

N° 41185

# **THESE DE DOCTORAT**

Présentée et soutenue publiquement à

**L'UNIVERSITE LILLE I – SCIENCES ET TECHNOLOGIES**  
**Ecole Doctorale des Sciences Pour L'Ingénieur (EDSPI)**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Mécanique Energétique Matériaux

Par

**Jonas BOUCHARD**

Ingénieur ENSAIT

**Développement de nouvelles fibres thermostables fonctionnelles chargées en nanotubes de carbone pour des matériaux composites structuraux dans des applications aéronautiques et ferroviaires.**

Thèse dirigée par : **Prof. Christine CAMPAGNE, Prof. Eric DEVAUX et Dr. Aurélie CAYLA**

Soutenance prévue le 20 Septembre 2013 devant la Commission d'examen :

**Dr. Jean-Marc LEFEBVRE, Université Lille I - UMET**  
**Prof. Jannick DUCHET-RUMEAU, INSA Lyon**  
**Prof. Christophe LAURENT, Université Paul Sabatier**  
**Dr. Cyrille SOLLOGOUB, CNAM**  
**Prof. Christine CAMPAGNE, ENSAIT**  
**Prof. Eric DEVAUX, ENSAIT**  
**Dr. Aurélie CAYLA, ENSAIT**  
**Dr. Jacques CINQUIN, EADS Innovation Works**

**Président du jury**  
**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examinateur**  
**Directeur de thèse**  
**Co-directeur de thèse**  
**Invité**  
**Invité**



**RESUME - ABSTRACT**

---

**Développement de nouvelles fibres thermostables fonctionnelles chargées en nanotubes de carbone pour des matériaux composites structuraux dans des applications aéronautiques et ferroviaires**

---

**Résumé** – Cette étude s’inscrit dans le cadre du projet de recherche européen IMS&CPS (Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies), et vise à développer de nouvelles fibres à base d’un polymère thermoplastique thermostable : le polyéthersulfone (PES) chargé en nanotubes de carbone (NTC). Le principal objectif du projet est l’alignement, l’orientation et l’intégration des NTC dans des matériaux composites structuraux afin d’obtenir des propriétés mécaniques, thermiques et électriques améliorées, en vue de la protection des pièces contre les interférences électromagnétiques (EMI) et la foudre. L’utilisation des NTC comme charges conductrices permettra d’intégrer la fonction de conductivité électrique dans les fibres PES, puis dans le composite final par dissolution de ces dernières et migration des NTC dans la matrice composite polyépoxyde. Une première partie de cette étude concerne la conductibilité et les propriétés de tenue au feu des nanocomposites PES/NTC après extrusion. Dans une seconde partie, deux procédés pour la mise en œuvre des fibres sont étudiés : le filage en voie fondue et le filage en voie solvant. Le procédé en voie fondue du PES nécessite l’introduction d’un plastifiant et l’adaptation de panneaux radiants afin d’améliorer la filabilité et de réduire les températures de mise en œuvre de ce polymère thermostable. Des fibres de PES contenant jusqu’à 1,5 % de NTC en masse ont ainsi pu être obtenues. Une pré-orientation et un alignement des NTC sont observés dans l’axe de production des fibres. Un procédé de tissage a ensuite permis une orientation en 2D des NTC. Le filage en voie solvant du PES permet une incorporation d’un taux plus élevé de NTC (2 % en masse). Des fibres semi-conductrices sont obtenues avec un seuil de percolation électrique situé aux alentours de 1 % de NTC en masse. Dans les deux méthodes de mise en œuvre, une corrélation entre le procédé utilisé, la morphologie, la tenue mécanique et la conduction électrique de chacune des fibres est effectuée. L’évolution de la morphologie et des propriétés électriques des fibres après dissolution du PES dans la résine polyépoxyde est aussi abordée montrant une amélioration significative de la conductivité électrique dans la matrice composite.

---

**Mots Clés** – Extrusion, Filage en voie fondue, Filage en voie solvant, Polyéthersulfone (PES), Nanotubes de carbone (NTC), Nanocomposite, Conductivités électrique et thermique, Tenue au feu.

---



---

**Development of new thermostable functional fibres containing carbon nanotubes for structural composite materials in aerospace and railway industries**

---

**Abstract** – This study falls within the framework of the European project IMS&CPS (Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies) and aims at developing new carbon-nanotubes-based thermostable polyethersulfone (PES) fibres. The main goal of this project is the alignment, orientation and integration of carbon nanotubes (CNT) in structural composite materials in order to obtain improved mechanical, thermal and electrical properties, for shielding against electromagnetic interference (EMI) and protection against lightning strike. Using CNT as conductive fillers allows the improvement of electrical conduction inside the fibres and then in the composites by the fibres' dissolution and the CNT migration in the epoxy composite matrix. A first part focuses on the conductivity and the fire behaviour of the nanocomposites PES/CNT. In a second part, melt and wet spinning were studied as methods for producing nanocomposite fibres. To process PES/CNT by melt spinning it was necessary to add a plasticizer and adapt the heating panels, and this allowed PES melt-spun fibres containing up to 1.5 wt. % CNT to be obtained. CNT pre-orientation and alignment in the production axis of the fibres was also noticed. Then, a weaving process permitted CNT orientation in different directions. Using the wet spinning process, a higher CNT content (2 wt. %) was incorporated in the PES fibres. An electrical percolation threshold of around 1 wt. % CNT incorporated in the PES wet-spun fibres was reached. In both spinning methods, a correlation between processing, morphologies, mechanical and electrical properties of the elaborated fibres was established. The evolution of the fibres' morphologies and electrical properties after their dissolution in epoxy resins is also mentioned and reveals a significant improvement of their electrical conductivity in the composite matrix.

---

**Keywords** – Extrusion, Melt spinning, Wet spinning, Polyethersulfone (PES), Carbon nanotubes (CNT), Nanocomposite, Electrical and thermal conductivities, Fire performance.

---

---

**Laboratoire d'accueil - Host laboratory**

Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)

2 allée Louise et Victor Champier – BP 300329

59056 Roubaix Cedex 01

Tel : +33.(0)3.20.25.64.64

---



## REMERCIEMENTS

La gestion de ce projet de doctorat m'a énormément apporté aussi bien au niveau professionnel qu'au niveau humain. Une thèse reste une expérience unique, et est une véritable valeur ajoutée dans sa carrière professionnelle, mais également dans sa vie personnelle. Je conseille donc fortement aux futures jeunes âmes chercheuses (ou moins jeunes) de tenter l'aventure. Evidemment, trois années de « dur labeur » ne peuvent se faire sans l'aide de personnes qui vous encadrent, vous soutiennent et vous entourent au quotidien. J'exprime donc mes premiers remerciements à toutes ces personnes qui ont rendu ce travail possible et m'ont soutenu tout au long de cette aventure. Je vais essayer de nommer personnellement chacune d'entre elles, en espérant n'oublier personne et ne pas faire trop long ...

Cette thèse est née d'une collaboration de trois « petites » années entre des partenaires universitaires et industriels sur le projet IMS&CPS (*Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies*). Mes remerciements vont donc à :

- la commission européenne qui a financé ce grand projet grâce au septième programme de Recherche et Développement (7<sup>ème</sup> PCRD).
- l'entreprise belge Coexpair pour avoir assuré la coordination, et particulièrement Géraldine Dupin pour son support technique et administratif, et les nombreux échanges pour que le projet et la gestion des tâches se déroulent dans les meilleures conditions possibles entre tous les partenaires.

Ce parcours n'aurait évidemment pas été possible sans mes encadrants sur lesquels j'ai toujours pu compter. Ce fut un grand privilège d'avoir pu travailler sous leur direction. J'exprime donc ma reconnaissance à Madame Christine Campagne et Monsieur Eric Devaux, professeurs des universités à l'ENSAIT de m'avoir fait confiance et de m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse. Leur présence, leur expertise et leurs recommandations ont été un support indispensable et important pour l'aboutissement de ces travaux. J'ai également une grande reconnaissance pour Dr. Aurélie Cayla, jeune maître de conférences à l'ENSAIT, qui m'a donné l'envie de poursuivre en thèse et qui m'a beaucoup appris durant les trois dernières années et demie passées au laboratoire GEMTEX. Sa fraîcheur, ses précieux conseils, sa technicité et son regard pointu sur mes travaux de thèse ont été importants pour moi.

Pour la charge importante que représente la fonction de membre d'une commission d'examen de thèse, je remercie également toutes les personnes ayant accepté de participer à ce jury de thèse. J'adresse donc mes remerciements à Madame Jannick Duchet-Rumeau, professeur des universités à l'INSA Lyon et Monsieur Christophe Laurent, professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse pour avoir accepté la lourde charge de rapporter cette étude. Je remercie également Dr. Jacques Cinquin (EADS IVW) et Dr. Cyrille Sollogoub (CNAM) de me faire l'honneur de participer à ce jury et d'examiner ces travaux. J'exprime également ma reconnaissance au Dr. Jean-Marc Lefebvre, directeur de recherches CNRS à l'université Lille I, d'accepter la responsabilité de présider ce jury.

Un grand merci à tous les partenaires du projet IMS&CPS, et notamment à Vincent Lutz et Hynek Benes, respectivement doctorant et post-doctorant à l'INSA Lyon, ainsi que leurs encadrants pour les fréquents apports techniques et scientifiques tout au long du projet. Je remercie aussi Carmen Tola Perez et Daniel Dupont de l'entreprise belge Nanocyl pour les fructueux échanges et leur aide dans la production des formulations (qui n'a pas toujours été très simple). Je n'oublie pas tous les autres partenaires qui ont participé à ce projet et avec qui cela a été un plaisir de collaborer.

Il n'y a sûrement pas assez de mots pour décrire l'énorme travail qu'il réalise au laboratoire, mais je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Guillaume Lemort pour son aide quotidienne, son efficacité, son soutien technique et moral et sa bonne humeur qui ont grandement facilité le bon déroulement de ces travaux de thèse et sans qui, le laboratoire ne fonctionnerait pas aussi bien. Je remercie aussi l'équipe tissage, particulièrement Frédéric Veyet et Nicolas Dumont pour leur sympathie et pour avoir eu le courage et la patience de travailler avec mon « fil de brin ». Je n'oublie pas les autres membres du personnel de l'ENSAIT et du GEMTEX (techniciens, administratifs, enseignants-chercheurs) qui sont intervenus, de près ou de loin, dans ces travaux :

- Sabine Schlebicki, ingénieur d'étude à l'ENSAIT, pour son aide lorsqu'il m'arrivait d'avoir, de temps à autre, des petites questions sur les techniques de caractérisation.
- Sarah Odent pour son précieux apport sur le projet durant son stage de fin d'étude.
- Stéphane Giraud et François Rault, maîtres de conférences à l'ENSAIT, pour leurs conseils lorsque la responsabilité des travaux pratiques d'isolations acoustiques et thermiques, ainsi que les travaux dirigés pour les N+i m'ont été confiés. Je remercie d'ailleurs Nazila et Rui pour avoir été des étudiants exemplaires.

J'exprime ma gratitude au professeur Serge Bourbigot pour m'avoir permis d'effectuer des manipulations au sein du laboratoire UMET (Unité Matériaux et Transformations, ENSCL), pour sa disponibilité, son partage de connaissance et ses judicieuses orientations pour la partie sur l'ignifugation. Je remercie aussi Dr. Séverine Bellayer pour les analyses MEB et les doctorants de l'UMET pour leur accueil, particulièrement Carmen Hoffendahl et Bastien Gardelle, pour m'avoir formé et assisté sur les techniques de caractérisation au sein de leur laboratoire.

Une pensée à tous les ingénieurs, doctorants et post-doctorants croisés à l'ENSAIT durant ces trois années pour l'esprit de solidarité, la bonne ambiance, la cantine et les pauses café. Je remercie ceux de l'avant ère « maison de la science » (MDS) : mon éternel collègue de bureau Nizar, Benjamin, Vanessa, Awa, Marie, Dimitri, Ludivine, et ceux de l'ère MDS : Boris, Jérôme, Madiha, Jean-Vincent, Nicolas, Maxime, Adrienne, Hayriye, Stojanka, Fern. Je n'oublierai pas non plus les nombreux voyages réalisés dans le cadre du projet IMS&CPS, qui nous ont fait découvrir avec Fred et Aurélie des hôtels « insolites ».

Petite dédicace à mes amis de l'ENSAIT pour les week-ends à Veretz city : la maîtresse de maison Valou, Pep's, Coco, Popo, Pampam, Jung, Gaëtan, Sab, Fanny et mes potes de toujours à LH Beach: Richard, Renaud, Jérémy, Quentin, Guiboux et la petite Marie.

Mes derniers remerciements vont à toute ma famille et mes proches, spécialement ma maman et mon frère qui ont toujours été là pour m'encourager et m'épauler dans n'importe quelle situation.



<b>SOMMAIRE</b>
-----------------

<b>RESUME-ABSTRACT.....</b>	<b>3</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>7</b>
<b>SOMMAIRE .....</b>	<b>11</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>17</b>
<b>CHAPITRE A : ETUDE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYMERES THERMOSTABLES ET DE NANOTUBES DE CARBONE (NTC) .....</b>	<b>25</b>
<b>CHAPITRE B : PERFORMANCE AU FEU ET DEGRADATION THERMIQUE DES NANOCOMPOSITES THERMOSTABLES CHARGES AVEC DES NTC.....</b>	<b>75</b>
<b>CHAPITRE C : PRE-ORIENTATION ET ALIGNEMENT DES NTC PAR FILAGE EN VOIE FONDUE .....</b>	<b>119</b>
<b>CHAPITRE D : DEVELOPPEMENT DE FIBRES THERMOSTABLES ET SEMI- CONDUCTRICES PAR UNE VOIE ALTERNATIVE : LE FILAGE EN VOIE SOLVANT.....</b>	<b>174</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>212</b>
<b>COMMUNICATIONS.....</b>	<b>218</b>
<b>PUBLICATIONS .....</b>	<b>219</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>220</b>

<b>CHAPITRE A : ETUDE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYMERES THERMOSTABLES ET DE NANOTUBES DE CARBONE (NTC) .....</b>	<b>25</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>26</b>
<b>I- Etat de l'art : les nanocomposites polymères/NTC .....</b>	<b>27</b>
I.1- Les nanotubes de carbone .....	27
I.1.1- Historique, définition et structure .....	27
I.1.2- Synthèse .....	29
I.1.3- Propriétés .....	30
I.2- Les polymères thermostables .....	32
I.2.1- Généralités .....	32
I.2.2- Exemples .....	33
I.3- Les nanocomposites polymères/NTC .....	35
I.3.1- Voies d'élaboration des nanocomposites polymères/NTC.....	35
I.3.2- Dispersion des NTC par voie fondue .....	36
I.3.3- Propriétés électriques et théorie de la percolation électrique .....	38
I.3.4- Propriétés de conduction thermique .....	41
I.3.5- Autres propriétés.....	42
<b>II- Matériaux et méthodes.....</b>	<b>44</b>
II.1- Les matériaux utilisés.....	44
II.1.1- Le polyéthersulfone (PES) .....	44
II.1.2- Le poly (hydroxy éther de bisphenol A) (phénoxy).....	45
II.1.3- Les nanotubes de carbone (NTC).....	46
II.2- Voies d'élaboration .....	47
II.2.1- Extrusion par voie fondue .....	47
II.2.2- Thermoformage de plaques.....	49
II.3- Techniques de caractérisation .....	50
II.3.1- Analyses thermiques .....	50
II.3.2- Analyse morphologique par MET .....	51
II.3.3- Analyse rhéologique à l'état fondu par MFI.....	51
II.3.4- Analyse de la conductivité électrique .....	52
II.3.5- Analyse de la conduction thermique.....	53
<b>III- Résultats et discussions .....</b>	<b>58</b>
III.1- Propriétés thermiques des nanocomposites .....	58
III.1.1- Température de transition vitreuse dans les nanocomposites (DSC).....	58
III.1.2- Stabilité thermique des nanocomposites (ATG) .....	59
III.2- Propriétés rhéologiques à l'état fondu des nanocomposites.....	61
III.3- Morphologies des nanocomposites .....	63
III.4- Conductivité et percolation électrique des nanocomposites .....	65
III.5- Conductivité thermique des nanocomposites .....	67
<b>Conclusion.....</b>	<b>72</b>



---

**CHAPITRE B : PERFORMANCE AU FEU ET DEGRADATION THERMIQUE DES NANOCOMPOSITES THERMOSTABLES CHARGES AVEC DES NTC..... 75**

<b>Introduction .....</b>	<b>76</b>
<b>I- Etat de l'art : Amélioration des propriétés de tenue feu des polymères .....</b>	<b>77</b>
I.1- La combustion des polymères.....	77
I.2- Les principes d'ignifugation.....	79
I.3- Les modes d'action des retardateurs de flammes (FR).....	80
I.4- Les principaux additifs FR.....	82
I.5- Les NTC comme retardateurs de flamme .....	84
<b>II- Méthodes expérimentales .....</b>	<b>88</b>
II.1- Mise en œuvre des nanocomposites .....	88
II.2- Evaluation des performances au feu.....	88
II.2.1- Essais au cône calorimètre .....	88
II.2.2- Mesure de résistance des chars .....	90
II.2.3- Analyse rhéologique à haute température .....	91
II.2.4- Analyse de la conductivité thermique à haute température .....	91
II.3- Caractérisation de la dégradation thermique .....	92
II.3.1- Analyse de la stabilité thermique .....	92
II.3.2- Analyse de la cinétique de dégradation.....	93
II.3.3- Analyse des effluents gazeux.....	95
<b>III- Analyse du comportement au feu .....</b>	<b>96</b>
III.1- Performance au feu des nanocomposites.....	96
III.2- Résistance des chars .....	98
III.3- Comportement rhéologique à haute température .....	101
III.4- Conductivité thermique à haute température.....	103
<b>IV- Etude de la dégradation thermique .....</b>	<b>106</b>
IV.1- Etude de la synergie thermique polymère/NTC .....	106
IV.2- Cinétique de dégradation.....	108
IV.2.1- Dégradation sous atmosphère inerte .....	108
IV.2.2- Dégradation sous atmosphère thermo-oxydative.....	109
IV.3- Analyse de la phase gazeuse .....	112
IV.3.1- Effluents gazeux sous atmosphère inerte .....	112
IV.3.2- Effluents gazeux sous atmosphère thermo-oxydative.....	113
<b>Conclusion.....</b>	<b>116</b>

<b>CHAPITRE C : PRE-ORIENTATION ET ALIGNEMENT DES NTC PAR FILAGE EN VOIE FONDUE .....</b>	<b>119</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>120</b>
<b>I- Etat de l'art : Les fibres polymères chargés avec des nanotubes de carbone. 121</b>	<b>121</b>
I.1- Alignement des NTC dans les matrices polymères .....	121
I.2- Les procédés de filage.....	123
I.2.1- Le filage en voie fondue .....	123
I.2.2- Le filage en voie solvant.....	125
I.2.1- Le filage à l'état de gel .....	126
I.2.2- L'électrospinning.....	127
I.3- Le filage des nanocomposites polymères/NTC .....	128
I.3.1- Les fibres obtenues par voie fondue .....	129
I.3.2- Les fibres obtenues par les autres voies.....	130
<b>II- Procédés et méthodes expérimentales .....</b>	<b>133</b>
II.1- Indice de fluidité à l'état fondu (MFI) .....	133
II.2- Filage par voie fondue.....	133
II.3- Caractérisation des multifilaments .....	135
II.3.1- Analyse par microscopie optique.....	135
II.3.2- Analyse morphologique par MET .....	136
II.3.3- Analyse des propriétés mécaniques .....	136
II.3.4- Analyse de la conductivité électrique .....	137
II.3.5- Analyse de la solubilité dans la matrice polyépoxyde .....	137
II.3.6- Analyse des propriétés électriques dans la matrice polyépoxyde.....	138
<b>III- Optimisation du procédé de filage .....</b>	<b>140</b>
III.1- Stratégie 1 : ajout de plastifiant.....	140
III.2- Stratégie 2 : adaptation de panneaux chauffants .....	142
III.3- Stratégie 3 : filage à faible débit.....	144
<b>IV- Propriétés des multifilaments.....</b>	<b>145</b>
IV.1- Diamètres des mélanges filés .....	145
IV.2- Dispersion et alignement des NTC.....	147
IV.3- Propriétés mécaniques des multifilaments .....	149
IV.4- Propriétés électriques des multifilaments.....	152
IV.5- Morphologie et migration des NTC dans la matrice polyépoxyde .....	155
IV.6- Evolution des propriétés électriques dans la matrice polyépoxyde.....	158
<b>V- Orientation 2D des NTC par le procédé de tissage .....</b>	<b>163</b>
V.1- Retordage .....	163
V.2- Tissage des multifilaments .....	165
<b>Conclusion.....</b>	<b>171</b>

<b>CHAPITRE D : DEVELOPPEMENT DE FIBRES THERMOSTABLES ET SEMI-CONDUCTRICES PAR UNE VOIE ALTERNATIVE : LE FILAGE EN VOIE SOLVANT.....</b>	<b>174</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>175</b>
<b>I- Etat de l'art : L'élaboration par voie solvant .....</b>	<b>176</b>
I.1- Principe de la séparation de phase .....	176
I.2- Mécanisme de démixtion .....	177
I.3- Les procédés de séparation de phase.....	180
I.3.1- Séparation de phase par évaporation .....	180
I.3.2- Séparation de phase par variation de température .....	180
I.3.3- Séparation de phase par vaporisation de non-solvant.....	180
I.3.4- Séparation de phase par immersion dans un non-solvant.....	180
<b>II- Procédés et méthodes expérimentales .....</b>	<b>182</b>
II.1- Choix de la combinaison solvant/non-solvant .....	182
II.2- Préparation des solutions.....	183
II.3- Filage en voie solvant.....	184
II.4- Caractérisation des fibres .....	185
II.4.1- Analyse morphologique par MEB .....	185
II.4.2- Analyse par microscopie optique.....	185
II.4.3- Analyse morphologique par MET .....	185
II.4.4- Analyse des propriétés mécaniques .....	186
II.4.5- Analyse de la conductivité électrique .....	186
II.4.6- Analyse de la solubilité dans la matrice polyépoxyde .....	186
<b>III- Propriétés des fibres nanocomposites.....</b>	<b>187</b>
III.1- Morphologies des fibres nanocomposites .....	187
III.2- Diamètres des fibres nanocomposites .....	190
III.3- Dispersion des NTC .....	191
III.4- Propriétés mécaniques des fibres nanocomposites.....	195
III.5- Propriétés électriques des fibres nanocomposites .....	197
III.6- Solubilité des fibres et migration des NTC dans la matrice polyépoxyde .....	201
<b>IV- Comparaison filage en voie fondue et filage en voie solvant .....</b>	<b>206</b>
IV.1- Comparaison des procédés utilisés.....	206
IV.2- Comparaison des propriétés des fibres élaborées.....	207
<b>Conclusion.....</b>	<b>210</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>212</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>220</b>



**INTRODUCTION GENERALE**

Aujourd'hui, une multitude d'industries (aérospatiale, ferroviaire, sport, bâtiment, etc.) font face à des défis complexes concernant le choix des matériaux, où un compromis entre leur coût et leur performance est primordial [1]. Suivant le type d'industrie et d'applications, les problématiques sont différentes. Toutefois, la réduction des coûts, le gain de poids et l'amélioration de la durabilité des matériaux font partie des principaux défis communs à tous. La solution composites (matrice polymère + renfort textile) constitue une voie privilégiée et, les intérêts pour les constructeurs sont multiples : gain de masse, réduction des coûts, grande liberté dans le choix des formes, absence de corrosion, ... [2].

Avec pour principe la sécurité et les performances à prix acceptables, l'industrie aéronautique se tourne clairement vers l'utilisation de ces matériaux composites comme alternative aux métaux (généralement alliage d'aluminium, d'acier et de titane). On retrouve notamment les composites à renforts de fibres de carbone et à matrice thermodurcissable époxyde (CFRP) pour les pièces de structure. Le gain de masse sur une structure d'avion permet par exemple [1] :

- soit l'augmentation de la masse embarquée de carburant et donc du rayon d'action,
- soit l'élévation du nombre de passagers et donc une meilleure rentabilité de l'appareil,
- soit l'ajout de systèmes d'aide à la navigation et/ou au pilotage.

Une réduction de l'empreinte environnementale est également liée à l'utilisation de ces matériaux composites, qui ont une insensibilité relative à la corrosion et un excellent comportement à la fatigue comparativement aux métaux. Cependant, la mutation vers les composites impose à l'industrie aérospatiale de trouver des solutions impératives et urgentes à certains problèmes techniques engendrés par l'utilisation de ces matériaux à matrice organique. Au niveau des propriétés de ces matériaux composites, différents paramètres doivent être en effet pris en compte [3] :

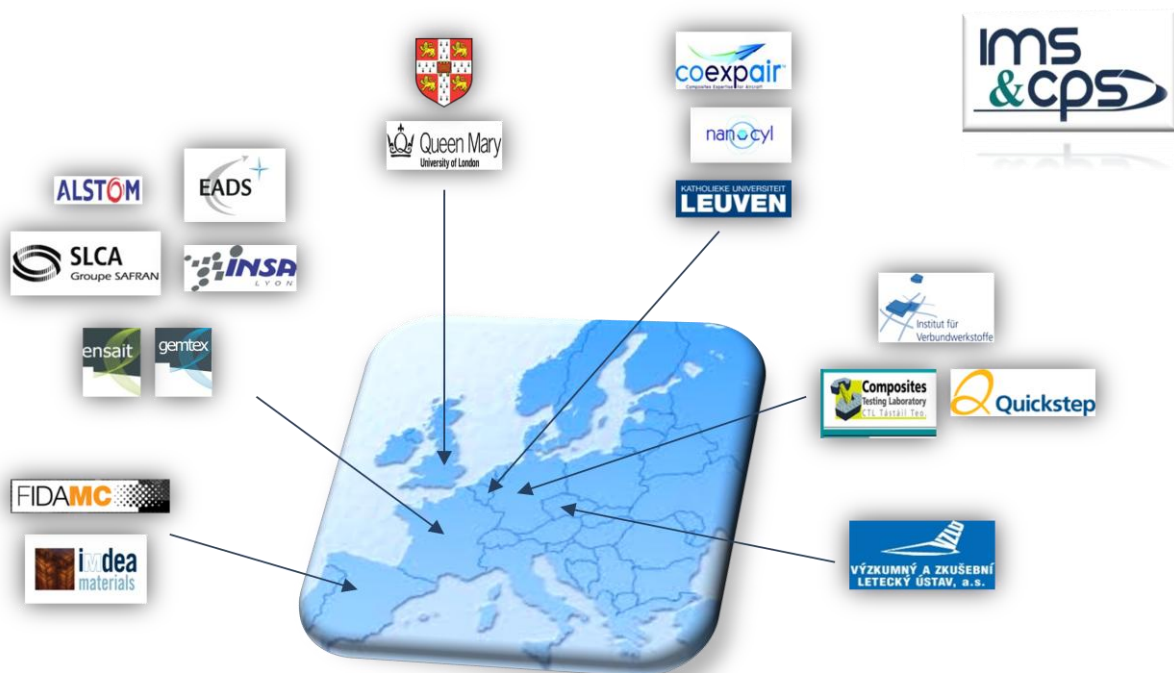
- leur faible conductivité électrique,
- leur tenue limitée aux températures élevées,
- leur sensibilité au vieillissement humide,
- leur résistance restreinte aux chocs.

Par exemple pour les composites CFRP, la conductivité électrique de la résine thermodurcissable polyépoxyde ( $\approx 10^{-17}$  S/m) est très faible comparativement aux métaux comme l'aluminium ( $\approx 10^6$  S/m). Des solutions doivent donc être imaginées pour compenser ce manque de conductivité électrique, en perspective [4,5] :

- de la protection à la foudre pouvant causer des dommages importants sur les structures comme des perforations,
- de la protection aux interférences électromagnétiques (EMI) pouvant détériorer les équipements électriques et/ou électroniques de l'appareil.

Actuellement, des grillages métalliques (bronze, aluminium, ...) sont ajoutés à la surface des structures composites pour permettre la diffusion des charges électriques et éviter ces types de problèmes [1]. Toutefois, la masse associée à cette solution sur les avions modernes est conséquente (de l'ordre de 900 kg) et des alternatives sont nécessaires. D'autre part, des améliorations des propriétés mécaniques (ténacité, délaminage, ...) de ces composites CFRP sont requises. Ce tournant vers les composites oblige également à repenser la conception et les procédés de fabrication, les procédures de maintenance mais aussi les essais de validation.

C'est dans ce contexte et à partir de ces besoins techniques et industriels qu'a émergé le projet européen IMS&CPS (*Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies, 2010-2013*). Ce projet est le fruit d'une collaboration entre 16 partenaires (industriels, laboratoires, universités) (cf. **figure 1**) soutenue par le septième Programme Cadre de Recherche et Développement (7<sup>ème</sup> PCRD) de la commission européenne.



**Figure 1** Partenaires du projet européen IMS&CPS (2010-2013).

La coordination du projet est gérée par l'entreprise belge Coexpair, spécialisée dans l'ingénierie et les équipements RTM (moulage par transfert de résine) pour l'aéronautique.

Les objectifs de ce projet sont orientés suivant trois axes rassemblant des connaissances et des compétences diverses (matériaux, textiles, procédés, utilisateurs finaux, etc.) :

- Axe 1 : le gain de masse combiné à l'amélioration des propriétés des composites polymères à renfort de fibres de carbone (CFRP) (conductivité électrique, propriétés mécaniques (ténacité, délaminage, cisaillement interlaminaire, ...)), avec l'adaptation et l'incorporation de matériaux innovants et de hautes performances à base de nanotubes de carbone (NTC),
- Axe 2 : la réduction des coûts par la conception et l'adaptation de nouveaux procédés de fabrication des composites,
- Axe 3 : la démonstration de l'aptitude des nouveaux matériaux associés à ces nouveaux procédés (tenue au feu et à la foudre, protection aux EMI, tenue mécanique, etc.) par intégration dans une structure utilisée dans le secteur des transports.

Pour ce faire, différentes stratégies ont été mises en place avec une première partie concernant les nouveaux matériaux à intégrer aux composites CFRP. La seconde partie est relative à la conception et aux procédés de fabrication de ces composites. La schématisation des diverses stratégies est présentée en *figure 2*.



**Figure 2** Schématisation des différentes stratégies du projet IMS&CPS



L'idée principale pour le développement des matériaux est de combiner les nanotubes de carbone (NTC), présentant d'excellentes propriétés de conduction électrique, à ces composites CFRP, en contrôlant la localisation et l'orientation des nanocharges, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique dans la structure finale. La première approche est d'étudier différentes manières de pré-orienter et/ou d'aligner ces NTC en perspective de leur incorporation dans le composite. Les solutions envisagées sont les suivantes :

- le filage de fibres 100 % NTC (Université de Cambridge)
- la nano-enduction de fibres de carbone (Université Queen Mary (QMUL))
- l'élaboration de films et de nanofibres thermoplastiques (TP) chargés en NTC (QMUL)
- l'élaboration de fibres thermoplastiques (TP) chargées en NTC (ENSAIT/GEMTEX)

Le thermoplastique (TP) choisi sera un polymère à haute performance qui devra présenter des propriétés de solubilité dans la résine thermodurcissable, constituée d'un prépolymère époxyde et d'un durcisseur pour former le réseau réticulé. Ce TP permettra ainsi par sa dissolution de pré-orienter les NTC dans des localisations et directions spécifiques du composite final. Durant la dissolution, la présence de ce TP proche des nanoparticules donnera un environnement hautement visqueux dans la résine, ce qui évitera la perte de l'alignement des NTC durant la cuisson de cette dernière [6]. Le TP, en combinaison avec les NTC, jouera également le rôle de renfort de la résine réticulée en augmentant sa ténacité. Enfin, il devra être caractérisé par un comportement thermostable pour conserver les propriétés thermomécaniques du composite final. En premier lieu, deux thermoplastiques ont été choisis suivant ces différents critères [7,8] : le poly (hydroxy éther de bisphénol A) (**phénoxy**) et le polyéthersulfone (**PES**).

La partie suivante consistait en l'adaptation et l'incorporation de ces solutions dans la fabrication du composite et ce, par l'intermédiaire de différents procédés (tissage, piquage et couture de préformes, ...). Ces derniers permettront une localisation et une orientation des NTC suivant des directions spécifiques. La stratégie ultime coïncidera avec la conception du démonstrateur (structure du composite final).

Le laboratoire GEMTEX (GEnie et Matériaux TEXtiles), dans lequel ces travaux de thèse ont été réalisés, est impliqué principalement dans la formulation et l'élaboration des fibres thermoplastiques (TP) chargées en NTC (pré-orientation des NTC). Ces dernières

seront ensuite introduites dans des structures tissées (orientation des NTC suivant un plan en deux dimensions). Pour des raisons économiques et d'adaptation industrielle, la voie fondue a été initialement privilégiée. Dans un premier temps, l'incorporation des NTC dans le TP thermostable se fait par extrusion et le développement des fibres fonctionnelles TP/NTC est réalisé par un procédé de filage en voie fondue. Les principales caractéristiques et propriétés recherchées au niveau de ces fibres par les industriels du projet sont :

- des diamètres aux alentours de 20  $\mu\text{m}$  ( $< 100 \mu\text{m}$  si impossible)
- un alignement des NTC dans les fibres
- de bonnes propriétés de conduction électrique avec un pourcentage de NTC incorporés le plus élevé possible.

Pour suivre les dimensionnements et le cahier des charges imposés par les partenaires du projet, les tissus associés à ces fibres doivent, quant à eux, présenter des grammages (masses surfaciques) proches de 50 g/m<sup>2</sup>.

Ces fibres et structures tissées sont ensuite destinées à certains partenaires du projet pour des essais de validation : évolution de la morphologie et des propriétés électriques des fibres dans la résine thermodurcissable, intégration dans le matériau composite (résine thermodurcissable + renforts de fibres de carbone), mesure de conductivité électrique et essais mécaniques (délaminage) des composites, tenue à la foudre, etc.

Ce mémoire exposera une grande partie des travaux effectués dans le cadre du projet IMS&CPS. Les résultats obtenus seront présentés suivant deux axes :

- les expérimentations sur les mélanges TP/NTC réalisés par extrusion,
- la relation entre le procédé d'élaboration, la structure et les propriétés des fibres TP/NTC.

Ce second axe constituera la partie la plus innovante de l'étude du fait du caractère non conventionnel et des hautes performances thermiques propres aux polymères thermoplastiques utilisés. Les propriétés des fibres TP/NTC dans la résine thermodurcissable du composite et leur mise en forme dans des structures tissées seront également abordées. Quatre parties diviseront ainsi ce mémoire. Chaque partie sera composée d'une introduction, d'une étude bibliographique, d'une partie présentant les matériaux et les méthodes de caractérisation utilisés, et enfin d'une discussion sur les résultats obtenus.

La première partie (**chapitre A**) sera consacrée aux remarquables plus-values apportées par les NTC aux polymères. Ce chapitre se focalisera particulièrement sur les propriétés de conductibilité (capacité des matériaux à propager l'électricité et la chaleur), et sur la filabilité des nanocomposites TP/NTC étudiés après extrusion (en perspective de la mise en œuvre par filage en voie fondue).

La seconde partie (**chapitre B**) se concentrera sur le caractère thermostable des polymères et sur la possibilité d'utiliser les NTC comme potentiels retardateurs de flamme et stabilisateurs thermiques, en vue d'une meilleure tenue aux températures élevées des matériaux composites. Ce chapitre B concernera uniquement l'étude des propriétés de tenue au feu et de dégradation thermique des nanocomposites thermostables étudiées après extrusion.

Les deux parties suivantes se focaliseront sur l'élément novateur de cette étude *i.e.* le développement de ces nouvelles fibres nanocomposites (pour l'apport de nouvelles fonctionnalités aux matériaux composites).

La troisième partie (**chapitre C**) se focalisera sur la pré-orientation et l'alignement des NTC dans le TP par le procédé de filage en voie fondue. Les différentes stratégies pour élaborer ces fibres nanocomposites thermostables par cette voie seront développées. Une attention particulière sera portée sur la relation entre la dispersion des NTC et les propriétés électriques et mécaniques de ces fibres. Leur solubilité et la migration des NTC dans la résine thermodurcissable polyépoxyde seront également présentées. Ce troisième chapitre aboutira aux méthodes envisagées pour intégrer ces nouvelles fibres dans des structures tissées, en vue de leur incorporation dans le composite final.

La quatrième et dernière partie (**chapitre D**) discutera d'une méthode alternative à l'élaboration de ces nouvelles fibres TP/NTC *i.e.* le procédé de filage en voie solvant. Ce dernier chapitre corrèlera les aspects « procédé » aux morphologies et propriétés des fibres développées. De la même façon que pour le chapitre C, la solubilité et la migration des NTC de ces fibres dans la matrice composite seront abordées.



**CHAPITRE A : ETUDE DES  
NANOCOMPOSITES A BASE DE POLYMERES  
THERMOSTABLES ET DE NANOTUBES DE  
CARBONE**

## Introduction

La recherche de nouvelles synergies avec l'association de matériaux à hautes performances et des nanotechnologies est très en vogue aujourd'hui afin de créer des combinaisons innovantes répondant à des problématiques multiples et satisfaisant à des recommandations extrêmement spécifiques. Les nanotechnologies vont être des alternatives de choix à certaines solutions techniques aussi bien au niveau du coût ou du gain de poids qu'au niveau des plus-values apportées aux propriétés des matériaux. De faibles quantités de nanocharges combinées à des matériaux comme les polymères vont avoir la possibilité d'engendrer une évolution significative de leurs comportements électriques, thermiques, mécaniques, etc. ouvrant des champs d'application variés.

Ces dernières années, les nanotubes de carbone (NTC) font partie de ces nanocharges les plus prometteuses du fait de leurs remarquables caractéristiques inhérentes. Le développement de matériaux à base de NTC a progressé de façon fulgurante et fait l'objet de nombreux sujets et projets d'étude. L'intérêt des scientifiques et des industriels à l'égard des combinaisons polymères/NTC n'a en particulier cessé de grandir depuis une vingtaine d'années.

Les bénéfices du potentiel de ces nouvelles conjugaisons de matériaux appelés nanocomposites nécessitent toutefois une compréhension et une maîtrise de différents paramètres intervenant au cours des diverses étapes de leur cycle de production. Ce dernier comprend à la fois la synthèse des NTC, leurs caractéristiques dimensionnelles et structurelles et les procédés d'élaboration des nanocomposites polymères/NTC associés aux conditions expérimentales utilisées. Le type de matrice polymère envisagé va aussi avoir une répercussion sur les fonctionnalités du matériau final.

En raison des applications aéronautiques et ferroviaires potentielles, les polymères requis dans notre étude sont des polymères thermoplastiques à hautes performances dont la fabrication et la mise en œuvre sont très délicates, et dont l'utilisation est toujours très particulière et non conventionnelle. L'association de ces polymères avec les NTC en sera donc d'autant plus innovante en créant des attentes scientifiques et techniques stimulantes et prometteuses malgré une probable croissance de la complexité technique au niveau du procédé.

L'objectif du chapitre A est dans un premier temps de présenter les différents paramètres intervenant dans la production des nanocomposites polymères/NTC pouvant influencer sur les futures propriétés du nanocomposites, que ce soit au niveau des NTC, des polymères ou de la synthèse des nanocomposites. Un état de l'art des propriétés potentielles émanant de ces matériaux sera également proposé spécialement au niveau de la conduction

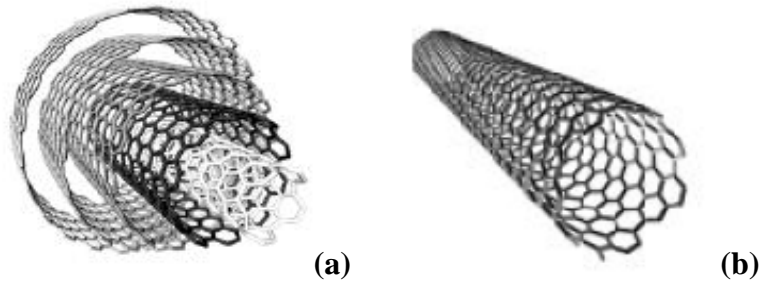
électrique et thermique. Dans un second temps, nous détaillerons les matériaux choisis, les conditions expérimentales de mise en œuvre et les méthodes de caractérisation utilisées pour élaborer et étudier ces nouveaux nanocomposites. Enfin, nous discuterons des capacités et propriétés rhéologiques, électriques et thermiques de ces nanocomposites en corrélation étroite avec leur morphologie, et étudierons leurs potentialités en vue d'une future mise en œuvre sous forme fibreuse.

## I- Etat de l'art : les nanocomposites polymères/NTC

### I.1- Les nanotubes de carbone

#### I.1.1- Historique, définition et structure

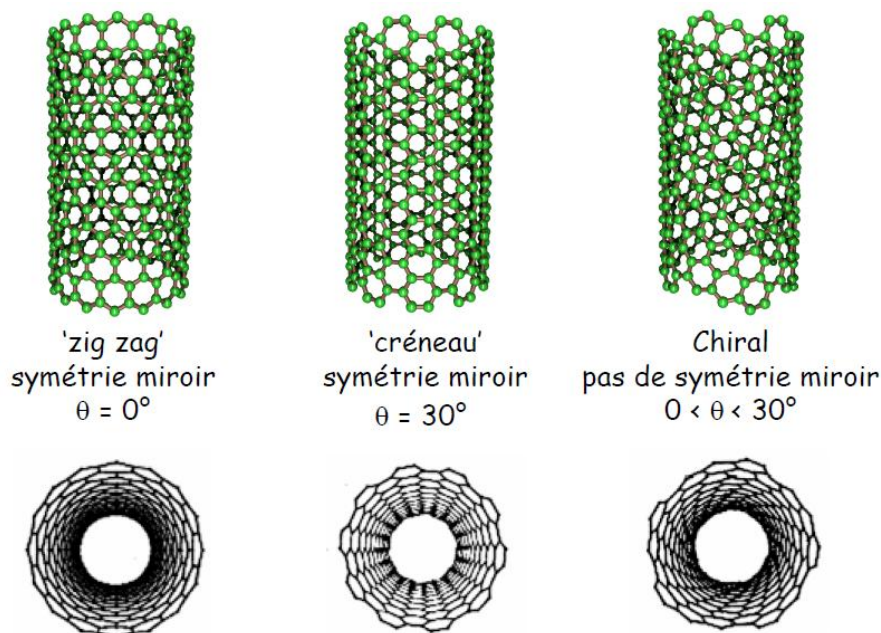
Depuis l'antiquité, le carbone est principalement connu sous deux formes dans notre système solaire : le graphite et le diamant. En 1985, Kroto *et al.* découvrent une 3<sup>ème</sup> forme allotropique du carbone baptisée fullerène [9]. De cette découverte va découler en 1991 l'identification de fullerènes à structures tubulaires appelés nanotubes de carbone par Iijima, suite à son étude sur les conditions de synthèse de la forme des fullerènes les plus connus : les fullerènes C60 [10]. En réalité, il est aujourd'hui bien accepté que la structure tubulaire du carbone et les nanotubes de carbone existaient bien avant cette identification par Iijima. En 1952, Raudushkevish et Lukyonovitch font déjà référence à des tubes de carbone (dans un texte publié en russe) alors qu'en 1976, Oberlin *et al.* parlaient de fibres creuses de carbone [11,12]. La notion de « nanotube » apparaît d'ailleurs pour la première fois avec Wiles et Abrahamson en 1978 [13]. Ces nanotubes sont définis comme un enroulement sur eux-mêmes d'une bande de grande longueur découpée dans une feuille de graphène. Historiquement, les nanotubes de carbone sont d'abord synthétisés à grande échelle sous forme de multiparois ou multifeuillets (MWCNTs) en 1992 [14,15] (cf. **Figure A.1 (a)**). C'est l'année suivante que la synthèse des nanotubes de carbone monoparois ou monofeuillets (SWCNT) apparaît dans deux études indépendantes réalisées par Bethune *et al.* et Iijima *et al.* [16,17] (cf. **Figure A.1 (b)**). On dit qu'un nanotube de carbone est monofeuillet ou multifeuillet lorsqu'il est respectivement constitué de l'enroulement d'une seule ou de plusieurs feuilles de graphène. Le diamètre des nanotubes de carbone monoparois est de l'ordre du nanomètre et leur longueur de l'ordre du micromètre [18]. Les nanotubes multiparois sont composés de différentes couches concentriques de carbone empilées, ordonnées et distantes de 3.4 Å, dont le diamètre varie entre 2 et 25 nm et leur longueur entre 20 et 80 µm [19].



**Figure A.1** Schéma d'un nanotube monofeuillet et multifeuillet [20]

Les propriétés des nanotubes de carbone vont alors dépendre de leur arrangement atomique, de leur longueur, diamètre, ou encore de leur morphologie ou nanostructure. L'un des paramètres principaux influençant leurs propriétés est appelé hélicité et va fixer la géométrie de ces nanotubes monoparois ou multiparois. L'hélicité est définie comme la façon dont sont enroulées sur eux-mêmes les feuillets de graphène [21]. Il ressort ainsi différentes configurations suivant l'angle d'enroulement  $\Theta$  : zigzag ( $\Theta = 0^\circ$ ), armchair ( $\Theta = 30^\circ$ ) et chiral ( $0 < \Theta < 30^\circ$ ) (cf. *Figure A.2*).

Ces différentes configurations donneront aux nanotubes des propriétés différentes notamment au niveau de leur conductivité électrique.



**Figure A.2** Les différentes configurations (hélicité) d'un nanotube [12]



### I.1.2- Synthèse

Deux grandes familles de synthèse existent pour fabriquer ces nanotubes [22] :

- Les synthèses à haute température
- Les synthèses à moyenne température ou CVD (Chemical Vapour Deposition)

Le but de ces synthèses est de produire une grande quantité de nanotubes de carbone avec les plus haut degrés de pureté et d'alignement, une grande uniformité et avec des coûts les plus bas possible.

Les synthèses à haute température se composent de trois méthodes différentes de fabrication : l'ablation par arc électrique, l'ablation par laser et la synthèse dans un four solaire [23].

L'*ablation par arc électrique* consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes (anode + cathode) de graphite. L'anode va former un plasma en se consumant et ce dernier va se condenser sur la cathode pour créer les nanotubes. Ce procédé très rapide et peu coûteux est la technique la plus simple existante et la plus ancienne. Toutefois, il ne permet pas d'obtenir des degrés de pureté et d'alignement complètement optimisés et contrôlés du fait de sa complexité.

L'*ablation par laser* est un procédé de vaporisation permettant d'ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie pulsé ou continu. Le graphite est alors vaporisé ou expulsé en petits fragments. Cette méthode est plus coûteuse et demande des équipements complexes mais produit une plus grande quantité de nanotubes avec un meilleur contrôle et des températures de réaction plus basses.

La *synthèse par four solaire*, est un procédé de convergence des rayons solaires sur le graphite par l'intermédiaire de miroirs pour atteindre sa température de vaporisation et former ainsi les nanotubes. Le principal inconvénient de cette méthode est un rendement très faible (0,1 à 1 g par expérience) malgré un coût très avantageux.

Les *synthèses à moyenne température* ou *CVD* sont des synthèses coûteuses et plus lentes générant des hauts degrés de pureté et d'alignement avec de très bons rendements comparativement aux autres méthodes. Le principe est d'injecter un précurseur métallique dans une source de carbone liquide ou gazeuse, et de transporter cette solution dans un four autour de 800°C par l'intermédiaire d'un gaz inerte. Ce procédé forme alors des nanotubes alignés, mais contenant un taux d'impuretés important telles que du graphite non nanostructuré, des particules métalliques (catalyseurs) ou encore des fullerènes.

Un processus de purification est nécessaire quel que soit le type de synthèse utilisé afin d'éliminer les impuretés de différentes natures présentes dans les nanotubes. Cette purification se fait par filtration, sonication, traitement acide ou encore par électrophorèse.

Produire des nanotubes de carbone de qualité supérieure est aujourd'hui un enjeu nécessaire au vu des applications commerciales futures. De nombreux paramètres lors des synthèses influent sur le mécanisme de nucléation/croissance des nanotubes, et par conséquent sur leurs propriétés. La température, la pression, le gaz (inerte ou non), le temps de synthèse, la tension ou l'intensité électrique, les matériaux de base (graphite) et les catalyseurs (yttrium, cobalt, nickel, molybdène, etc.) font partie de ces paramètres influents [24].

### I.1.3- Propriétés

Les nanotubes de carbone (NTC) possèdent des caractéristiques diverses : conduction électrique, tenue mécanique, comportement thermique, chimique ou encore optique.

Les propriétés qui nous intéressent dans ce projet concernant la conductivité électrique. Les nanotubes de carbone ont une forte conductivité électrique qui dépend de la configuration du nanotube (zigzag, armchair, chiral). Suivant l'enroulement du nanotube, celui-ci aura un comportement électrique soit métallique soit semi-conducteur (*i.e.* une conductivité électrique comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^7$  S/m [25]). Dans les nanotubes multiparois, chaque feuillet possède ses propres caractéristiques, et le comportement électrique varie ainsi entre chacun d'eux. Les nanotubes monofeuillets ont ainsi généralement de meilleures propriétés de conduction électrique que les multifeuillets. Plus globalement, la nature monodimensionnelle des nanotubes leur permet un transport des charges (phonons, électrons, etc.) sans collisions ni dissipation d'énergie. C'est ce type de transport de charges appelé transport balistique qui va permettre aux nanotubes d'avoir ces extraordinaires propriétés de conduction en minimisant notamment l'effet Joule [26].

Du point de vue de la conductivité thermique, les nanotubes ont aussi de très bonnes propriétés de supraconduction des phonons avec des conductivités pouvant atteindre 2000 à 6000 W/m.K, bien supérieures à celles d'autres charges métalliques ou carbonées, et égalant même celle du diamant [27,28]. Le **tableau A.1** compare de façon non exhaustive les conductivités thermiques de certaines charges métalliques ou carbonées. Les NTC ont ainsi des possibilités d'obtenir une conductivité thermique 5 à 60 fois supérieure aux autres charges carbonées (excepté le diamant), et 5 à 10 fois supérieure aux charges métalliques les plus conductrices de chaleur (aluminium, or, argent, etc.).

	<b>Conductivité thermique (W/m.K)</b>
<b>Graphite</b>	100 à 400
<b>Noir de carbone</b>	6 à 174
<b>Nanotubes de carbone</b>	2000 à 6000
<b>Diamant</b>	2000
<b>Argent</b>	450
<b>Or</b>	345
<b>Aluminium</b>	204

**Tableau A.1** Exemples et comparaison des conductivités thermiques de charges métalliques et carbonées

Au niveau des propriétés mécaniques, les nanotubes ont une grande rigidité, de plus de deux cents fois supérieure à l'acier. Ils peuvent être courbés très facilement sans rompre, être tissés ou tressés pour obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques inégalées [29]. Toutefois sous une certaine contrainte, les nanotubes se plient et la déformation devient irréversible à partir d'un certain angle de courbure [30]. Les valeurs des propriétés mécaniques sont dans la littérature très variées suivant les modèles de calcul, l'hélicité et le type de synthèse utilisés. Chimiquement, les nanotubes de carbone sont très peu réactifs et demandent pour être modifiés l'utilisation d'espèces fortement réactives. La tendance actuelle est aux greffages ou à la croissance des NTC à la surface de matériaux [31,32]. Enfin, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés d'électroluminescence qui entraînent un certain nombre d'études sur ce sujet actuellement. Toutes ces propriétés dépendent toutefois de la présence de « défauts » topologiques ou structuraux qui auront un impact non négligeable sur les futures propriétés des NTC synthétisés [33].

Les très bonnes propriétés intrinsèques des NTC attirent ainsi depuis plusieurs années l'attention des scientifiques et des industriels dans de multiples applications. Leur forme et surface spécifique permettent notamment d'améliorer les propriétés de matériaux à de très faibles taux incorporés par rapport à d'autres charges telles que le noir de carbone [34]. En 1987, Hyperion Catalysis International (Cambridge, USA) commence à déposer une série de brevets concernant la production de « nanofibrilles » et de leurs mélanges avec des matrices polymères [35]. De nombreuses études vont faire suite à ces brevets sur le potentiel des NTC comme dissipateur d'électricité dans les composites ou comme renforts mécaniques dans des polymères [36]. La première exploitation commerciale des NTC sera d'ailleurs en tant que charges dans des matrices polymères [37].

Dans les différents chapitres, nous allons donc exploiter les potentialités des NTC comme renfort dans des matrices thermoplastiques dites thermostables.

## I.2- Les polymères thermostables

### I.2.1- Généralités

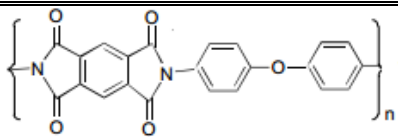
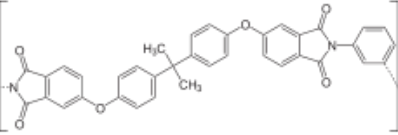
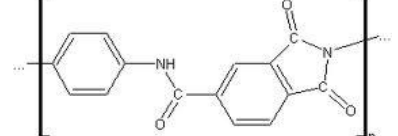
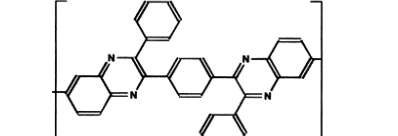
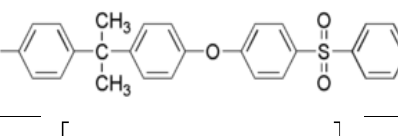
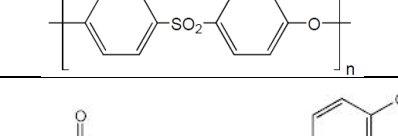
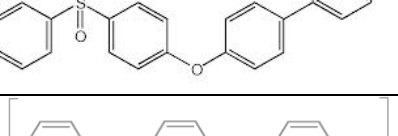
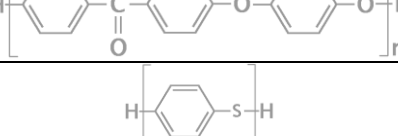
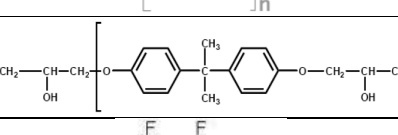
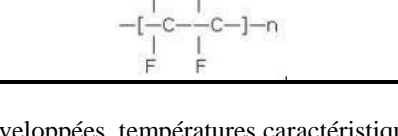
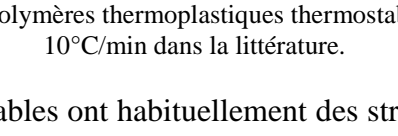
Après la deuxième guerre mondiale, d'intensives recherches ont été entreprises notamment par la National Aeronautic and Space Administration (NASA) pour développer de nouveaux polymères capables d'être utilisés et de résister à de hautes températures pendant des périodes plus ou moins longues, sans perdre leurs propriétés mécaniques et structurelles. L'intérêt de ces polymères était de remplacer les pièces métalliques ayant un poids trop important, et de fabriquer des matériaux plus légers et performants pour certaines applications du secteur aéronautique et spatial [38]. La majorité des polymères organiques thermoplastiques fond à des températures inférieures à 200°C et commence à se dégrader à des températures légèrement supérieures à celle-ci. Il fallait donc synthétiser et développer de nouveaux thermoplastiques présentant de meilleures performances vis-à-vis de la chaleur. Le marché des polymères thermostables est alors né et s'est rapidement étendu vers l'industrie de l'électronique, de la filtration (séparation des gaz) et des équipements de protection individuelle (EPI). Malgré l'attractivité des polymères thermostables, ce marché reste toutefois très restreint du fait de la complexité de fabrication et d'utilisation de ces polymères et de leur coût élevé [39].

Suivant l'application, la notion de thermostabilité a des critères et des fonctions bien spécifiques et parfois antinomiques. Par exemple, pour les composites à applications aéronautiques, le polymère thermostable doit pouvoir garder la stabilité de sa structure polymérisée et permettre la rétention des propriétés mécaniques tout en ayant une facilité d'écoulement pour l'imprégnation des fibres [40]. Pour l'industrie de l'électronique, une stabilité thermique à des températures dépassant les 400°C sans rejet de produits volatils, combinée à une stabilité dimensionnelle, une résistance à l'humidité et aux produits chimiques, une surface plane et de faibles constantes diélectriques sont requis pour le polymère [41].

Cependant, quelle que soit l'application, la thermostabilité se caractérise conventionnellement suivant un couple température/temps. Les polymères sont dits thermostables lorsqu'ils peuvent être utilisés avec sécurité et sans perdre leurs propriétés pendant [42] :

- 30 000 heures à 200°C
- 1000 heures à 300°C
- 10 heures à 400°C
- Quelques minutes à 500°C

## I.2.2- Exemples

Polymères	Formules semi-développées	T <sub>f</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Réf.
Polyimide (PI)		-	> 200	540	[43]
Polyétherimide (PEI)		-	215	450	[44]
Polyamide-imide (PAI)		-	340	450	[41]
Polyphénylquinoxaline (PPQ)		-	340	450	[45]
Polysulfone (PSU)		-	190	515	[46]
Polyéthersulfone (PES)		-	225	490	[47]
Polyaryléthersulfone (PAS)		-	220	520	[48]
Polyétheréthercétone (PEEK)		334	143	575	[49]
Poly(sulfure de phénylène) (PPS)		285	190	450	[50]
Poly(hydroxy éther de bisphénol A) (Phénoxy)		-	92	395	[51]
Polytétrafluoroéthylène (PTFE)		340	105	508	[41]

**Tableau A.2** Formules semi-développées, températures caractéristiques (T<sub>g</sub> et T<sub>f</sub>) et températures de dégradation T<sub>d</sub> (°C) des principaux polymères thermoplastiques thermostables déterminées par ATG sous air à 10°C/min dans la littérature.

Les polymères thermostables ont habituellement des structures hautement aromatiques avec des unités hétérocycliques et des hautes températures de transition vitreuse et/ou de

fusion. Le *tableau A.2* répertorie une liste des principaux polymères thermoplastiques thermostables existants avec leurs caractéristiques thermiques (température de transition vitreuse  $T_g$  et de fusion  $T_f$ ), et leurs températures de dégradation après 5 % de perte de masse déterminées d'après la littérature sous atmosphère thermo-oxydative. Ce tableau se base dans chaque exemple sur une étude spécifique et un grade particulier de polymère. Les différentes données listées permettent uniquement de donner un ordre de grandeur des différentes caractéristiques identifiées. De plus, le tableau ne recense pas de façon exhaustive la totalité des polymères thermostables existants (une cinquantaine actuellement), mais seulement les principaux.

Comme indiqué précédemment et d'après ce tableau, la chaîne principale de la plupart des polymères thermostables est constituée de l'alternance de composés homocycliques et hétérocycliques contenant des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le fluor ou le soufre. Le choix de liaisons covalentes avec une forte énergie de liaison et l'apparition de composés aromatiques permettant d'obtenir une haute énergie de résonance sont des facteurs importants pour élaborer des macromolécules thermostables [34]. La majorité d'entre eux se dégradent à des températures supérieures à 450°C. Le polyétheréthercétone (PEEK) est l'un des polymères thermostables les plus performants avec une stabilité thermique avérée jusqu'à 550°C sous atmosphère inerte ou oxydative.

Les polyimides et leurs dérivés sont quant à eux la plus grande famille de polymères thermostables disponibles sur le marché.

A l'instar des polymères à cristaux liquides comme les aramides (Kevlar<sup>®</sup>, Twaron<sup>®</sup>, Technora<sup>®</sup>) ou des polyesters aromatiques (Vectra<sup>®</sup>), certains polymères thermostables se retrouvent aussi sous forme fibreuse tels que le polybenzimidazole (PBI - Celazole<sup>®</sup>), le poly(amide-imide) (PAI – Kermel<sup>®</sup>) ou encore le poly (sulfure de phénylène (PPS – Procon<sup>®</sup>, Toray PPS<sup>®</sup>, Ryton<sup>®</sup>). Ces fibres permettent notamment des applications anti-feu dans les EPI et le remplacement de fibres minérales pour l'industrie de l'isolation.

Grâce à leurs stabilités thermiques et dimensionnelles, et leurs très bonnes propriétés mécaniques, certains polymères thermoplastiques thermostables sont également utilisés comme renforts des polyépoxydes en vue de l'amélioration de leurs propriétés thermomécaniques [52,53].

Au final, les polymères thermostables peuvent être considérés comme des polymères de pointe, performants et utiles pour des applications très spécifiques et très techniques qui n'ont pas encore leur place dans des secteurs « grand public ». Dans notre cas, l'utilisation de polymères thermostables est indispensable pour pouvoir envisager leur incorporation dans les

composites et ne pas détériorer la stabilité thermique de ces derniers. Les polymères envisagés devront garder leurs propriétés et stabilités structurelles tout en subissant des contraintes thermiques et mécaniques importantes. D'autres fonctionnalités seront de plus apportées par l'insertion des NTC dans ces polymères thermostables pour amener des attributs supérieurs à ces matériaux : conduction électrique, conduction thermique, stabilité thermique, résistance au feu, etc. L'élaboration de ces nanocomposites polymères thermostables/NTC constitue donc un véritable défi quel que soit le procédé de mise en œuvre utilisé.

### **I.3- Les nanocomposites polymères/NTC**

#### **I.3.1- Voies d'élaboration des nanocomposites polymères/NTC**

La mise en œuvre des nanocomposites polymères/NTC peut se faire selon trois procédés : la polymérisation *in-situ*, le mélange en solution par voie solvant, ou la mise en œuvre par voie fondue. La **polymérisation «in-situ»** des nanocomposites à base de NTC consiste à introduire ces derniers dans une solution contenant les monomères. Un apport de chaleur par un rayonnement ou par un amorceur permet ensuite la polymérisation autour des NTC et de créer le nanocomposite. Cette technique efficace et versatile a déjà été utilisée avec de nombreuses matrices polymères telles que les résines époxydes, les polyesters, les polyuréthanes, les polyacrylates, les polyamides ou encore les polyoléfines, révélant une très bonne dispersion des NTC [54,55].

Si par contre les nanocomposites sont préparés par **voie solvant**, les nanocharges sont préalablement dispersées dans un solvant avant dissolution du polymère dans ce dernier. Cette dispersion peut être réalisée par ultrasons, par mélange mécanique, mini-calandrage ou encore par un couplage de deux ou plusieurs de ces méthodes. Une fois la dispersion souhaitée obtenue, le solvant est ensuite évaporé pour obtenir le polymère chargé. Cette méthode est adéquate lorsque le polymère peut être dissout dans un solvant commun où les nanocharges se dispersent bien, et qui est autorisé par les réglementations en vigueur [56].

Enfin, la dernière technique possible et qui sera principalement utilisée dans notre étude est le **mélange par voie fondue**. Comparée aux autres techniques, celle-ci se veut plus rapide, plus économique et relativement plus « écologique ». Une large gamme de technologies de pointe pour les mélanges par voie fondue est de plus disponible industriellement. Pour toutes ces raisons, le procédé par voie fondue sera préférentiellement choisi dans notre étude. Cette méthode est utilisée pour une multitude de polymères thermoplastiques. Son principe est d'intensivement mélanger le polymère fondu et les NTC dans une extrudeuse ou un malaxeur

chauffés sous des forces de cisaillement suffisantes afin d'individualiser et de disperser au mieux les nanocharges. Les NTC sont connus pour hautement s'agglomérer du fait de leur très grande énergie de surface et des fortes interactions de Van der Waals à leur surface [57].

### **I.3.2- Dispersion des NTC par voie fondue**

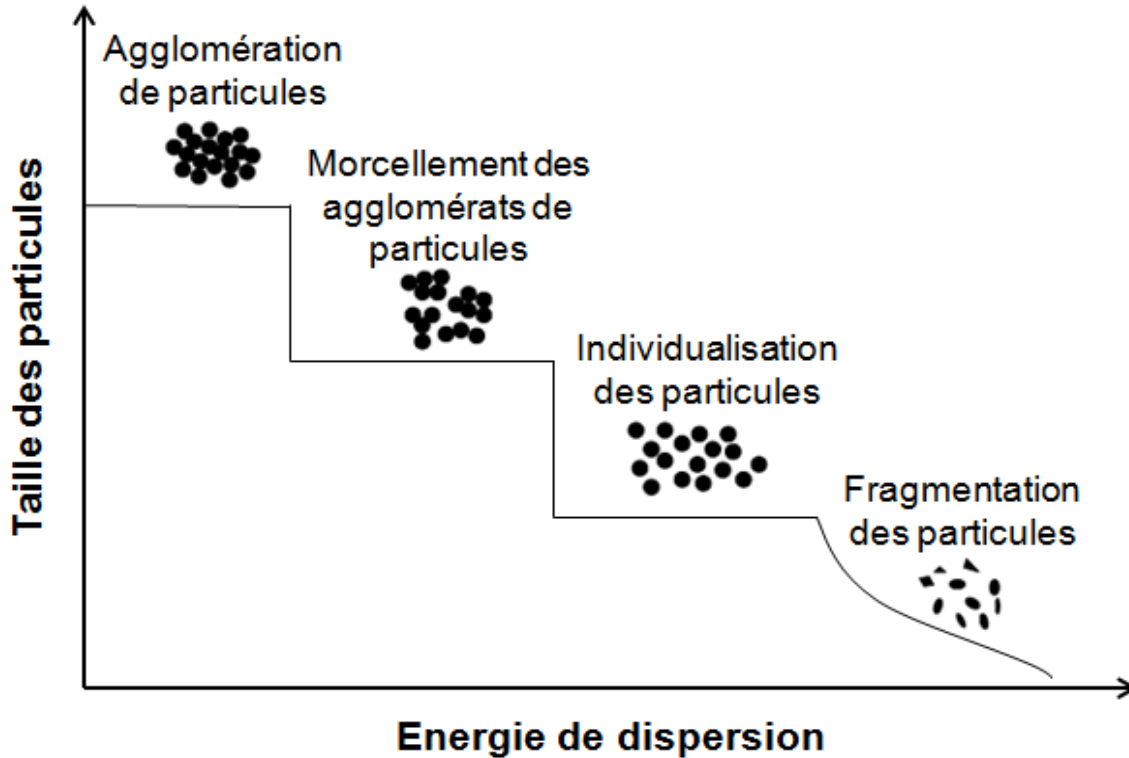
Comme expliqué précédemment, la voie fondue est le procédé le plus largement utilisé industriellement pour préparer les nanocomposites. La dispersion et la distribution des NTC dans le polymère fondu vont jouer des rôles très importants pour obtenir des matériaux électriquement, thermiquement ou mécaniquement renforcés. Il est donc primordial de comprendre la notion de dispersion et les paramètres influents lors des procédés par voie fondue (injection, moulage par compression, soufflage, extrusion, filage, etc.).

La notion de dispersion des NTC peut être à la fois définie comme le procédé durant lequel les NTC individualisés se séparent d'un agglomérat, et comme l'état de séparation final des NTC dans la matrice polymère. Dans les procédés par voie fondue, on se sert de hautes vitesses de cisaillement pour permettre une bonne dispersion et distribution des NTC dans le polymère. Malgré ce cisaillement, la présence d'agglomérats non dispersés est très souvent observée, notamment par microscopie électronique à transmission (MET) [58,59,60]. La difficulté pour disperser les NTC dans les polymères fondus provient des fortes interactions de Van der Waals couplées aux enchevêtrements entre les nanotubes. Ces mêmes interactions vont dépendre de la distance entre les nanotubes et de la nature physico-chimique du milieu environnant [61].

Pour atteindre une dispersion uniforme de ces gros agglomérats dans un polymère fondu, il faut être capable de réduire en taille ces amas de NTC, soit par ablation de NTC individualisés de leurs surfaces (érosion), soit par leur rupture. Les forces de cisaillement et élongationnelles générées par les machines de mélange en voie fondue apportent justement l'énergie requise à cette réduction de taille des agglomérats de NTC. La *figure A.3* illustre schématiquement la réduction de taille de ces agglomérats suivant l'énergie de dispersion appliquée.

En augmentant l'énergie dispersive, les agglomérats les plus denses se décomposent en des petits agglomérats, puis en particules primaires et individualisées. Finalement, à de très hautes énergies, une rupture des nanotubes se produit amenant à une fragmentation de ces derniers. Cette réduction de taille des agglomérats se déroule alors en plusieurs étapes : l'incorporation, le mouillage et l'infiltration des NTC suivies par la dispersion, la distribution et la floculation de ces mêmes NTC dans le polymère fondu.



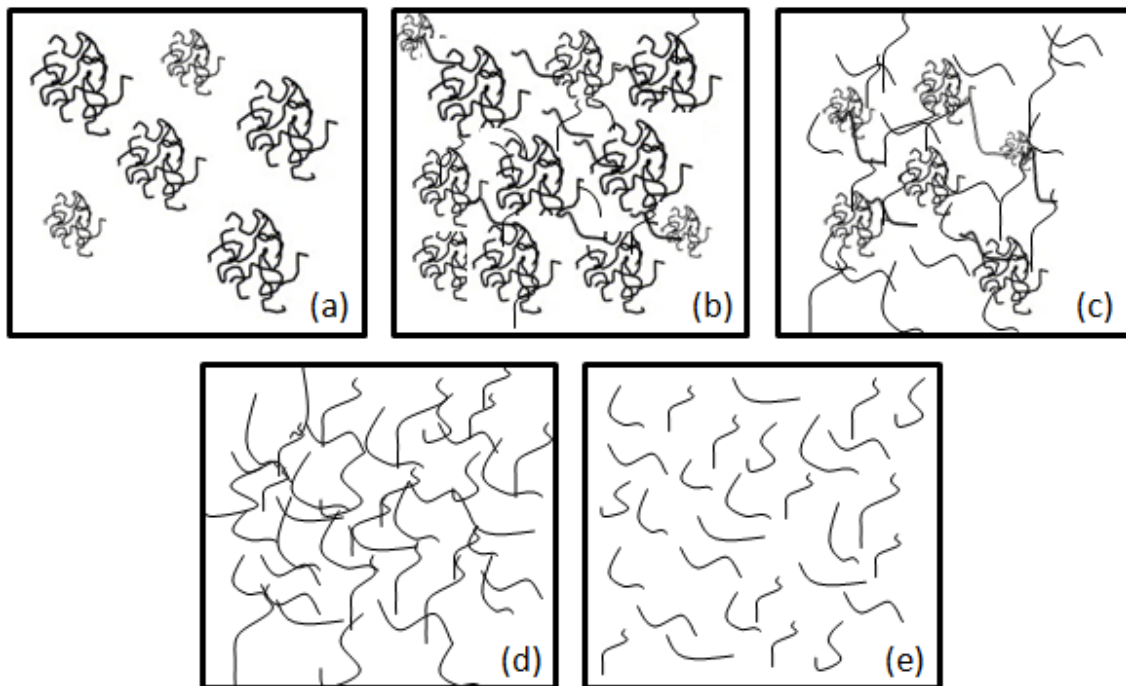


**Figure A.3** Représentation schématique de la réduction de la taille des particules avec l'augmentation de l'énergie de dispersion [62]

Différents scénarii des arrangements des NTC dans une matrice polymère sont alors possibles. La **Figure A.4** nous représente ces différents scénarii avec en premier lieu la formation de larges agglomérats dispersés et sans connexion entre eux (a). Ces larges agglomérats peuvent être aussi non dispersés et former un réseau (b). Une combinaison de petits agglomérats et de NTC individualisés formant un réseau (c) ou un réseau de NTC individualisés et bien dispersés (d) peuvent aussi se produire. Enfin, une structure de NTC individualisés bien dispersés mais sans connexion entre eux (e) peut être également obtenue. De ces croquis, trois configurations nous permettent alors d'obtenir un réseau conducteur nécessaire pour la percolation électrique *i.e.* pour le passage du matériau d'un caractère isolant à conducteur : les configurations (b), (c) et (d). À l'inverse, les scénarii (a) et (e) ne présentent pas de continuité entre les NTC et n'entraîneront pas d'amélioration notable des propriétés de conduction du polymère.

Ces états de dispersion sont assurément influencés par d'innombrables facteurs qui peuvent finalement être divisés en deux types : des facteurs « matériaux » et des facteurs « procédés ». Concernant les facteurs « matériaux », la synthèse des NTC va par exemple avoir un impact sur la dimension, la densité, la pureté des NTC, sur la structure des agglomérats ce qui va affecter la dispersion des NTC dans le polymère [63]. De plus, le type de polymère avec des

structures chimiques différentes, semble avoir un impact important sur la qualité de la dispersion des NTC avec des effets influents de la rigidité et de la mobilité des chaînes [51]. Kasaliwal *et al.* ont aussi déterminé les effets contreproductifs de l'augmentation de la viscosité à l'état fondu et de la masse molaire du polymère sur la dispersion des NTC, obligeant à augmenter les forces de cisaillement pour réduire la taille des agglomérats [64]. Ce phénomène est notamment attribué à l'infiltration plus rapide des NTC dans des chaînes de polymères avec des masses molaires faibles comparativement aux hautes masses molaires. Concernant maintenant les facteurs « procédés », l'adaptation des profils de température pour avoir des viscosités les plus faibles possibles, l'adaptation des profils de vis (dans le cas de l'extrusion), le temps de résidence durant le mélange dans les machines, la vitesse de mélange et donc les forces de cisaillement appliquées, sont les paramètres majeurs impactant sur l'état de dispersion des NTC dans une matrice polymère à l'état fondu [65,66].

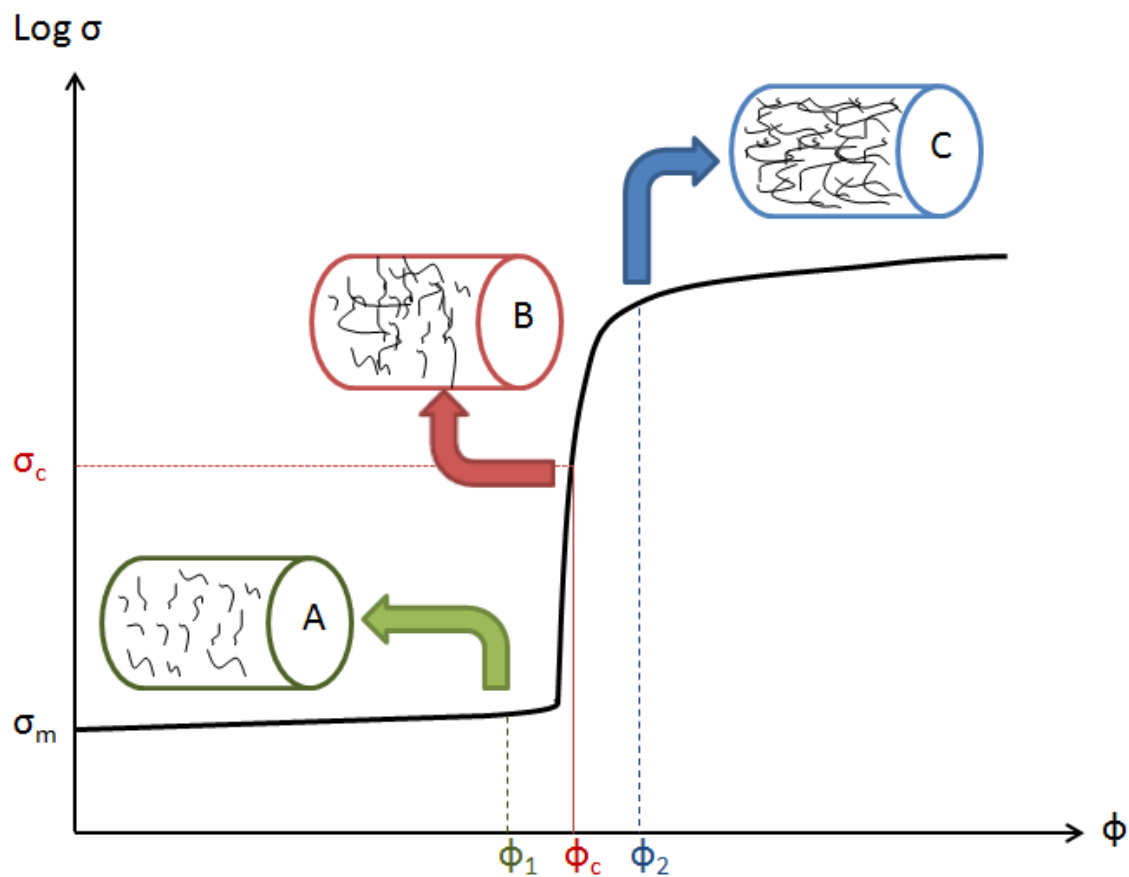


**Figure A.4** Croquis des différents arrangements possibles des NTC dans une matrice polymère indiquant des scénarii avec (b, c, d) ou sans (a, e) percolation : une structure de NTC hautement agglomérée sans connexion (a), un réseau de NTC hautement aggloméré (b), un réseau de NTC avec des petits agglomérats et des charges dispersées et individualisées (c), un réseau de NTC bien dispersés (d) ou des NTC complètement dispersés et individualisés sans connexions entre eux (e) ([61])

### I.3.3- Propriétés électriques et théorie de la percolation électrique

Comme mentionnée au paragraphe précédent, l'insertion de NTC (ou plus globalement de charges conductrices) dans une matrice polymère peut engendrer le passage

d'un état isolant à un état semi-conducteur ou conducteur du matériau à partir d'une certaine concentration de charges introduites à l'intérieur de ce dernier. On parle alors de percolation électrique et de seuil de percolation électrique. De nombreux modèles ont été développés sur ce phénomène dont le principal et le plus utilisé est le modèle statique introduit par Kirkpatrick et Zallen [67,68]. Ce modèle se base sur la courbe de l'évolution de la conductivité électrique  $\sigma$  du polymère en fonction du taux de charges incorporées dans la matrice  $\phi$  (cf. **Figure A.5**).



**Figure A.5** Courbe de percolation électrique représentative lors de l'insertion de charges conductrices dans un polymère avec  $\sigma$  la conductivité électrique du matériau,  $\sigma_m$  la conductivité électrique de la matrice polymère,  $\phi$  le taux de charges insérées.  $\sigma_c$  et  $\phi_c$  sont respectivement la conductivité électrique et le taux de charge critiques à partir desquels la percolation électrique se développe dans le polymère (seuil de percolation)

Trois zones peuvent être distinguées :

- **Zone A**

À des taux de charges faibles *i.e.* lorsque  $\phi < \phi_1$ , aucun réseau de particules conductrices n'est formé, le nombre de contact entre les charges est insuffisant, le passage du courant ne peut donc se faire : la matrice polymère est isolante.

Dans ce cas, la conductivité électrique du mélange  $\sigma_{eff}$  est fonction de la conductivité de la matrice  $\sigma_m$  selon l'*équation A-1* :

$$\sigma_{eff} = \sigma_m (\phi_c - \phi)^{-s} \quad (\text{Eq. A-1})$$

avec  $\phi_c$  la concentration critique à partir de laquelle le matériau passe de l'état isolant à conducteur (seuil de percolation) et s l'exposant critique égal à 0,7 ou 1,2 respectivement dans le cas d'un réseau 2D ou 3D

- **Zone B**

Cette zone, lorsque  $\phi_1 < \phi < \phi_2$ , correspond au seuil de percolation *i.e.* à la concentration à partir de laquelle les charges commencent à être en contact entre elle, permettant la création de chemins de conduction et ainsi la circulation du courant par effet tunnel. Une augmentation de la conduction électrique est alors clairement visible.

La conductivité électrique des charges  $\sigma_c$  rentre alors en jeu dans la formule de la conductivité électrique du mélange  $\sigma_{eff}$  suivant l'*équation A-2*.

$$\sigma_{eff} = \sigma_c (\sigma_m / \sigma_c)^u \quad (\text{Eq. A-2})$$

avec  $u = t / (s + t)$  où t est l'exposant critique après percolation

- **Zone C**

Enfin lorsque  $\phi_2 < \phi$ , les particules conductrices rentrent pleinement en contact entre elles, multipliant le nombre de chemins de conduction et augmentant la conductivité électrique jusqu'à atteindre un plafond limite où celle-ci ne dépend plus que de la conductivité électrique des charges (cf. *équation A-3*).

$$\sigma_{eff} = \sigma_c (\phi_c - \phi)^t \quad (\text{Eq. A-3})$$

où t est dépendant de la dimensionnalité du système : généralement dans la littérature entre  $0,7 < t < 1,4$  pour un réseau 2D et  $1,7 < t < 2,3$  pour un réseau 3D [69].

Un certain nombre d'études sur la conductivité et la percolation électrique des nanocomposites polymère/NTC ont été publiés depuis une dizaine d'années avec des données

expérimentales diverses suivant la matrice polymère utilisée, le type et la structure des NTC (dimension, synthèse, hélicité, traitement, etc.), la méthode de production des nanocomposites, les techniques de dispersion des NTC dans la matrice polymère et les méthodes de mesure expérimentale. On peut notamment atteindre des percolations électriques dans des matrices thermodurcissables ou thermoplastiques telles que les résines polyépoxydes ou le polypropylène respectivement entre 0,009 et 5 % et entre 0,07 et 2,62 % en masse de NTC incorporés [70, 71, 72, 73]. Il est très difficile de dire si une méthode est plus adaptée qu'une autre puisqu'un grand nombre de paramètres entrent en jeu. Toutefois, les scientifiques s'accordent à dire globalement que l'état de dispersion est un paramètre clé des propriétés électriques des systèmes polymères/NTC.

### **I.3.4- Propriétés de conduction thermique**

A l'inverse des propriétés électriques, la conductivité thermique des nanocomposites à base de NTC ne présente pas de comportement percolateur et les résultats expérimentaux sont souvent en deçà des attentes théoriques ( $< 2 \text{ W/m.K}$ ), malgré quelques exceptions [74]. La plupart des modèles théoriques surestime donc la conductivité thermique de ces nanocomposites comparativement aux résultats expérimentaux, notamment à cause de l'extraordinaire conductivité thermique intrinsèque des NTC [75]. En corrélation avec la conductivité électrique, une des raisons de ces résultats pourrait être finalement la différence de conductivité thermique entre le polymère et les NTC ( $10^4 \text{ W/m.K}$ ) qui est beaucoup moins importante qu'au niveau de la conductivité électrique ( $10^{20} \text{ S/m}$ ). On remarque cependant que lorsqu'on compare la conductivité thermique des nanocomposites à base de NTC avec des nanocomposites composés d'autres charges carbonées, des différences notables apparaissent. Un nanocomposite polymère/graphite va ainsi pouvoir atteindre des valeurs de conductivité thermique entre 60 et 490  $\text{W/m.K}$  à des taux situés entre 5 et 11 % en masse, alors qu'à des taux équivalents, un nanocomposite à base de NTC dépassera difficilement les 2  $\text{W/m.K}$  dans le meilleur des cas [76]. De plus, la conductivité thermique du graphite est bien inférieure à celle des NTC (cf. *paragraphe A.I.1.3*). D'autres phénomènes ont donc lieu pour expliquer cette différence entre les propriétés de conduction électrique et thermique malgré des mécanismes de transport des phonons (conductivité thermique) et des électrons (conductivité électrique) théoriquement similaires.

Une étude récente a soulevé deux principaux problèmes à l'utilisation des NTC comme renfort de conduction thermique dans les polymères [77]:

- La dispersion des NTC et leur tendance à s'agglomérer
- Le phénomène de résistance thermique interfaciale causé par les différences de transport des phonons à l'interface des NTC et du polymère menant à une dispersion des phonons et ainsi à une perte des propriétés de conduction. Dans le cas des NTC multiparois, les phonons sont fortement freinés par l'écart entre les tubes adjacents.

Pour expliquer ces valeurs expérimentales inattendues, d'autres scientifiques discutent autour des phénomènes de résistance de contact entre NTC, phénomène encore peu connu du point de vue de la conduction thermique [78,79].

La plupart des études ont aussi démontré qu'à l'instar de la conductivité électrique, la conductivité thermique était fortement dépendante d'un large éventail de paramètres, aussi bien de la méthode de synthèse, de la structure et de la morphologie des NTC que du type de polymère, de la méthode de production des nanocomposites et de l'état de dispersion et d'alignement des NTC dans la matrice polymère [80,81].

Enfin, différentes techniques de mesure de la conductivité thermique peuvent être trouvées dans la littérature : les méthodes continues, les méthodes transitoires comme les systèmes Hot-wire, Hot Disk ou Laser Flash, et les méthodes calorimétriques par DSC ou MDSC. Cette variété de techniques peut créer un large panel de résultats expérimentaux et des différences de précision dans les résultats pour le même type de matériau suivant le modèle et les théories de calcul utilisés [82,83].

### **I.3.5- Autres propriétés**

Les nanocomposites polymères/NTC peuvent avoir aussi d'autres propriétés très intéressantes et utiles pour différentes applications.

Très en lien avec leurs propriétés électriques et thermiques, ces nanocomposites présentent par exemple de très bonnes propriétés électromagnétiques précieuses dans des applications comme les antennes, les circuits, les appareils RFID ou dans les technologies de radar ou de camouflage [84]. Du fait de l'expansion des sources de radiation par radiofréquence provenant des équipements informatiques ou de télécommunication, la protection des ondes électromagnétiques est aujourd'hui un sujet de préoccupation majeur. Historiquement, les métaux étaient utilisés mais ces derniers présentent des désavantages certains au niveau du poids, de la rigidité et de la corrosion [85]. D'autres charges conductrices métalliques ou carbonées ont d'abord été expérimentées, mais avec des quantités importantes à insérer pour

atteindre les propriétés électromagnétiques souhaitées [86,87]. Depuis quelques années, les NTC sont donc apparus comme une solution plus efficace avec des quantités insérées beaucoup plus faibles, un niveau de performance plus élevé et des mécanismes de protection multiples (par réflexion, par absorption ou par réflexions multiples) [88].

Les NTC peuvent être aussi exploités comme potentiel renfort mécanique d'une matrice polymère. Evidemment, l'efficacité du renfort dépend fortement des interactions NTC/polymère et de l'état de dispersion pouvant aussi bien diminuer qu'augmenter les propriétés mécaniques du polymère [89]. Des traitements chimiques tels que la fonctionnalisation ou le greffage des NTC sont aujourd'hui des solutions prometteuses quant à l'avenir des NTC comme améliorateur mécanique [90,91]. Hwang *et al.* observent par exemple une augmentation du module du PMMA de 2,9 à 29 GPa avec l'ajout de 20 % en masse de NTC greffés [92]. Liu *et al.* ont eux amélioré le module et la contrainte à la rupture du PVA respectivement de 2,4 à 4,3 GPa et de 74 à 107 MPa par fonctionnalisation des NTC avec des groupements –OH [93].

D'autres propriétés attrayantes des nanocomposites à base de NTC se développent ces dernières années, notamment dans les industries biomédicales ou de la bioingénierie grâce à l'activité biologique des NTC et leur interaction naturelle avec les protéines, les oligosaccharides et de nombreuses autres molécules [94]. Les mélanges polymères/NTC trouvent ainsi des applications comme capteurs biomimétiques, activateurs, muscles artificiels ou encore plateforme dans la régénération des tissus biologiques [95].

L'utilisation des NTC comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels est aussi en voie de développement et présentent un certain nombre d'études sur le sujet. Le comportement au feu des nanocomposites à base de NTC sera approfondi au **chapitre B**.

## **II- Matériaux et méthodes**

### **II.1- Les matériaux utilisés**

Dans l'optique de leur future insertion dans des composites à renforts de fibres de carbone, les polymères envisagés dans cette étude doivent présenter de très bonnes propriétés de dissolution et une très bonne compatibilité avec la résine thermodurcissable polyépoxyde. Ces polymères vont devoir, de plus avoir une certaine aptitude au filage pour être mis en œuvre sous forme fibreuse afin de pré-orienter les NTC dans l'axe de ces fibres. L'objectif est au final d'avoir les NTC alignés et en contact direct avec la matrice thermodurcissable afin de réduire au maximum les problèmes d'interface qui pourraient intervenir et altérer les propriétés finales du composite. L'ajout de la combinaison polymère thermoplastique TP/NTC a pour objectif d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques de ce dernier. Deux polymères connus pour leur solubilité et leur compatibilité avec la résine polyépoxyde ont donc été choisis par l'ensemble des partenaires du projet IMS&CPS: le polyéthersulfone (PES) et le poly (hydroxy éther de bisphénol A) (phénoxy).

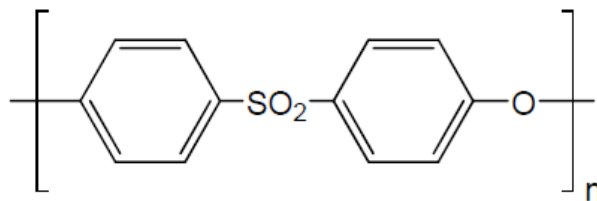
#### **II.1.1- Le polyéthersulfone (PES)**

Le polyéthersulfone (PES) est un polymère amorphe à hautes performances contenant des cycles aromatiques. Il est connu pour sa dureté, sa stabilité thermique et dimensionnelle et est caractérisé par une haute température de transition vitreuse ( $> 200^{\circ}\text{C}$ ). Ses applications sont très spécifiques du fait de la technicité du procédé de fabrication et du coût de la matière première. Ses propriétés de tolérance dans une large gamme de pH et de résistance à un grand nombre de composés chimiques favorisent son utilisation dans les industries biomédicales et de la filtration [96]. Il est ainsi souvent mis en œuvre sous forme de membranes à fibres creuses (séparation des gaz ou fluides, micro ou ultrafiltration) [97].

Le PES trouve aussi des applications dans l'électronique grâce à ses propriétés isolantes et de retard au feu. Il est aujourd'hui pressenti comme l'un des thermoplastiques de remplacement des résines thermodurcissables dans certains matériaux composites apportant des avantages comme une plus haute dureté, une mise en œuvre plus rapide et un caractère recyclable [98]. Sa solubilité dans la résine polyépoxyde et son effet favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques de cette dernière font du PES, un des polymères les plus appropriés pour l'application visée [52]. Dans ce projet, le PES qui sera utilisé est le PES 4100G provenant de la société Sumitomo Chemicals (Japon) dont la masse molaire moyenne en nombre est de 37

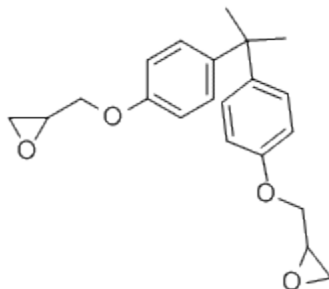


500 g/mol, sa température de transition vitreuse ( $T_g$ ) aux alentours de 223°C et sa masse volumique égale à 1,37 g/cm<sup>3</sup>. La formule semi-développée du PES est représentée en **figure A.6**.



**Figure A.6** Formule semi-développée du polyéthersulfone (PES)

Pour anticiper les problèmes de mise en œuvre dus à la haute viscosité du PES et compte tenu de sa haute  $T_g$ , un système PES/plastifiant sera également étudié. En prenant en considération les contraintes dues à l'application et pour optimiser l'interface polyépoxyde/polymère thermoplastique/NTC, une résine diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) a été choisie comme plastifiant. La DGEBA dont la formule semi-développée est illustrée en **figure A.7**, est un composant du prépolymère époxyde se caractérisant par une masse volumique de 1,17 g/cm<sup>3</sup> et une  $T_g$  à -19°C. L'influence de la DGEBA sur les propriétés et la mise en œuvre du PES sera abordée au cours des différents chapitres.



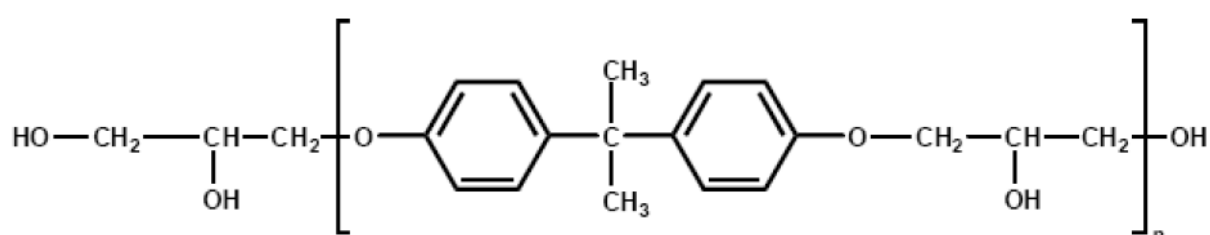
**Figure A.7** Formule semi-développée de la résine bisphénol A diglycidyl éther (DGEBA)

### II.1.2- Le poly (hydroxy éther de bisphenol A) (phénoxy)

Le poly (hydroxy éther de bisphénol A), plus communément appelé phénoxy, est un polymère rarement utilisé. Thermoplastique amorphe apparu il y a plus de 30 ans sur le marché, ses derniers développements et modifications montrent une utilisation croissante dans les composites, les « plastiques techniques » et les technologies de revêtement de protection et de détection [99]. Grâce à ses liaisons hydroxyles, ce polymère est miscible et compatible avec une large gamme de polymères tels que le poly (méthacrylate de méthyle) [100], le polyester [101], le polyuréthane [102], le poly (oxyde d'éthylène) [103], ou encore les résines époxydes [104]. Le phénoxy est aussi considéré comme une matrice appropriée pour produire

des nanocomposites, créant des interactions chimiques fortes avec des nanocharges telles que les NTC [105,106]. Comparativement aux autres polymères thermostables, le phénoxy a une température de transition vitreuse relativement faible et peut être mise en œuvre en voie fondue à des températures entre 170 et 300°C menant à un large éventail de viscosités. Sa formule semi-développée est représentée en *figure A.8*

Dans notre étude, nous utiliserons le phénoxy PKHH de la société InChem (Suisse) dont la masse molaire moyenne en nombre est de 52 000 g/mol, sa température de transition vitreuse aux alentours de 92°C et la masse volumique égale à 1,18 g/cm<sup>3</sup>. Il s'agit du grade standard utilisé dans la plupart des applications et notamment pour l'extrusion-filage.

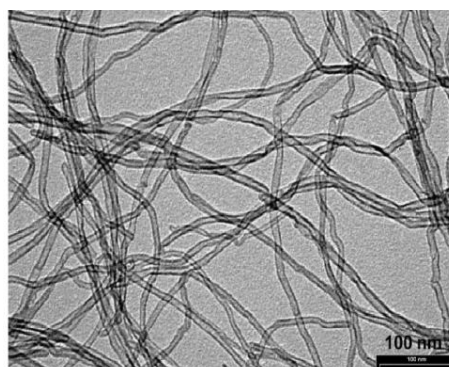


**Figure A.8** Formule semi-développée du Poly (hydroxy éther de bisphénol A) (Phénoxy)

### II.1.3- Les nanotubes de carbone (NTC)

Le choix des nanotubes de carbone s'est porté sur les nanotubes de carbone multi-parois Nanocyl<sup>TM</sup> NC7000 pour leur production à grande échelle, leur coût relativement abordable (comparé à des mono-parois) et leurs très bonnes propriétés de conduction électrique. Les principales propriétés et une image MET des NTC utilisés sont regroupées en *figure A.9*.

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



**Figure A.9** Caractéristiques techniques et image MET des NTC Nanocyl<sup>TM</sup> NC 7000 [107]

Ces NTC proviennent de l'entreprise Nanocyl (Belgique), partenaire du projet IMS&CPS et leader d'un des groupes de travail sur la mise en œuvre des matériaux. Le procédé catalytique CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) a été utilisé pour

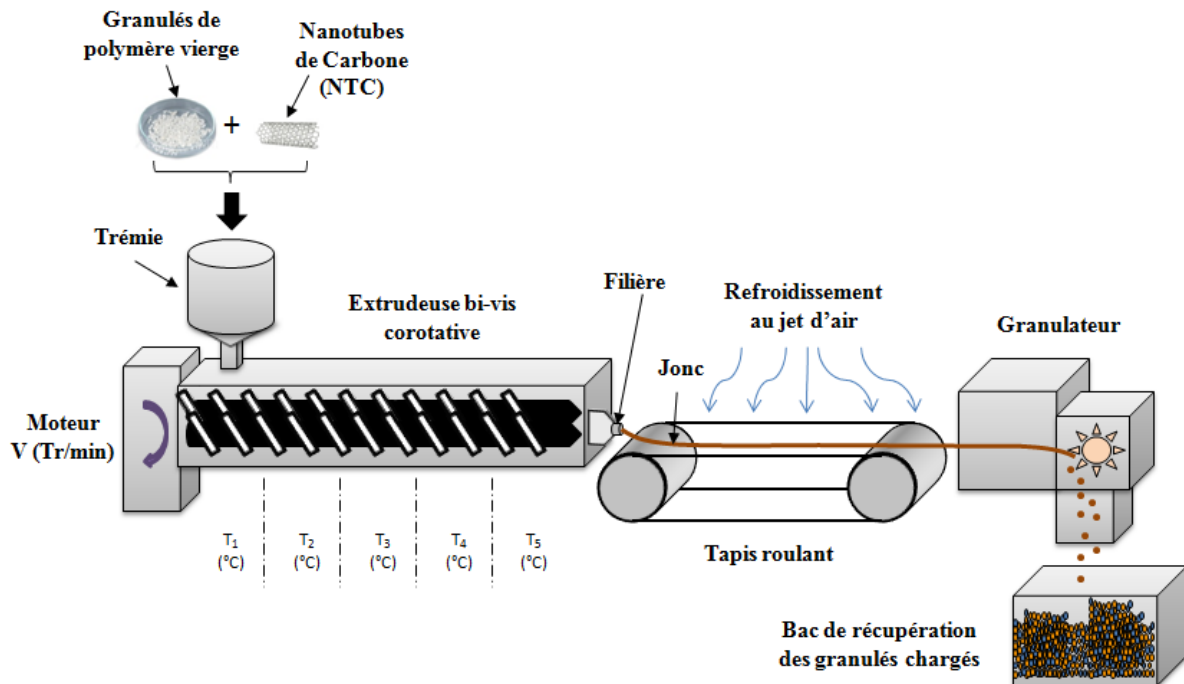
produire ces NTC avec des taux d'impuretés atteignant 10 %. Aucune étape de purification ou de fonctionnalisation n'a été ajoutée dans l'ensemble des travaux abordés dans les différents chapitres.

## II.2- Voies d'élaboration

### II.2.1- Extrusion par voie fondue

Comme vu dans le *paragraphe A.I.3*, l'une des voies utilisées pour la mise en œuvre de nanocomposites est la voie fondue à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse. Elle consiste à faire fondre le polymère par élévation de sa température et permettre l'insertion des nanocharges dans la matrice thermoplastique. La mise en œuvre des polymères chargés en nanotubes de carbone s'effectue dans notre cas par extrusion afin d'obtenir une meilleure productivité et se rapprocher au plus près du procédé industriel. L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bi-vis corotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake.

Dans notre étude, le principe de l'extrusion est de mélanger les charges (NTC) avec une des matrices polymères (PES, PES/DGEBA ou phénoxy) afin d'obtenir un nanocomposite monophasique sous forme de jonc (ou monofilament) qui sera ensuite lui-même coupé en granulés pour la réalisation future de plaques ou de fils multifilamentaires. Les différentes étapes de réalisation de ces granulés sont schématisées en *figure A.10*.



**Figure A.10** Schéma de la ligne d'extrusion utilisée pour l'insertion des nanotubes de carbone dans les différentes matrices polymères étudiées comportant une extrudeuse bi-vis corotative ( $L/D = 25$ ), un refroidissement au jet d'air, un tapis roulant et un granulateur.

L'extrudeuse du laboratoire GEMTEX possède cinq zones de température indépendantes entre elles. Ces cinq zones de température et la vitesse de rotation des vis sont préalablement fixées par l'utilisateur suivant la nature du polymère et sa viscosité. Le polymère sous forme de granulés et les nanotubes de carbone sont alors introduits dans l'extrudeuse par la trémie principale. Le mélange polymère/NTC est ensuite amené par les vis d'extrusion jusqu'à la tête de filière. Les vis d'extrusion ont un rapport L/D (longueur (400 mm) /diamètre (16 mm)) de 25. Le mélange sort ensuite du trou de filière (2 mm de diamètre) sous forme de jonc. Ce dernier est transporté par un tapis roulant et refroidi par jet d'air. Un granulateur permet ensuite de couper le produit en granulés. Des échantillons de chaque jonc sont conservés avant passage au granulateur pour effectuer des mesures de conductivité électrique.

Il est à noter que l'incorporation du plastifiant (*i.e.* la résine DGEBA) dans le PES s'est faite en plusieurs étapes compte tenu du fait que l'extrudeuse du laboratoire GEMTEX n'est pas équipée de doseur pour les liquides :

- Etape 1 : Mise en œuvre de petites quantités de PES plastifié avec différentes concentrations de DGEBA avec la micro-extrudeuse de l'INSA Lyon (partenaire du projet IMS&CPS).
- Etape 2 : Etude de la filabilité (mesure de l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI)) de ces mélanges micro-extrudés et choix de la quantité de DGEBA à incorporer par l'ENSAIT : 15 % en masse (abordée au *paragraphe A.III.3*).
- Etape 3 : Production en grande quantité de mélange PES + 15 % DGEBA avec l'extrudeuse industrielle de chez NANOCYL.
- Etape 4 : Dilution à 7,5 % pour avoir une référence intermédiaire et incorporation des NTC dans les PES plastifiés à 7,5 et 15 % de DGEBA avec l'extrudeuse du GEMTEX pour étudier la filabilité des différents mélanges.

Polymère	Vitesse Moteur (tr / min)	Températures d'extrusion (°C)				
		$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$	$T_5$
Phénoxy	100	200	220	240	250	260
PES		320	323	324	325	325
PES + 7,5 % DGEBA		260	270	280	290	300
PES + 15 % DGEBA		230	235	240	245	250

**Tableau A.3** Conditions d'extrusion des différents polymères quelque soit le taux de NTC inséré.

Concernant les conditions expérimentales, les nanotubes de carbone sont incorporés dans les différentes matrices thermoplastiques à des pourcentages en masse de NTC allant de 0,25 à 10 %. La vitesse de rotation de l'extrudeuse est fixée à 100 tr/min. Les différents profils de température utilisés en fonction des polymères mise en œuvre sont présentés dans le *tableau A.3*.

L'adaptation des températures de l'extrudeuse a été faite de telle sorte que les viscosités à l'état fondu en sortie de filière des différents polymères soient similaires pour avoir des temps d'extrusion et de cisaillement très proches.

Une fois tous les mélanges extrudés, une étude sur la viscosité à l'état fondu des différents mélanges et sur leurs propriétés thermiques (transition thermique et température de dégradation) va ainsi pouvoir être effectuée. Ces deux études permettront d'étudier la filabilité des nanocomposites et de déterminer les conditions optimales de filage par voie fondue en vue de leur mise en œuvre sous forme multifilamentaire (mise en œuvre détaillée au *chapitre C*). D'autre part, l'influence du taux de NTC et de DGEBA sur les propriétés de conductivités électrique et thermique des nanocomposites extrudés sera analysée en corrélation avec leur morphologie.

## II.2.2- Thermoformage de plaques

Polymère	MDSC			Hot Disk		
	PES	PES + 15 % DGEBA	Phénoxy	PES	PES + 15 % DGEBA	Phénoxy
Forme	Cylindrique			Rectangulaire		
Epaisseur	1 x 0,4 mm + 1 x 3 mm			3 mm		
Diamètre/Surface	6.3mm			100 cm <sup>2</sup>		
Température (°C)	320	280	280	320	280	280
Pression (bar) + Temps (minutes)	0 bar - 2 min 50 Bar - 10 à 15 min					
Refroidissement	100°C	100°C	70°C	100°C	100°C	70°C
Finition	Polissage des surfaces avec un papier émeri 600			-	-	-

**Tableau A.4** Conditions et paramètres expérimentaux utilisés lors de la réalisation de plaques nanocomposites PES, PES + 15% DGEBA et phénoxy chargés en NTC par presse chauffante en vue des mesures de conductivité thermique par MDSC et Hot Disk

Concernant les mesures de conductivité thermique des matériaux, une mise en œuvre des nanocomposites extrudés sous forme de plaque est nécessaire. Deux méthodes de mesure de conductivité thermique sont utilisées : une méthode calorimétrique avec oscillation thermique périodique par MDSC, et une source plane transitoire par le système Hot Disk. Ces

deux techniques exigent des dimensions et des formes d'échantillons spécifiques. Ainsi, des moules aux dimensions et formes requises ont été fabriqués pour pouvoir mettre en œuvre ces plaques. Les granulés de polymère dont la quantité dépend de sa densité et des dimensions des plaques souhaitées, sont introduits dans le moule requis. Ce dernier est disposé entre deux plaques d'acier avec un traitement antiadhésif pour obtenir des surfaces de plaques les plus lisses possible et éviter une adhésion entre la matière fondue et les plaques d'acier. L'ensemble moule/granulés/plaques d'acier est ensuite inséré dans une presse à plateaux chauffants de la marque Dolouets et compressé suivant différents paramètres de pression, temps et température. Les tailles de moule et les conditions expérimentales utilisées lors de la réalisation des plaques des différents nanocomposites étudiés sont présentées dans le *Tableau A.4*.

## **II.3- Techniques de caractérisation**

### **II.3.1- Analyses thermiques**

#### **a. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une méthode utilisée pour l'étude des transitions thermiques des polymères (transition vitreuse, cristallisation, fusion). Cette méthode se base sur la mesure des variations de flux de chaleur que subit un polymère soumis à des rampes de température. Cette analyse a pour objectif d'étudier l'influence du taux de charges et du plastifiant (dans le cas du PES) sur la température de transition vitreuse du PES et du phénoxy.

L'analyse des transitions thermiques se fera à l'aide de l'appareil TA 2920 Modulated DSC Instruments qui comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz. Le logiciel TA Universal Analysis nous permet de déterminer les différentes températures et transitions thermiques remarquables. Les échantillons de  $10 \pm 0,5$  mg à analyser sont placés dans des creusets en aluminium sertis et un creuset vide sert de référence. La manipulation se déroule sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) avec un débit de 50 ml/min. Deux à trois échantillons du même matériau sont testés.

L'analyse est composée de deux cycles consécutifs de chauffe et de refroidissement allant de  $-20^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$  à une vitesse de montée et de descente en température fixées à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . Un isotherme de 5 minutes est effectué à chaque fin de montée ( $300^\circ\text{C}$ ) et de descente ( $20^\circ\text{C}$ ). Le premier cycle sert à éliminer le passé thermique des polymères préalablement extrudés.

### **b. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'évaluer la température de début de dégradation des nanocomposites, d'étudier leur comportement et leur décomposition face à la montée en température suivant des cinétiques variées. Dans notre cas, la stabilité thermique des différents matériaux a été étudiée avec un appareil ATG TA 2050 Instrument à une vitesse de chauffage de 10°C/min sur une plage de température allant de 20 à 750 ou 950°C suivant le type de matériau. Ces analyses ont été réalisées sous condition thermo-oxydative (Air synthétique) et sous pyrolyse (N<sub>2</sub>) sur 2 ou 3 échantillons de forme et masse similaire (10 ± 0,5 mg) pour chaque atmosphère (débit 90 ml.min<sup>-1</sup>). Les granulés testés sont, ici, placés dans une nacelle en platine. De plus, l'absence de dégradation des nanotubes de carbone sous atmosphère pyrolytique nous permet théoriquement de vérifier le taux de nanotubes de carbone effectif dans les différentes matrices thermoplastiques étudiées (PES, PESDGEBA et phénoxy).

L'étude sur la dégradation thermique des matériaux sera approfondie dans le chapitre suivant. Une étude de la synergie à l'aide de courbes de différences de masses entre les nanocharges, les polymères et les plastifiants, ainsi qu'une étude de la cinétique de dégradation de nos matériaux seront abordées dans le Chapitre B.

### **II.3.2- Analyse morphologique par MET**

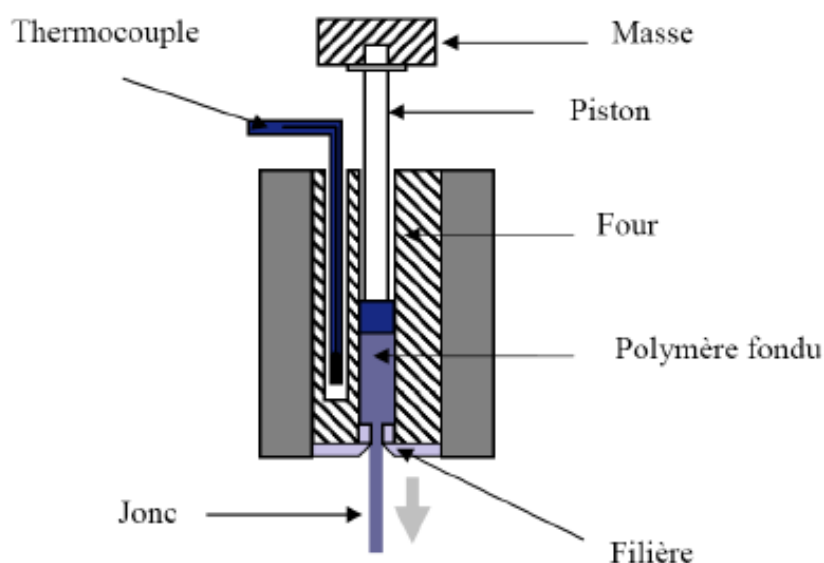
Des analyses à l'aide d'un microscope électronique à transmission (*MET*) ont été effectuées sur les joncs extrudés de PES, PES+DGEBA et phénoxy chargés en NTC, au Centre Technologique des Microstructures -CTμ (Université Claude Bernard Lyon 1). Un appareil PHILIPS CM 120 a été utilisé pour pouvoir étudier et comparer la distribution et la dispersion des nanotubes de carbone (NTC) à différents grossissements. De faibles (0,2 et 0,5 μm) et forts grossissements (1 μm) ont en effet aidé à déterminer la morphologie des nanocomposites de la manière la plus représentative possible. Un ultramicrotome a permis de préparer les échantillons en les coupant avec une grande précision sur une épaisseur de 70 nm. Une fois les échantillons coupés longitudinalement ou transversalement à l'ultramicrotome, ces derniers sont directement analysés au MET à 120 kV.

### **II.3.3- Analyse rhéologique à l'état fondu par MFI**

L'indice de fluidité à l'état fondu ou Melt Flow Index (MFI) permet de caractériser l'écoulement du polymère à une température donnée et est très utile pour l'étude de la

filabilité des polymères. Cet indice correspond dans notre cas à la masse de polymère qui s'est écoulee à une température constante (dépendant du polymère testé) sous une charge de 2,16 kg pendant 10 minutes suivant la norme ISO 1133-1:2011 [108]. L'indice de fluidité à l'état fondu permet de déterminer la température de filage adéquate. Plus le MFI sera élevé, plus le polymère sera fluide à l'état fondu. Un MFI optimal pour la filabilité du polymère se situe entre 20 et 30 g/10 min dans le cas de notre machine de filage (cf. Chapitre C).

L'appareil utilisé pour la mesure de cet indice est le Melt Flow Tester de Thermo Haake. Il est constitué d'une masse (charge de 2,16 kg), d'un piston, d'un four et d'une filière avec un unique canal (cf. *Figure A.11*). On réalise tout d'abord un préchauffage du four et du piston pendant 3 minutes. Sept grammes de granulés sont ensuite introduits dans le four et 4 minutes de chauffage sont nécessaires pour les amener à l'état fondu. La mesure débute après ces 4 minutes par la descente du piston sous la charge de 2,16 kg. Un couteau vient alors couper automatiquement le monofilament en sortie de filière toutes les 15 secondes. Un relevé des masses des différents échantillons est effectué. Un ordinateur relié à l'appareil permet ensuite de calculer l'indice de fluidité, après transmission par l'utilisateur, du relevé de masses.



**Figure A.11** Dispositif Melt Flow Tester pour la mesure de l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI)

### II.3.4- Analyse de la conductivité électrique

La conductivité électrique des nanocomposites sous forme de joncs extrudés (ou monofilaments) est mesurée avec un Keithley 617 relié à deux électrodes (cf. *Figure A.12*). La distance entre les deux électrodes est fixée à 5 cm. L'appareil de mesure est lui-même connecté à un ordinateur afin de pouvoir enregistrer et collecter les données de mesure. Une



tension  $V$  est appliquée aux électrodes et l'intensité  $I$  résultante est mesurée par le logiciel. La tension appliquée varie entre  $-1,5$  et  $15$  V avec une incrémentation automatique de  $0,5$  V. La courbe  $I = f(V)$  est tracée pour chaque échantillon et la résistance électrique est déduite de la pente de la courbe. Dans notre étude, pour éviter les problèmes de non-linéarité des courbes  $I = f(V)$  obtenues (pour les faibles voltages) et pour une plus grande précision de mesure, nous considérons seulement les données entre  $7,5$  et  $15$  V pour calculer la pente de la courbe. La conductivité électrique  $\sigma$  est ensuite calculée suivant l'équation A-4 :

$$\sigma = L / (S R) \quad (\text{A-4})$$

où  $\sigma$  représente la conductivité électrique (S/m),  $R$  la résistance électrique ( $\Omega$ ),  $L$  la distance entre les deux électrodes (m):  $L = 0,05$  m et  $S$  est la section du matériau testé ( $\text{m}^2$ ). La section des matériaux est calculée à partir de la valeur moyenne des diamètres (10 mesures) des joncs extrudés. Cette méthode sera utilisée dans les chapitres suivants pour les mesures de conductivité électrique des multifilaments et fibres.

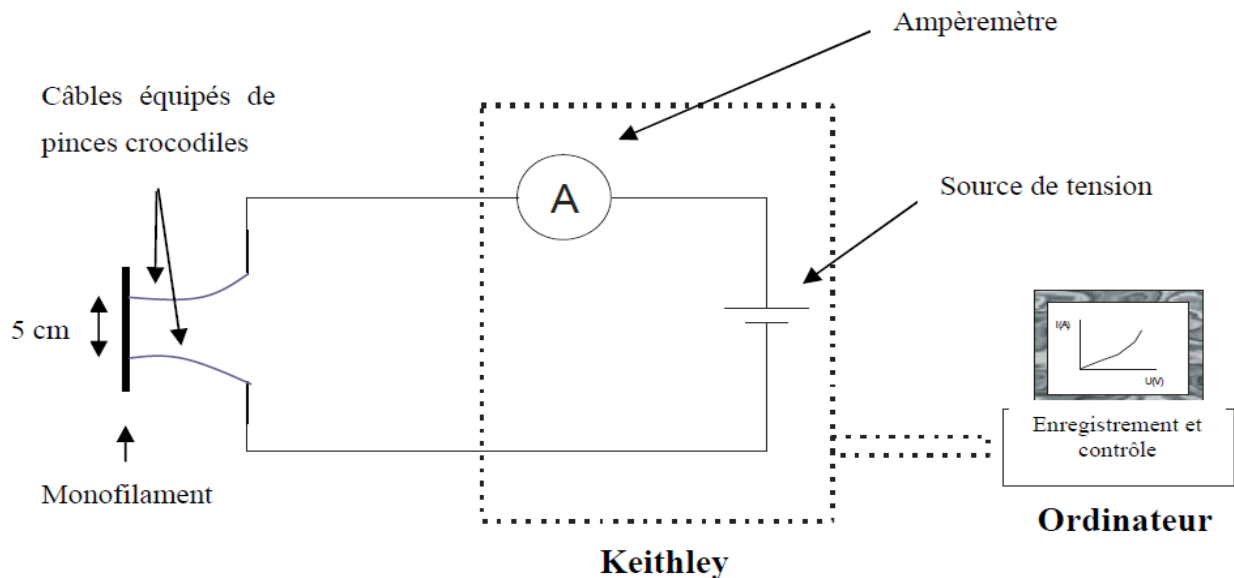


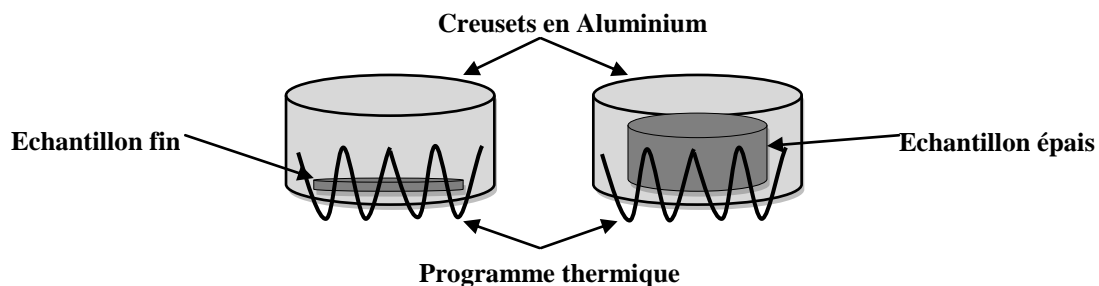
Figure A.12 Dispositif de mesure de la conductivité électrique des joncs extrudés, multifilaments et fibres

### II.3.5- Analyse de la conduction thermique

Deux méthodes ont été utilisées pour l'analyse de la conduction thermique : MDSC et Hot Disk. Une comparaison des deux techniques sera discutée au *paragraphe A.III*.

### a. Analyse calorimétrique différentielle à balayage modulée (MDSC)

La méthode MDSC est une technique de mesure de la conductivité thermique concernant uniquement les matériaux isolants ( $0,1$  à  $2$  W/m.K) tels que les polymères, les verres et les céramiques. La méthode MDSC permet la séparation du flux de chaleur en deux flux distincts : un flux dit « cinétique » et un flux provenant de la mesure de la chaleur spécifique du matériau. La mesure de la chaleur spécifique est réalisée dans deux conditions utilisant un programme thermique basé sur des oscillations périodiques. Dans un premier temps, à l'aide de l'appareil 2920 Modulated DSC (TA Instruments), nous effectuons la mesure sur un échantillon très fin ( $\leq 0,4$  mm) encapsulé dans un creuset d'aluminium hautement conducteur en utilisant des oscillations thermiques à longue période. Cette première étape permet une distribution uniforme de la température sur l'ensemble de l'échantillon testé. Ensuite, un échantillon plus épais ( $\geq 3$  mm) est utilisé et placé dans un creuset d'aluminium ouvert. Le flux de chaleur modulé établit alors un équilibre dynamique dans l'échantillon épais en appliquant le programme thermique cyclique sur une seule face de l'échantillon (cf. *Figure A.13*). Le rapport entre les capacités calorifiques mesurées dans les deux conditions nous donne des informations sur l'uniformité de distribution de la température et est utilisé pour la mesure de la conductivité et diffusivité thermique du matériau. Lors de cette expérience, les échantillons sont supposés avoir une forme parfaitement circulaire et des surfaces planes.



**Figure A.13** Représentation schématique du programme d'oscillation de la température appliqué aux échantillons fins et épais lors de la mesure de la conductivité thermique par MDSC

Cette méthode considère également l'influence du gaz de purge sur les résultats de conductivité et diffusivité thermique. Des phénomènes de transfert de chaleur entre le gaz de purge, dans notre cas l'azote ( $N_2$ ), et le contour des échantillons testés peuvent se produire étant donné que la conductivité thermique de l'azote ( $0,026$  W/m.K) est non négligeable comparée à la faible conductivité thermique intrinsèque des polymères (entre  $0,1$  et  $0,4$

W/m.K en général). Une calibration est donc préalablement faite pour quantifier ces transferts de chaleur en utilisant deux échantillons de référence : un échantillon fin et un échantillon épais de polystyrène dont les valeurs de chaleur spécifique [109] et de conductivité thermique [110] sont bien connues dans la littérature. Toute la procédure expérimentale et les calculs associés sont réalisés suivant la norme ASTM E1952-98 [111].

La conductivité thermique observée  $\lambda_0$  *i.e.* la conductivité thermique du matériau sans prendre en compte les phénomènes de transfert de chaleur est calculée à partir de l'**équation A-5**.

$$\lambda_0 = (8 L C^2) / (C_p m d^2 P) \quad (A-5)$$

où  $\lambda_0$  représente la conductivité thermique observée (W/(m.K)), L l'épaisseur de l'échantillon (mm), C la capacité calorifique apparente de l'échantillon épais (mJ/K),  $C_p$  la chaleur spécifique de l'échantillon fin (J/(g.K), m la masse de l'échantillon épais (mg), d le diamètre de l'échantillon épais (mm) et P la période d'oscillation (s) fixée à 80 s.

La constante D (W/(m.K)) de calibration de la conductivité thermique est calculée suivant l'**équation A-6**.

$$D = (\lambda_0 \lambda_{ref})^{1/2} - \lambda_{ref} \quad (A-6)$$

où  $\lambda_{ref}$  est la conductivité thermique de l'échantillon de référence (W/m.K). Considérant cette fois-ci l'influence des transferts de chaleur, la valeur corrigée de la conductivité thermique est alors calculée à partir de l'**équation A-7**.

$$\lambda = (\lambda_0 - 2D + (\lambda_0^2 - 4D \lambda_0)^{1/2}) / 2 \quad (A-7)$$

D'autre part, la diffusivité thermique  $a$  (mm<sup>2</sup>/s) est directement liée à la conductivité thermique  $\lambda$  et dépend de la chaleur spécifique  $C_p$  et de la densité  $\rho$  du matériau suivant l'**équation A-8**.

$$a = \lambda / (C_p \rho) \quad (A-8)$$

La densité  $\rho$  est définie comme la masse par unité de volume comme écrit en **équation A-9**.

$$\rho = m/V \quad (A-9)$$

Le volume d'un cylindre parfait est donné par l'équation A-10.

$$V = \pi d^2 L / 4 \quad (A-10)$$

En substituant les équations 6 et 7 dans l'équation 5, la diffusivité thermique est calculée suivant l'équation A-11.

$$a = (\lambda \pi d^2 L) / (4 C_p m) \quad (A-11)$$

Dans cette étude, une DSC modulée TA 2990 (TA Instruments) est utilisée pour faire les mesures de conductivité et diffusivité thermique à cinq températures différentes : 0, 20, 40, 60 et 80°C. Pour chaque température, cette dernière est modulée avec une amplitude de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  et une période (P) de 80 s pendant une durée de 15 minutes. La vitesse de chauffe est de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  durant toute la procédure expérimentale.

#### b. Analyse par le système Hot Disk



**Figure A.14** Système Hot Disk comportant une unité TPS 2500S, un capteur Kapton, un porte échantillon et son socle hermétique (de gauche à droite) [112]

Des mesures de conductivité thermique ont également été réalisées sur un système Hot Disk afin de comparer deux méthodes et théories de mesure différentes. Le système Hot Disk est une source plane transitoire basé sur un capteur circulaire composé d'une double spirale de fil de nickel pour une mesure rapide de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique [113]. Contrairement à la méthode par MDSC, le Hot Disk permet la mesure de conductivité thermique sur une large gamme de matériau de supra-isolant ( $0,005 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) jusqu'à hautement conducteur ( $500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ). Ici, une unité Hot Disk TPS 2500S et un capteur isolant en Kapton (rayon  $2,001 \text{ mm}$ ) sont utilisés pour effectuer les mesures de conductivité thermique des échantillons à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ) (Cf. **Figure A.14**). Ce capteur est intercalé entre deux échantillons du même matériau (chacun d'une épaisseur de  $3\text{mm}$ ) sur le porte-échantillon lui-même recouvert par son socle hermétique pour éviter tout transfert de

chaleur avec l'extérieur (cf. **Figure A.15**). Un courant faible mais constant est appliqué au capteur qui jouera à la fois le rôle de source de chaleur et de dispositif de contrôle de la température de l'échantillon.

Pour valider la mesure de conductivité et de diffusivité thermique, différentes spécifications sont à respecter pour minimiser les facteurs pouvant affecter les résultats (comme notamment les phénomènes de résistance thermique dus au contact entre le capteur et le matériau).

Ainsi suivant la norme ISO 22007-2 [114] :

- La profondeur de sondage ou de pénétration (*probing depth*) doit être inférieure à la distance entre le bord du capteur et la surface opposée du matériau (*i.e.* surface n'étant pas en contact avec le capteur). Dans notre cas, cette profondeur de sondage doit être inférieure à 3 mm.
- L'augmentation de température (*Temperature increase*) lors de la mesure et le calcul de la conductivité thermique doit être supérieure à 0,4°C.
- le rapport entre le temps total d'analyse et le temps caractéristique utilisé pour la mesure (*Total to characterize time*) doit être idéalement situé entre 0,5 et 1 dans les paramètres du logiciel.
- Pour des problèmes de précision lors de la mesure, le paramètre d'écart moyen (*mean deviation*) entre les points de mesure est considéré comme correct quand il est en dessous de  $1.10^{-3}$ .



**Figure A.15** Représentation schématique du capteur isolant en Kapton entre deux plaques polymères ou nanocomposites.

Dans notre cas, la puissance de chauffe appliquée au capteur pour chaque échantillon est de 20 mW pour un temps de mesure situé entre 10 et 20 s. Le changement en température associé est enregistré par la machine et envoyé au logiciel pour le calcul des paramètres de conduction thermique. Une moyenne de 5 mesures par échantillon est effectuée et répertoriée.

### III- Résultats et discussions

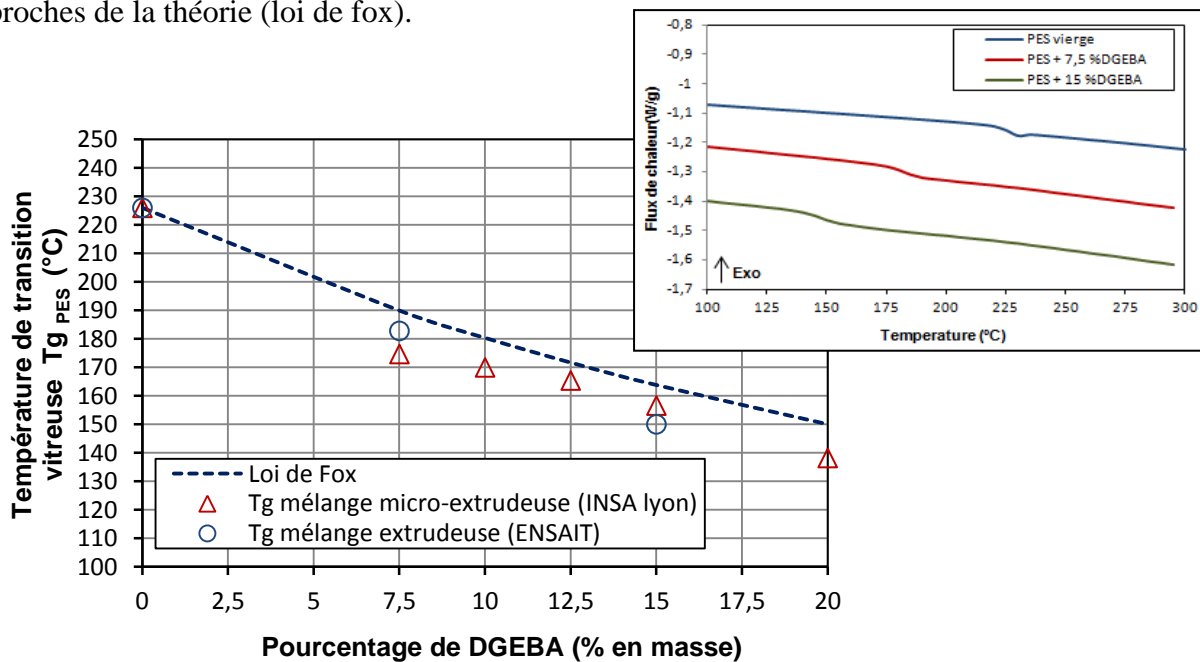
#### III.1- Propriétés thermiques des nanocomposites

##### III.1.1- Température de transition vitreuse dans les nanocomposites (DSC)

L'évolution de la température de transition vitreuse du PES ( $T_{g \text{ PES}}$ ) en fonction de la concentration massique de DGEBA insérée soit par micro-extrusion (INSA Lyon) soit par extrusion (Nanocyl/ENSAIT) est visible en *figure A.16*. Une corrélation avec la loi théorique de Fox-Flory (*Eq. A-12*) sur les mélanges de polymères miscibles est également effectuée:

$$1 / T_g = W_1 / T_{g1} + W_2 / T_{g2} \quad (\text{A-12})$$

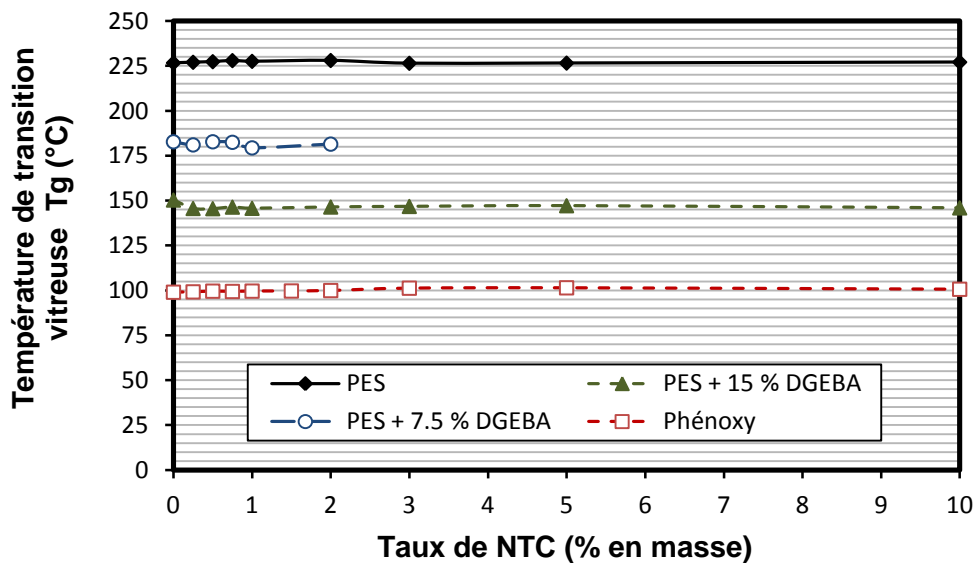
Une plastification significative du PES est remarquée avec l'ajout de la DGEBA avec des baisses de la  $T_g$  situées entre 40 et 90°C respectivement entre 7,5 % et 20 % de DGEBA incorporées dans la matrice. Industriellement (extrudeuse Nanocyl), seulement 15 % en masse de DGEBA ont pu être insérés au maximum du fait de problèmes de mise en œuvre à 20 % entraînant une fluidité excessive. On constate toutefois que les  $T_g$  mesurées pour les mélanges par extrusion sont relativement proches de celles obtenues par micro-extrusion malgré des différences d'alimentation et probablement de dispersion du plastifiant dans le PES. L'unicité de la  $T_g$  prouve aussi la bonne miscibilité des deux phases avec des valeurs proches de la théorie (loi de fox).



**Figure A.16** Evolution de la température de transition vitreuse du PES ( $T_{g \text{ PES}}$  °C) en fonction du taux de DGEBA (% en masse) après mélange en voie fondue par un procédé de micro-extrudeuse (INSA Lyon) et par un procédé d'extrusion laboratoire (ENSAIT). Corrélation avec la loi de fox.

Cette diminution de  $T_g$  est un paramètre essentiel pour la suite et la mise en œuvre et l'adaptation des conditions expérimentales pour le filage par voie fondue du PES.

L'influence des NTC sur la  $T_g$  des différentes matrices a également été analysée par DSC suivant les conditions du *paragraphe A.II.3.1.a*. Aucune influence particulière n'est ressortie de ces analyses pour chacune des matrices étudiées avec des différences de  $2^\circ\text{C}$  au maximum sur les  $T_g$ , ce qui rentre dans le domaine d'incertitude de l'appareil. La *figure A.17* illustre l'évolution de la  $T_g$  du Phénoxy, PES, PES + 7,5 & 15 % DGEBA en fonction des concentrations massiques de NTC (0,25 à 10 %) après extrusion (ENSAIT).



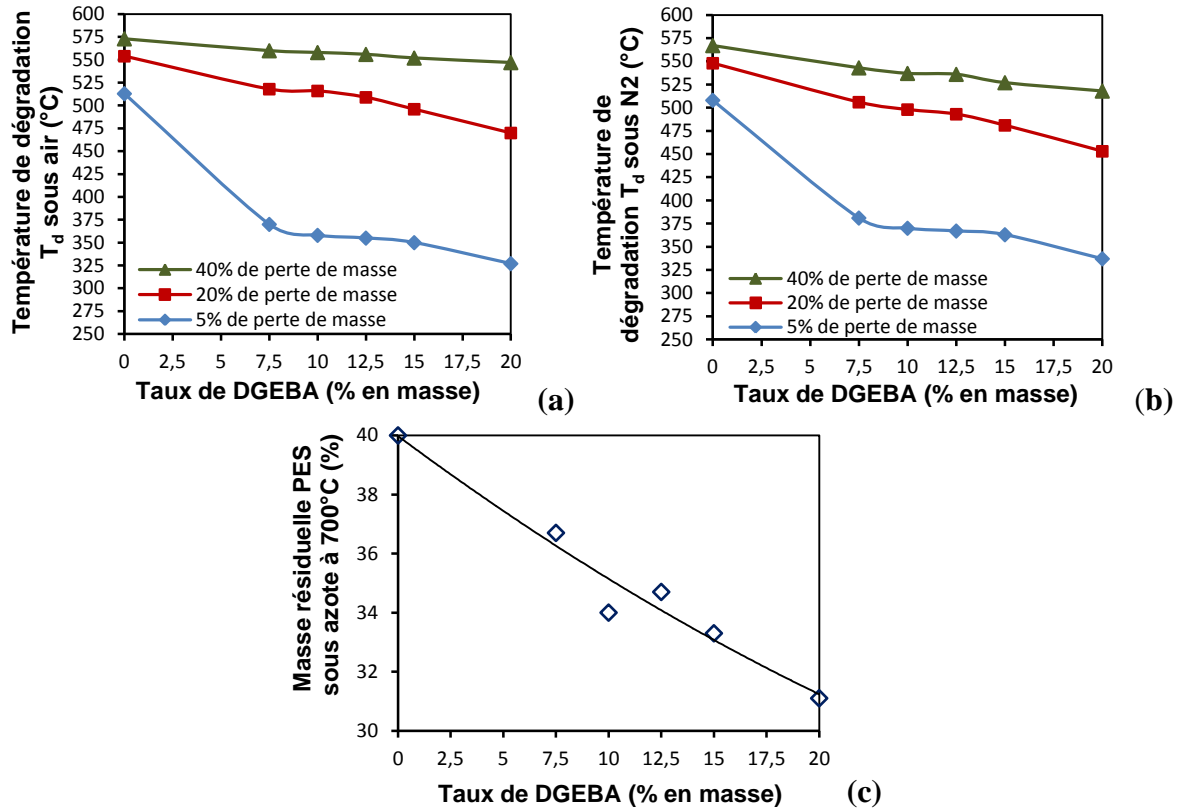
**Figure A.17** Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  du phénoxy, PES, PES + 7,5 % DGEBA et PES + 15 % DGEBA en fonction du taux de NTC (% en masse) après extrusion.

### III.1.2- Stabilité thermique des nanocomposites (ATG)

Dans cette partie, l'influence des NTC sur la stabilité thermique des différents polymères ne sera pas abordée. Une étude détaillée de la synergie thermique entre les NTC et les différents polymères ainsi qu'une analyse de la cinétique de dégradation des différents nanocomposites seront faites au *chapitre B*.

D'autre part, le taux de NTC effectif contenu dans les polymères est très difficilement quantifiable compte tenu de leur caractère thermostable et des masses résiduelles importantes restant après  $800^\circ\text{C}$  sous azote. Une augmentation de la masse résiduelle apparaît avec l'augmentation du taux de NTC. Toutefois, le taux réel de NTC calculé à partir de la différence de masse résiduelle entre le polymère vierge et le polymère chargé donne des écarts de valeur trop importants. Nous ne pourrions donc pas vérifier précisément les taux effectifs de NTC contenus dans les matrices polymères. Nous nous baserons uniquement sur

les taux théoriques incorporés par extrusion. L'influence de la DGEBA sur la température de dégradation du PES sous condition thermo-oxydative (Air) et pyrolytique ( $N_2$ ) ainsi que sur la masse résiduelle restante à  $700^\circ C$  sous  $N_2$  sera donc uniquement analysée dans ce paragraphe en *figure A.18*.



**Figure A.18** Evolution de la température de dégradation  $T_d$  du PES après 5, 20 et 40% de perte de masse sous air (a) et sous azote (b) et masse résiduelle du PES (c) sous azote à  $700^\circ C$  en fonction du taux de DGEBA (% en masse) sous ATG à  $10^\circ C/min$

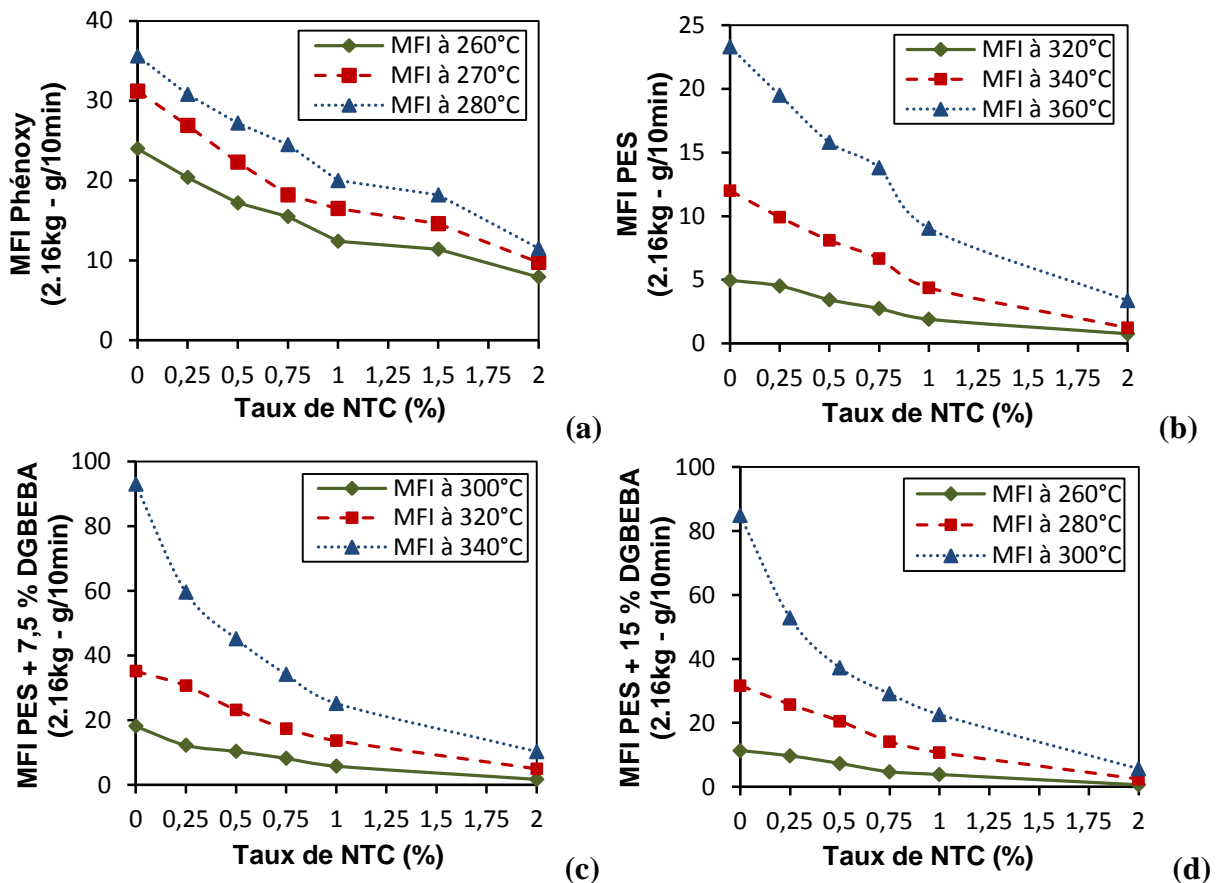
L'incorporation de DGEBA dans le PES montre une diminution significative de la température de début de dégradation de ce dernier (après 5% de perte de masse) avec une chute entre  $145$  et  $190^\circ C$  sous air (a) et entre  $130$  et  $180^\circ C$  sous azote (b) suivant la concentration de plastifiant inséré par rapport au polymère vierge. La masse résiduelle restant à  $700^\circ C$  sous azote baisse aussi progressivement avec l'augmentation du taux de DGEBA renforçant l'hypothèse d'une déstabilisation thermique du plastifiant. La DGEBA ne présente pas des caractéristiques de stabilité thermique forte avec une température de dégradation après 5 % de perte de masse d'environ  $250^\circ C$  sous air et  $270^\circ C$  sous azote, ce qui explique ces différences. On peut observer que l'écart entre les différentes températures de dégradation diminue avec l'avancée de la dégradation. Petit à petit, les 15 % massique de DGEBA se dégradent totalement et laissent place à la dégradation du polymère. Une analyse plus approfondie du mécanisme de dégradation de ces matériaux sera discuté au *chapitre B*.



De ces résultats, une optimisation des profils de température d'extrusion et de filage sera faite en trouvant le meilleur compromis entre la viscosité du PES et la dégradation thermique du plastifiant (à savoir la DGEBA).

### III.2- Propriétés rhéologiques à l'état fondu des nanocomposites

L'indice de fluidité à l'état fondu (ou MFI) est un autre paramètre important pour étudier la viscosité et la filabilité des différents mélanges. L'influence de la concentration massique des NTC (0 à 2 %) sur le MFI de chaque matrice est représentée en *Figure A.19*. Trois températures ont été utilisées pour chaque matrice pour un encadrement du MFI (optimal entre 20 et 30 g/10 min) et ainsi trouver le meilleur intervalle de température possible pour mettre en œuvre les polymères par filage en voie fondue.



**Figure A.19** Influence du taux de NTC sur l'indice de fluidité à l'état fondu MFI (g/10 min) du phénoxy (a), du PES (b), du PES + 7.5 % DGEBA (c) et du PES + 15 % DGEBA (d) respectivement à 260/270/280°C, 320/340/360°C, 300/320/340°C et 260/280/300°C sous une charge de 2.16 kg.

La tendance générale est à la diminution de la fluidité à l'état fondu des polymères avec l'élévation du taux de NTC. Cette tendance s'explique par la présence de NTC individualisés

ou agglomérés entre les chaînes macromoléculaires freinant ainsi la mobilité de ces dernières et augmentant la viscosité des matériaux. A partir d'un certain pourcentage, les NTC forment un réseau tridimensionnel dans lequel ils s'entrecroisent aléatoirement ce qui restreint de façon notable le mouvement des chaînes de polymère [115]. Des images MET dans le prochain paragraphe viendront étayer ces hypothèses.

Dans le cas du phénoxy (a), une température de 270°C pour le filage semble tout à fait appropriée compte tenu des MFI mesurés même à des taux plus importants de NTC.

Pour le PES (b), les valeurs de fluidité à l'état fondu sont relativement faibles considérant les températures extrêmes utilisées. Une seule valeur de MFI correspondant au PES vierge à 360°C dépasse les 20 g/10 min. Une mise en œuvre du PES et de ses nanocomposites à des températures aux alentours ou au-delà de 360°C serait optimale.

Face à ces températures extrêmes de mise en œuvre, nous comprenons l'intérêt de réduire la viscosité du PES par l'insertion de la DGEBA. Le **tableau A.5** nous indique d'ailleurs une augmentation conséquente de l'indice de fluidité du PES sans NTC à 300°C avec la hausse du taux de DGEBA (notamment à 20 %). De plus, toujours en **figure A.19**, les courbes MFI = f (%NTC) du PES + 7,5 % DGEBA (c) et PES + 15 % DGEBA (d) nous montrent une amélioration de la fluidité et une diminution des températures d'utilisation. Nous remarquons toutefois des faibles MFI mesurés même pour le PES + 15 % DGEBA à des taux supérieurs à 1 % de NTC. Les mises en œuvre en extrusion-filage devront probablement dépasser les 300°C et ainsi contraindre à une dégradation de la DGEBA.

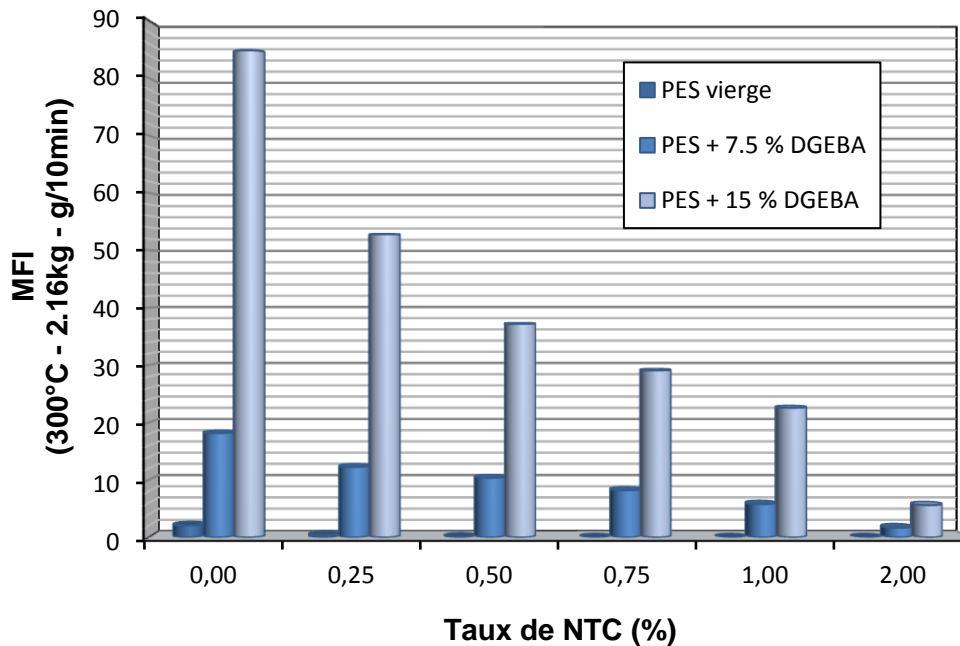
Pourcentage de DGEBA (%)	0	7,5	10	12,5	15	20
MFI moyen (g/10 min) à 300°C	1,5	13,8	15,8	24,1	28	87

**Tableau A.5** Indice de fluidité à l'état fondu MFI du PES à 300°C en fonction du taux de DGEBA (%)

La **figure A.20** nous permet ensuite de comparer l'indice de fluidité à 300°C du PES chargé à 0, 7,5 et 15 % DGEBA à des taux de NTC compris entre 0 et 2 % en masse. Malgré une nette amélioration de la filabilité avec 7,5 % DGEBA, la fluidité semble encore trop faible lorsque le taux de NTC augmente. Au contraire, une nette élévation de la fluidité est notée à 15 % de DGEBA démontrant une filabilité tout à fait acceptable jusqu'à 1 % de NTC. A 2 % de NTC, le MFI est très faible (5 g/10 min), ce qui présage de probables difficultés futures au niveau du procédé de filage par voie fondue.

Compte tenu des MFI obtenus et malgré cette forte viscosité à des taux supérieurs à 1 % de NTC, le système PES + 15 % DGEBA a été sélectionné pour la suite de l'étude. Un système PES + 20 % DGEBA aurait pu mieux convenir en vue du filage du PES à de forts taux de

NTC mais des limitations ou contraintes techniques (abordées aux *paragraphes A.II.2.1 et A.III.1.1*) ont empêché la réalisation de ces mélanges en extrusion.



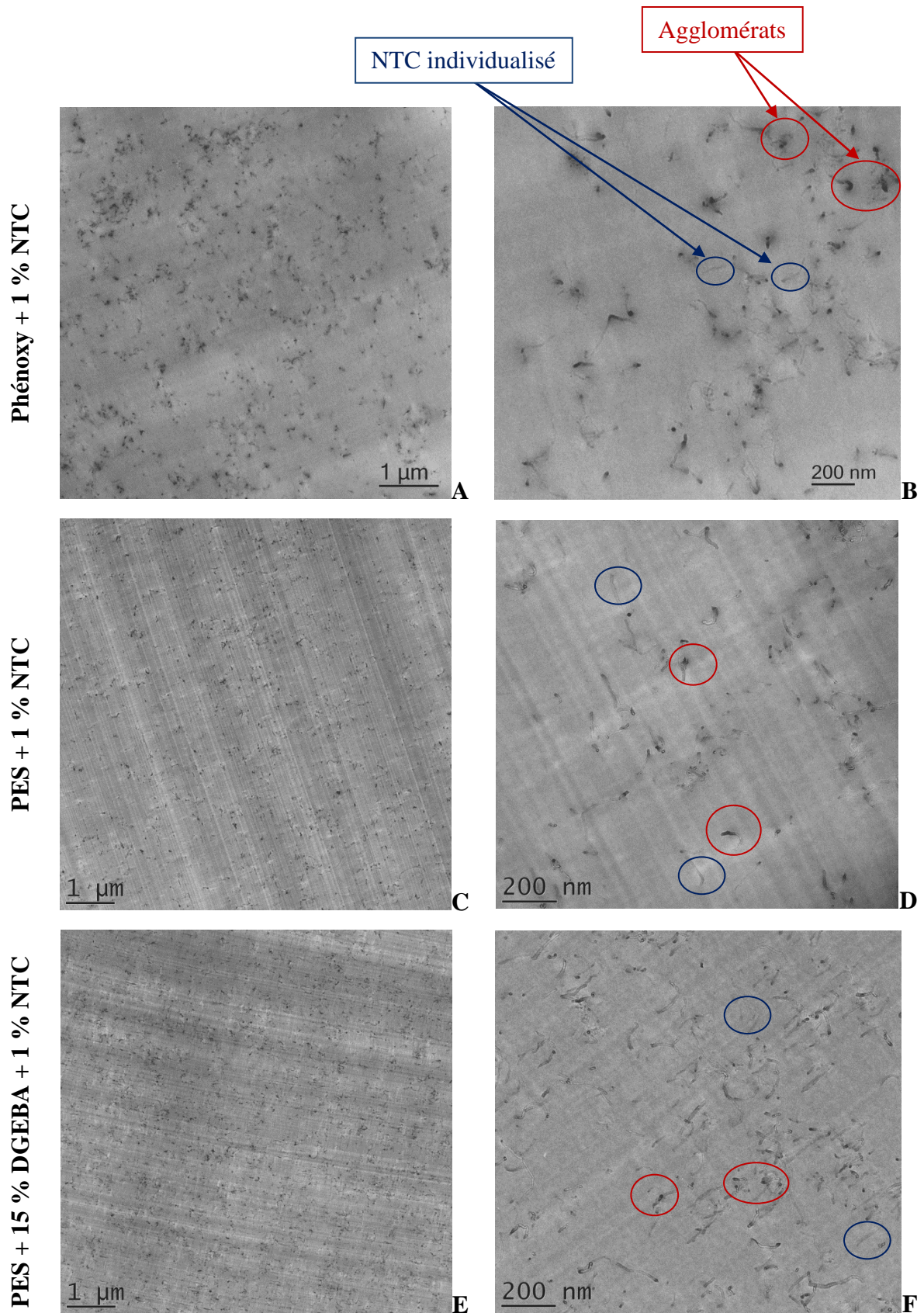
**Figure A.20** Influence du taux de DGEBA sur l'indice de fluidité à l'état fondu MFI (g/10min) du PES à des taux de NTC compris entre 0 et 2 % en masse à 300°C sous une charge de 2.16 kg.

### III.3- Morphologies des nanocomposites

La morphologie des nanocomposites a été observée sous MET pour avoir un excellent aperçu de l'état de dispersion et de distribution des NTC. Différents clichés des monofilaments extrudés de chaque matrice polymère étudiée (Phénoxy, PES, PES + DGEBA) contenant 1 % de NTC sont représentés en *Figure A.21* à différentes échelles : 1 et 0,2  $\mu\text{m}$ . Des dispersions satisfaisantes sont observées dans les différentes matrices. Cependant des différences de dispersion sont identifiées entre chaque thermoplastique malgré la subjectivité de l'analyse de ces images.

Le phénoxy et le PES chargés à 1 % présentent des arrangements de NTC similaires ressemblant à la configuration (c) vue en *figure A.4* avec un réseau de NTC combinant la présence de petits agglomérats et de NTC individualisés.

Le PES + 15 % DGEBA contenant 1 % de NTC présente quant à lui une configuration comparable aux configurations (d) ou (e) (cf. *Figure A.4*) avec la présence de NTC dispersés et individualisés avec des agglomérats visiblement beaucoup moins larges que dans les cas du phénoxy et du PES.



**Figure A.21** Clichés MET des monofilaments extrudés de phénoxy (A/B), PES (C/D) et PES + 15 % DGEBA (E,F) contenant 1 % de NTC en masse à des échelles de 1 et 0.2 μm

Comme vu au **paragraphe A.I.3.2**, l'état de dispersion des NTC dans la matrice polymère par le procédé en voie fondue peut être influencé par beaucoup de paramètres. Les interactions NTC-NTC, polymère-polymère ou NTC-polymère-NTC, le facteur de forme des NTC, le type de polymère, la viscosité à l'état fondu et la masse molaire du polymère ou encore les conditions d'extrusion (temps de résidence, vitesse de mélange, force de cisaillement, etc.) font partie de ces paramètres impactant sur cet état de dispersion [116]. Dans notre cas, les mêmes NTC et des conditions d'extrusion semblables sont utilisés avec des temps et énergies appliqués identiques pour chaque matrice par adaptation des profils de température. Les variations de morphologies et de configurations de l'arrangement des NTC proviennent probablement d'une différence d'interactions entre les NTC et les polymères. La masse molaire plus élevée pour le phénoxy peut aussi être un facteur d'influence comparé au PES et PES + 15 % DGEBA. Kasaliwal *et al.* avaient à ce sujet montré que l'augmentation de la masse molaire résulte en l'augmentation de la taille des agglomérats malgré des viscosités similaires en adaptant les températures d'extrusion [117]. Dans notre cas, malgré l'adaptation des températures, des différences de viscosité entre les différents systèmes en sortie d'extrusion sont probables.

### III.4- Conductivité et percolation électrique des nanocomposites

En **figure A.22**, les conductivités électriques des différents nanocomposites manifestent des comportements typiques face au phénomène de percolation électrique avec des augmentations de 8 à 9 décades :

- près de 0,5 % pour le phénoxy (cf. **Fig A.22 (a)**).
- entre 0,75 et 1 % pour le PES (cf. **Fig A.22 (b)**).
- autour de 1 % pour le PES + 15 % DGEBA (cf. **Fig A.22 (c)**).

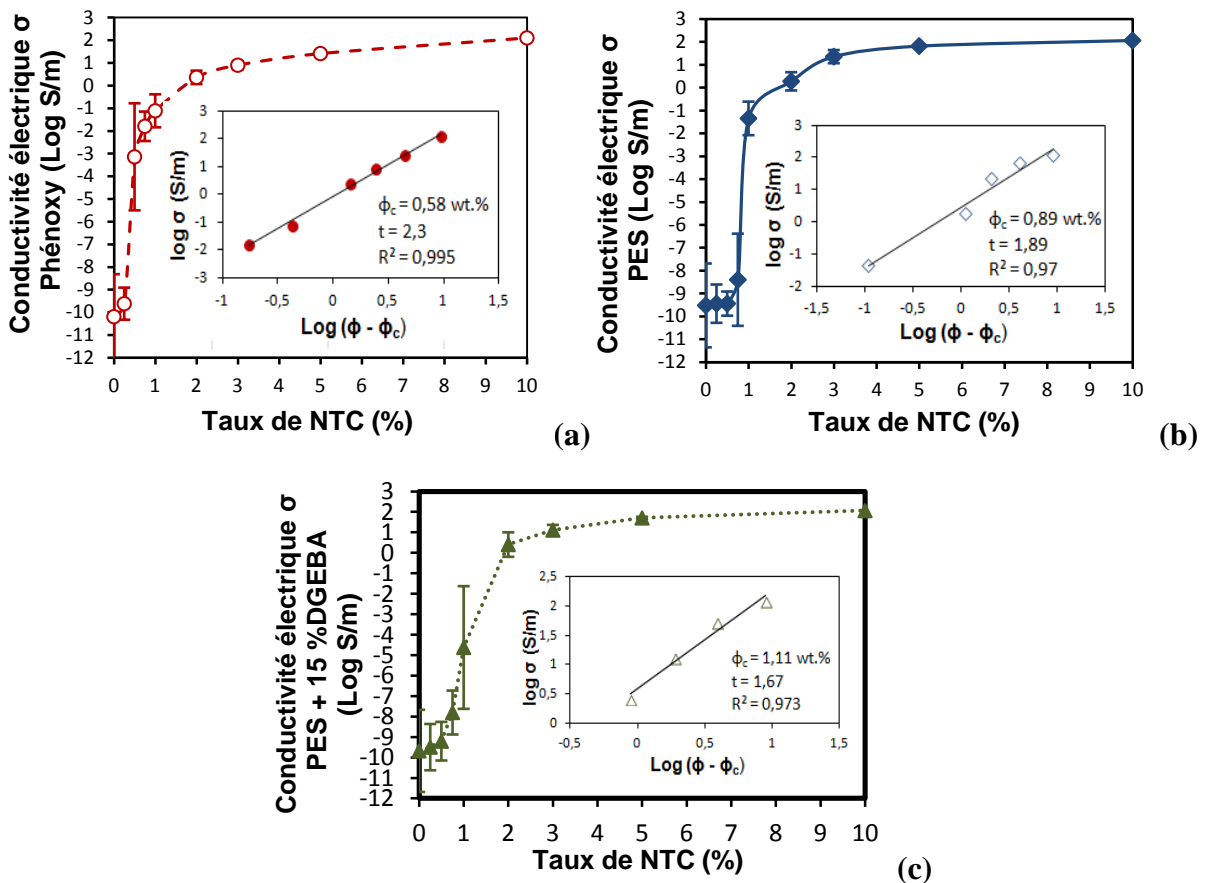
Des écart-types plus importants sont observés à l'approche de ces fractions massiques mettant en avant le passage du matériau de l'état isolant à semi-conducteur ( $\geq 10^{-3}$  S/m). Pour déterminer de façon plus précise la concentration massique à laquelle le saut de percolation électrique se passe, une loi de graduation développée selon le modèle de Kirkpatrick (vu au **paragraphe A.I.4.1**) est utilisée (cf. **Eq A-3**).

Pour rappel, selon la théorie de percolation, l'exposant critique  $t$  dépend directement de la dimensionnalité des systèmes nanocomposites avec des valeurs calculées à  $t \approx 1,33$  et  $t \approx 2$  respectivement en deux et trois dimensions [118]. Les différents paramètres sont déterminés

en traçant les courbes  $\log \sigma$  vs  $\log (\Phi - \Phi_c)$  et par incrémentation de la valeur de  $\Phi_c$  jusqu'à trouver la meilleure extrapolation linéaire avec l'équation A.3 [119]. Les droites obtenues de cette équation donnent :

- $\Phi_c = 0,53 \%$  /  $t = 2,3$  pour le phénoxy
- $\Phi_c = 0,89 \%$  /  $t = 1,89$  pour le PES
- $\Phi_c = 1,11 \%$  /  $t = 1,67$  pour PES + 15 % DGEBA.

Les valeurs d'exposant critique indiquent un réseau tridimensionnel de NTC dispersés au sein des matrices isolantes et par voie de conséquence, un transport tridimensionnel des électrons lors de la conduction électrique.



**Figure A.22** Conductivité électrique  $\sigma$  en fonction du taux de NTC (% en masse) des monofilaments extrudés de phénoxy (a), PES (b) et PES + 15% DGEBA (c). Les courbes insérées en (a), (b) et (c) représentent les courbes logarithmiques de  $\sigma$  vs  $(\Phi - \Phi_c)$ .

Alig *et al.* ont établi une relation entre l'état de dispersion, la structure du réseau de NTC et les propriétés électriques et mécaniques indiquant que la formation d'un réseau de nanotubes agglomérés (cf. configuration (b) en *figure A.4*) était préférentiel pour la conductivité électrique avec de très faibles distances NTC-NTC comparativement aux autres



configurations [120]. Le transport des électrons est ainsi facilité à travers la matrice polymère. Toutefois, cette configuration n'est pas optimale pour les propriétés mécaniques du matériau. Dans notre cas, la présence d'un arrangement de NTC type (c) (cf. **Fig A.4**) dans le phénoxy et le PES *i.e.* avec un réseau combiné de petits agglomérats et de NTC individualisés peut expliquer ce seuil de percolation plus faible comparé au PES + 15 % DGEBA dont l'arrangement ressemble plus au type (d) (cf. **Fig A.4**) *i.e.* avec un réseau de NTC bien dispersés (cf. **paragraphe A.III.3**). Il est aussi possible que lors de l'extrusion, la DGEBA se dégrade ce qui affecte les chaînes de polymère et limite le passage des électrons à travers la matrice. D'autres aspects comme notamment l'interaction polymère-charge ou les conditions d'extrusion (viscosité à l'état fondu, masse molaire des polymères, etc.) peuvent également intervenir et changer la morphologie et donc les propriétés des nanocomposites malgré une adaptation des températures pour avoir des viscosités et des forces de cisaillement similaires pour chaque matrice.

### **III.5- Conductivité thermique des nanocomposites**

Les conductivités thermiques observées (a) et réelles (b) (*i.e.* respectivement sans ou avec prise en compte des transferts de chaleur avec le gaz de purge) mesurées en fonction de la concentration massique de NTC sont illustrées en **figures A.23, A.24 et A.25** respectivement pour le phénoxy, le PES et le PES/DGEBA. On peut tout d'abord remarquer que la conductivité thermique a tendance à augmenter avec l'élévation de la concentration massique de NTC malgré des légères baisses observables à de faibles taux de NTC (< 1 %) chez chacun des nanocomposites étudiés. Contrairement à la conductivité électrique, ces courbes  $\lambda = f(\% \text{ NTC})$  ne révèlent pas de caractère percolateur renforçant l'idée que des mécanismes de transport différents se déroulent lors de la conduction de la chaleur (par les phonons) et de l'électricité (par les électrons). De plus, les valeurs expérimentales de conductivité thermique des nanocomposites TP/NTC sont souvent en deçà des valeurs prévues en théorie compte tenu de la conductivité thermique intrinsèque des NTC multiparois habituellement située entre 2000 and 6000 W/m.K dans la littérature [71]. Dans chacune des matrices polymères avec 10 % en masse de NTC insérés, on atteint la valeur maximale de conductivité thermique mesurée. On peut s'apercevoir que, même si la conductivité thermique a doublé par rapport au polymère vierge, cette valeur est toujours dans un intervalle caractérisant les matériaux isolants (*i.e.* entre 0,1 et 2 W/m.K).

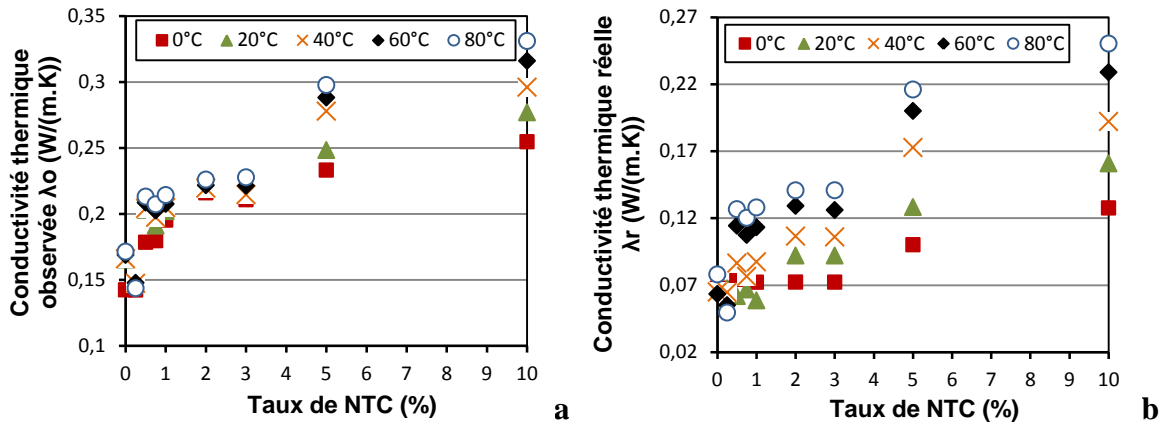


Figure A.23 Influence de la température (°C) et du taux de NTC (% en masse) sur la conductivité thermique observée  $\lambda_o$  (a) et  $\lambda_r$  réelle (b) du phénoxy mesurée par MDSC

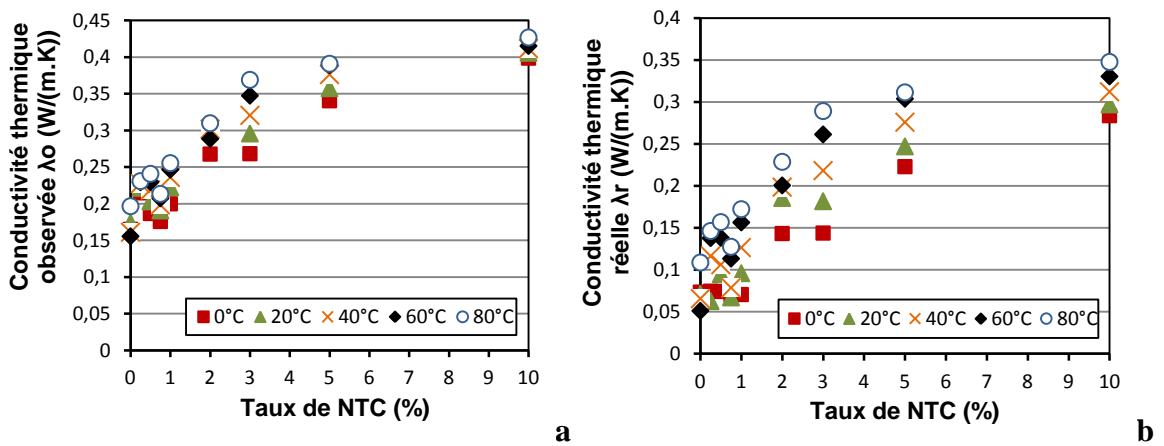


Figure A.24 Influence de la température (°C) et du taux de NTC (% en masse) sur la conductivité thermique observée  $\lambda_o$  (a) et  $\lambda_r$  réelle (b) du PES mesurée par MDSC

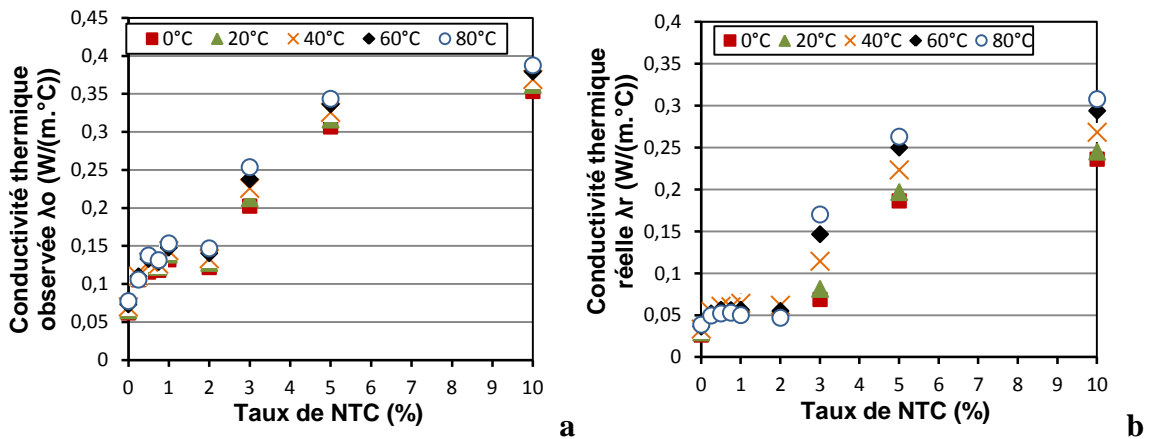


Figure A.25 Influence de la température (°C) et du taux de NTC (% en masse) sur la conductivité thermique observée  $\lambda_o$  (a) et  $\lambda_r$  réelle (b) du PES + 15 % DGEBA mesurée par MDSC

Cette déficience de percolation thermique par rapport au transport électrique est expliquée dans la littérature par deux principales raisons [121] (cf. *paragraphe A.1.3.4*):



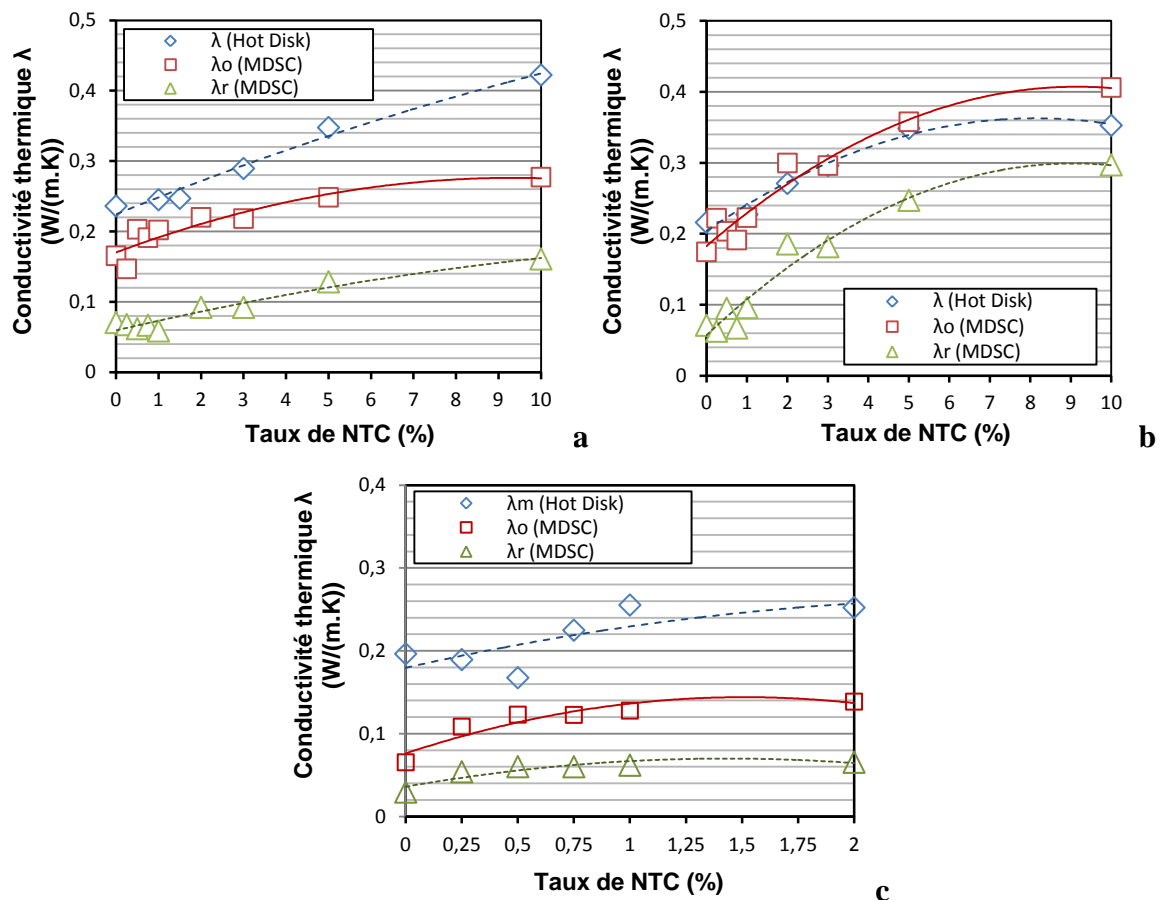
- Premièrement par le faible rapport entre la conductivité thermique des nanotubes et celle de la matrice polymère comparé au rapport correspondant pour la conductivité électrique.
- Deuxièmement par les phénomènes de résistance thermique interfaciale existant entre la nanocharges et le polymère couplés avec un aspect encore peu connu au niveau de la conduction thermique : les résistances de contact NTC-NTC.

L'effet de l'interface joue un rôle important et complexe dans la conduction de la chaleur. Elle est capable de limiter une grande partie des échanges de chaleur entre les nanotubes et le polymère, et ainsi créer un écart significatif entre les données expérimentales. Wang *et al.* ont défini le transport de chaleur des nanocomposites à base de NTC comme la réunion d'une diffusion des phonons dans la matrice et les NTC et du transport balistique par les NTC rendant l'étude de la conduction thermique très complexe [122]. Deux domaines se réunissent alors : la thermique dite "classique" et la nanothermie. La prise en compte des effets des transports diffusifs et balistiques ainsi que les effets de l'interface est primordiale dans l'analyse de la conduction thermique des nanocomposites. Cependant, plusieurs manières de minimiser ces effets sont reportées. Singh *et al.* ont démontré que l'effet de l'interface sur la conductivité thermique des nanocomposites TP/NTC pouvait être réduit par l'utilisation de nanotubes de plus faibles longueurs, et en conséquence probablement d'une meilleure dispersion [123]. D'autres facteurs incidemment en lien avec la dispersion comme les conditions de mélange par voie fondue, la fonctionnalisation des NTC ou leur alignement dans la matrice polymère peuvent aussi changer le comportement conducteur du matériau face à l'apport de chaleur. Parmi ces différents paramètres, la fonctionnalisation semble être actuellement la meilleure voie pour freiner les effets de la résistance interfaciale durant la diffusion des phonons, et ainsi améliorer de façon conséquente la conductivité thermique des nanocomposites TP/NTC [81,124].

Les conductivités thermiques des nanocomposites ont aussi une certaine dépendance par rapport à la température en dessous de leur température de transition vitreuse  $T_g$ . Une augmentation progressive de la conductivité thermique est constatée avec la hausse de la température. Dashora *et al.* expliquent que, pour les polymères amorphes, dans la région en dessous de la  $T_g$ , une élévation de la température provoque une réorientation des chaînes polymères élargissant et facilitant le passage des phonons à travers le polymère et réduisant ainsi la résistance thermique correspondante [125].

Par ailleurs, les résultats par MDSC pour chacun des nanocomposites révèlent des différences frappantes entre les conductivités thermiques observées et réelles, avec des diminutions de l'ordre de 0,07 à 0,1 W/m.K de la conductivité réelle par rapport à celle observée suivant la température et/ou du taux de NTC insérés. Ces résultats soulignent l'importance des transferts de chaleur entre le milieu environnant et le matériau durant les mesures expérimentales. Ces transferts sont en effet non-négligeables spécialement pour les matériaux isolants du fait de leur conductivité thermique relativement proche de celle des gaz de purge tels que l'air ou l'azote ( $\approx 0,026$  W/m.K).

Enfin, une comparaison de la méthode MDSC avec le système Hot Disk à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ ) peut être vue en *Figure A.26 a, A.26 b & A.26 c*, respectivement pour les nanocomposites phénoxy, PES et PES+DGEBA. Dans ces figures, nous retrouvons la conductivité thermique observée  $\lambda_0$  et la conductivité thermique réelle  $\lambda_r$  calculées par MDSC ainsi que la conductivité thermique  $\lambda$  mesurée par Hot Disk.



**Figure A.26** Comparaison des valeurs de conductivité thermique  $\lambda$  mesurées par les méthodes MDSC et Hot Disk du phénoxy (a), du PES (b) et du PES + 15 % DGEBA (c) en fonction du taux de NTC (% en masse) à température ambiante.

La comparaison entre  $\lambda_0$  et  $\lambda$  sera uniquement discutée en considérant que les transferts de chaleur ne sont pas spécifiquement pris en compte dans les mesures par Hot Disk. Malgré une tendance particulière à l'augmentation de la conductivité thermique des trois nanocomposites par l'élévation du taux de NTC à la fois par MDSC et par Hot Disk, des différences au niveau des valeurs expérimentales sont obtenues. Ces différences sont très visibles dans le cas du phénoxy et du PES+DGEBA avec des valeurs par Hot Disk entre 0.04 et 0.15 W/m.K plus grandes que les valeurs mesurées par MDSC. Dans le cas du PES, l'écart est moins accentué avec des variations entre 0,005 et 0,05 W/m.K. Des différences entre 2 et 25 % entre les méthodes peuvent être ainsi répertoriées bien que les précisions de mesures estimées pour le MDSC ( $\pm 7$  % [126]) et pour le Hot Disk ( $\pm 5$  %) sont relativement similaires. Les discordances entre les deux techniques peuvent donc être très importantes et attestent de la forte influence des techniques expérimentales utilisées lors des mesures de conductivité thermique. La diversité des hypothèses, modèles et théories entre la méthode transitoire et DSC, les phénomènes de résistance de contact avec les échantillons ne sont pas à sous-estimer dans la gestion des systèmes de mesure thermique car cela peut causer un large panel de résultat pour un même matériau [127]. Dans notre cas, la différence de dimension et forme du matériau entre les deux méthodes peut être également un facteur impactant. Une attention particulière doit donc être prise en compte lors de la comparaison de résultats publiés et de valeurs expérimentales de conductivité thermique établie par des techniques de mesures différentes. La technique calorimétrique MDSC est une technique pointilleuse et versatile qui prend en compte l'influence du milieu environnant et des possibles transferts thermiques. Cette technique est donc très utile pour la mesure de la conductivité thermique des matériaux isolants ( $< 2$  W/m.K) avec une grande précision. A l'inverse, la technique du Hot Disk est une technique plus rapide et moins contraignante qui élargit le domaine d'application pour les mesures de conductivités thermiques jusqu'à 500 W/m.K, *i.e.* également pour les matériaux semi-conducteurs à supraconducteurs où l'influence de l'atmosphère environnante et des transferts thermiques est négligeable.

## Conclusion

La compréhension du cycle de développement des nanocomposites thermoplastiques à base de nanotubes de carbone (NTC) est indispensable pour appréhender les différents mécanismes influençant les propriétés finales du matériau. Le point de départ est évidemment le choix des nanocharges et de la ou des matrice(s) polymère(s). La synthèse, la géométrie, l'hélicité, la dimension et la pureté des NTC associées à la nature et la structure chimique de la matrice polymère et de ces interactions avec les NTC auront déjà un impact important sur les futures spécificités du matériau. Ajoutée à cela l'influence du procédé d'élaboration des nanocomposites et des conditions expérimentales, l'obtention de matériaux totalement optimisés et répondant parfaitement aux attentes est rendue complexe. L'état de dispersion des NTC dans la matrice polymère est un des paramètres (voir le paramètre) déterminant à une potentielle synergie entre les charges nanométriques et leur milieu hôte. Il est aussi souvent établi qu'un compromis doit être trouvé entre l'état de dispersion et les différentes propriétés souhaitées : électrique, thermique, mécanique, résistance au feu, etc. afin d'optimiser le comportement fonctionnel du matériau.

Dans notre étude, le procédé par voie fondue a été privilégié pour des raisons économiques et de mise en œuvre industrielle. Par cette voie, l'état de dispersion des NTC *i.e.* la formation d'agglomérats ou de NTC individualisés bien ou mal dispersés, connectés ou non, va assurément dépendre des nombreux paramètres cités précédemment, mais également des conditions expérimentales utilisées lors du procédé par voie fondue : temps de résidence, vitesse de mélange, forces de cisaillement, etc. Considérant la nécessité d'utiliser des matrices polymères présentant des propriétés de solubilité et de compatibilité avec les polyépoxydes, le choix des polymères s'est porté ici sur deux polymères techniques dits thermostables : le polyéthersulfone (PES) et le poly (hydroxy éther de bisphénol A) (phénoxy). Compte tenu des fortes viscosités du PES à haute température, la plastification de ce dernier avec de la résine DGEBA (composant des prépolymères époxydes) est effectuée afin de réduire les températures de mise en œuvre. L'incorporation du plastifiant et des NTC dans ces différentes matrices est réalisée par extrusion en adaptant le profil des températures afin d'obtenir des conditions expérimentales semblables.

Expérimentalement, un système PES + 15 % DGEBA a été sélectionné après étude des transitions thermiques et une analyse rhéologique en perspective d'une future mise en œuvre par filage en voie fondue. L'ajout de NTC montre d'ailleurs pour chaque système une augmentation de la viscosité laissant présager une complexité accrue de leur production sous

forme fibreuse à des taux supérieurs ou égaux à 1 % en masse de nanocharges insérées. Cette première partie expérimentale s'est ensuite concentrée sur les capacités de conduction électrique et thermique des trois systèmes nanocomposites : phénoxy, PES, PES + 15 % DGEBA en corrélation avec l'état de dispersion des NTC incorporés dans chaque matrice. Les analyses MET ont révélé des dispersions et arrangements de NTC satisfaisants et visuellement différenciables probablement à cause de disparités d'interactions entre les NTC et chaque système thermoplastique.

Un changement de comportement électrique d'isolant à semi-conducteur est visible dans chaque cas avec des seuils de percolation électrique de 0,58 %, 0,89 % et 1,11 % respectivement pour le phénoxy, le PES et le PES + 15 % DGEBA dont les dissimilarités peuvent être interprétées par les états de dispersion et de configuration distincts entre chaque nanocomposite. Du point de vue de la conduction thermique, contrairement au comportement de conduction électrique, aucune percolation n'est observable malgré une augmentation notable de la conductivité thermique au-delà de 1 % de NTC incorporés dans les différents systèmes. Les problèmes critiques associés à ce manque de percolation dans le transport thermique sont principalement expliqués par l'état de dispersion, les effets de résistance interfaciale entre les NTC et le polymère et plus récemment par la résistance de contact entre les NTC. Ainsi, la parfaite appréhension des mécanismes physiques agissant lors de la conduction électrique et thermique est aujourd'hui inéluctable pour élargir les connaissances sur ces phénomènes complexes particulièrement rencontrés lors du transport thermique chez les nanocomposites à base de NTC. D'autre part, les mesures par MDSC ont permis de mettre en évidence l'effet non négligeable des transferts thermiques entre le matériau et l'atmosphère environnante (air, gaz de purge, etc.) sur les valeurs de conductivité thermique des matériaux isolants. La comparaison de cette méthode calorimétrique avec la technique transitoire Hot Disk a aussi indiqué des variations importantes entre les conductivités thermiques mesurées pour un même matériau. Le large éventail des hypothèses émises entre les différentes techniques de mesure, ajouté au phénomène de résistance thermique par contact ou échange avec le milieu avoisinant, est l'une des causes de cette large dispersion des données expérimentales. Une précaution particulière doit ainsi être prise lors de la comparaison des propriétés de conduction thermique de différents matériaux.

Après cette étude initiale sur la fiabilité et les aptitudes de conduction thermique et électrique des matériaux, le prochain chapitre va se concentrer sur leur résistance et leur dégradation thermique ainsi que leur performance de tenue au feu, propriétés et éléments importants dans les secteurs aéronautiques et ferroviaires.



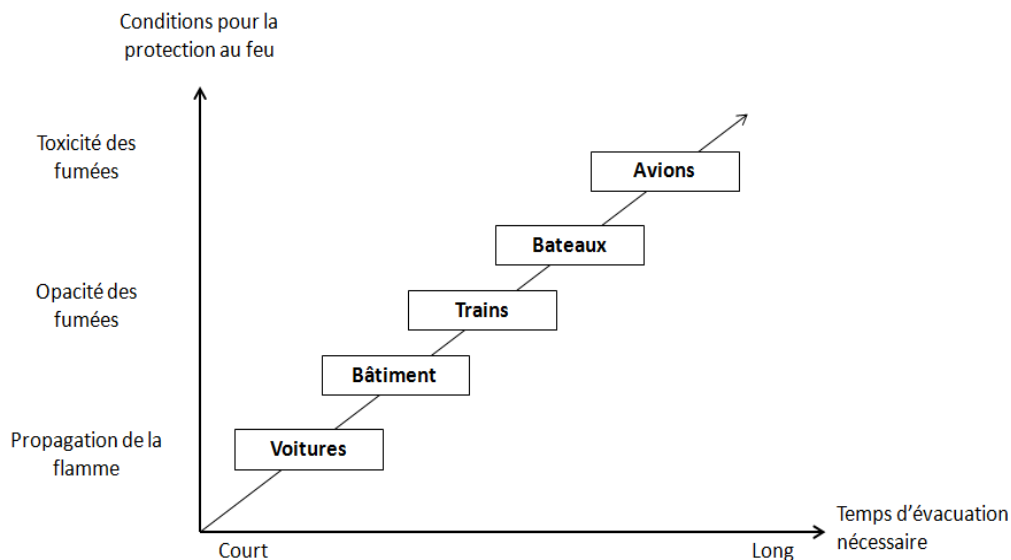
**CHAPITRE B : PERFORMANCE AU FEU ET  
DEGRADATION THERMIQUE DES  
NANOCOMPOSITES THERMOSTABLES  
CHARGES AVEC DES NTC**

## Introduction

Comme vu au chapitre précédent, l'utilisation des polymères organiques présente de nombreux avantages par rapport à d'autres matériaux tels que les métaux ou le bois. Cependant, ces matériaux polymères présentent des performances au feu moindres et nécessitent une attention particulière notamment dans le domaine des transports où la protection et la sécurité face à un incendie sont primordiales. L'ignifugation de ces polymères est donc indispensable en vue de la protection et de la sécurité des personnes. Le caractère retardateur au feu des polymères est souvent évalué suivant différents critères basés sur l'ignition et l'inflammabilité des produits de dégradation thermique des polymères :

- le temps d'ignition
- la propagation de la flamme
- le gouttage
- la chaleur dégagée
- l'opacité et la toxicité des fumées dégagées

Ces différents critères peuvent ensuite avoir un impact sur la dégradation d'autres objets ou matériaux environnants. Ces différents critères corrélés aux exigences suivant le moyen de transport utilisé sont représentés en *figure B.1*.



**Figure B.1** Représentation des besoins pour la protection au feu en fonction du temps d'évacuation selon le moyen de transport utilisé [128].

Plus le temps d'évacuation sera long, plus les exigences seront élevées et la réglementation sera sévère. Différentes normes présentant les exigences requises par rapport aux matériaux utilisés existent aujourd'hui avec notamment les normes EN 45545 [129] et/ou ISO 5660



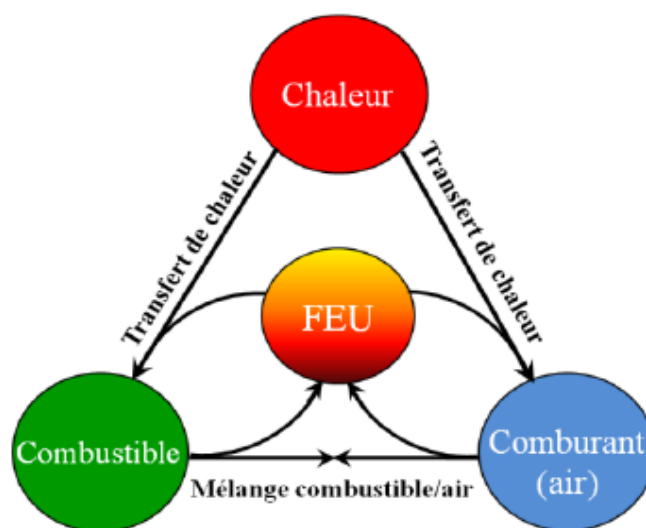
[130] pour le transport ferroviaire et les normes internationales JAR part 25 et FAR part 25 [131,132] pour l'aviation civile ou militaire.

Suite à la décision du consortium du projet IMS&CPS d'écarter le phénoxy des essais à cause de sa faible  $T_g$  (pour ne pas baisser les propriétés thermiques du composite final), nous allons dans les prochains chapitres nous focaliser uniquement sur les systèmes à base de PES. Du fait de la thermostabilité du PES et de la contribution potentielle des NTC aux propriétés de retard au feu du polymère, nous nous sommes intéressés aux performances thermiques des nanocomposites. Dans ce chapitre, l'objectif est de comprendre les mécanismes intervenant dans la combustion des polymères et d'étudier l'impact des NTC sur leur tenue au feu et leur dégradation thermique.

## I- Etat de l'art : Amélioration des propriétés de tenue feu des polymères

### I.1- La combustion des polymères

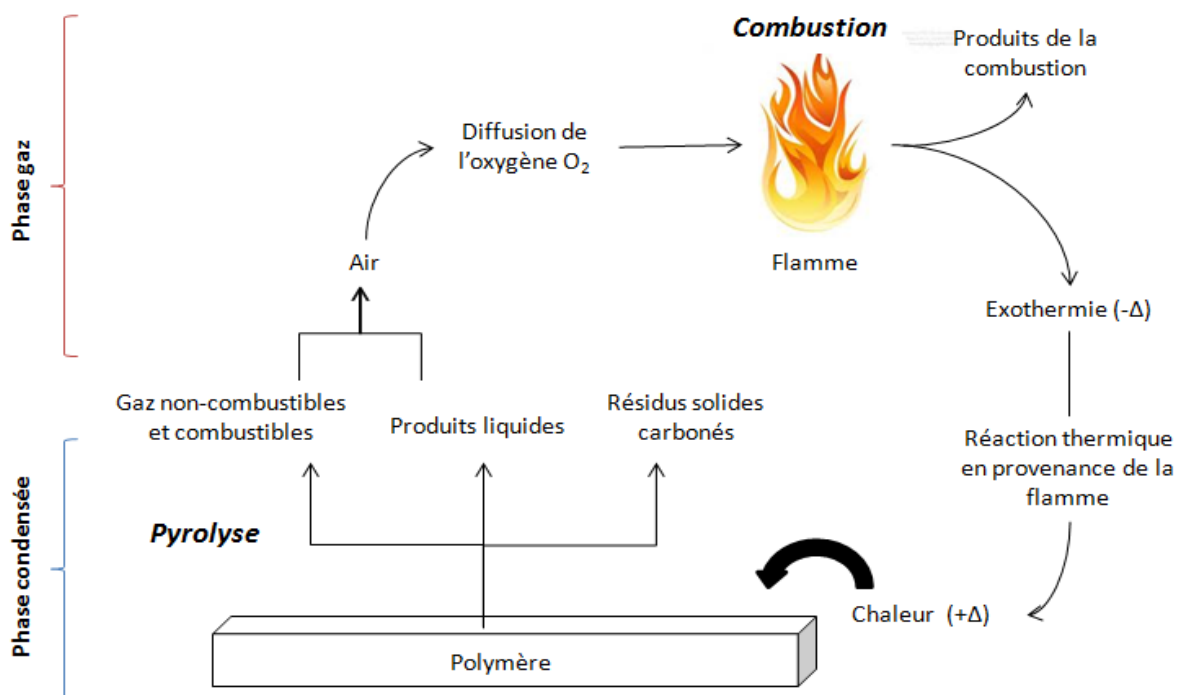
Lorsqu'ils sont exposés à une source de chaleur suffisante, les polymères biosourcés ou synthétiques se décomposent par scission de leurs chaînes macromoléculaires libérant des produits volatils inflammables. Au contact de l'oxygène de l'air, une ignition se produit à une certaine température suivant la nature du polymère [133]. C'est ainsi la réunion de trois éléments que l'on appelle communément le triangle du feu qui entraîne le développement de ce dernier et donc la combustion du polymère (cf. *Figure B.2*) :



**Figure B.2** Triangle du feu [134].

- le combustible (ici le polymère) influera sur le feu suivant ses paramètres physiques, ses paramètres de forme et sa composition physico-chimique,
- l'oxygène nécessaire pour la combustion entrainera une réaction chimique avec le combustible,
- la chaleur sera transmise au combustible par rayonnement, particules incandescentes et flamme.

La combustion des polymères est un processus complexe impliquant une multitude d'étapes expliquées en **Figure B.3**. La source de chaleur va augmenter la température du polymère. Face à cette source de chaleur, les polymères thermoplastiques, qui ont des structures de chaînes linéaires, vont d'abord se ramollir ou fondre et s'écouler, contrairement aux thermodurcissables qui ont une structure réticulée tridimensionnelle. Pour les deux types de polymères, cette augmentation de température va ensuite impliquer la dégradation du polymère par pyrolyse (majoritairement), et la formation de matériaux organiques de faible masse molaire souvent volatils et inflammables (principalement des radicaux libres). Lorsque la quantité de ces espèces volatiles atteint un seuil critique et rentre en contact avec l'oxygène de l'air, le mélange de ces produits gazeux (phase gaz) s'enflamme entrainant une réaction hautement exothermique : la combustion. La flamme créée devient alors elle-même une source de chaleur et contribue à maintenir la dégradation du polymère (phase condensée) [128].



**Figure B.3** Cycle de combustion d'un polymère [135].

## I.2- Les principes d'ignifugation

Il est donc nécessaire d'intervenir dans ce cycle autarcique qu'est le cycle de combustion pour supprimer ou réduire ses effets et obtenir des polymères avec de meilleures propriétés au feu. On parle alors de phénomène retardateur de flamme (FR) ou de retard au feu visant à interrompre ce cycle à différentes étapes du processus de combustion (source de chaleur, pyrolyse, ignition, propagation de la flamme, etc.) [133] :

- En réduisant la chaleur dégagée en dessous du seuil requis pour maintenir la combustion
- En modifiant le procédé de pyrolyse afin de réduire la quantité d'espèces volatiles inflammables et par la formation d'un char agissant comme barrière thermique entre le polymère et la flamme
- En isolant la flamme de l'apport d'oxygène (air).

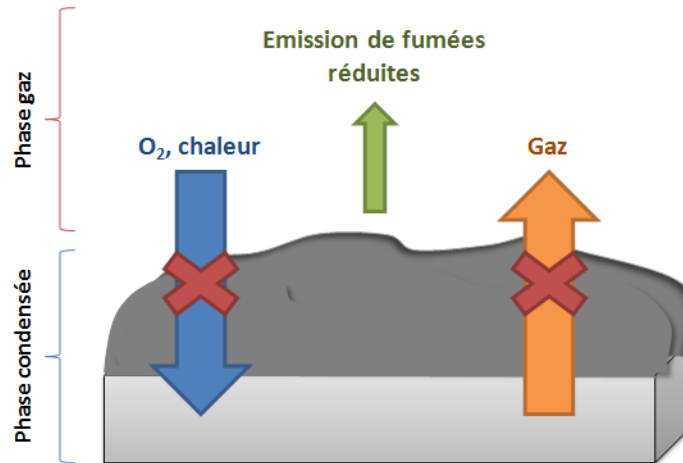
Pour réduire l'inflammabilité des polymères et intervenir ainsi dans le cycle de combustion, quatre approches d'ignifugation sont aujourd'hui utilisées [136,137] :

- Le développement de *systèmes naturellement retardateurs de flamme* tels que les résines thermodurcissables (phénol/formaldéhyde) ou les polyaramides, le polysulfure de phénylène (PPS), ou le poly (bismaléimide).
- La *modification chimique* de polymères existants par greffage de groupements retardateurs de flamme réactifs sur la chaîne macromoléculaire ou par fonctionnalisation des monomères.
- L'*incorporation d'additifs FR* lors de la synthèse ou de la mise en œuvre du polymère
- L'utilisation de *revêtements ignifugeants* à la surface du matériau (enduction ou "coating").

Compte tenu des applications et des technologies utilisées, nous nous focaliserons plus particulièrement sur l'approche la plus utilisée dans l'industrie *i.e.* l'ajout d'additifs FR lors de la mise en œuvre par voie fondue. Ces additifs vont agir de différentes manières sur la phase condensée et la phase gaz. Différents mécanismes de protection sont alors possibles.

### I.3- Les modes d'action des retardateurs de flammes (FR)

Les systèmes retardateurs de flammes peuvent interagir soit physiquement soit chimiquement sur la combustion des polymères [138,139], et peuvent être résumés schématiquement comme présenté dans la *figure B.4*.



**Figure B.4** Représentation schématique des effets d'un retardateur de flamme sur un matériau polymère [139]

Les modes d'action physique peuvent se dérouler par :

- **Refroidissement** : la décomposition endothermique de certains additifs FR induit une baisse de la température du polymère inférieure à la température permettant d'entretenir la combustion. On peut citer le trihydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde de magnésium qui vont agir par refroidissement en libérant de la vapeur d'eau.
- **Dilution** : la décomposition de certains additifs FR permet la diminution de la concentration en gaz combustible au niveau de la flamme par formation et libération de gaz inertes ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,...). L'ignition et la propagation de la flamme sont ainsi freinées jusqu'à une potentielle extinction de celle-ci.
- **Formation d'une couche protectrice** : certains additifs FR mènent à la formation d'une couche protectrice solide ou gazeuse entre la phase gaz où la combustion se passe, et la phase condensée où la dégradation thermique se déroule. Cette couche protectrice joue le rôle de barrière physique en limitant le transfert de matière, notamment les gaz combustibles et l'accès à l'oxygène indispensable à la combustion. Ce dernier mode d'action physique est ainsi possible par la formation d'un char ou d'une structure intumescence (cf. *Figure B.5*).

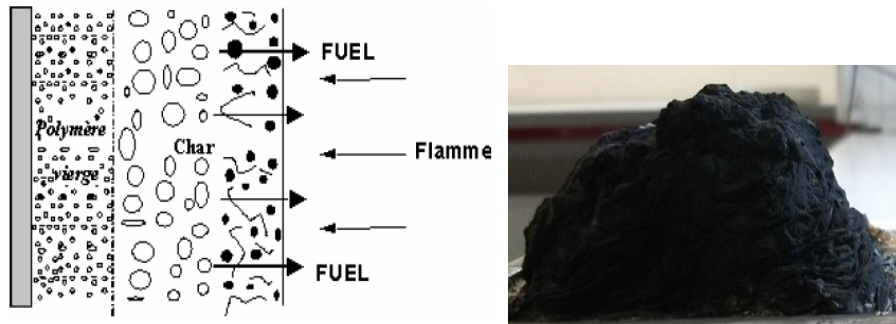


Figure B.5 Représentation schématique et image d'une structure intumescente (char) [140,141].

Les systèmes intumescents sont particulièrement utilisés pour l'ignifugation des matériaux polymères [142,143]. Le char formé va agir à la fois comme barrière physique et comme bouclier thermique limitant les transferts de matière et de chaleur entre les phases gazeuse et condensée [144]. Trois éléments sont indispensables à la formulation d'un système intumescent :

- Une **source de carbone** *i.e.* un matériau organique riche en carbone possédant des groupements fonctionnels.
- Une **source acide** qui va libérer des acides minéraux en se dégradant.
- Un **agent gonflant** assurant l'expansion du char formé en se dégradant.

Le **tableau B.1** reprend quelques exemples de composés utilisés dans des systèmes intumescents.

Source Acide	Source de carbone	Agent gonflant
<b>Acides</b>	<b>Composés polyhydriques</b>	<b>Amines/ amides</b>
Phosphorique, sulfurique, borique		
<b>Sels d'ammonium</b>	<b>Autres</b>	Urée, résines urée – formaldéhyde, dicyandiamide, mélatamine,
Phosphates, polyphosphates, borates, sulfates, halogénures		
<b>Amines ou amides</b>	<b>Autres</b>	Urée, résines urée – formaldéhyde, dicyandiamide, mélatamine,
Phosphate de mélatamine		
<b>Composés organophosphorés</b>	<b>Autres</b>	Urée, résines urée – formaldéhyde, dicyandiamide, mélatamine,
Phosphate de tricrésyle, phosphate d'alkyle, phosphate d'haloalkyle		
	Polymères charbonisant (Polyamide 6, polycarbonate, polyuréthane) résines formaldéhyde – phénol	

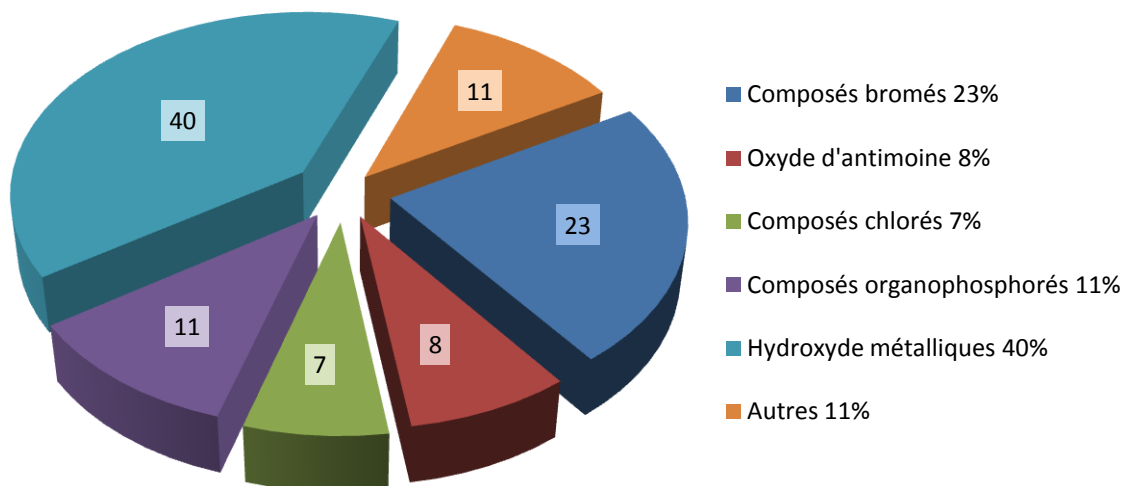
Tableau B.1 Exemples des trois éléments utilisés lors de la formulation de systèmes intumescents [137,171]

Enfin, les modes d'action chimique peuvent avoir lieu:

- En *phase gazeuse* : les mécanismes impliquant les radicaux libres lors de la combustion peuvent être arrêtés par certains additifs FR qui vont relâcher des radicaux spécifiques dans la phase gaz. Ces derniers réagiront avec des espèces hautement réactives pour former des espèces moins réactives ou complètement inertes. Ce phénomène réduit ainsi l'exothermie de la combustion.
- En *phase condensée* : les additifs FR peuvent premièrement accélérer la rupture des chaînes macromoléculaires du polymère, lequel va ruisseler et s'écarter de la zone de la flamme. Ces additifs peuvent également former une couche carbonée ou vitrifiée à la surface du polymère par transformation chimique des chaînes de polymères dégradées. Cette couche carbonée ou vitrifiée va par conséquent agir comme une barrière physique entre les phases gazeuse et condensée.

#### I.4- Les principaux additifs FR

Le marché des additifs retardateurs de flammes évolue fortement depuis plusieurs années du fait des restrictions et interdictions provenant principalement des communautés européennes et américaines. La *figure B.6* présente la répartition des principales familles d'additifs FR utilisés dans le monde en 2007.



**Figure B.6** Répartition mondiale en % des principaux additifs retardateurs de flamme en 2007 [145].

Les *composés halogénés* sont les principaux additifs à subir ces restrictions compte tenu du dégagement de produits toxiques et potentiellement cancérigènes [146,147]. Ils font toutefois partie des principaux additifs FR utilisés. Les composés fluorés ou iodés ne sont pas utilisés

pour ce genre d'application n'intervenant pas dans le cycle de combustion et ne relâchant pas de radicaux halogénés [148]. Par contre, les composés bromés ou chlorés ont quant à eux de plus faibles énergies de liaison avec leurs atomes de carbone, ce qui leur permettent de plus facilement interférer dans le cycle de combustion [149]. Ils agissent par inhibition radicalaire (principalement  $\text{Br}^\bullet$  ou  $\text{Cl}^\bullet$ ), dans la phase gazeuse en réagissant avec les radicaux libres  $\text{H}^\bullet$  ou  $\text{OH}^\bullet$ , espèces qui maintiennent le déroulement du cycle de combustion.

Les *hydroxydes métalliques* sont les plus communément utilisés avec notamment le trihydroxyde d'aluminium (ATH) et le dihydroxyde de magnésium (MDH). Ces additifs font partie de la famille des retardateurs de flamme minéraux et sont souvent utilisés en grande quantité dans la matrice polymère pour atteindre les performances au feu voulues [150]. Ces additifs ont des modes d'action physique en se décomposant de façon endothermique et ainsi en absorbant l'énergie lorsque la température monte. Ils peuvent également diluer la concentration en gaz combustibles en libérant des molécules ininflammables ou former une couche protectrice [138].

Les *composés phosphorés* comportent une large gamme de produits incluant les phosphates, les phosphonates, les oxydes phosphinés, les phosphites, etc. Ils agissent à la fois en phase condensée et en phase gazeuse et ont une bonne efficacité ignifugeante pour des taux de charges relativement bas et un impact environnemental faible [151]. Ces additifs phosphorés sont généralement très efficaces avec les polymères contenant des atomes d'oxygène ou d'azote. En phase condensée, la majorité d'entre eux produisent lors de leur dégradation de l'acide phosphorique qui se condense pour former des structures pyrophosphates pouvant mener à haute température à la formation de structures carbonées. De plus, ces additifs libèrent de la vapeur d'eau diluant les gaz combustibles [138]. En phase gazeuse, les composés phosphorés forment des radicaux libres très actifs ( $\text{PO}_2^\bullet$ ,  $\text{PO}^\bullet$ ,  $\text{HPO}^\bullet$ , ...) qui réagissent comme les composés halogénés sur les espèces radicalaires  $\text{H}^\bullet$  ou  $\text{OH}^\bullet$ . Ils sont d'ailleurs cinq et dix fois plus efficaces respectivement que les composés bromés et chlorés [152].

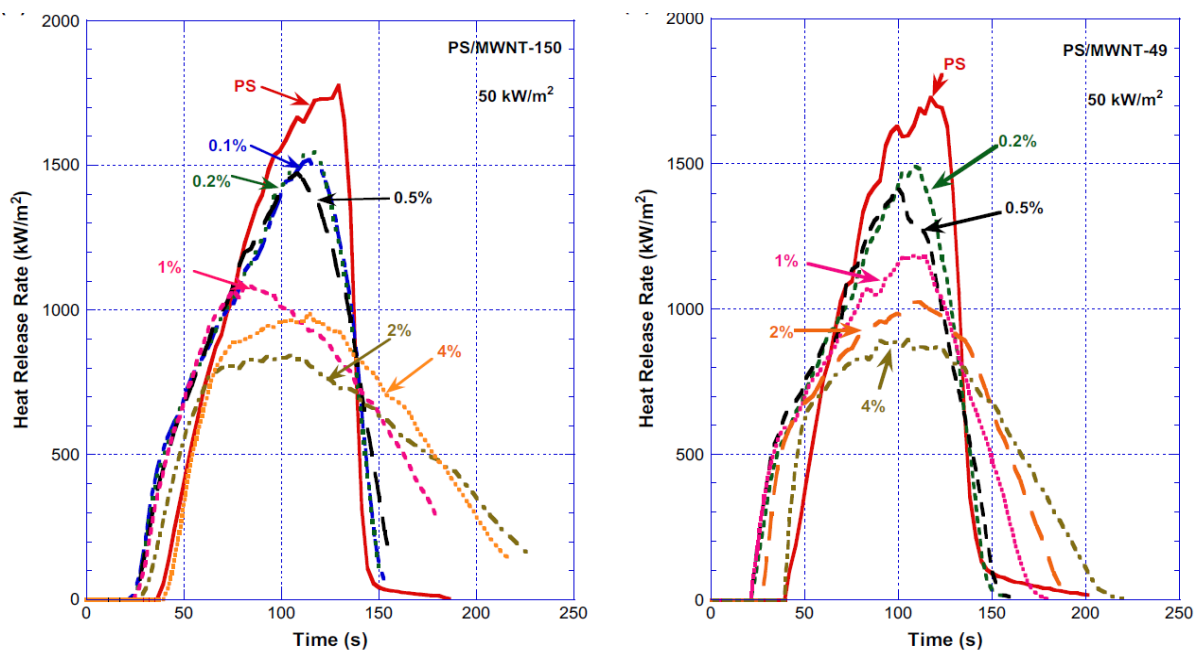
D'autres composés tels que la *mélamine* et ses dérivées [153], les *composés borés* [154], à base de *silice* [155] ou encore *siliconés* [156] peuvent aussi apporter de bonnes propriétés ignifugeantes aux polymères.

Aujourd'hui, un autre type de composés est très en vogue dans les systèmes retard au feu. Ce sont les nanoparticules avec des nanosphères à base de silice [157,158], les POSS (polyhedral oligosilsesquioxane) [159], les nanoargiles telles que les montmorillonites [160,161], et plus récemment les nanotubes de carbone (NTC) [162].

## I.5- Les NTC comme retardateurs de flamme

Ce sont dans les années 2000 que les premières études sur les performances au feu des nanocomposites à base de NTC sont apparues avec Kashiwagi *et al.* et G. Beyer sur les polyoléfines [163,164]. Lors de caractérisations au feu, il a été montré qu'à de faibles taux de NTC (1 et 2 % en volume), le taux de chaleur dégagée ou le débit calorifique (Rate Heat Released RHR) du polypropylène (PP) avaient été considérablement diminués (respectivement de 53 et 58 %) par rapport au PP vierge. C'est à partir de ces observations que l'intérêt des NTC comme retardateurs de flamme et l'analyse des phénomènes liés aux propriétés feu de ces nanocomposites sont réellement apparus.

A ce propos, Cipiriano *et al.* ont regardé l'influence de la concentration et du rapport de forme (Longueur moyenne/Diamètre moyen) de NTC multiparois sur l'inflammabilité du polystyrène (PS) [165]. Dans ce cas, à très faibles concentrations (entre 0,1 et 0,5 % en masse), le pic RHR (pRHR = maximum du débit calorifique) est très faiblement diminué alors qu'à des taux plus importants (entre 1 et 4 % en masse), ce dernier présente des réductions significatives comparativement au PS vierge (cf. *Figure B.7*).



**Figure B.7** Courbes RHR de nanocomposites polystyrène (PS)/NTC à différentes concentrations en masse obtenues au cône calorimètre avec un flux externe de 50 kW/m<sup>2</sup>. Les NTC ont des rapports longueur L/diamètre D respectivement de 150 et 49 [165]

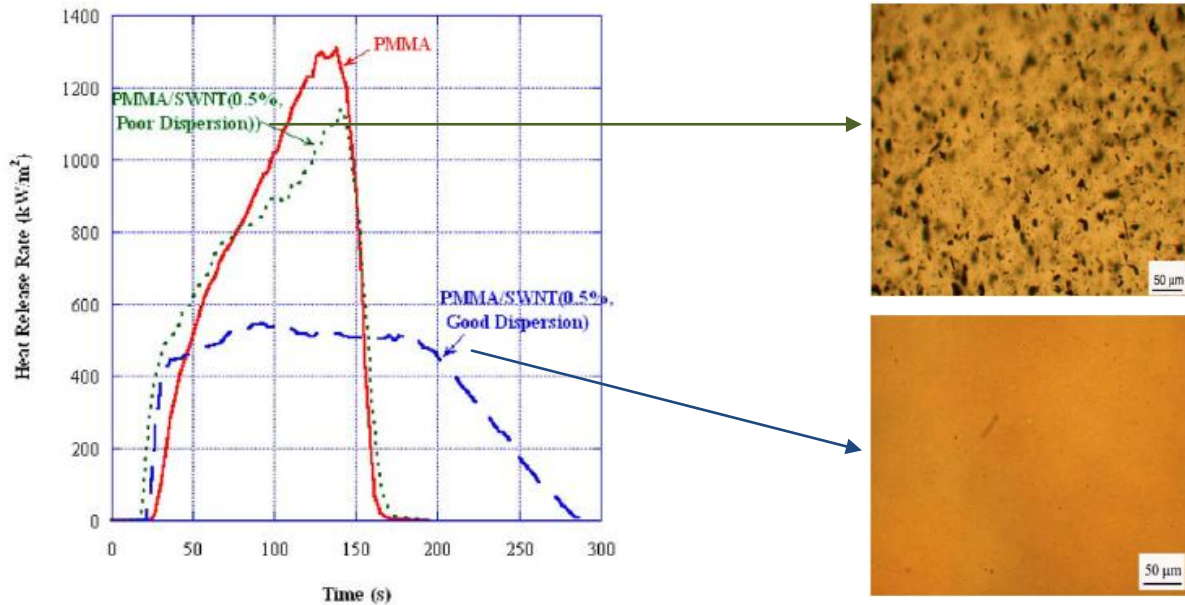
Durant leurs expériences, les nanocomposites à faibles concentrations de NTC se comportaient comme des liquides avec la formation de bulles sans observer de char. Plus le taux de NTC augmentait, plus ce « liquide » devenait visqueux. Des bulles et îlots de plus en



plus larges se formaient jusqu'à atteindre, à partir d'environ 1 % de NTC en masse, une couche solide protectrice uniforme. Cette dernière permet alors de limiter les transferts de masse et de chaleur vers l'extérieur. L'impact de la conductivité thermique sur le flux de chaleur transmis lors de l'inflammation des nanocomposites a, de plus, été abordé pour expliquer la réaugmentation du pRHR à des taux élevés de NTC [163]. Il a également été noté que plus le rapport de forme était grand, plus le pRHR était faible à concentration massique équivalente.

Cette étude nous révèle ainsi l'influence de différents paramètres : la concentration, le facteur de forme des NTC et par conséquent la viscosité et la conductivité thermique du nanocomposite. Schartel *et al.* tentent d'ailleurs une première approche de l'influence de la viscosité à l'état fondu [166]. Ils expliquent que la formation d'un réseau de NTC à l'intérieur du polymère (ici PA6) permet une augmentation de sa viscosité et une amélioration de sa stabilité thermique. Ce changement de viscosité empêche le gouttage et l'écoulement du polymère (paramètres accélérateurs dans un scénario d'incendie), et freine la décomposition des produits volatils nourrissant la flamme. Ce concept est repris par Kashiwagi *et al.* en reliant les propriétés viscoélastiques avec l'inflammabilité du PMMA chargé en NTC monoparois et multiparois [167]. Ils démontrent, de par les caractéristiques viscoélastiques de ces nanocomposites, la formation d'un réseau à faibles concentrations de NTC (< 2 % en masse), permettant durant la combustion la formation d'une couche protectrice carbonée sur toute la surface de l'échantillon (sans craquelures ni trous), ainsi que la suppression du gouttage et du transfert de produits de dégradation jusqu'à la phase gaz. Ils soulignent toutefois l'importance de l'état de dispersion des NTC dans le polymère.

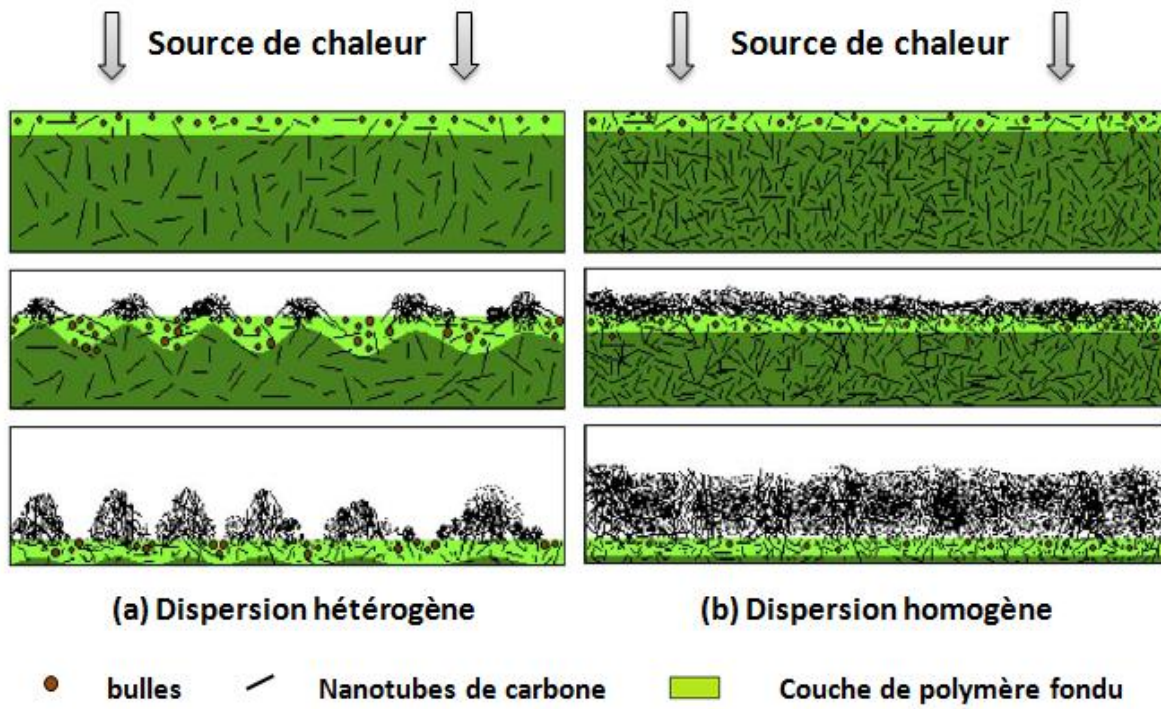
La **figure B.8** illustre l'effet de la dispersion des NTC sur l'inflammabilité du PMMA : une nette amélioration du RHR est observée avec une bonne dispersion des NTC alors qu'à l'inverse, une dispersion hétérogène des NTC présentant des agglomérats ne permet pas de réduction significative du RHR [168]. Ils attirent toutefois l'attention sur le fait que la quantité totale de chaleur dégagée (Total Heat Released THR) ne varie pas et soulignent une cinétique de combustion plus lente dans les nanocomposites avec une bonne dispersion des NTC. Mais dans les deux cas de dispersion, ils finissent par brûler complètement, et il n'y a donc pas d'extinction de la flamme [138].



**Figure B.8** Effet de la dispersion des NTC monoparois sur le RHR du PMMA chargé avec 0,5 % de NTC sous un flux de chaleur externe de 50 kW/m<sup>2</sup> [168].

Les auteurs suggèrent alors que la réduction du RHR et que l'amélioration de l'inflammabilité des polymères par l'incorporation des NTC se font principalement par un mode d'action physique en phase condensée. Face à une source de chaleur à faible concentration de NTC (< 0,5 % NTC), de discrets îlots noirs vont être générés par l'apparition de petites bulles à la surface du polymère. Ces petites bulles vont alors brûler et s'insérer entre les îlots. Les nanotubes vont être poussés à travers ces îlots qui vont petit à petit augmenter de taille, créant un résidu avec une structure discontinue et craquelée (cf. **Figure B.9.a**). Par contre, à haute concentration de NTC uniformément dispersés ( $\geq 0,5$  % NTC), une structure continue recouvrant l'entière surface de l'échantillon va se former sans aucune craquelure visible (cf **Figure B.9.b**). Cette couche protectrice continue va ainsi jouer le rôle de barrière physique de façon optimale et éviter le passage des produits combustibles en phase gazeuse contrairement aux couches craquelées à faible concentration.

Ces mêmes phénomènes sont observés dans d'autres études avec par exemple Patel et *al.* sur des nanocomposites thermostables PEEK/NTC où un taux de charge de 1 % de NTC en masse semble optimal comparativement à des taux inférieurs ou supérieurs, et où la dispersion joue un rôle important sur l'inflammabilité du polymère [169].



**Figure B.9** Représentation schématique de la formation d'îlots (a) et d'un réseau carboné (b) à la surface d'un nanocomposite à base de NTC face à une source de chaleur [168].

## II- Méthodes expérimentales

### II.1- Mise en œuvre des nanocomposites

De la même manière que dans le *Chapitre A paragraphe II.2*, les NTC ont été incorporés dans les différentes matrices polymères par extrusion pour former des joncs. Ces joncs sont ensuite granulés avant la caractérisation de leur dégradation thermique et de leur comportement rhéologique à haute température.

Pour évaluer leur performance au feu, une seconde étape de mise en œuvre sous forme de plaques par thermoformage a été effectuée en vue de leur passage au cône calorimètre et l'analyse de leur conductivité thermique à haute température. Différentes conditions expérimentales ont été requises suivant le type d'expérience réalisée. Le *tableau B.2* nous répertorie les formes et dimensions appropriées pour les manipulations au cône calorimètre et de mesure de conductivité thermique. Les températures, les pressions, les temps de chauffage et de refroidissement utilisés sont également indiqués.

Polymère	Cône calorimètre		Conductivité thermique à haute température	
	PES	PES + 15 % DGEBA	PES	PES + 15 % DGEBA
Forme	Rectangulaire		Rectangulaire	
Epaisseur	3 mm		5 mm	
Surface	100 cm <sup>2</sup>		4 cm <sup>2</sup>	
Température (°C)	320	280	320	280
Pression (bar) + Temps (minutes)	0 bar - 2 min 50 bar - 10 à 15 min			
Refroidissement	100°C	100°C	100°C	100°C

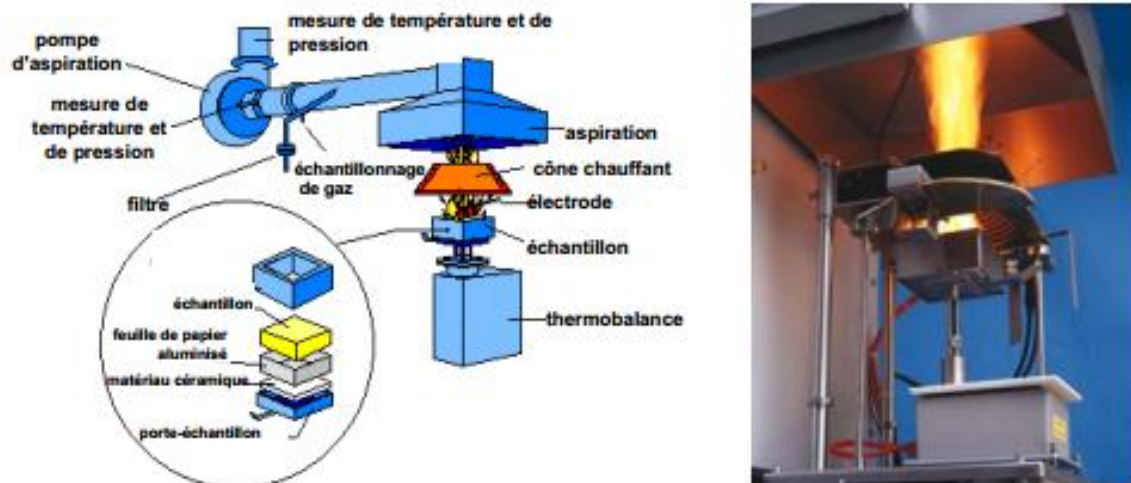
**Tableau B.2** Conditions et paramètres expérimentaux utilisés lors de la réalisation de plaques nanocomposites PES, PES + 15 % DGEBA chargés en NTC par presse chauffante en vue des mesures au cône calorimètre et de conductivité thermique à haute température.

### II.2- Evaluation des performances au feu

#### II.2.1- Essais au cône calorimètre

La caractérisation des performances au feu des différents nanocomposites a été effectuée grâce à un cône calorimètre à consommation d'oxygène de chez Fire Testing Technology au sein du laboratoire UMET (ENSCL, Lille). Cet appareil permet de simuler et d'évaluer le comportement du matériau face au feu dans les conditions d'une combustion

proche de celle d'un incendie, et ainsi de qualifier et quantifier des phénomènes liés au feu (inflammation, combustion, fumées, etc.). Les matériaux sont soumis à un flux de chaleur fixé par l'utilisateur (habituellement entre 25 et 70 kW/m<sup>2</sup>) grâce à un cône chauffant tronqué pour ne pas perturber la flamme (cf. **Figure B.10**). Une électrode placée en dessous de ce cône va permettre l'ignition de l'échantillon testé. Lors de la combustion du matériau, la connaissance de la déplétion massique en oxygène va engendrer le calcul du débit calorifique par unité de surface en fonction du temps : le RHR (Rate of Heat Release) exprimé en kW/m<sup>2</sup>. Cette variable est l'une des plus importantes à prendre en compte pour l'évaluation des propriétés de tenue au feu du matériau [170]. Plus le RHR est faible, meilleures sont les propriétés retard au feu. D'autres paramètres tels que le temps mis par l'échantillon pour s'enflammer appelé temps d'ignition  $t_{ign}$ , la chaleur totale dégagée par la combustion de l'échantillon (Total Heat Release (THR)), la perte de masse, l'opacité des fumées, les teneurs en CO et en CO<sub>2</sub> peuvent être également déterminés par cette méthode.



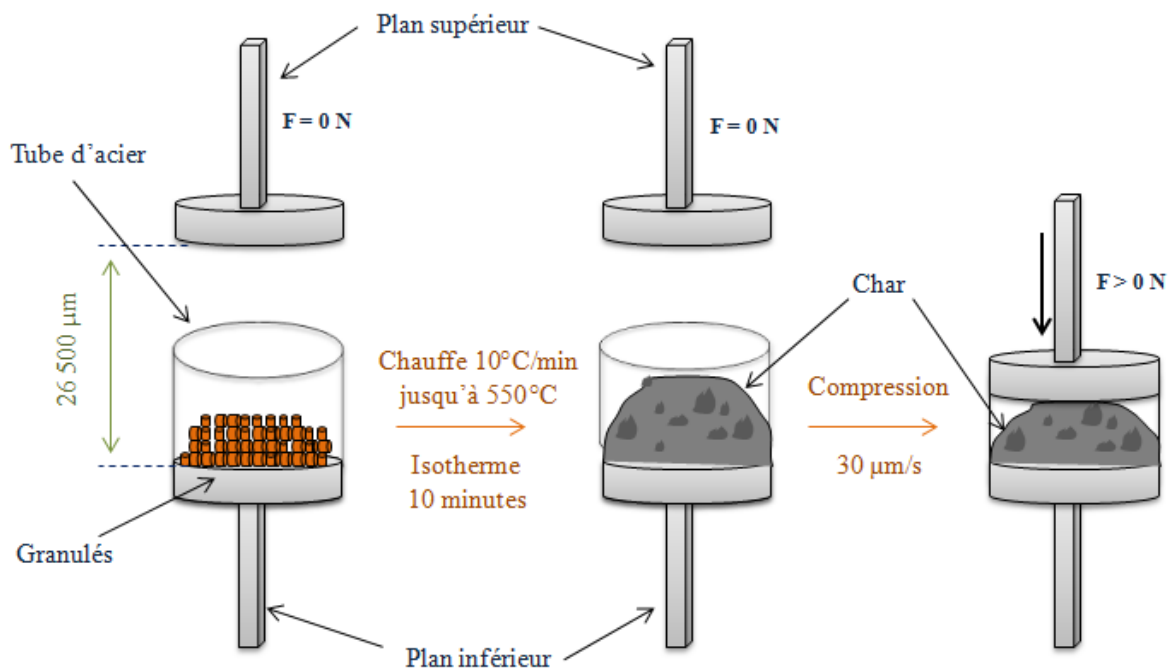
**Figure B.10** Représentation schématique d'un cône calorimètre [171]

Dans notre étude, les plaques nanocomposites testées ont une dimension de 100 x 100 x 3 mm<sup>3</sup> et sont placées à une distance de 35 cm du cône (pour anticiper le gonflement des polymères) sous un flux de chaleur externe de 50 kW/m<sup>2</sup> (aucune ignition n'apparaissant à 35 kW/m<sup>2</sup>). Trois échantillons sont testés par formulation, et une moyenne des trois sera rapportée en considérant quatre principaux paramètres selon la norme ISO 5660 :

- le RHR et son maximum (pRHR) en kW/m<sup>2</sup>,
- le temps d'ignition  $T_{ign}$  en seconde (s),
- la quantité totale de chaleur dégagée (THE) en MJ/m<sup>2</sup>.

## II.2.2- Mesure de résistance des chars

Pour évaluer la résistance mécanique des chars formés lors de la dégradation thermique des différents nanocomposites, un rhéomètre rotatif en cisaillement AR2000 de chez TA Instruments est utilisé. Les expériences sont effectuées avec des plans parallèles de 25 mm de diamètre dont la distance entre les deux est arbitrairement fixée à 26500  $\mu\text{m}$ . Cinq grammes d'échantillons sous forme de granulés sont placés sur le plan inférieur sur lequel est placé un tube d'acier de diamètre légèrement supérieur pour stabiliser et éviter toute perte de granulés dans le four (cf. **Figure B.11**). Après fermeture du four, les échantillons sont chauffés de 50 à 550°C à 10°C/min sous air ambiant. Un isotherme à 550°C durant 10 minutes est ensuite réalisé pour permettre la formation du char. Une fois le char formé, le plateau supérieur commence à descendre à une vitesse de 30  $\mu\text{m/s}$ . La force axiale (N) nécessaire au plateau supérieur pour descendre de 30  $\mu\text{m/s}$  est ensuite répertoriée en fonction de la distance entre les deux plans jusqu'à atteindre une force axiale maximale d'environ 45 N (limite de la machine). Cette mesure de force axiale et la distance entre les deux plans nous permettront ainsi d'évaluer la force nécessaire pour détruire le char ainsi que de qualifier la densité de ce dernier. Trois échantillons par matériau sont testés pour évaluer la répétabilité. Cette méthode ne prend pas en compte la quantification du gonflement du matériau.



**Figure B.11** Représentation schématique de la procédure de mesures de résistances des chars réalisées avec un rhéomètre plan-plan

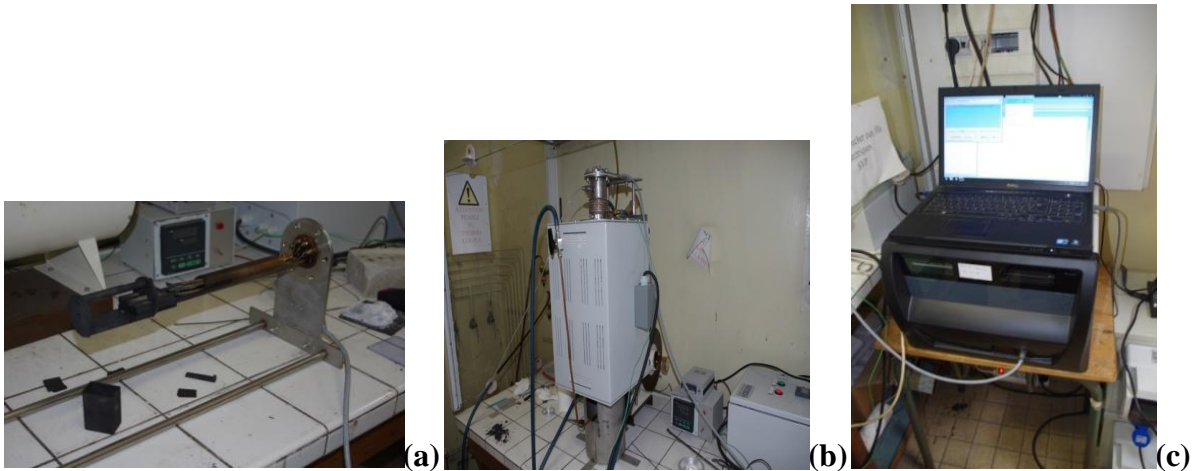
### II.2.3- Analyse rhéologique à haute température

La viscosité d'un système nanocomposite intumescent est aussi un paramètre important qui va notamment influencer la formation d'un char et ses propriétés physiques [172]. Nous étudierons ici les valeurs de viscosité avant décomposition des matériaux puisque durant la volatilisation des gaz et la solidification des nanocomposites, des problèmes de contact entre les plans et le matériau ainsi que des dommages peuvent intervenir dans la mesure de viscosité en fonction de la température. De la même manière que pour la résistance mécanique des chars, un rhéomètre rotatif en cisaillement AR2000 de chez TA Instruments est utilisé. Les échantillons sont placés entre les deux plans de 25 mm de diamètre avec un écart de 2 mm. Suivant le type de matériau, les expériences sont réalisées entre 200 et 475°C avec des montées en température de 10°C/min sous atmosphère ambiante. Le comportement viscoélastique de chaque matériau a été étudié préalablement en fonction des températures, des déformations et des fréquences angulaires, avec une force normale appliquée toujours constante. Pour rester dans le domaine viscoélastique de nos matériaux et avoir les mêmes conditions expérimentales, une déformation de 0,4 % et une fréquence angulaire de 10 rad/s sont appliquées durant les manipulations. Trois échantillons sont testés à chaque fois et la moyenne des trois est répertoriée.

### II.2.4- Analyse de la conductivité thermique à haute température

Un des autres paramètres intéressant et qui pourrait intervenir dans le comportement au feu des matériaux est leur conductivité thermique à des températures élevées après passage des transitions thermiques usuelles et de leur température de dégradation. La conductivité thermique à haute température des nanocomposites est mesurée à partir d'un appareil Hot Disk TPS 2500 S couplé à un four hermétique sous atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) pour éviter l'oxydation du capteur en mica (cf. *Figure B.12*). Ce dernier est placé entre deux échantillons de nanocomposites d'épaisseur 5 mm. Le porte échantillon a été adapté de telle sorte que le capteur et les échantillons soient bien en contact et ainsi permettre la mesure de la conductivité thermique entre 20 et 750°C. La température est stabilisée tous les 100°C ± 0,1°C avant chaque mesure. Suivant le type de matériaux et la température, une puissance entre 0,01 et 0,2 W et un temps de mesure entre 5 et 80 s sont appliqués. Deux à trois mesures par température et échantillon sont effectuées. Les mesures sont validées si et seulement si elles respectent les restrictions mentionnées au *paragraphe AII.3.5.b*.





**Figure B.12** Dispositifs de mesure de conductivité thermique à haute température avec le porte-échantillon (a), un four hermétique sous atmosphère inerte ( $N_2$ ) (b) et un système Hot Disk TPS 2500S relié à un capteur en mica (c)

## II.3- Caractérisation de la dégradation thermique

La stabilité thermique des différents matériaux a été étudiée avec un appareil ATG TA 2050 Instrument avec différentes vitesses de chauffage : 1, 10, 25 et  $50^\circ\text{C}/\text{min}$  sur une plage de température allant de 20 à 800 ou  $950^\circ\text{C}$  suivant la cinétique et le type de matériau. Ces analyses ont été réalisées sous condition thermo-oxydative (air synthétique) et sous pyrolyse ( $N_2$ ) sur 2 ou 3 échantillons de forme et masse similaires ( $10 \pm 0,5$  mg) pour chaque atmosphère (débit 90 ml/min).

### II.3.1- Analyse de la stabilité thermique

Pour évaluer la synergie thermique entre les NTC et le polymère et étudier l'influence de la DGEBA sur la stabilité thermique du PES, des courbes de différences de masses résiduelles des différents systèmes chargés ont été effectuées à partir des courbes ATG sous air des NTC seuls, de la DGEBA, du PES vierge et chargé. Ces courbes représentent la différence entre l'ATG expérimentale des systèmes chargés et l'ATG théorique calculée à partir des ATG des différents constituants réalisées indépendamment des autres et de la pondération de leurs concentrations respectives.

Cette différence de masses résiduelles  $\Delta(W(T))$  est calculée suivant l'*équation B.1* :

$$\Delta(W(T)) = W_{exp}(T) - W_{th}(T) \quad (\text{B.1})$$



Avec  $W_{\text{exp}}(T)$  la masse résiduelle du système chargé en NTC en fonction de la température et  $W_{\text{th}}(T)$  la masse résiduelle calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et de(s) additif(s) en fonction de la température par pondération des concentrations massiques de chacun (cf. **Eq B.2**).

$$W_{\text{th}}(T) = \sum_{i=1}^n x_i W_i(T) \quad (\text{B.2})$$

Avec  $x_i$  le taux de charge (% en masse) en additifs et  $W_i$  la masse résiduelle expérimentale du constituant  $i$  en fonction de la température.

### II.3.2- Analyse de la cinétique de dégradation

Une analyse de la cinétique de dégradation va nous permettre de déterminer le rôle des nanoparticules à chaque étape de dégradation des polymères. Différents modèles utilisés dans la littérature nous permettent de déterminer les paramètres cinétiques et plus particulièrement l'énergie d'activation suivant l'avancement de la dégradation. Ces modèles considèrent que le matériau se décompose suivant l'équation **B.3** :



La réaction chimique est caractérisée par un degré d'avancement  $\alpha$  :

$$\alpha = (m_i - m_t) / (m_i - m_f) \quad (\text{B.4})$$

Avec  $m_i$  la masse initiale de l'échantillon,  $m_t$  la masse à l'instant  $t$ , et  $m_f$  la masse finale de l'échantillon décomposé.

Tous les modèles font l'hypothèse que la vitesse de décomposition peut être représentée par une équation cinétique typique :

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (\text{B.5})$$

Avec  $f$  une fonction du degré d'avancement et  $k$  une constante de vitesse suivant une loi d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (\text{B.6})$$

Avec T la température (K), R la constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), A le facteur pré-exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ) et  $E_a$  l'énergie d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ), d'où,

$$d\alpha/dt = A \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (\text{B.7})$$

En considérant que la dégradation thermique se produit à une vitesse de chauffe constante  $\beta$  ( $\beta = dT/dt$ ), on a :

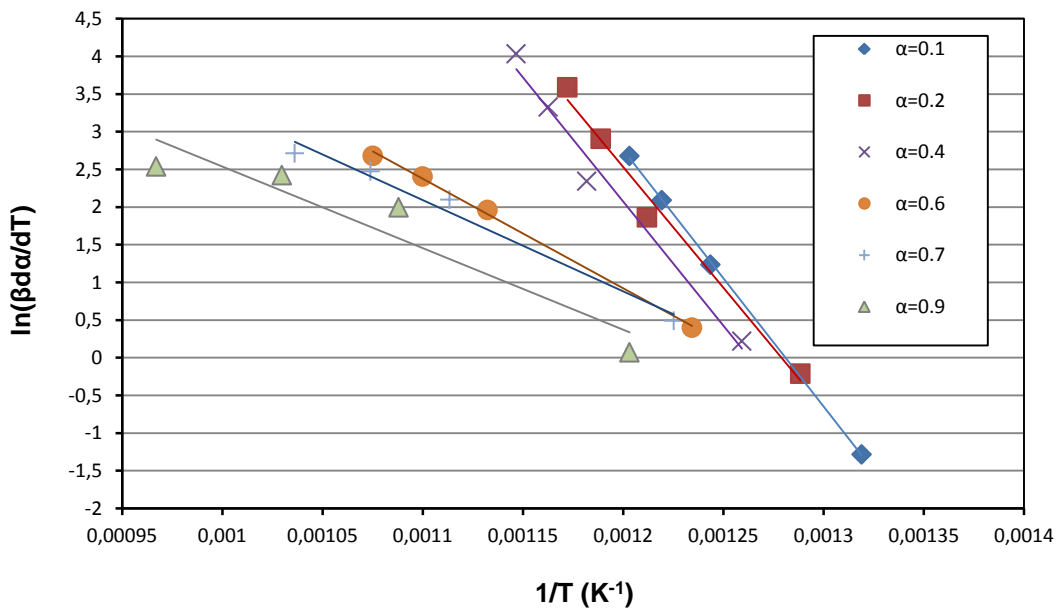
$$d\alpha/dT = A/\beta \exp(-E_a/RT) f(\alpha) \quad (\text{B.8})$$

Dans cette étude, nous utiliserons un des modèles le plus communément utilisés : le **modèle de Friedman** [173].

La méthode de Friedman utilise une méthode différentielle isoconversionnelle et détermine l'énergie d'activation des données de perte de masse en fonction de la température obtenue à différentes vitesses de chauffage suivant l'équation suivante :

$$\ln[(\beta d\alpha/dT)] = \ln[A + \ln(f(\alpha))] - E_a/RT \quad (\text{B.9})$$

La pente de la courbe  $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT}) = f(1/T)$  permet de déterminer l'énergie d'activation à différents degrés d'avancement (cf. **Figure B.13**).



**Figure B.13** Exemple de courbes  $\ln(\beta \frac{d\alpha}{dT}) = f(1/T)$  pour le PES vierge à différents degrés d'avancement  $\alpha$  [173]

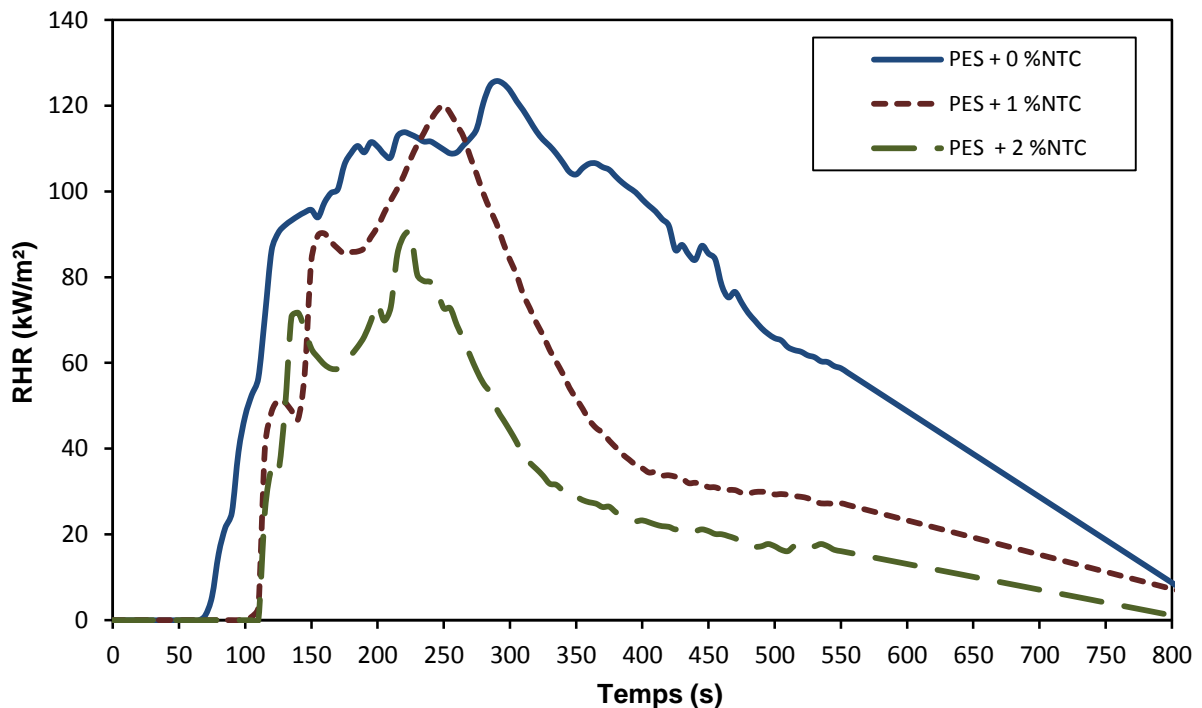
### **II.3.3- Analyse des effluents gazeux**

L'analyse des gaz relargués durant la dégradation thermique des matériaux a été effectuée en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG) avec une ATG Q5000 de TA Instruments couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF - ThermoScientific) Nicolet iS10. Ces tests ont été réalisés au sein du laboratoire UMET (Unité Matériaux et Transformations) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie Lille (ENSCL). Les spectres IR sont enregistrés dans des plages de nombres d'onde situées entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  toutes les 11 secondes. Pour chaque expérience, 20 mg de nanocomposites sous forme de poudre sont positionnés dans des nacelles d'alumine de 250  $\mu\text{l}$ . Les analyses sont réalisées de 35°C à 850°C sous une faible vitesse de chauffage (10°C/min) sous air et sous azote (débit : 100 ml/min).

### III- Analyse du comportement au feu

#### III.1- Performance au feu des nanocomposites

Les plaques PES vierges et chargées à 1 et 2 % en masse de NTC ont été testées au cône calorimètre sous un flux de chaleur externe de 50 kW/m<sup>2</sup>. La *figure B.14* représente les courbes du RHR moyen (kW/m<sup>2</sup>) en fonction du temps en seconde (s) des trois échantillons testés par matériau. D'après les interprétations de Scharrel et Hull, ces courbes sont représentatives d'un résidu épais montrant une augmentation du RHR jusqu'à la formation d'un char optimal [174]. Une fois la couche carbonée formée, le RHR chute et son maximum (pRHR) est atteint peu de temps après l'ignition.



**Figure B.14** Courbes du débit calorifique RHR (kW/m<sup>2</sup>) du PES avec 0, 1 et 2 % NTC en fonction du temps (s)

Le PES vierge possède visiblement de très bonnes propriétés au feu intrinsèques avec des valeurs de RHR relativement faible comparativement à d'autres polymères plus classiques. La présence des NTC permet une ignition du PES légèrement plus tardive avec une augmentation du temps d'ignition  $t_{\text{ign}}$  de 30 à 40 secondes. La volatilisation des produits combustibles semble ainsi retardée grâce à la présence des NTC. Toutefois, on remarque que les NTC ne permettent pas une extinction de la flamme anticipée par rapport au polymère vierge.

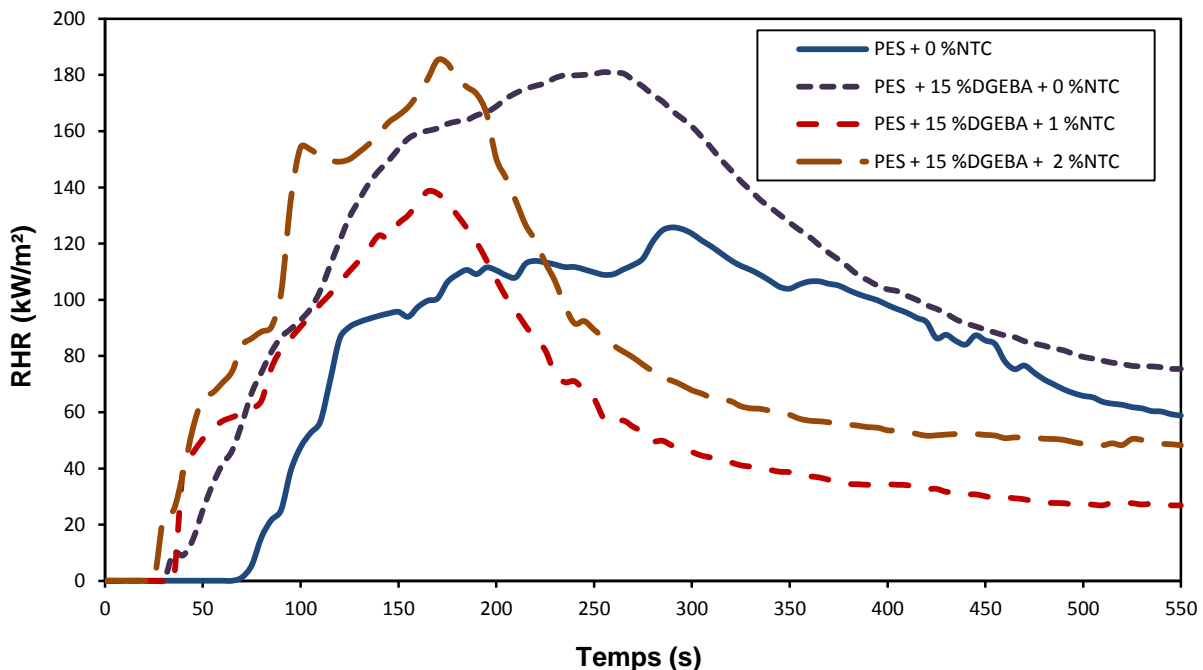
Le *tableau B.3* reprend les données expérimentales obtenues de ces caractérisations au cône. Une réduction du pRHR de 18,7 et 39,5 % est observée respectivement avec l'ajout de 1 et 2

% en masse dans le PES. De la même manière, une chute de la quantité totale de chaleur dégagée (THE) d'environ 46 et 65 % avec ces mêmes pourcentages est notée. Les NTC ont donc un effet favorable à l'amélioration des performances au feu du PES.

	% NTC	Temps d'ignition (s)	pRHR (kW/m <sup>2</sup> )	Temps du pRHR (s)	Réduction du pRHR (%)	THE (mJ/m <sup>2</sup> )
PES	0	89 ± 21,5	149,8 ± 9,3	238 ± 58	-	50,3 ± 8,3
	1	124 ± 24	121,8 ± 9,7	245 ± 7	18,7	27,3 ± 2,5
	2	115 ± 13,4	90,5 ± 13,5	223 ± 3,5	39,5	17,7 ± 2,6

**Tableau B.3** Données expérimentales moyennes du temps d'ignition (s), des pics RHR (pRHR) (kW/m<sup>2</sup>) et du THR (mJ/m<sup>2</sup>) du PES avec 0, 1 et 2 % NTC

A l'inverse, l'ajout de DGEBA a une incidence préjudiciable sur les propriétés de retard au feu du PES comme le montre la *figure B.15*. L'ignition des systèmes PES/DGEBA avec ou sans NTC débute en moyenne 30 à 40 secondes avant le PES vierge. La dégradation prématurée de la DGEBA entraîne un bouillonnement et un éclatement précoce de la surface du PES libérant les gaz combustibles. Ces derniers s'enflamment au contact de l'oxygène provoquant cette ignition plus rapide.



**Figure B.15** Courbes du débit calorifique RHR (kW/m<sup>2</sup>) du PES vierge et du PES + 15 % DGEBA avec 0, 1 et 2 % NTC en fonction du temps (s).

Le *tableau B.4* résume les données obtenues à l'aide des caractérisations au cône. Outre le temps d'ignition, le pRHR est ainsi augmenté de près de 30 % avec l'ajout de DGEBA par

rapport au polymère vierge. L'ajout de NTC à 1 % en masse dans le PES/DGEBA permet une baisse de son pRHR (26 %) n'équivalant cependant pas celui du PES vierge. De plus, la hausse de la concentration massique à 2 % de NTC ne modifie pas la valeur du pRHR. Globalement, l'élévation de la quantité de NTC baisse la quantité totale de chaleur dégagée sans pour autant permettre une extinction plus rapide de la flamme.

	% NTC	Temps d'ignition (s)	pRHR (kW/m <sup>2</sup> )	Temps du pRHR (s)	Réduction du pRHR (%)	THE (mJ/m <sup>2</sup> )
PES + 15 % DGEBA	0	49 ± 15,7	191,9 ± 45,1	227 ± 33	-	63,6 ± 20,4
	1	44 ± 27,9	141,6 ± 20,6	175 ± 13	26	30 ± 7,3
	2	53 ± 27,6	201 ± 16,1	155 ± 48	-4,7	43,6 ± 3,7

**Tableau B.4** Données expérimentales moyennes du temps d'ignition (s), des pics RHR (pRHR) (kW/m<sup>2</sup>) et du THR (mJ/m<sup>2</sup>) du PES + 15 % DGEBA avec 0, 1 et 2 % NTC.





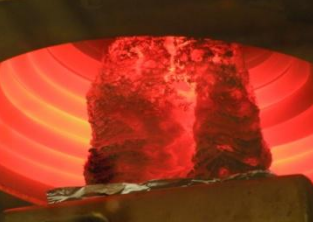



Les NTC semblent permettre une libération d'une quantité plus faible de gaz combustibles ce qui expliquerait la diminution de la quantité de chaleur dégagée totale. De par ces résultats, la concentration massique et par voie conséquente, la dispersion et la structure du réseau de NTC formé dans les polymères ont indéniablement une influence sur l'inflammabilité du matériau, comme démontré par Kashiwagi *et al.* [175].

Différents paramètres peuvent interagir au niveau des performances au feu des polymères et nanocomposites comme le type de polymère et/ou de nanocharges, ou encore l'état de dispersion de ces dernières. Les différents mécanismes de retard au feu influencent l'ignition, l'inflammabilité, la propagation de la flamme et la quantité de chaleur dégagée. La formation d'une couche carbonée durant la combustion est d'ailleurs généralement acceptée comme le principal mécanisme de retard au feu intervenant [176]. Pour aider à la compréhension de ces résultats, une première piste est d'observer la structure des chars et de quantifier la résistance de ces résidus formés lors de la combustion des matériaux.

### III.2- Résistance des chars

Le **tableau B.5** répertorie les différents résidus obtenus durant et après le passage des différents matériaux au cône calorimètre. Le PES vierge montre un gonflement de sa structure (**A**) lors de l'expérience au cône calorimètre résultant *in fine* en un char expansé avec un aspect feuilleté et friable (**B**). La présence de NTC dans le PES change radicalement la structure du résidu. Le gonflement des nanocomposites durant l'expérience est beaucoup

moins important probablement du fait du changement de comportement viscoélastique (cf. *paragraphe III.3*) et de l'augmentation de la viscosité des matériaux (*C*). Le résidu carboné après la caractérisation au feu présente quant à lui, une structure visuellement plus dense mais craquelée (*D*). Durant l'expérience, cette variation lors de l'expansion du matériau peut expliquer la différence de THE entre le PES vierge et les nanocomposites. Le gonflement du polymère vierge entraîne un rapprochement près de la source de chaleur et probablement une augmentation de la chaleur totale dégagée. Au contraire, les nanocomposites s'expandent moins, éloignant la surface du matériau de la source de chaleur. Les NTC auraient donc un impact moindre sur cette valeur de THE et de surcroît sur l'extinction de la flamme.

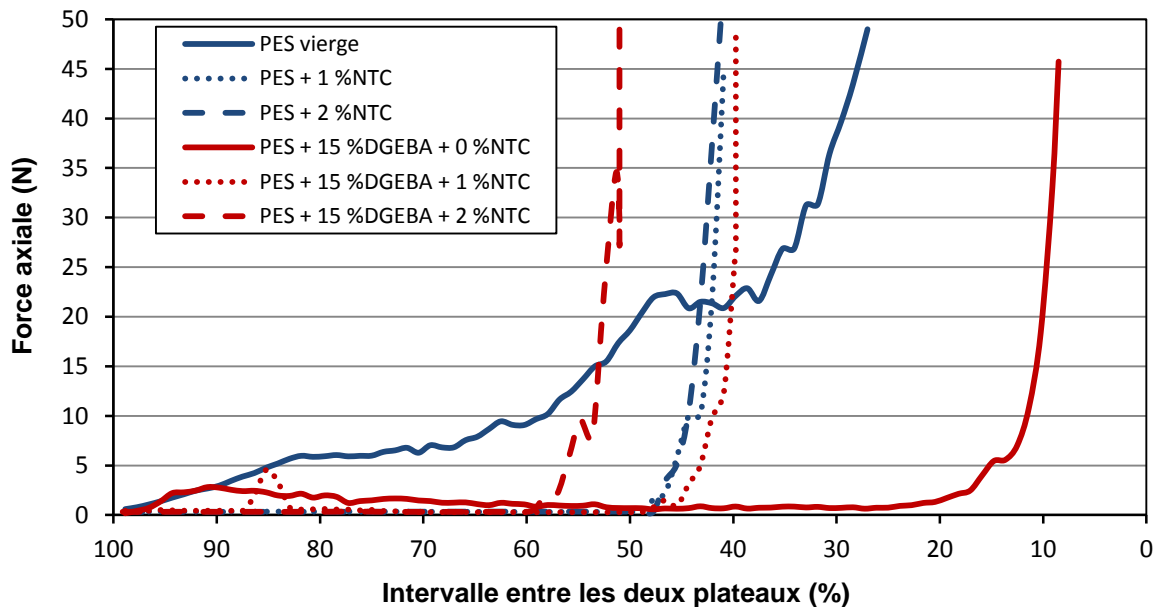
	Résidus au cours du passage au cône	Résidus après passage au cône
PES vierge	 (A)	 (B)
PES + 1 % NTC	 (C)	 (D)
PES + 15 % DGEBA	 (E)	 (F)
PES + 15 % DGEBA + 1 %NTC	 (G)	 (H)

**Tableau B.5** Résidus pendant et après le passage au cône calorimètre des différents systèmes PES (A → D), PES + 15 % DGEBA (E → H) non chargés et chargés avec 1 % NTC

L'incorporation de DGEBA dans le PES sans NTC ne modifie pas trop visuellement l'aspect des chars formés. Toutefois, on peut noter une structure feuilletée plus poreuse que pour le PES vierge (*E, F*). Avec les NTC, la présence de DGEBA change la structure du char

avec toujours la présence d'un gonflement durant l'expérience. Par contre, après le passage au cône, le char obtenu est fragmenté en morceaux carbonés plus ou moins denses (*H*). De la même manière que précédemment, la différence de gonflement du PES/DGEBA avec et sans NTC joue un rôle significatif dans la mesure du THE.

La résistance mécanique des chars est très importante, à la fois pour éviter les transferts de masse entre le matériau et la flamme, mais également pour jouer le rôle d'isolant thermique. Ainsi, pour quantifier la résistance mécanique de ces différents chars ou résidus, des tests en compression avec un rhéomètre plan-plan ont été effectués à 550°C (cf. *paragraphe B.II.2.2*). Les courbes de la force axiale  $F$  (N) exercée par le plateau supérieur pour descendre de 30  $\mu\text{m/s}$  en fonction de l'écart entre les deux plateaux du rhéomètre sont illustrées en *figure B.16*.



**Figure B.16** Evolution de la force axiale (N) exercée par le plateau supérieur du rhéomètre lors de la compression des chars formés à 550°C des différents systèmes PES, PES + 15 % DGEBA non chargés et chargés à 1 et 2%NTC en fonction de l'intervalle entre les deux plateaux plan-plan

Une des premières observations est l'augmentation progressive de la force axiale pour compresser le PES vierge jusqu'à atteindre la force maximale avec un écart de 30 % entre les deux plateaux. Cette augmentation progressive non visible pour les autres matériaux est probablement due au gonflement du polymère. Pour les autres matériaux, l'augmentation de la force axiale est brutale. En présence de DGEBA, la structure est compressée jusqu'à atteindre une force maximale située à un intervalle de 10 % entre les deux plateaux. Ceci démontre une structure feuilletée moins résistante et moins dense dans le cas du PES/DGEBA que celui du PES vierge. Ceci renforce les observations visuelles des chars faites

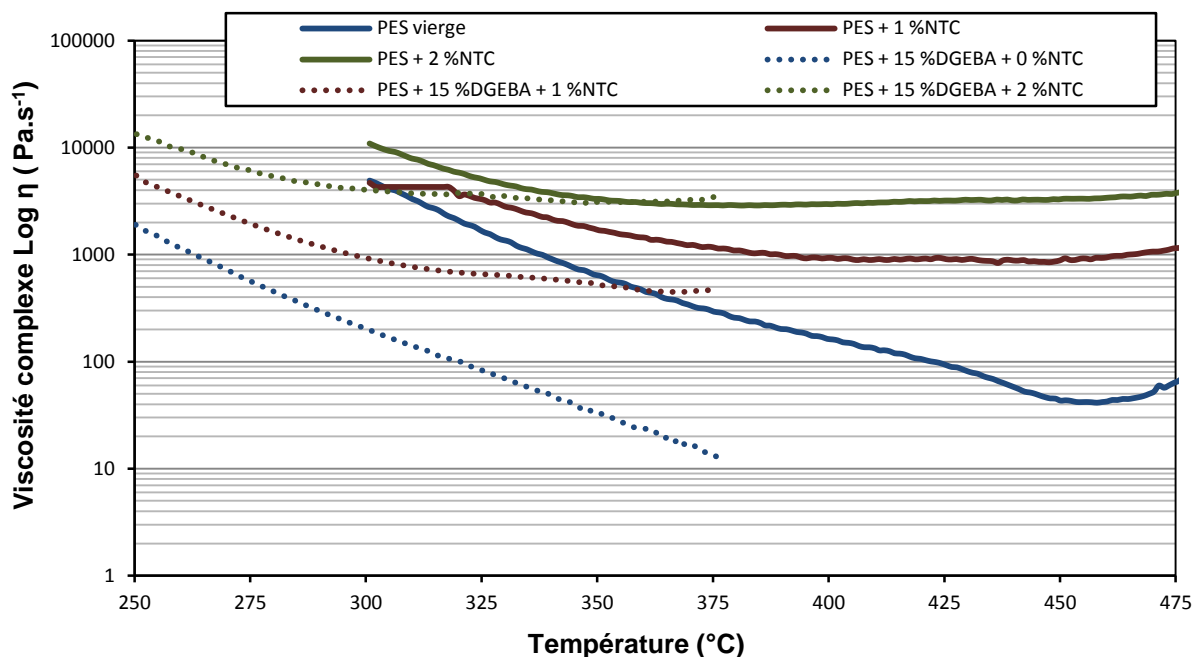


précédemment. Par contre, l'incorporation des NTC permet d'atteindre une force maximale à des écarts entre les deux plateaux situés entre 40 et 55 %, ce qui révèle des chars plus compacts et plus denses que les systèmes non chargés.

Ces résultats révèlent l'effet bénéfique des NTC sur la tenue mécanique des résidus carbonés formés lors de la combustion des matériaux. Cette meilleure tenue à la compression permet ainsi de limiter les transferts de chaleur et de masse nourrissant la flamme.

### III.3- Comportement rhéologique à haute température

La viscosité complexe des échantillons PES et PES/DGEBA avec ou sans NTC a été mesurée en fonction de la température sous air à 10°C/min avant le début de leur dégradation (cf. *Figure B.17*). Les mesures ont été effectuées entre 250 et 375°C et entre 300 et 475°C respectivement pour le PES/DGEBA avec ou sans NTC et pour le PES avec ou sans NTC.



**Figure B.17** Evolution de la viscosité complexe (Pa/s) sous une fréquence angulaire de 10 rad/s des systèmes PES et PES + 15 % DGEBA non chargés et chargés à 1 et 2 % NTC en fonction de la montée en température (10°C/min)

En l'absence de NTC, le PES/DGEBA montre une forte diminution de sa viscosité complexe avec l'augmentation de la température. A des températures similaires, le PES vierge a une viscosité complexe bien plus grande, mais qui est également réduite de façon significative jusqu'à 450°C. Ces deux systèmes se comportent ainsi comme des liquides avec l'apparition de bulles. Toutefois à partir de 450°C, la viscosité complexe du PES semble se

stabiliser et augmenter à nouveau. Le début anticipé de la dégradation et de la solidification du matériau à cause du cisaillement durant la mesure est probablement à l'origine de ce résultat. En présence de NTC, la viscosité complexe est bien augmentée par rapport aux polymères non chargés. En augmentant la température, la viscosité complexe des nanocomposites diminue puis se stabilise pour s'élever légèrement dans le cas du PES + NTC vers 400°C. Ce comportement est analogue au comportement d'un solide et est similaire au phénomène observé par Ma *et al.* avec les nanoargiles [177]. Les nanocharges engendrent une restriction des mouvements des chaînes macromoléculaires du polymère durant sa dégradation et agissent comme des sites de réticulation parmi ces chaînes, entraînant l'augmentation de la viscosité à une certaine température.

Lors de la combustion des matériaux (au cône par exemple), la partie supérieure des matériaux chauffe et commence à fondre. Avec une faible viscosité, le matériau a alors tendance à « buller » à haute température. Plus la température augmente, plus les bulles coalescent, s'intensifient à la surface, s'éclatent et brûlent avec un dégagement gazeux. Lorsque la viscosité est augmentée par l'ajout de NTC, la formation des bulles est limitée. Leur transport vers la surface n'interrompt pas l'homogénéité de la structure carbonée formée si la concentration en NTC est suffisante et leur dispersion bien homogène (cf. *paragraphe B.I.5*) [168].

Dans les différents cas étudiés, la présence de NTC à des taux supérieurs ou égaux à 1 % en masse semble permettre la formation d'un réseau de NTC avec une augmentation importante de la viscosité de la matrice. Cette dernière peut d'ailleurs expliquer les structures moins expansées des chars par rapport aux systèmes non chargés. Les images TEM analysées au *chapitre A* laissent supposer que la dispersion des NTC n'était pas uniforme dans les différents matériaux (présence d'agglomérats et de NTC individualisés). Cette disparité de dispersion est probablement la raison principale de la présence de craquelures pour le PES + NTC ou d'îlots carbonés pour le PES/DGEBA + NTC. Des bulles arrivent ainsi à être transportées à la surface du nanocomposite en repoussant les NTC sous forme d'îlots comme expliqué en *figure B.9*. Malgré les craquelures, la présence de NTC dans le PES permet au vu des résultats au cône, la formation d'un char jouant le rôle d'une barrière physique assez efficace. La présence et la dispersion de la DGEBA joue probablement un rôle inverse. Compte tenu de sa plus faible température de dégradation, la DGEBA s'évapore et se décompose rapidement, empêchant une bonne uniformité du char formé et déstructurant la couche protectrice durant la combustion. Malgré la bonne tenue mécanique des chars

PES/DGEBA + NTC au rhéomètre, ceci est une des causes des plus grandes quantités de chaleur dégagée durant la caractérisation au cône calorimètre.

### III.4- Conductivité thermique à haute température

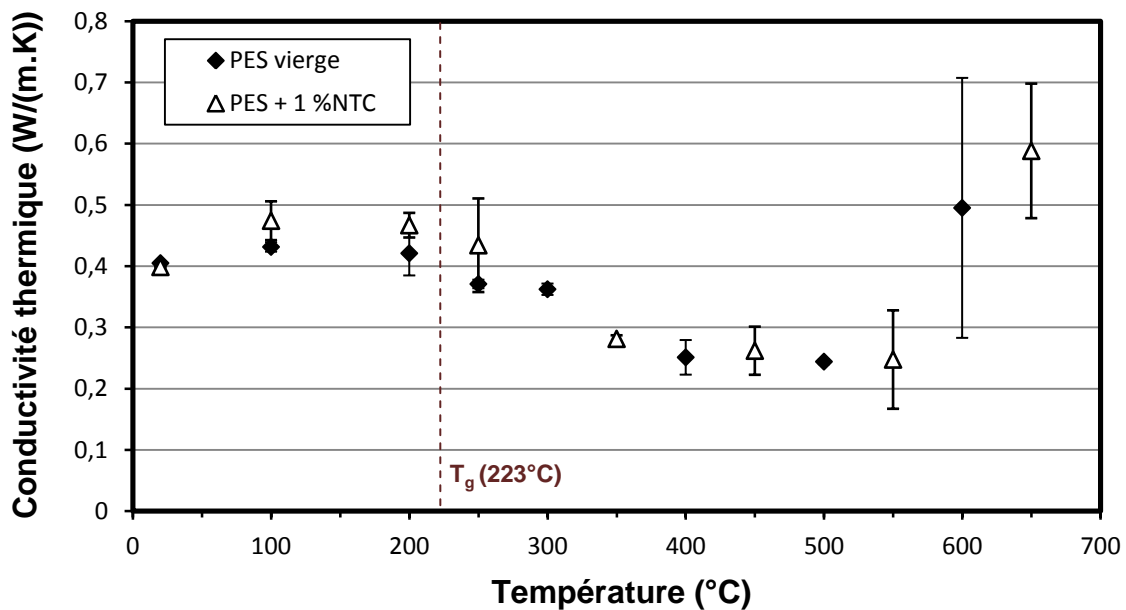
Les transferts de chaleur dans ou entre le matériau et le milieu environnant sont déterminants sur les propriétés au feu. Dans le cas des milieux poreux comme les chars, les mécanismes de transfert de chaleur peuvent se produire [178] :

- Par convection des gaz dans les cavités ou pores.
- Par rayonnement thermique entre les parois des pores.
- Par conduction thermique dans l'air ou le matériau solide.

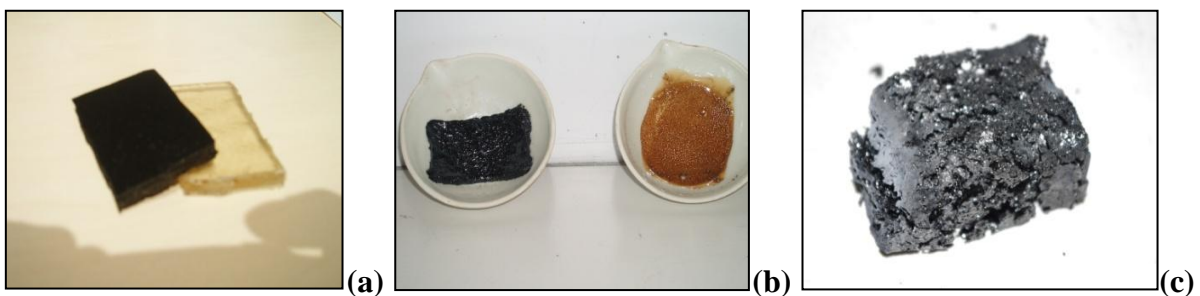
Aux faibles températures, les deux premiers mécanismes sont négligeables [179] comparativement au phénomène de conduction. Aux hautes températures, les phénomènes de convection dus au mouvement du gaz dans les pores sont considérés comme négligeables lorsque ces derniers ont des tailles inférieures à 1 cm [180]. Toutefois, les trois mécanismes peuvent se dérouler simultanément et interagir les uns avec les autres, compliquant l'analyse et la compréhension des phénomènes liés au transfert de chaleur. Nous nous sommes donc ici intéressés aux propriétés de conduction des matériaux de la température ambiante (état vitreux) jusqu'à de hautes températures permettant la formation du char. L'analyse de la conductivité thermique aux différents stades de la dégradation pourrait permettre une connaissance plus précise des phénomènes liés aux transferts de chaleur ainsi que l'impact des NTC sur ces derniers. Pour des raisons de coût et de fragilité des capteurs utilisés, nous avons uniquement testé le PES vierge et chargé à 1 % de NTC. Nous avons préférentiellement choisi ces matériaux au vu de leurs performances au feu et des tenues mécaniques de leurs résidus carbonés permettant un meilleur contact avec le capteur. La conductivité thermique des deux matériaux a été mesurée en fonction de la température entre 20 et 650°C sous atmosphère inerte et répertoriée en *figure B.18*.

Aucune différence notable et significative de conductivité thermique n'est remarquée entre le PES vierge et le PES contenant 1 % de NTC quelle que soit la température. Les NTC ne causent donc pas une amélioration des propriétés d'isolation du char. Dans le domaine précédant la transition vitreuse où les matériaux gardent leurs propriétés structurales (cf. *Figure B.19a*), une augmentation de la conductivité thermique est visible comme vu au chapitre A et observé dans la littérature [181]. Au passage de la transition vitreuse, les

matériaux ramollissent et de légères bulles peuvent apparaître vers 400°C (cf. *Figure B.19b*). Après ce passage de la  $T_g$  ( $\sim 220^\circ\text{C}$ ), la conductivité thermique des deux matériaux chute progressivement jusqu'à atteindre une valeur minimale de 0,22 W/m.K entre 400 et 550°C. La dégradation des matériaux débute aux alentours de 450°C. Le char se forme alors graduellement pour atteindre une structure optimale entre 550 et 600°C (cf. *Figure B.19c*). Une remontée significative de la conductivité thermique est alors observée avec l'augmentation de la température.



**Figure B.18** Evolution de la conductivité thermique (W/m.K) du PES et PES + 1 % NTC en fonction de la montée en température de 20 à 750°C



**Figure B.19** Images des échantillons de PES et PES + 1 % NTC avant le passage de la température de transition vitreuse  $T_g$  (a), après la  $T_g$  à 400°C (b) et après la température de dégradation (à 750°C) (c)

Au sujet de la chute de la conductivité thermique au dessus de la  $T_g$  pour des polymères amorphes, Dashora et Gupta [182] ont expliqué premièrement que les atomes et chaînes macromoléculaires subissent des mouvements et rotations intensifs et que le glissement des chaînes commence à jouer un rôle prédominant sur les variations de propriétés du matériau avec l'augmentation de la température ( $> T_g$ ). Plus la température augmente, plus

ce glissement des chaînes va créer des zones de vides ou vacantes, et entraîner des défauts ponctuels. Ces défauts freinent alors la diffusion des phonons (particules agissant principalement dans la conduction thermique des polymères) et augmentent les résistances thermiques avec l'élévation de la température [183]. Par conséquent, la conductivité thermique des polymères diminue.

Concernant l'augmentation de la conductivité thermique lors de la formation du résidu carboné, des phénomènes similaires sont observés dans la littérature [184,185,186]. Cette augmentation de la conductivité thermique des résidus intumescents exposés à des températures supérieures à 500°C est alors fortement dépendante des rayonnements thermiques à travers les pores.

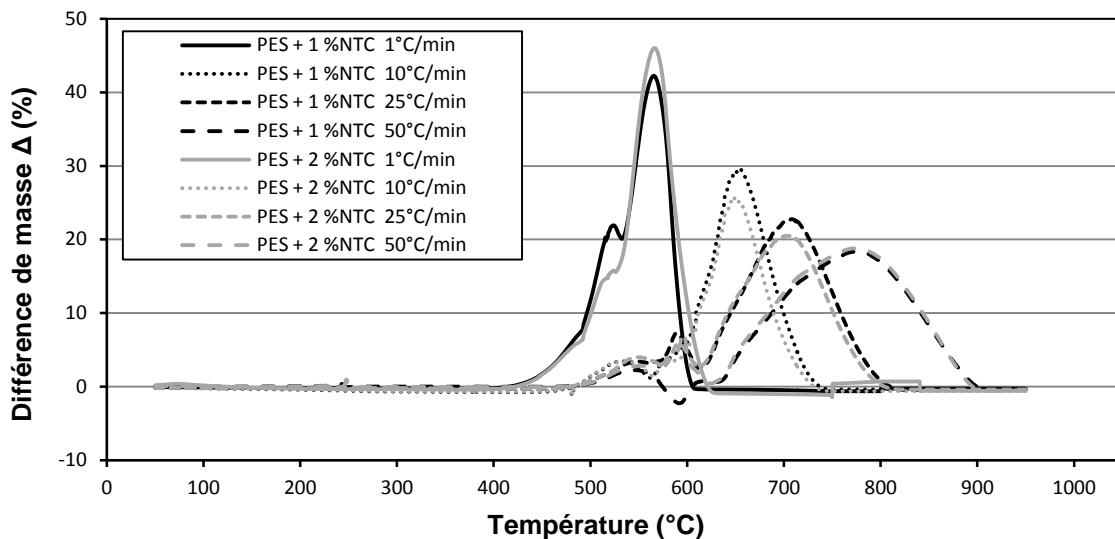
La conductivité thermique ne semble pas être le paramètre déterminant pour expliquer l'amélioration du temps d'ignition et des propriétés feu globales du PES par les NTC. En présence de nanoparticules en général, il est aussi attendu que les propriétés d'absorption thermique soient significativement changées [187]. Une mesure des flux de chaleur radiatifs et une estimation de la température à différentes épaisseurs des résidus intumescents en fonction du temps de caractérisation au cône pourraient hypothétiquement aider à clarifier les différents phénomènes observés.

Pour mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu, nous allons maintenant étudier l'influence des NTC sur la stabilité et la dégradation thermique des polymères.

## IV- Etude de la dégradation thermique

### IV.1- Etude de la synergie thermique polymère/NTC

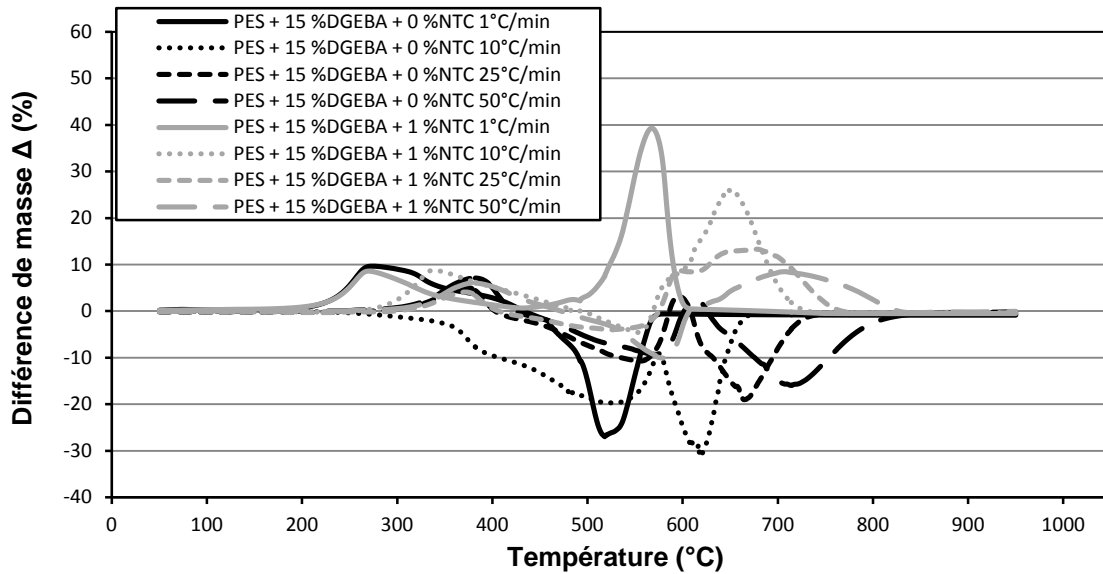
L'influence des NTC sur la stabilité thermique sous air du PES est visible grâce aux courbes de différences de masse représentées en *figure B.20*. On remarque que quelle que soit la cinétique utilisée, les NTC stabilisent le PES thermiquement avec des différences pouvant atteindre 20 à 40 % respectivement pour des vitesses de chauffage de 50 et 1°C/min. Une concentration de 1 ou 2 % de NTC en masse incorporée stabilise de façon très similaire le polymère. Une légère déstabilisation est toutefois observée entre 580 et 600°C pour une vitesse de chauffage de 50°C/min. Mais la différence de masse n'excédant pas 1 %, cette différence peut être considérée comme négligeable.



**Figure B.20** Courbes de différences de masse du PES + 1 % NTC et PES + 2 % NTC suivant différentes cinétiques de dégradation : 1 / 10 / 25 / 50°C/min

De la même façon, la répercussion de l'ajout de DGEBA sur la stabilité thermique du PES est illustrée en *figure B.21*. A l'exception de la courbe à 10°C/min, on remarque une stabilisation à des températures situées entre 200 et 400°C suivant la cinétique utilisée. La résine DGEBA se dégrade assez tôt en température (aux alentours de 150 et 200°C). On peut donc penser que le PES stabilise en premier lieu la DGEBA en retardant légèrement sa dégradation. Cependant, une fois dégradée, la DGEBA va déstabiliser thermiquement le PES avec des courbes de différences de masse situées entre -15 et -30 % à des températures supérieures à 450°C. A des vitesses de chauffage supérieures ou égales à 10°C/min, l'incorporation des NTC va permettre une diminution de cette instabilité thermique entre 450 et 580°C jusqu'à

une amélioration de la stabilité à des températures plus élevées. Avec une cinétique très faible de 1°C/min, on peut même observer une stabilisation sur toutes les plages de température.



**Figure B.21** Courbes de différences de masse du PES + 15 % DGEBA sans NTC et avec 1 % NTC suivant différentes cinétiques de dégradation : 1 / 10 / 25 / 50°C/min

L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites avec les NTC est aujourd'hui bien connue et peut être due à un certain nombre de paramètres qui peuvent agir de façon combinée [188]. On retrouve ainsi dans la littérature différentes explications :

- L'effet barrière avec la limitation des transports de masse ralentissant la libération des produits volatils en lien direct avec la structure en réseau des NTC et avec leur dispersion [163].
- L'augmentation de la conductivité thermique avec l'ajout des NTC permet une dissipation plus rapide de la chaleur à la surface du matériau, ce qui freine la dégradation de ce dernier [189].
- L'adsorption physique ou chimique des produits de décomposition par les NTC entraînant un effet retardateur de la dégradation du polymère à proximité des NTC [190].
- De bonnes interactions interfaciales entre le polymère et les NTC peuvent également augmenter l'énergie d'activation nécessaire à la dégradation du nanocomposite [191].

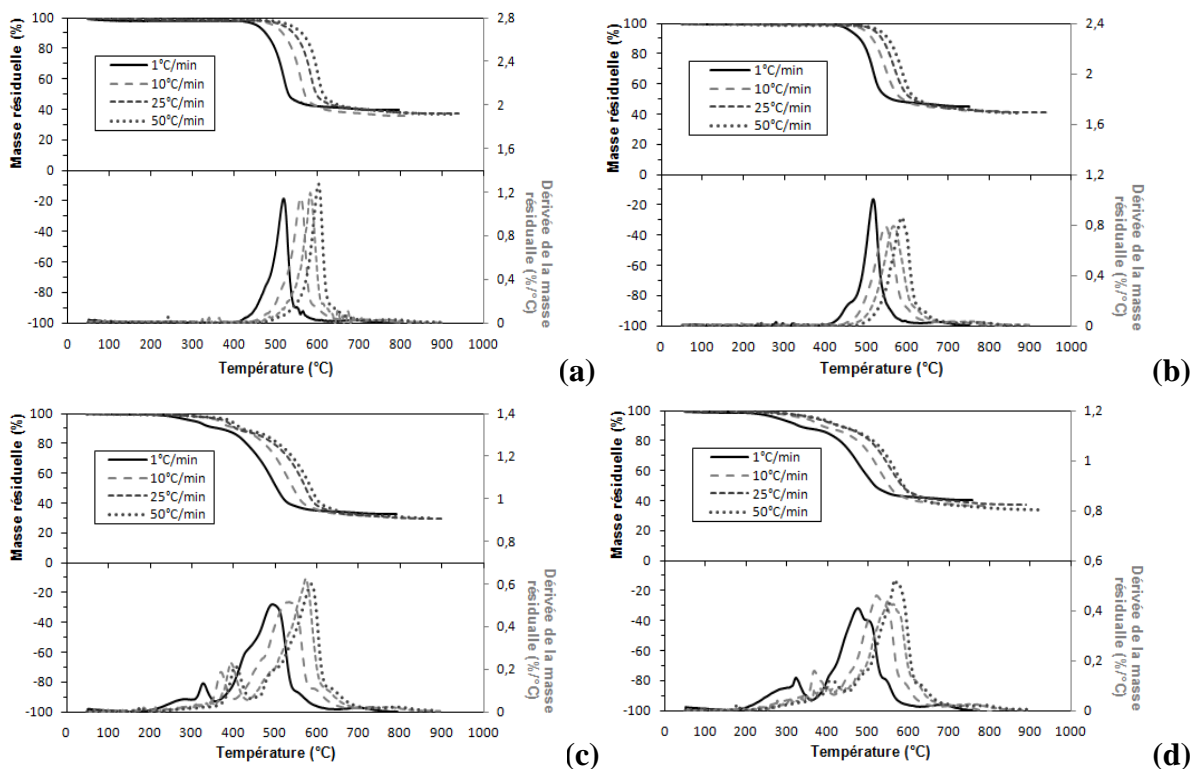
Dans notre cas, la conductivité thermique ne semble avoir aucune influence. Nous allons dans la suite essayer de déterminer et d'évaluer les différents paramètres et phénomènes intervenant au niveau de la stabilité et de la dégradation thermique des différents nanocomposites.

## IV.2- Cinétique de dégradation

Dans un premier temps, une étude de la cinétique de dégradation permet de mieux comprendre les comportements et les mécanismes mis en jeu durant la décomposition de ces nanocomposites, ainsi que de quantifier l'énergie nécessaire pour amorcer cette dégradation.

### IV.2.1- Dégradation sous atmosphère inerte

Sous condition pyrolytique ( $N_2$ ) et d'après la *figure B.22*, la dégradation du **PES** (a) et **PES + NTC** (b) se déroule en une seule étape avec une masse résiduelle restante de 40 à 50 % à la fin de la réaction de décomposition. Le début de la dégradation du PES est légèrement retardé d'une dizaine de degrés avec la présence des NTC. Les systèmes **PES + DGEBA** (c) et **PES + DGEBA + NTC** (d) se décomposent, quant à eux, en deux étapes sous atmosphère inerte avec la première étape correspondant à la dégradation de la DGEBA entre 250 et 400°C (selon la vitesse de chauffage utilisée). A cause de la déstabilisation thermique du PES par la présence de DGEBA, la masse résiduelle finale de ces nanocomposites est inférieure aux mélanges sans plastifiant et se situe entre 30 et 40 %. La température de début de dégradation est aussi légèrement avancée avec l'ajout de NTC comparativement au PES + DGEBA non chargé.

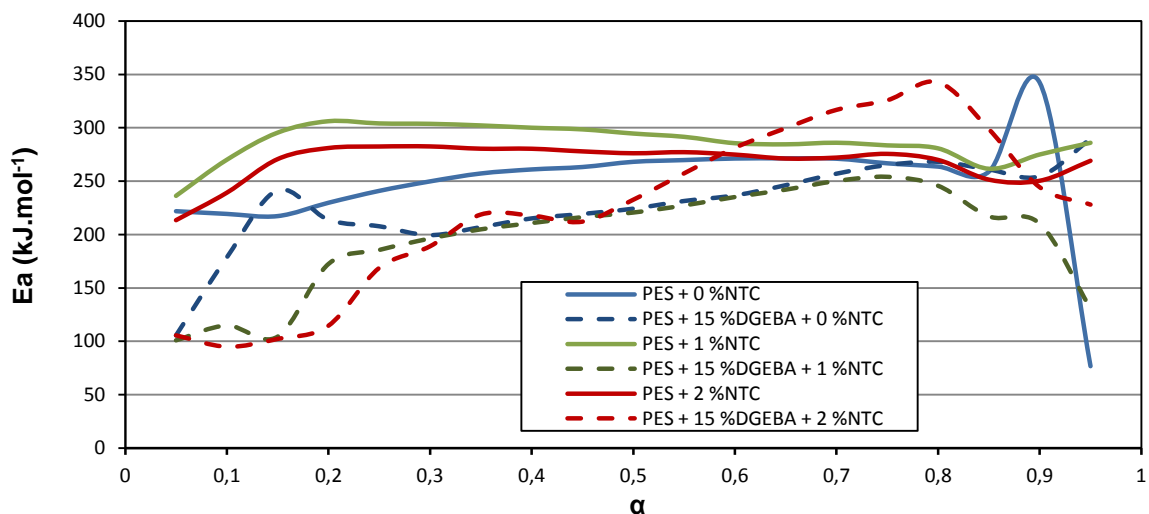


**Figure B.22** Courbes ATG sous azote et leurs dérivées en fonction de la température (°C) du PES vierge (a), du PES + 1 % NTC (b), du PES + 15 % DGEBA + 0 % NTC (c) et du PES + 15 % DGBEA + 1 % NTC (d) suivant différentes cinétiques de dégradation : 1 / 10 / 25 / 50°C/min



Une des approches pratique pour l'analyse de la cinétique est l'utilisation des modèles « libres » tels que le modèle de Friedman [192,193]. D'après les calculs suivant ce modèle, l'énergie d'activation ( $E_a$ ) pour la dégradation du PES sous atmosphère inerte est similaire entre le polymère vierge et chargé avec une plage située entre 200 et 300 kJ/mol (cf. **Figure B.23**). Toutefois, une augmentation de 50 à 150 kJ/mol est nécessaire en début de réaction pour dégrader les nanocomposites par rapport au polymère non chargé. Cette  $E_a$  reste ensuite relativement constante au cours de la dégradation.

Pour le PES + DGEBA non chargé une augmentation de  $E_a$  de 100 à 250 kJ/mol est visible en début de dégradation ( $0,05 < \alpha < 0,2$ ), contrairement aux nanocomposites PES + DGEBA + NTC dont l'énergie d'activation reste constante aux alentours de 100 kJ/mol. A des degrés d'avancement supérieurs à 0,2, l'énergie d'activation des deux systèmes se comporte de manière analogue avec une augmentation progressive jusqu'à 250, voire 350 kJ/mol dans le cas du PES + DGEBA + 2 % NTC. Une réduction de l' $E_a$  est enfin observée à partir de  $\alpha > 0,8$ . L'énergie d'activation nécessaire est globalement plus faible pour les systèmes contenant de la DGEBA que pour les systèmes sans plastifiant, ce qui explique la dégradation précoce et la déstabilisation du PES par la DGEBA.

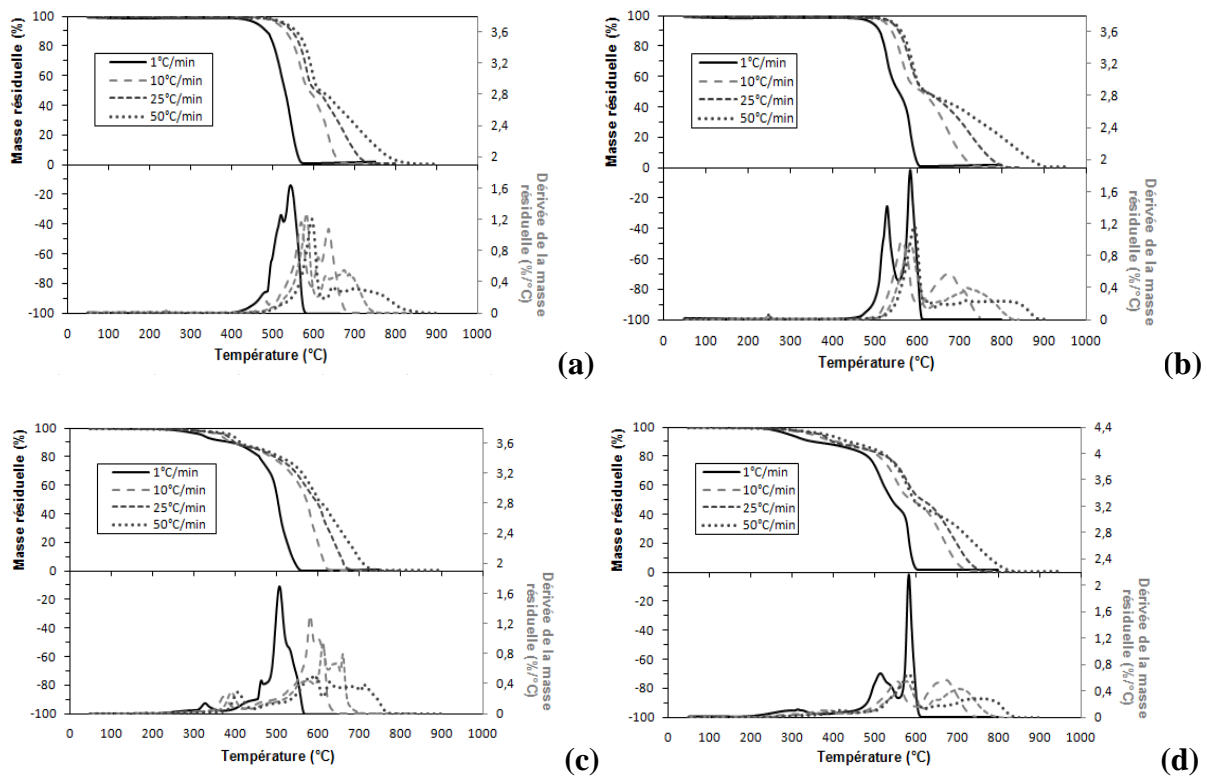


**Figure B.23** Evolution de l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) en fonction de l'avancement  $\alpha$  sous azote des systèmes PES et PES + 15 % DGEBA avec 0, 1 et 2 % NTC déterminée par la méthode de Friedman

#### IV.2.2- Dégradation sous atmosphère thermo-oxydative

La **figure B.24** représente les courbes ATG sous air et leurs dérivées en fonction de la température (DTG) des systèmes PES (**a**), PES + NTC (**b**), PES + DGEBA (**c**), PES + DGEBA + CNT (**d**) à différentes vitesses de chauffage (1, 10, 25 et 50°C/min). Aucun résidu n'est observé dans chacun des cas à la fin de la dégradation thermo-oxydative. Pour les

systèmes **PES** et **PES + CNT**, la dégradation se déroule en deux étapes avec la formation d'un char transitoire après un avancement d'environ 50 % de la dégradation. Plus la vitesse de chauffage augmente, plus la transition entre les étapes 1 et 2 est marquée avec un ralentissement de la dégradation du char formé. On remarque toutefois qu'à très faible vitesse (1°C/min), la dégradation du PES vierge ne présente pas de saut transitoire significatif contrairement au PES contenant des NTC. Ces derniers ont un effet activateur sur la formation du char. Avec l'incorporation de ces nanocharges dans le PES, la dégradation du char formé est particulièrement ralentie et se déroule à des températures beaucoup plus élevées que pour le PES vierge. De plus, la forme globale des courbes change en fonction de la cinétique de dégradation indiquant des réactions complexes.

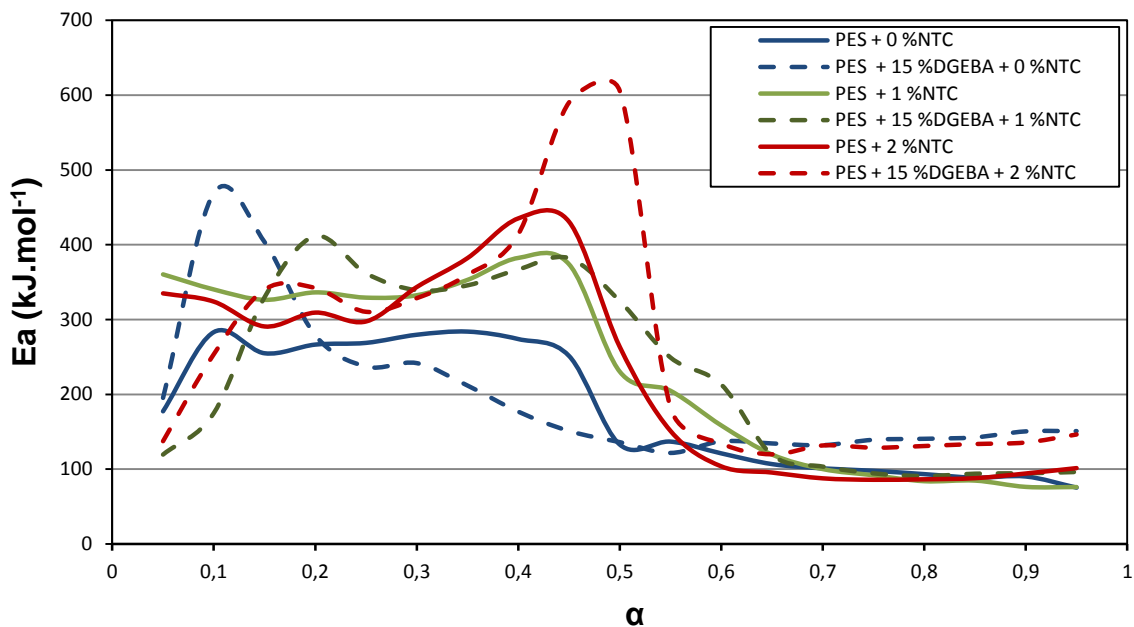


**Figure B.24** Courbes ATG sous air et de leurs dérivées en fonction de la température (°C) du PES vierge (a), du PES + 1 % NTC (b), du PES + 15 % DGEBA + 0 % NTC (c) et du PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC (d) suivant différentes cinétiques de dégradation : 1 / 10 / 25 / 50°C/min

Pour les systèmes **PES + DGEBA** (c) et **PES + DGEBA + CNT** (d), une étape supplémentaire est visible correspondant à la dégradation de la DGEBA présente à 15 % en masse dans le PES. Après 15 à 20 % de perte de masse, la dégradation thermique est ensuite très similaire à celle des systèmes PES et PES + CNT avec la formation d'un char transitoire encouragée par la présence de NTC après une perte massique de 60 %. La présence de

DGEBA accélère toutefois la dégradation thermo-oxydative du PES avec ou sans NTC. De la même manière, la forme globale des courbes change en fonction de la vitesse de chauffage démontrant l'intervention de réactions complexes dans la dégradation de ces systèmes.

Les courbes de l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) en fonction du degré d'avancement  $\alpha$  des quatre systèmes PES, PES + NTC, PES + DGEBA et PES + DGEBA + NTC sont représentées en **figure B.24**. Cette analyse révèle que l'énergie d'activation pour chacun des systèmes n'est pas constante en fonction de l'avancement de la dégradation. Dans le cas du PES vierge, l'énergie d'activation nécessaire à la première étape de dégradation ( $0,05 < \alpha \leq 0,5$ ) se situe principalement entre 250 et 280 kJ/mol. Avec l'ajout de NTC, l'énergie d'activation nécessaire à la décomposition du matériau est augmentée de 50 à 150 kJ/mol comparativement au polymère vierge. La deuxième étape de dégradation ( $\alpha > 0,5$ ) est par contre très similaire pour chacun des systèmes avec une diminution pour le PES et PES + NTC pouvant atteindre une énergie d'activation située entre 75 et 120 kJ/mol. Dans le cas du PES + DGEBA, l'évolution est un peu différente avec une augmentation de  $E_a$  de 200 à 480 kJ/mol entre 5 et 10 % de perte de masse, suivie par une diminution importante atteignant 110 kJ/mol à partir d'un degré d'avancement de 0,5. L'énergie d'activation se stabilise aux alentours de cette dernière valeur jusqu'à la fin de la dégradation. L'ajout de NTC dans le PES + DGEBA entraîne quant à lui une augmentation significative de  $E_a$  de 110 à 330 kJ/mol avec  $0,05 < \alpha \leq 0,15$ , puis une augmentation progressive jusqu'à 440, voire 600 kJ/mol pour  $0,15 < \alpha \leq 0,5$ , pour finir par une chute de 300 à 500 kJ/mol de  $E_a$  à partir de  $\alpha = 0,55$ .



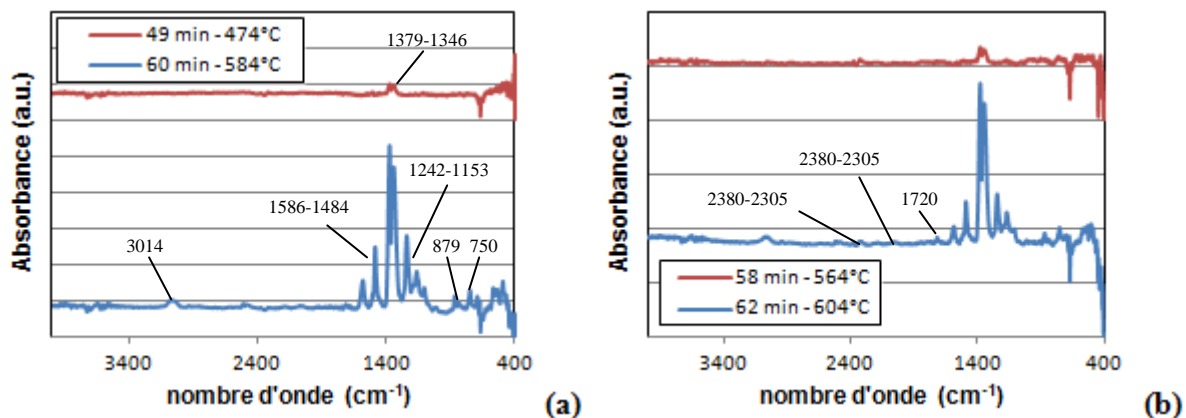
**Figure B.24** Evolution de l'énergie d'activation  $E_a$  (kJ/mol) en fonction de l'avancement  $\alpha$  sous air des systèmes PES et PES + 15 % DGEBA avec 0, 1 et 2 % NTC déterminée par la méthode de Friedman

### IV.3- Analyse de la phase gazeuse

L'analyse des effluents gazeux par le couplage ATG/IRTF a ensuite été effectuée pour nous donner des informations sur les modes d'action des NTC sur les mécanismes de protection des différents matériaux [194].

#### IV.3.1- Effluents gazeux sous atmosphère inerte

En *figure B.25*, des spectres IR des produits gazeux libérés lors de la dégradation du PES (a) et PES + 1 % NTC (b) sont observables.

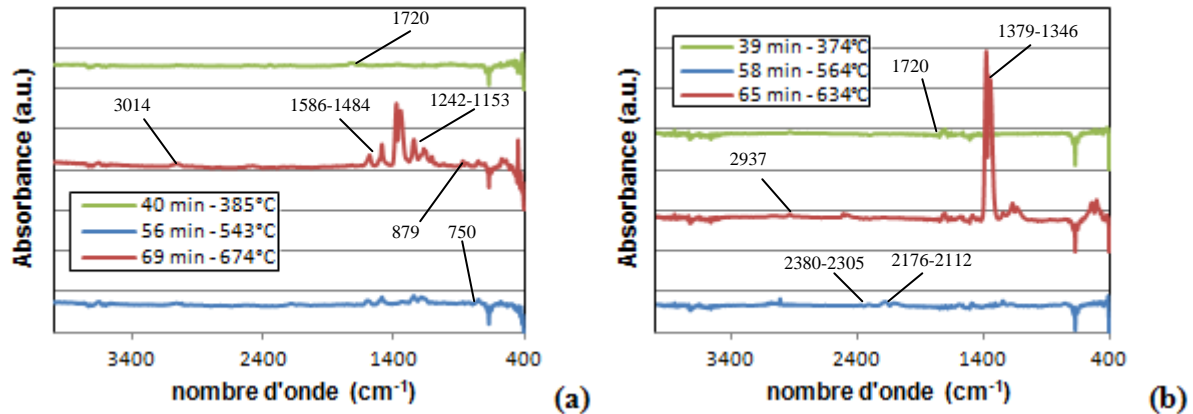


**Figure B.25** Spectres IRTF des produits volatils enregistrés à différents temps/températures lors de la dégradation du PES vierge (a) et du PES + 1 % NTC (b) sous azote à 10°C/min en ATG.

Pour le PES vierge, des bandes attribuées au SO<sub>2</sub> (1379-1346 cm<sup>-1</sup>) apparaissent vers 470°C pour finir par disparaître en fin de dégradation vers 630°C. La désulfuration sera le principal procédé de dégradation du PES sous atmosphère inerte. D'autres pics apparaissent toutefois à 1586-1484 cm<sup>-1</sup>, 1242-1153 cm<sup>-1</sup>, 879 cm<sup>-1</sup> et 750 cm<sup>-1</sup> que l'on relie à la présence respective de noyaux phényles, de groupements éther aromatiques, de liaisons C-H aromatiques et de dérivés phénoliques (Ph-OH). Un léger pic en fin de dégradation montre un faible dégagement de méthane (CH<sub>4</sub>) (3014 cm<sup>-1</sup>). Pour le PES + 1 % NTC, les mêmes pics sont observés à des temps/températures équivalents avec l'apparition également de légers pics de CO<sub>2</sub> (2380-2305 cm<sup>-1</sup>) et de CO (2176-2112 cm<sup>-1</sup>) en fin de dégradation, et d'une bande correspondant de façon plausible à la présence de groupements carbonyles (1720 cm<sup>-1</sup>). Les NTC ne semblent donc avoir aucune influence sur les dégagements gazeux.

En *figure B.26*, des spectres IR des produits gazeux libérés lors de la dégradation du PES/DGEBA (a) et PES/DGEBA + 2 % NTC (b) sont illustrés. Comme sous condition thermo-oxydative, de faibles dégagements sont visibles vers 380°C. Dans les deux cas, des

spectres à 2937 et 1720  $\text{cm}^{-1}$ , dont on suppose l'attribution respective à des liaisons C-H aliphatiques et à la présence de composés carbonylés, sont visibles. Un troisième pic est également observé avec une bande à 1240-1160  $\text{cm}^{-1}$  (groupe éther aromatique) pour le PES/DGEBA et une différente à 1586  $\text{cm}^{-1}$  (noyau phényle) pour le PES/DGEBA avec NTC.



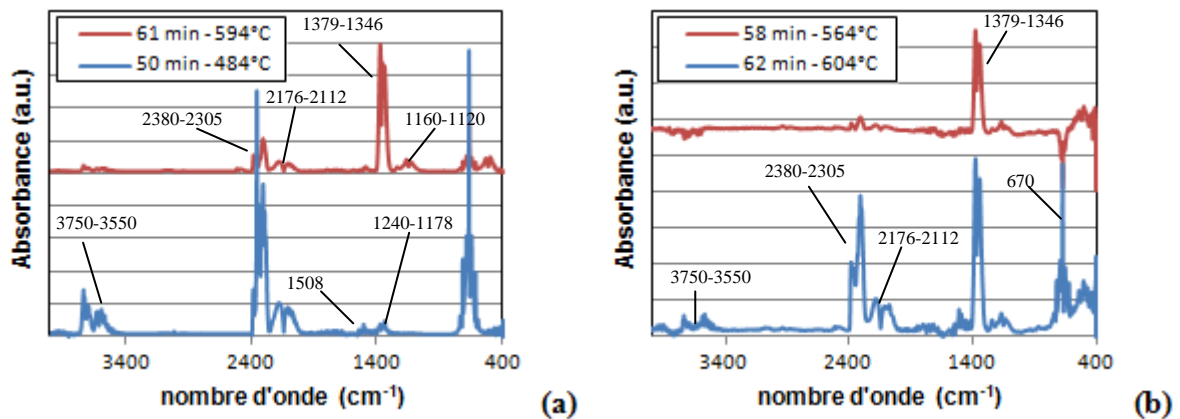
**Figure B.26** Spectres IRTF des produits volatils enregistrés à différents temps/températures lors de la dégradation du PES/DGEBA sans NTC (a) et du PES/DGEBA + 2 % NTC (b) sous azote à 10°C/min en ATG.

Une fois l'étape de dégradation de la résine DGEBA passée, les produits volatils dégagés sont similaires à ceux observés lors de la dégradation sous azote du PES vierge. Pour les deux systèmes plastifiés, le dégagement de  $\text{SO}_2$  devient prédominant au début et finit par s'estomper vers 600°C. On retrouve les pics similaires aux systèmes PES à 1586-1484  $\text{cm}^{-1}$ , 1240-1160  $\text{cm}^{-1}$ , 879  $\text{cm}^{-1}$  et 750  $\text{cm}^{-1}$ . Dans les deux cas, de légers dégagements de  $\text{CO}_2$ , CO et  $\text{CH}_4$  se déroulent en fin de dégradation.

#### IV.3.2- Effluents gazeux sous atmosphère thermo-oxydative

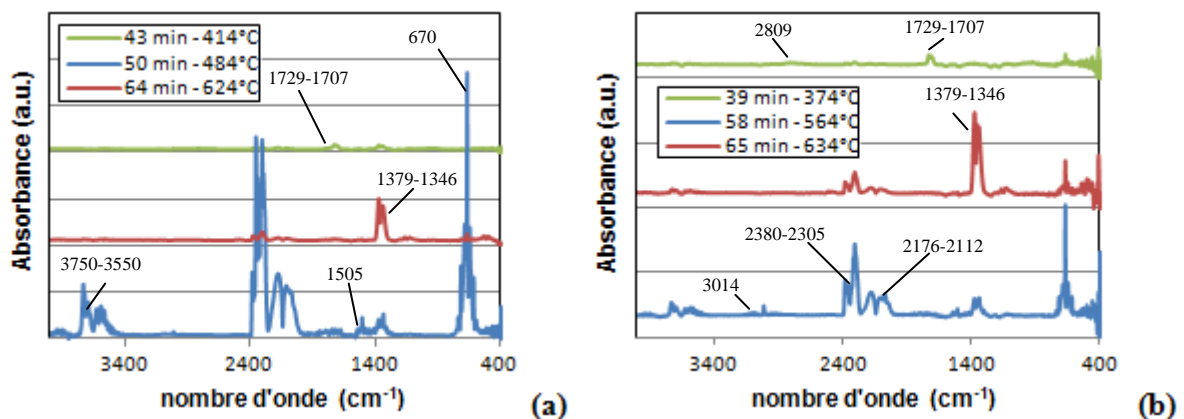
Sous air, le comportement est un peu différent. En *figure B.27*, certains spectres des produits volatils dégagés obtenus lors de la dégradation sous air du PES (a) et du PES + 1 % NTC (b) sont illustrés pour un couple temps/température donné. Lors de la première étape de dégradation des deux systèmes, les produits prédominants dégagés sont le  $\text{CO}_2$ , le CO et le  $\text{SO}_2$ , avec des spectres respectivement à 2380-2305  $\text{cm}^{-1}$ , 2176-2112  $\text{cm}^{-1}$  et 1379-1346 & 1160-1120  $\text{cm}^{-1}$ . On remarque toutefois qu'en présence de NTC, le dégagement de CO et  $\text{CO}_2$  est beaucoup moins important et arrive plus tardivement. Des bandes supplémentaires apparaissent pour le nanocomposite avec de légers pics à 1240-1178  $\text{cm}^{-1}$  révélant de possibles vibrations de valence de groupements éther aromatique (Ar-C-O) [Erreur ! Signet on défini.]. Lors de la deuxième étape de dégradation, les bandes correspondant au  $\text{SO}_2$  deviennent plus importantes avant de s'atténuer en fin de décomposition. Dans les deux cas,

une légère déshydratation est remarquée avec la présence de vapeur d'eau ( $3750-3550\text{ cm}^{-1}$ ) lors de la formation du char. Des bandes correspondantes aux vibrations de valence des liaisons C=C aromatiques sont également visibles à  $1508\text{ cm}^{-1}$ . Lors de la deuxième étape de dégradation, un pic que l'on attribue à la présence de dérivés benzéniques apparaît de plus à  $670\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure B.27** Spectres IRTF des produits volatils enregistrés à différents temps/températures lors de la dégradation du PES vierge (a) et du PES + 1 % NTC (b) sous air à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en ATG.

Pour les systèmes **PES plastifié** (cf. **Figure B.28**), l'incorporation de DGEBA dans le PES entraîne en premier lieu de légers dégagements de produits volatils vers  $380^{\circ}\text{C}$  avec des pics à  $2809-2734\text{ cm}^{-1}$  et  $1729-1707\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence de groupements aldéhydes ( $-\text{CHO}$ ).



**Figure B.28** Spectres IRTF des produits volatils enregistrés à différents temps/températures lors de la dégradation du PES/DGEBA sans NTC (a) et du PES/DGEBA + 2 % NTC (b) sous air à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en ATG.

Ces pics sont présents lors de la dégradation de la DGEBA et disparaissent rapidement aux alentours de  $420^{\circ}\text{C}$ . En présence de NTC, des bandes correspondant au  $\text{CO}_2$  apparaissent également en supplément de ces pics. Dans les systèmes plastifiés chargés ou non, du  $\text{CO}_2$  et

du CO sont dégagés au début de la deuxième étape jusqu'à la fin de la dégradation, même si le pic de CO apparaît plus tardivement dans le cas du nanocomposite. De la même façon, une désulfuration se passe lors de cette deuxième étape de dégradation, mais les pics de SO<sub>2</sub> s'estompent rapidement dans le cas du PES/DGEBA sans NTC, contrairement au nanocomposite. Pour ces derniers, les pics, aussi faibles soient-ils, sont présents jusqu'à la fin de la dégradation. Enfin, lors de la dernière étape de dégradation, de légers pics correspondant à la présence de H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et de liaisons C=C aromatiques sont également présents respectivement à 3750-3550, 3014 et 1505 cm<sup>-1</sup>.

Pour résumer et conclure cette partie, les NTC améliorent de façon générale la stabilité thermique des différents systèmes PES et PES/DGEBA. Cependant, l'incorporation de la résine DGEBA et des NTC a une influence particulière sur la dégradation thermique du PES. La dégradation thermo-oxydative du PES se déroule en deux étapes. Lors de la première étape, l'énergie d'activation augmente progressivement du fait de la formation du char qui va avoir un effet barrière sur la libération des produits volatils. Une E<sub>a</sub> supérieure est d'ailleurs requise avec l'ajout de NTC, démontrant l'effet bénéfique des NTC sur la stabilité et la formation d'une structure carbonée protectrice. Lors de la deuxième étape, l'E<sub>a</sub> diminue du fait de l'oxydation du char formé et de sa dégradation. A l'inverse, l'incorporation de la DGEBA déstabilise le PES et une chute de l'E<sub>a</sub> est observée au fil de l'avancement de la dégradation. Cette chute de l'E<sub>a</sub> est expliquée par la libération prématurée de produits volatils (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, ...) comparativement au PES vierge. L'ajout des NTC permet toutefois une stabilisation de cette E<sub>a</sub> du PES/DGEBA avant la dégradation du résidu carboné. Sous air, tous ces systèmes se décomposent majoritairement par des procédés de désulfuration, décarboxylation, décarbonylation, et par une légère déshydratation en toute fin de dégradation. En l'absence d'oxygène, le PES se dégrade en une seule étape marquée par la libération majoritaire de SO<sub>2</sub>. En présence de NTC et de DGEBA, aucune modification significative de la teneur des produits volatils libérés n'est notée.

Cette étude de la dégradation thermique nous permet d'avoir un aperçu de l'influence des NTC sur le comportement et le mécanisme de dégradation des différents systèmes. Les NTC apparaissent ne pas agir en phase gazeuse mais plutôt en phase condensée. Une étude supplémentaire des résidus en phase condensée par RMN ou par analyse GC-MS serait un complément intéressant pour déterminer de façon plus précise le comportement mécanistique de la dégradation des deux systèmes. Cette dernière est un travail en perspective.

## Conclusion

La recherche de l'amélioration des performances de tenue au feu des matériaux polymères par l'ajout de nanocharges est une voie prometteuse et d'intérêts scientifique et industriel. Les industries des transports aériens et ferroviaires sont d'ailleurs parmi celles les plus touchées par ces problématiques de retard au feu. Depuis une dizaine d'années, les NTC font partie de ces additifs permettant une amélioration des propriétés de retard au feu des polymères. Ce chapitre propose donc de comprendre quels sont les facteurs impactants et les mécanismes mis en jeu lors de la dégradation thermique et des performances au feu des nanocomposites à base de NTC.

La caractérisation au cône des différents polymères et nanocomposites a révélé de bonnes performances au feu intrinsèques du PES vierge, ainsi que les effets bénéfiques des NTC sur les propriétés au feu des différents systèmes. Ces améliorations sont particulièrement visibles pour le PES avec un temps d'ignition retardé, une réduction du RHR et du THE. La formation d'une structure intumescence est également remarquée. En corrélation avec l'élévation de la viscosité des différents systèmes par la présence des NTC, les résidus carbonés des nanocomposites présentent des structures moins expansées, moins friables et plus denses que celles des polymères non chargés. Les NTC limitent ainsi les transferts de chaleur et de masse et améliorent l'effet barrière de la couche protectrice. Toutefois, l'évolution de la conductivité thermique des matériaux en fonction de la température reste pratiquement inchangée entre le polymère vierge et chargé. La conduction thermique ne joue donc pas un rôle primordial dans l'amélioration des performances de tenue au feu de ces nanocomposites. D'autres phénomènes liés aux transferts de chaleur doivent donc se dérouler.

L'incorporation des NTC dans le PES et le PES/DGEBA a démontré une amélioration de la stabilité thermique, que ce soit sous atmosphère inerte ou thermo-oxydative. Ceci est renforcé par le fait que ces nanocomposites nécessitent majoritairement une élévation de l'énergie d'activation pour se dégrader. Dans le cas du PES, on peut noter une déstabilisation thermique bien marquée par l'ajout de la résine DGEBA. Une analyse de la phase gazeuse a été effectuée et révèle que les NTC ne semblent pas agir dans cette phase. Les espèces chimiques détectées sont identiques entre les polymères vierges et chargés. Il n'y a donc pas de modifications des espèces réactives. L'ajout de DGEBA, quant à lui, engendre des dégagements prématurés correspondant à des composés carbonylés. Lors de ces analyses en ATG-IRTF, les produits volatils observés sont majoritairement :



- SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et CO avec de légères volatilisations correspondant aux groupements aromatiques pour le PES et PES + NTC.
- SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, groupements aromatiques et groupements carbonylés pour le PES/DGEBA et PES/DGEBA + NTC.

Il apparaît de ces résultats que les NTC ont plutôt un mode d'action physique et agissent en phase condensée. Cependant, il est nécessaire d'étudier plus profondément l'influence des NTC sur cette phase condensée (GC-MS pyrolyseur). Une des pistes à suivre serait également de regarder l'évolution de la température et des flux de chaleur radiatifs à différentes épaisseurs des différents chars. Ceci permettrait de voir si les NTC n'influeraient pas sur le rayonnement ou la convection thermique lors du passage au cône calorimètre.

Après avoir étudié les propriétés de conduction, de tenue au feu et de tenue thermique des nanocomposites après extrusion, le prochain chapitre expliquera quelles sont les méthodes choisies pour insérer ces nanocomposites dans des composites polymères à renforts de fibres de carbone (CFRP), notamment par des solutions textiles. Pour cette nouvelle partie et dans le cadre du projet, aucune transposition de la tenue au feu des différents systèmes sous forme textile ne sera réalisée. Nous nous focaliserons plus particulièrement sur leur mise en œuvre par filage en voie fondue en perspective de la pré-orientation et de l'alignement des NTC dans la matrice thermoplastique (TP).



**CHAPITRE C : PRE-ORIENTATION ET  
ALIGNEMENT DES NTC PAR FILAGE EN  
VOIE FONDUE**

## Introduction

Dans l'industrie aéronautique, les principaux matériaux composites utilisés sont les composites polymères à renfort de fibres de carbone (CFRP). L'une des stratégies principales du projet IMS&CPS est d'insérer et d'aligner les NTC dans la matrice composite (*i.e.* résine thermodurcissable polyépoxyde) afin de renforcer mécaniquement et de rendre électriquement conductrice cette dernière dans différentes directions (X, Y et Z). Pour cela, un porteur de charges conductrices thermoplastique (TP) et soluble dans la résine polyépoxyde a été sélectionné: le polyéthersulfone (PES). Grâce à sa haute  $T_g$ , ce dernier a un rôle de renfort mécanique du composite en améliorant la ténacité de la matrice et en maintenant son comportement en température. L'objectif du projet est donc de fabriquer des nanocomposites à partir de ce TP/NTC sous formes de films, filaments ou nanofibres respectivement par étirage mécanique, filage et électrospinning. L'alignement des NTC dans la matrice thermoplastique engendré par ces différents procédés donnera une pré-orientation aux nanocharges avant leur insertion dans la préforme composite. Le thermoplastique permettra au moment de la dissolution dans la résine polyépoxyde de ne pas rompre l'alignement des NTC comme reporté par Abdalla *et al.* [195], leur conférant un milieu environnant hautement visqueux.

Notre rôle principal est d'étudier la filabilité et le filage en voie fondue du PES/NTC afin d'aligner les nanocharges dans l'axe des filaments. Du fait des cahiers des charges des différents partenaires industriels, ces filaments doivent présenter deux principales caractéristiques ou fonctions plutôt antinomiques :

- être le plus fin possible : idéalement les diamètres des monofilaments doivent être situés entre 20 et 100  $\mu\text{m}$  au maximum
- contenir le plus grand taux de NTC possible et être potentiellement conducteur électrique.

Par le biais du procédé de tissage, une orientation des NTC dans les directions X et Y sera envisagée à partir de ces filaments. Les tissus réalisés devront présenter une masse surfacique maximum de 60  $\text{g}/\text{m}^2$ . Pour l'orientation dans la direction Z (perpendiculaire aux plis), des procédés de piquage et de couture de préformes à base de ces filaments seront étudiés par certains partenaires du projet.

Toutes ces restrictions ont principalement pour objectif de :

- Maitriser le phénomène de séparation de phase induite par la réaction de polymérisation pour éviter les inversions de phases et l'apparition de nodules de TP dans la résine polyépoxyde.
- S'adapter aux limitations physiques (géométrie, épaisseur, masse surfacique, etc.) dans la fabrication des composites actuels.

Pour rappel, compte tenu des faibles performances thermiques du phénoxy, les industriels du projet ont décidé d'abandonner ce système pour éviter les pertes thermomécaniques du composite final. Nous allons donc nous focaliser uniquement sur l'insertion et l'alignement des NTC dans les systèmes filamentaires/fibreux à base de PES. Nous évoquerons dans ce chapitre les différentes méthodes appliquées pour élaborer des filaments à base de PES par le procédé de filage en voie fondue. Du fait de ses transitions thermiques élevées ( $T_g \approx 226^\circ\text{C}$ ) et de sa haute viscosité, ce polymère rend évidemment très complexe sa mise en œuvre par ce procédé. Différentes stratégies ont donc dû être mise en place. L'analyse de la morphologie et des propriétés mécaniques, électriques et de dissolution dans la résine polyépoxyde des filaments seront abordées. Nous concluons par l'explication des méthodes d'intégration de ces filaments pour une localisation et une orientation contrôlées des NTC dans le composite final.

## **I- Etat de l'art : Les fibres polymères chargés avec des nanotubes de carbone**

### **I.1- Alignement des NTC dans les matrices polymères**

Malgré les propriétés exceptionnelles des NTC, employer ces derniers en tant que renforts dans une matrice polymère est souvent limité du fait des problèmes de dispersion et des faibles interactions interfaciales entre les nanoparticules et le milieu hôte [196]. Une des approches pour améliorer les propriétés multifonctionnelles des nanocomposites polymères/NTC est l'alignement des nanocharges carbonées dans la matrice en prenant avantage des hautes performances anisotropiques des NTC [197]. Grâce à l'alignement de ces derniers, Khan *et al.* ont par exemple pu observer des améliorations importantes des propriétés mécaniques et électriques de nanocomposites à base de polyépoxyde, avec notamment une percolation atteinte à 0,0031 % avec les NTC alignés contre 0,034 % en volume de NTC avec une orientation aléatoire des NTC [198]. Différentes méthodes sont

aujourd'hui expérimentées pour aligner ces NTC dans une matrice polymère. Une présentation des principales méthodes est abordée ci-dessous.

Premièrement, l'utilisation d'un **champ magnétique** permet d'induire un alignement des NTC dans les nanocomposites. Kimura *et al.* ont élaboré des nanocomposites avec des propriétés électriques et mécaniques anisotropiques supérieures, en alignant des NTC multiparois dans du polyester (PET) par polymérisation d'une solution de monomères/NTC sous un champ magnétique constant de 10 Teslas (T) [199]. En se basant sur la même méthode, Steinert et Dean ont amélioré la conductivité électrique de films nanocomposites de PET en alignant les NTC par passage de la solution de PET/NTC à travers un appareil d'imagerie à résonance magnétique (IRM) [200].

Une autre solution est d'appliquer un **champ électrique**. Martin *et al.* sont les premiers à avoir utilisé cette méthode dans les nanocomposites polymères/NTC [201]. En appliquant un courant alternatif ou continu entre deux électrodes, ils ont pu aligner des NTC durant la cuisson d'une résine polyépoxyde. En ajustant la tension et la fréquence du champ électrique appliqué à une solution de monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) et de NTC, Zhang *et al.* ont également réussi à aligner efficacement les NTC améliorant ainsi les propriétés mécaniques et électriques du PMMA synthétisé [202].

D'autres solutions peuvent être trouvées pour l'alignement des NTC telles que la **gélation/cristallisation** à partir d'une solution colloïdale [203], la **filtration** d'une solution dispersée de NTC [204] ou encore l'utilisation d'un **plasma** directement lors du dépôt chimique en phase vapeur (PECVD) pour produire les NTC [205].

Cependant, les méthodes les plus couramment utilisées sont les alignements de NTC induits par le **cisaillement** et l'**écoulement** d'un mélange contenant des NTC [206]. On retrouve ainsi la mise en œuvre et l'étirage de film par extrusion ou injection d'une solution. Safadi *et al.* ont par exemple aligné des NTC multiparois dans du polystyrène (PS) dans la direction de l'écoulement de la solution PS/NTC en l'injectant et la filant à très grande vitesse, faisant passer le matériau d'un état isolant à conducteur [207]. En utilisant cette même matrice polymère, Thostenson et Chou ont aligné les NTC par extrusion et étirage du mélange fondu avant refroidissement [208]. Ils ont observé un module et une contrainte à la rupture augmentés respectivement de 49 et 137 % par rapport au polymère vierge.

Sur le même principe, la méthode qui va nous intéresser dans notre étude est l'alignement des NTC dans des fibres polymères. Nous allons donc nous concentrer pour la suite sur les

principes des différents procédés de filage existants pour préparer ces fibres et aligner les NTC.

## **I.2- Les procédés de filage**

Le filage des fibres synthétiques ou artificielles consiste à former des filaments en amenant le ou les polymère(s) à travers une ou plusieurs filières composées de trous (ou canaux) de diamètre et forme identiques pour assurer une bonne régularité des filaments. Le transport de ces polymères vers les filières se fait soit à l'état fondu par extrusion, soit par mise en solution. Une étape d'étirage est ensuite appliquée au(x) filament(s) pour leur conférer des propriétés physiques, mécaniques ou thermiques souhaitées et optimisées. Dans le cas des nanocomposites, l'étirage permet également l'orientation et l'alignement des nanocharges dans l'axe de production des filaments. Il existe quatre principaux types de filage et des dérivés suivant le type de polymère à mettre en œuvre :

- Le filage par voie fondue
- Le filage par voie solvant
- Le filage à l'état gel
- L'électrofilage ou électrospinning

### **I.2.1- Le filage en voie fondue**

Le filage en voie fondue amène le(s) polymère(s) à l'état fondu jusqu'aux filières par extrusion. Généralement, les polymères sont étuvés avant manipulation pour retirer toute humidité préjudiciable au bon déroulement du procédé. Les températures d'extrusion utilisées sont ajustées en fonction de la viscosité du polymère, de la pression de filage et de la vitesse d'extrusion [209]. Après passage par les filières à l'aide d'une pompe volumétrique, les filaments sont refroidis par trempage thermique. Ce refroidissement est assuré par une soufflerie qui dirige de l'air ambiant ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) dans le sens transversal à la production. Les filaments convergent ensuite vers un même point pour être ensimés. Cet ensimage ne modifie pas la structure ou les propriétés des filaments. Il est absolument indispensable durant le procédé de filage pour plusieurs raisons :

- La lubrification pour faciliter le glissement du fil sur les organes métalliques,
- Le rôle antistatique pour supprimer la répulsion entre filaments due aux charges électriques développées lors des divers frottements,

- La cohésion entre les filaments durant le procédé de filage et lors des opérations suivantes (débobinage, retordage, tissage, etc.).

Deux possibilités de filage s'offrent alors après l'ensimage des filaments :

- Le procédé de filage à haute vitesse où les filaments sont directement collectés en sortie de filières sur des rouleaux à très haute vitesse (supérieure à 3000 m/min)
- Le procédé de filage à plus faible vitesse que l'on appelle procédé de filage-étirage où les filaments sont premièrement mis en œuvre à des vitesses comprises entre 300 et 3000 m/min (cf. *figure C.1*). Puis, ils sont étirés et directement retordus dans certains cas. L'étirage est appliqué entre deux rouleaux tournants et chauffés : le rouleau d'alimentation ( $R_1$ ,  $V_{R1}$ ) et le rouleau d'étirage ( $R_2$ ,  $V_{R2}$ )

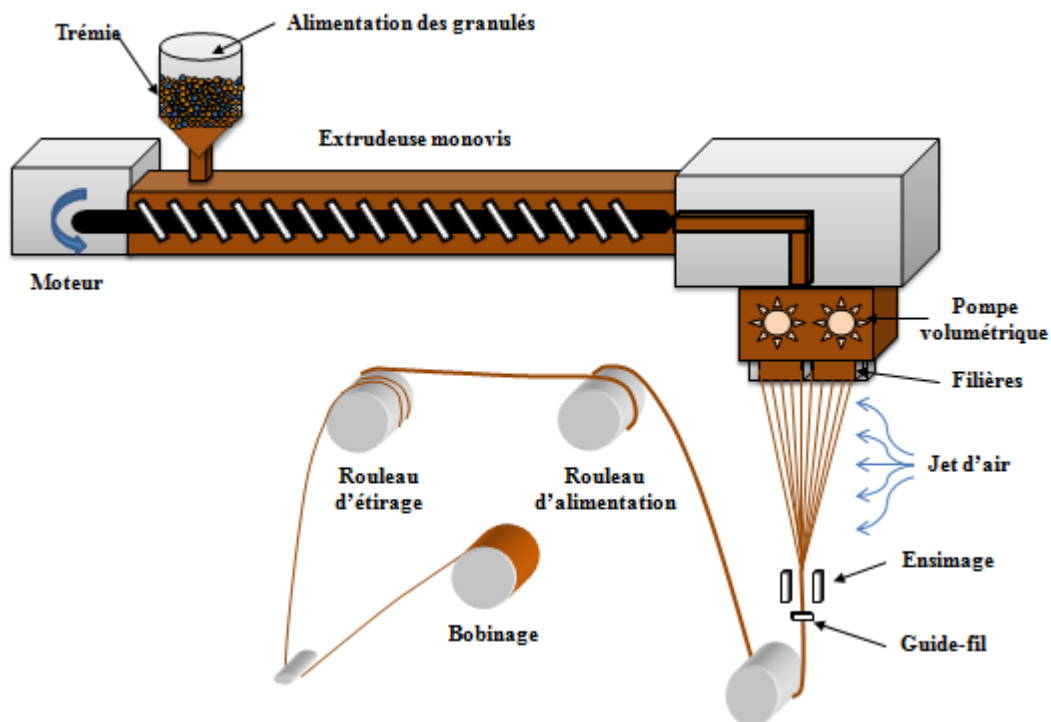


Figure C.1 Représentation schématique du procédé de filage en voie fondue

Quatre catégories de filaments selon l'orientation des chaînes macromoléculaires peuvent être répertoriées [210,21] :

- **LOY** (*Low Oriented Yarn*) pour les vitesses de production inférieures à 1500 m/min
- **POY** (*Partially Oriented Yarn*) pour les vitesses de production entre 1500 et 3000 m/min
- **HOY** (*High Oriented Yarn*) pour les vitesses de production entre 4000 et 6000 m/min
- **FDY** (*Fully Drawn Yarn*) pour les vitesses de production supérieures à 6000 m/min



### I.2.2- Le filage en voie solvant

Le filage en solution (ou en voie solvant) consiste à mettre le polymère en solution dans un solvant A qui sera amené ensuite à travers les filières pour créer les filaments. L'élimination du solvant peut se dérouler en utilisant deux voies possibles :

- Le filage par voie humide
- Le filage par voie sèche

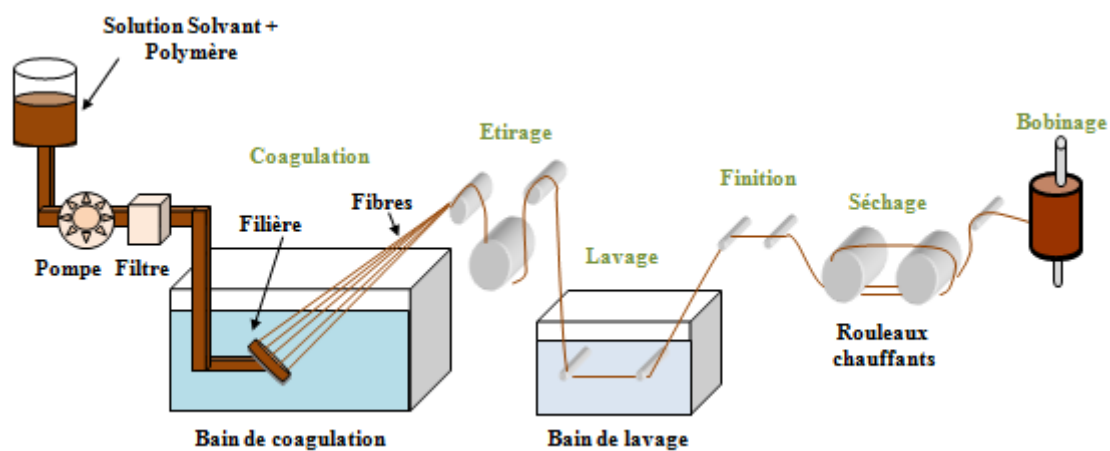


Figure C.2 Représentation schématique du procédé de filage par voie humide

Le procédé le plus ancien est le *filage par voie humide* où les filaments sont directement précipités dans un bain de coagulation (cf. *Figure C.2*). Ce bain de coagulation est constitué d'un ou plusieurs non-solvant(s) B du polymère qui sont miscibles avec le solvant A. Des phénomènes d'inversion de phase ont alors lieu avec des transferts diffusifs du solvant A vers le(s) non-solvant(s) B et inversement pour laisser le polymère se solidifier et le(s) filament(s) se former. Ce procédé n'est pas universel et dépend fortement de la nature du polymère à mettre en œuvre. Toutefois, il est souvent d'usage après la coagulation d'effectuer un étirage pour améliorer les propriétés mécaniques du ou de(s) filament(s), un lavage et un séchage à chaud pour retirer le solvant restant, avant le bobinage. Des étapes de finition comme un ensimage ou une enduction peuvent également être ajoutées. L'acrylique, la rayonne ou les aramides sont notamment filés avec cette technique. Les mécanismes liés à cette technique seront développés au *chapitre D*.

Le *filage par voie sèche* quant à lui permet l'extraction du solvant par air chaud pulsé ou radiant (cf. *figure C.3*). Les mêmes étapes utilisées pour le filage par voie humide peuvent être ajoutées avant le bobinage. Les filaments d'acétate ou de triacétate sont par exemple filés avec cette méthode.

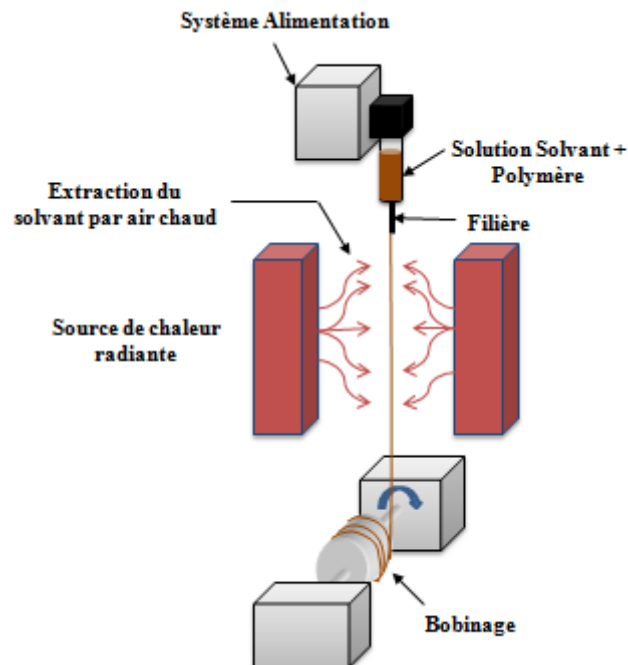
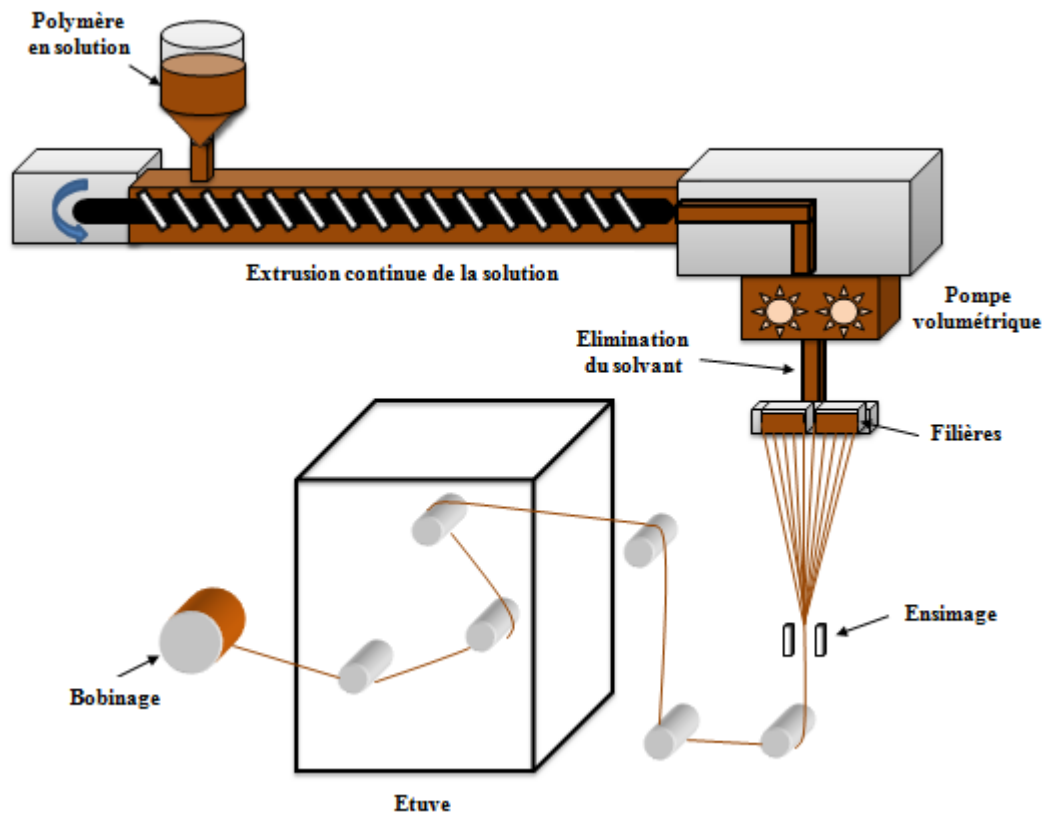


Figure C.3 Représentation schématique du procédé de filage par voie sèche

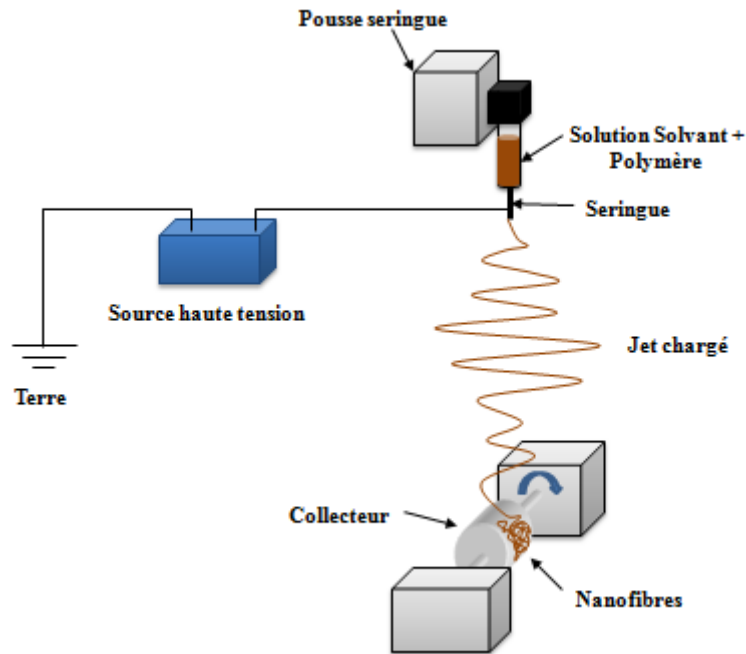
### I.2.1- Le filage à l'état de gel



**Figure C.4** Représentation schématique du filage à l'état gel [209]

D'autres procédés spéciaux peuvent être aussi utilisés comme le *filage à l'état de gel* [211,212] (cf. *figure C.4*). Ce dernier inventé par l'entreprise hollandaise DSM permet l'obtention de fibres à hautes performances mécaniques comme le poly (éthylène) à haute densité (PEHD) par exemple [213]. Les fibres PE de noms commerciaux Spectra<sup>®</sup> et Dyneema<sup>®</sup> font partie des fibres réalisées par filage à l'état de gel. Comme pour le filage en voie solvant, le polymère présentant des hautes masses molaires est mis en solution dans un solvant. Cette solution visqueuse est ensuite amenée jusqu'à une pompe volumétrique. Avant d'être transporté aux filières à l'aide de cette pompe, le solvant est évaporé. Le polymère arrive alors aux filières, ni à l'état fondu, ni en solution, mais à l'état de gel. Les filaments présentent alors un très haut degré d'orientation en sortie de filières avec une possibilité de post-étirage très importante, ce qui leur confère de très bonnes propriétés mécaniques.

## I.2.2- L'électrospinning



**Figure C.5** Représentation schématique de l'électrospinning

L'électrofilage ou électrospinning est une technique brevetée par Formhals en 1934 [214]. Cette méthode a connu un regain d'attention ces deux dernières décennies du fait de sa capacité à générer des diamètres de fibres de l'ordre d'une centaine de nanomètres [215,216]. Le principe de cette technique est schématisé en *figure C.5*. Le polymère est solubilisé dans un solvant puis injecté dans une seringue. Un champ électrique à haute tension (typiquement de 5 à 30 kV) est appliqué à cette dernière et à la surface de la solution. Si ce champ électrique est assez fort, des nanofibres sont alors générées par le jet chargé électriquement sortant de la seringue. Le solvant s'évapore avec l'apport de chaleur durant l'expérience et les nanofibres sont éjectées et récupérées sur un collecteur plat ou en forme de rouleau rotatif. Ces nanofibres trouvent aujourd'hui de multiples applications dans divers secteurs : biomédical, filtration, composites, équipement de protection individuel, optique ou électronique, etc.

### **I.3- Le filage des nanocomposites polymères/NTC**

Depuis la première considération par Ajayan *et al.* que l'étirage était une méthode tout à fait appropriée pour aligner les NTC dans une matrice polymère, des études se sont amplifiées au niveau des fibres polymères/NTC [217]. L'orientation des NTC dans les fibres polymères est d'ailleurs due à la combinaison du procédé de filage et de l'étirage. Toutefois,

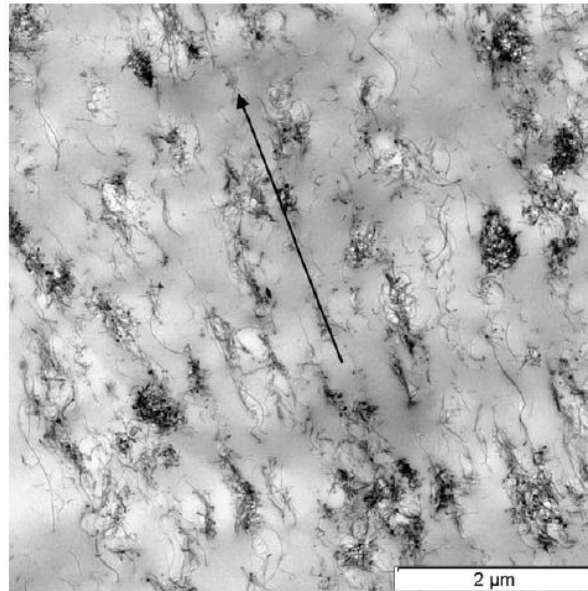
la préparation des fibres polymères à base de NTC est rendue complexe à cause des problèmes d'agglomération des NTC quel que soit le procédé de filage [19]. Malgré ces difficultés, les moyens utilisés pour filer ces nanocomposites chargés en NTC ont été étudiés par les principaux procédés de filage : filage en voie fondue [218,219], filage en voie solvant [220], filage en voie gel [221] ou électrospinning [222].

### **I.3.1- Les fibres obtenues par voie fondue**

L'obtention de fibres par *voie fondue* est la voie la plus directe et la plus facilement adaptable à une échelle industrielle [223]. Toutefois, l'augmentation de la viscosité qui découle de l'incorporation des NTC dans la matrice thermoplastique entraîne d'importantes difficultés de mise en œuvre [224]. L'augmentation du cisaillement engendré par cette viscosité accrue cause également des modifications voire des dégradations structurelles du polymère [225]. Les matrices polymères classiquement utilisées avec cette méthode sont le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polypropylène (PP), le polyamide (PA) ou encore le polyacide lactique (PLA). Le taux de NTC incorporé est généralement en dessous de 5 % en masse. Dans de rares cas, les NTC sont insérés au-dessus de cette concentration malgré l'agglomération des NTC dans la matrice polymère, limitant la filabilité du mélange. Perrot *et al.* ont par exemple réussi à réaliser des fibres polyamide 12 contenant 7 % en masse de NTC grâce à des mélanges produits par la société Arkema, et présentant une dispersion et une distribution très homogènes [226]. Concernant les propriétés, deux fonctions principales sont généralement souhaitées de façon séparée ou combinée : l'amélioration des propriétés mécaniques des fibres, et rendre ces dernières électriquement conductrices.

Sulong *et al.* ont renforcé mécaniquement des fibres de polyéthylène contenant 0,5 % en masse de NTC fonctionnalisés après optimisation de leur procédé de filage en voie fondue. Malgré un cisaillement et un étirage très faibles, ce dernier et les NTC, qui jouent le rôle d'agent nucléant, vont augmenter le taux de cristallinité du polymère, expliquant l'amélioration des propriétés mécaniques [227]. Haggenueller *et al.* ont également observé une amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation de la concentration en NTC et de l'étirage dans une matrice PMMA, en montrant l'importance de l'alignement des NTC dans l'axe de la fibre [228]. Différentes méthodes sont utilisées pour étudier cette orientation des NTC dans les fibres nanocomposites : spectroscopie Raman [229], MEB [230] ou encore MET [231]. Par exemple, Pötschke *et al.* ont expérimenté cette dernière méthode sur des fibres de PLA contenant 3 % en masse de NTC utilisées dans le cadre de détection de

liquide/solvant [232]. La **figure C.6** reprend une image MET résultant de ces analyses et montre bien l'alignement des NTC dans l'axe de la fibre avec, cependant, la présence d'agglomérats.



**Figure C.6** Image MET d'une fibre de PLA contenant 3 % en masse de NTC réalisée par filage en voie fondue : alignement des NTC dans l'axe de production de la fibre [232]

Le rôle de l'alignement, de la dispersion et de la présence d'agglomérats sont des facteurs très importants lorsqu'une amélioration mécanique et électrique de la fibre sont recherchées. Un compromis doit généralement être trouvé entre ces deux propriétés [233]. L'étirage permet l'augmentation des propriétés mécaniques par orientation des chaînes macromoléculaires, et provoque l'alignement des NTC. Cet alignement entraîne une augmentation de la distance entre les nanoparticules, ce qui provoque une chute de la conductivité électrique [19]. Pour compenser cette augmentation de NTC, une solution peut être trouvée par l'augmentation de la concentration en NTC dans le polymère. Mais cela se fait souvent au détriment de la facilité de mise en œuvre (augmentation de la viscosité à l'état fondu) et des propriétés mécaniques (présence multipliée d'agglomérats amenant des zones de faiblesse dans la fibre) [234,235].

### I.3.2- Les fibres obtenues par les autres voies

La *voie solvant* permet d'incorporer des taux plus importants en NTC. Sa et Kornev ont incorporé dans des fibres d'alginate jusqu'à 23 % en masse de NTC monoparois. Ces fibres présentent une très grande flexibilité et une conductivité électrique similaire à certains métaux [236]. D'un point de vue mécanique, Dalton *et al.* ont produit une centaine de mètres de fibres de PVA chargées à 60 % en masse de NTC, et qui d'après les résultats, présentent

une résistance 5 fois supérieure aux fibres d'araignées et à toute autre fibre naturelle ou synthétique existante [237]. A des concentrations en NTC plus faibles, Spinks *et al.* ont développé par le procédé de filage en voie solvant des fibres de chitosane contenant 5 % de NTC avec des propriétés mécaniques améliorées. Ce renfort mécanique s'est fait grâce à une meilleure dispersion des NTC par combinaison de l'ultrason et de la centrifugation pour rompre les agrégats [238]. Toutefois, cette voie présente des productions plus faibles. Elle est très consommatrice en solvant, ce qui engendre des coûts industriels plus élevés par rapport au procédé en voie fondue.

La *voie à l'état de gel* a connu un regain d'intérêt ces dernières années pour la production de fibres de polyacrylonitrile (PAN) et PAN+NTC pour avoir une forte cristallisation et orientation des chaînes polymères. Ces fibres serviront de précurseurs à la fabrication des fibres de carbone et permettront d'atteindre des structures, des densités et des résistances mécaniques très performantes [239]. En utilisant ce procédé, Chae *et al.* ont réussi à atteindre des diamètres de 1  $\mu\text{m}$  pour les fibres de carbone amorcées avec des fibres PAN chargés à 1 % en masse. Ces dernières présentent des modules d'élasticité et des contraintes à la rupture respectivement de 49 et 64 % supérieurs aux fibres de carbone préparées à partir de PAN seul [240,241]. Outre le cas du PAN, on retrouve également une amélioration des propriétés mécaniques du PVA préparé par filage à l'état gel en incorporant des NTC. Zhang *et al.* ont ainsi augmenté le module d'élasticité du PVA de 40 % en incorporant 3 % en masse de NTC [221]. En incorporant des NTC purifiés par oxydation et fonctionnalisés, Wang *et al.* ont également pu améliorer fortement la résistance mécanique et la tenue thermique de fibres de poly (éthylène) haute densité après un triple étirage [242].

Le procédé d'*électrospinning* quant à lui montre son grand intérêt dans la fabrication de nanofibres malgré des productions limitées d'un point de vue industriel. L'ajout de NTC dans des nanofibres réalisées par électrospinning a vite pris de l'ampleur [243]. On peut retrouver des nanofibres chargées en NTC à partir de nombreuses matrices polymères. Des nanofibres de PAN de 4 % à 10 % de NTC ont par exemple pu être fabriquées avec des diamètres compris entre 50 et 400 nm [244]. De la même façon, on retrouve des fibres de polyamide 6,6 chargées jusqu'à 2,5 % de NTC en masse présentant des diamètres entre 240 et 1400 nm avec des propriétés mécaniques améliorées avec l'augmentation de la concentration en NTC [245]. Du point de vue de la conduction électrique, Mazinani *et al.* ont atteint la percolation électrique en incorporant 4 % en masse de NTC dans des nanofibres de polystyrène (PS), en améliorant la dispersion des nanoparticules dans la solution de PS par ajout d'un tensioactif [246].

Les différentes méthodes de filage présentent des spécificités intéressantes pour la fabrication de fibres nanocomposites à base de NTC. Dans le projet IMS&CPS, une des voies privilégiées est la voie fondue pour des raisons de réduction de coûts et d'adaptation industrielle. La suite du chapitre C va donc se focaliser sur le filage à l'état fondu, la pré-orientation et l'alignement des NTC dans la matrice PES.



## II- Procédés et méthodes expérimentales

### II.1- Indice de fluidité à l'état fondu (MFI)

Suite à la pré-étude de filabilité des différents mélanges réalisés avec l'extrudeuse du laboratoire GEMTEX présentée au *chapitre A paragraphe II.3.3*, de nouvelles mesures de l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI) sont effectuées pour évaluer la filabilité et déterminer le profil de températures adéquat pour le filage par voie fondue. Cette fois-ci, l'étape consiste à analyser la filabilité des mélanges réalisés en plus grande quantité par Nanocyl avec leur extrudeuse industrielle. Ce sont ces mélanges qui seront utilisés pour le filage en vue d'une potentielle industrialisation. Une comparaison avec les résultats présentés au *chapitre A paragraphe III.2* sera faite.

### II.2- Filage par voie fondue

Les mélanges PES+DGEBA et PES+DGEBA+NTC sont filés selon le principe de filage en voie fondue. Comme expliqué précédemment, les polymères et nanocomposites vont être fondus et amenés à l'aide d'une extrudeuse jusqu'à des filières. Des filaments vont alors être collectés et étirés par passage autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes. Nous réalisons ce procédé de filage-étirage à l'aide d'une machine de filage SPINBOY I de Busschaert Engineering (cf. *Figure C.7*).

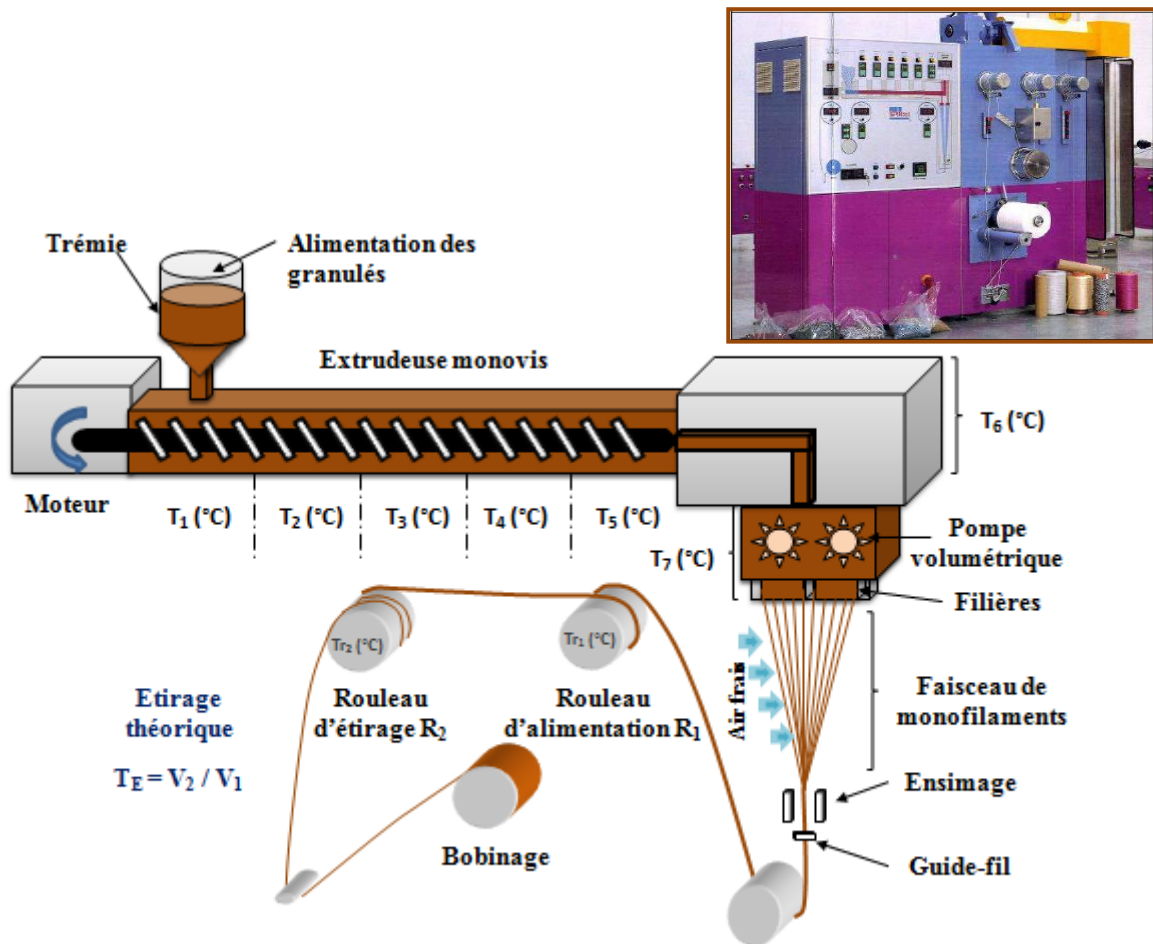
Le principe de ce filage-étirage est d'introduire les granulés dans la trémie d'alimentation. Ces derniers vont ensuite être fondus à l'aide d'une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse possède un rapport L/D égal à 30 et se décompose en deux parties principales : une première partie avec un L/D de 27,5 et une deuxième appelée tête de sortie avec un L/D de 2,5. La première partie se divise elle-même en trois zones :

- L'alimentation avec  $L/D = 12$
- La compression avec  $L/D = 8$
- La zone de pompage = 7,5

Le pilote de filage possède différentes zones de chauffe dont la température peut être fixée de manière indépendante (340 °C au maximum pour chaque zone) :

- $T_1$  à  $T_5$  au niveau de la vis
- $T_6$  et  $T_7$  au niveau des filières

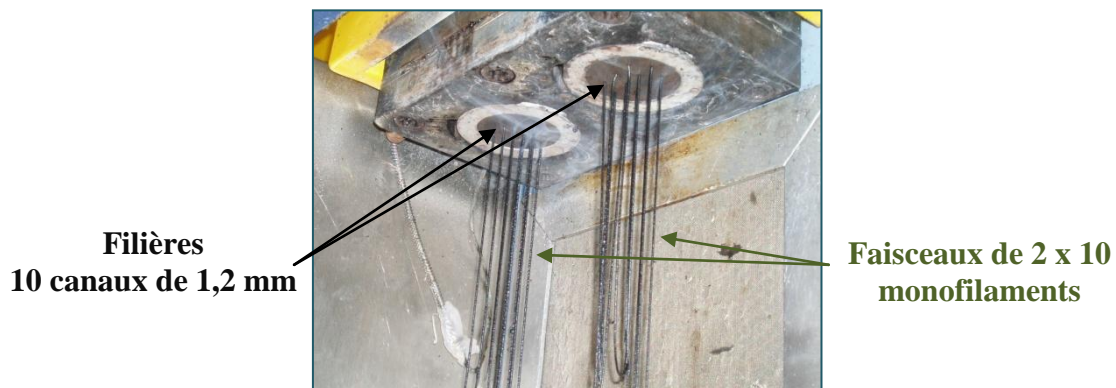
Le polymère fondu est transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume de la chambre est de  $3,5 \text{ cm}^3$ . Le débit  $D$  de la pompe est déterminé suivant le matériau à filer. Le polymère passe ensuite au travers de deux filières constituées chacune de 1 à 80 canaux de même diamètre (0,4 ou 1,2 mm). Les canaux peuvent avoir des formes différentes (circulaires, trilobées, octolobées, etc.). Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil multifilamentaire qui est refroidi par circulation d'air. Ce fil est ensuite enduit d'un ensimage dont le rôle est triple : antistaticité, lubrification et cohésion inter-filaments. La nature et la quantité de l'ensimage dépendent du polymère filé.



**Figure C.7** Principe du pilote de filage en voie fondue Spinboy I (Busschaert Engineering)

L'étape suivante consiste en un étirage du multifilament appliqué entre deux rouleaux chauffés : le rouleau d'alimentation  $R_1$  ( $V_{R1}$ ,  $T_{R1}$  °C) et le rouleau d'étirage  $R_2$  ( $V_{R2}$ ,  $T_{R2}$  °C). Le taux d'étirage théorique que l'on notera  $T_E$  correspond au rapport des vitesses entre  $R_1$  et  $R_2$  *i.e.*  $T_E = V_{R2} / V_{R1}$  (avec  $V_{R2} > V_{R1}$ ). Cet étirage va notamment permettre d'orienter les chaînes macromoléculaires et d'optimiser les propriétés mécaniques des filaments. Enfin, le fil est bobiné sur un support cylindrique que l'on appellera bobinoir.

Dans notre étude, nous utiliserons des filières avec 10 canaux circulaires de 1,2 mm (cf. *figure C.8*) pour obtenir un titre (masse linéaire) des filaments le plus faible possible, et ainsi répondre au grammage ( $\text{g/m}^2$ ) imposé par les industriels. Avant chaque essai, la matière est étuvée à  $80^\circ\text{C}$  pendant 16 h. L'ensimage utilisé est le LIMANOL T35 de chez Schill+Seilacher dilué à 20 % pour sa bonne tenue thermique et sa facilité d'élimination dans l'eau. Les autres conditions et paramètres expérimentaux concernant le filage des différents mélanges seront abordés au *paragraphe III*.

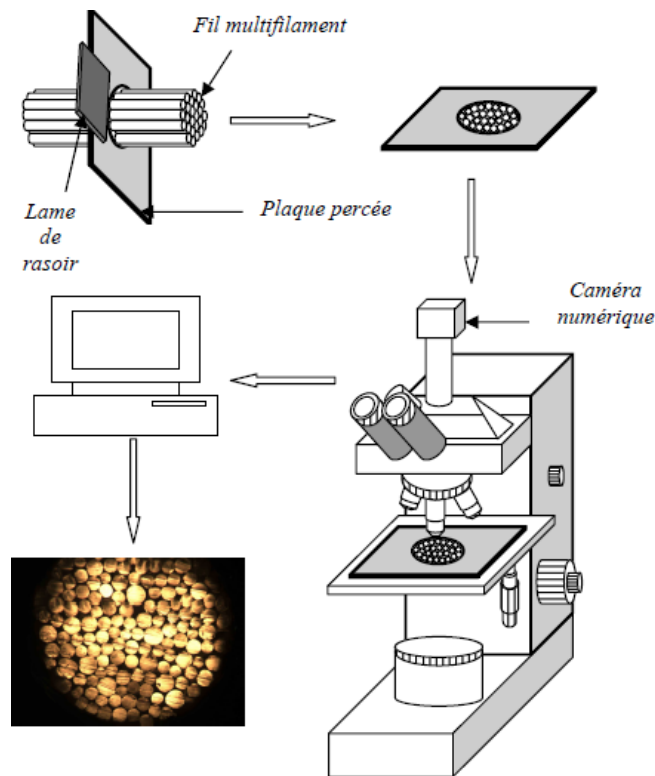


**Figure C.8** Formation des faisceaux de monofilaments

## II.3- Caractérisation des multifilaments

### II.3.1- Analyse par microscopie optique

La mesure du diamètre moyen des monofilaments pour chaque formulation étudiée est effectuée grâce à une coupe transversale des multifilaments. Ce diamètre permettra ensuite le calcul du module d'élasticité après les tests de traction. Le principe de cette mesure est illustré en *figure C.9*. Le fil multifilamentaire est inséré à travers une plaque percée puis coupé à l'aide d'une lame de rasoir à chaque extrémité de la plaque. Une analyse par microscopie de la coupe est ensuite effectuée à l'aide d'une caméra numérique couplée à un microscope binoculaire Axiolab Pol (Carl Zeiss). L'image de la coupe est traitée à l'aide du logiciel Perfect-Image de Clara Vision. Trois points du contour de chaque monofilament sont identifiés. Le logiciel procède ensuite à une interpolation pour en obtenir le diamètre. Le diamètre de 20 monofilaments au minimum est mesuré pour obtenir une moyenne représentative pour chaque échantillon.



**Figure C.9** Protocole expérimental pour la détermination du diamètre moyen des fibres ou monofilaments par microscopie optique

### II.3.2- Analyse morphologique par MET

Des analyses avec un microscope électronique à transmission (*MET*) ont été effectuées sur les multifilaments au Centre Technologique des Microstructures -CTμ (Université Claude Bernard Lyon1). Un appareil JEOL 1200EX a été utilisé pour pouvoir étudier et comparer la distribution, la dispersion et l'alignement des nanotubes de carbone (NTC) dans les différents fils réalisés. Les multifilaments sont plongés dans une résine polyester/styrène M01510 de chez CCP composites avec 1 % en masse d'amorceur MEKP (Sigma Aldrich) et 0,2 % en masse d'accélérateur NL 51P (Akso Nobel). Les échantillons polymérisent ensuite durant 24 h à température ambiante. Un ultramicrotome permet de préparer les échantillons en les coupant avec une grande précision sur une épaisseur de 70 nm. Une fois les échantillons coupés longitudinalement et/ou transversalement à l'ultramicrotome, ces derniers sont directement analysés au MET à 120 kV.

### II.3.3- Analyse des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des monofilaments extraits des multifilaments sont mesurées suivant la norme NF EN ISO 5079 [247]. Ces tests sont effectués sur un banc de traction Zwick 1456 constitué d'une traverse mobile associée à un capteur de force de 10 N.

Tous les tests ont été menés sous une atmosphère contrôlée et standard (température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , humidité relative  $65 \pm 5\%$ ). La longueur entre les mâchoires est fixée à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 20 mm/min. Tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur 30 tests durant lesquels la force  $F$  (N) a été mesurée en fonction de l'allongement  $\Delta\varepsilon$  (mm). Trois paramètres nous intéressent alors :

- Le module d'élasticité  $E$  (MPa)
- La contrainte à la rupture  $\sigma$  (MPa)
- L'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (%)

### **II.3.4- Analyse de la conductivité électrique**

La méthode utilisée pour la mesure de la conductivité électrique des filaments est la même que celle utilisée au *chapitre A paragraphe II.2.3*.

### **II.3.5- Analyse de la solubilité dans la matrice polyépoxyde**

La composition de la matrice thermodurcissable utilisée dans notre étude par les partenaires du projet IMS&CPS est un prépolymère époxyde à laquelle un durcisseur aminé est associé pour permettre la polymérisation et la formation d'une structure tridimensionnelle par création de ponts intermédiaires entre les chaînes linéaires. La matrice polyépoxyde est alors formée. Pour analyser la solubilité des filaments dans cette matrice thermodurcissable, les phénomènes de séparation de phase et la migration des NTC sont observés *in situ* en utilisant un *microscope optique* Leitz Laborlux 12POLIS avec un objectif EF 10x/0,25 P et ce, dans chaque composant de la résine *i.e.* :

- i. entre les filaments de PES/DGEBA et le prépolymère époxyde
- ii. entre les filaments de PES/DGEBA et le durcisseur amine
- iii. entre les filaments de PES/DGEBA, la matrice polyépoxyde (prépolymère époxyde + durcisseur)

Le chauffage des échantillons durant les observations microscopiques est assuré par une platine chauffante Mettler FP-82HF gérée par le processeur central Mettler Toledo FP 90. Les échantillons sont préparés comme suit :

- i. Un prépolymère époxyde tétrafonctionnelle N,N,N',N'-tetraglycidyl-4,4'-methylenebisbenzenamine (TGMDA, RTM 6-2 Part A, Hexcel) est déposée sur une

lame de verre préchauffée à 80°C. Le filament est alors déposé précautionneusement au centre de la goutte et recouverte par une autre lame de verre.

- ii. Un durcisseur amine tétrafonctionnel 4,4-méthylène bis-(2,6-diéthylaniline) (MDEA, Lonzacure™ M-DEA, Lonza) est déposé sur une lame de verre préchauffée à 110°C et est fondu. Le filament est ensuite soigneusement mis au milieu de l'amine fondu et recouvert par une seconde lame de verre.
- iii. Dans le cas du système ternaire polyépoxyde (filaments, prépolymère époxyde, durcisseur), la même procédure que pour le point (i.) est réalisée.

Les observations microscopiques se déroulent durant la chauffe à vitesse constant (10°C/min) jusqu'à 180°C. La température est ensuite gardée pendant 60 minutes. Les images sont prises *on-line* en utilisant une caméra digitale SONY CCD-IRIS DXC 107AP par le logiciel Virtualdub et traitées par le logiciel ImageJ.

Des images au *microscope électronique à balayage* (MEB) ont également été obtenues. Un échantillon a été préparé en versant la résine polyépoxyde dans un moule de silicone préchauffé. Les fibres sont préalablement placées au milieu de ce moule. Le système est recuit à la température désirée et post-recuit à 180°C durant 2 h. Les échantillons préparés ont une longueur de 76 mm avec une section transversale de 3 x 4 mm, suffisamment large pour la libre inter-diffusion entre les fibres nanocomposites et la résine polyépoxyde. Pour les observations au MEB, les échantillons sont coupés perpendiculairement à la fibre. La surface est ensuite métallisée au carbone.

### **II.3.6- Analyse des propriétés électriques dans la matrice polyépoxyde**

Des *mesures de conductivité électrique* des fibres nanocomposites seules pour étayer les résultats préalablement obtenus et des fibres nanocomposites enrobées dans la matrice polyépoxyde (après cuisson) ont été enfin réalisées grâce à un appareil Keithley 237.

- i. Deux électrodes (pinces) sont placées sur les fibres nanocomposites seules à une distance de 76 mm pour effectuer les mesures de conductivité électrique.
- ii. Pour les fibres nanocomposites encapsulées dans la résine polyépoxyde, les mêmes échantillons sont utilisés que lors des observations au MEB précédentes. Deux fils de fer reliés aux électrodes (pinces) sont fixés à chaque extrémité des échantillons en utilisant un agent de liage époxyde Elecolit 325 (Panacol-Elosol, Allemagne)

contenant de l'argent. Ceci permet d'être en contact direct avec les extrémités des fibres encapsulées lors de la mesure.

Deux cycles de tension électrique ( $U$ ) sont appliqués de 0,1 V à 120 V (ou 200 V) et l'intensité du courant ( $I$ ) est mesurée. Les courbes  $I/U$  du second cycle sont tracées et la conductivité électrique  $C'$  est mesurée selon l'équation C.1 avec  $l$  la longueur de la fibre et  $d$  le diamètre de la fibre.

$$C' = (I.l)/U.(\pi.d^2/4) \quad (C-1)$$

Toutes les expériences des *paragraphes II.3.5* et *II.3.6* ont été réalisées au sein du centre de microstructure de l'INSA Lyon, partenaire du projet IMS&CPS.

### III- Optimisation du procédé de filage

La première étape fut de tester le PES vierge par le procédé de filage en voie fondue. Comme vu au *chapitre A*, les températures optimales pour filer ce polymère se situent aux alentours de 360°C. Malheureusement, les températures de l'extrudeuse de notre machine de filage peuvent atteindre 340°C au maximum. Nous avons donc établi un profil de température en conséquence, en exploitant les températures maximales utilisables pour les différents rouleaux (alimentation + étirage) *i.e.* 200°C (cf. *tableau C.1*).

Polymère	Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2	
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	Tr <sub>1</sub> (°C)	Vr <sub>1</sub> (m/min)	Tr <sub>2</sub> (°C)	Vr <sub>2</sub> (m/min)
PES vierge	330	335	340	340	340	340	340	200	80	200	85

**Tableau C.1** Conditions expérimentales utilisées lors du filage du PES vierge

Malgré un bon comportement en sortie de filières, le polymère refroidit très vite du fait de l'écart important entre sa T<sub>g</sub> (223°C) et la température ambiante du laboratoire. De plus, ce refroidissement rapide n'est pas compensé par l'élévation de la température des rouleaux jusqu'à 200°C, encore trop faible par rapport à la T<sub>g</sub> du polymère. Le multifilament de PES est alors extrêmement cassant. Des ruptures de monofilaments durant l'étirage et le bobinage sont ainsi observées comme montré en *figure C.10*.



**Figure C.10** Bobine après le filage du PES vierge

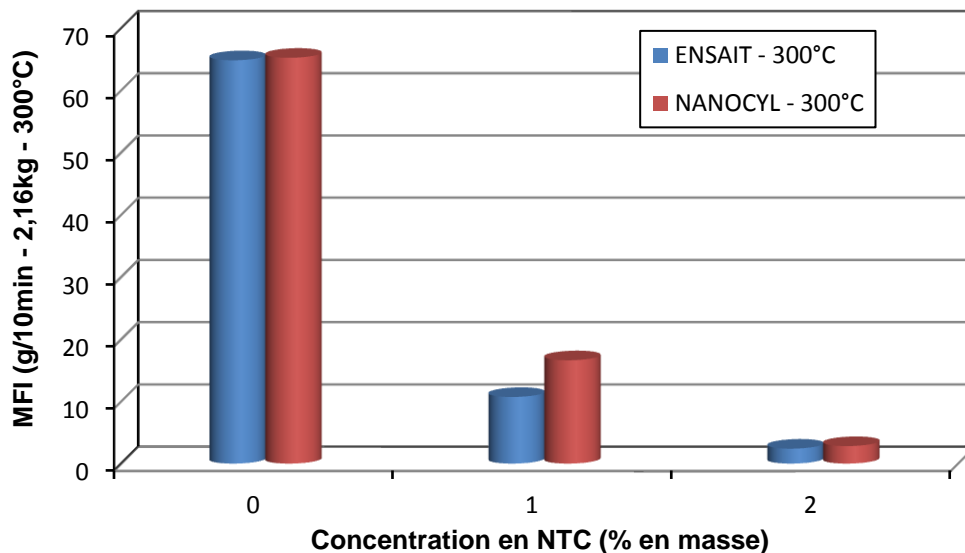
Pour pouvoir filer le PES, différentes stratégies ont donc été envisagées. La première est d'ajouter un plastifiant pour baisser la T<sub>g</sub> du polymère afin de permettre sa mise en œuvre à plus basses températures et de réduire la rigidité des filaments.

#### III.1- Stratégie 1 : ajout de plastifiant

Comme expliqué au *chapitre A*, la résine DGEBA a été choisie comme plastifiant du PES. Cette résine a l'avantage d'être un des composants des polyépoxydes utilisées comme



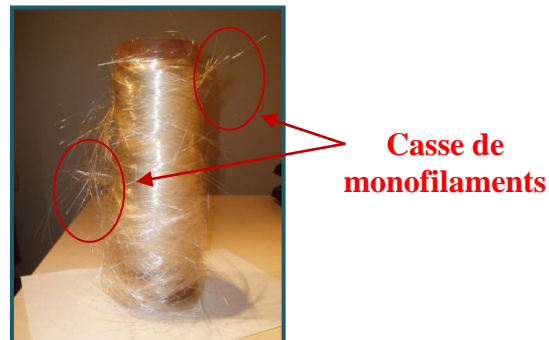
matrice composite (ne modifiant pas la solubilisation du PES dans cette résine), mais également de pouvoir baisser significativement la  $T_g$  du PES à des taux d'incorporation relativement bas. Après une étude de filabilité vue au *paragraphe A.III.2*, le choix d'un mélange PES avec 15 % en masse de résine DGEBA a été choisi. Ce dernier permet de baisser la  $T_g$  du PES de plus de 70°C et d'améliorer la fluidité du polymère ou des nanocomposites. Des productions de plus grandes quantités (20 à 30 kg) de différents mélanges sans et avec NTC ont été réalisées chez Nanocyl pour pouvoir les expérimenter en filage par voie fondue. La *figure C.11* compare l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI) à 300°C des mélanges PES + 15 % DGEBA + NTC réalisés à l'ENSAIT en petite quantité avec ceux réalisés industriellement chez Nanocyl. Il apparaît alors des MFI relativement similaires malgré une augmentation marquée du MFI pour le mélange contenant 1 % de NTC en masse et réalisé chez Nanocyl. Ceci peut s'expliquer par une meilleure dispersion du plastifiant lors de l'unique passage en extrudeuse chez Nanocyl. A l'ENSAIT, un deuxième passage fut nécessaire pour incorporer les NTC dans le PES/DGEBA (cf. *Chapitre A paragraphe II.2.1*). Une possible dégradation de la DGEBA lors de cette seconde extrusion effectuée pour les mélanges à l'ENSAIT a pu également se produire. Ces résultats révèlent également une très faible fluidité du PES plastifié avec 2 % NTC, laissant présager de futurs problèmes pour le filage.



**Figure C.11** Comparaison des MFI à 300°C des granulés de PES + 15 % DGEBA avec ou sans NTC extrudés à l'ENSAIT et chez Nanocyl

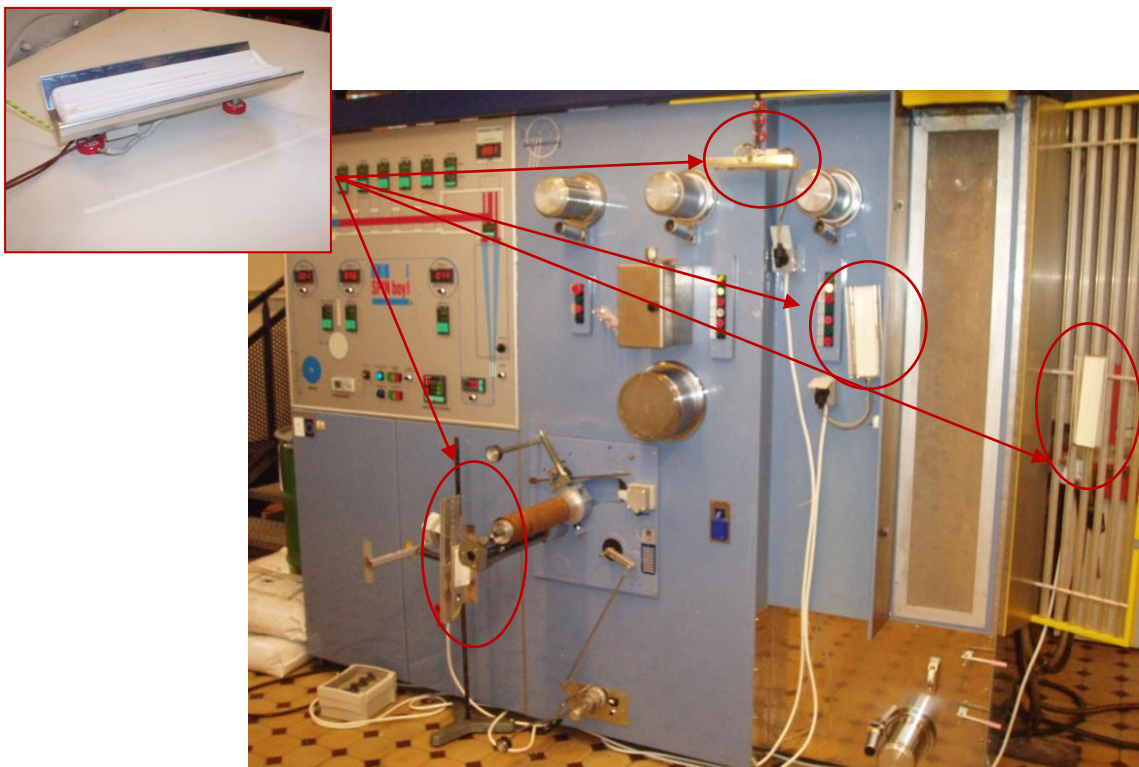
Des premiers essais ont donc été lancés avec le PES plastifié sans NTC avec une baisse du profil de température entre 60 et 80 °C par rapport au PES vierge. Malgré l'ajout de DGEBA, l'écart entre la  $T_g$  du polymère plastifié (150°C) et la température ambiante reste relativement

important. Les monofilaments refroidissent ainsi extrêmement rapidement et deviennent cassant au point de ne pouvoir être, ni étirés, ni bobinés à l'instar du PES vierge (cf. *Figure C.12*). Pour éviter le refroidissement brusque du polymère et des monofilaments, une seconde stratégie est donc considérée : l'adaptation de panneaux chauffants à différentes étapes du procédé de filage.



**Figure C.12** Bobine après les premiers essais de filage du PES + 15 % DGEBA

### III.2- Stratégie 2 : adaptation de panneaux chauffants



**Figure C.13** Adaptation des panneaux chauffants sur le pilote de filage Spinboy I

Des panneaux chauffants radiants ont donc été adaptés à la machine de filage Spinboy I et placés aux différentes étapes du procédé (cf. *Figure C.13*):

- En dessous des filières avec le jet d'air de refroidissement coupé

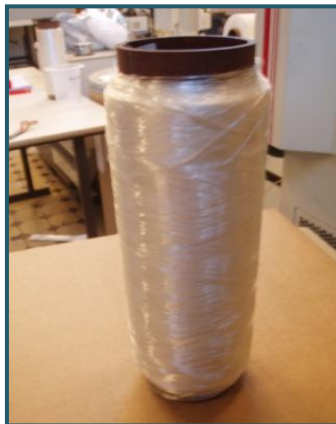
- Avant le rouleau d'alimentation
- Entre le rouleau d'alimentation et le rouleau d'étirage
- Entre le rouleau d'étirage et le bobinoir

Les panneaux chauffants peuvent atteindre 400°C au maximum. Durant le procédé, ces derniers ont été réglés à une température proche de 300°C et placés à une distance située entre 1 et 3 cm du multifilament. Les conditions et profils de température utilisés pour le filage du PES + 15 % DGEBA sans NTC sont visibles dans le *Tableau C.2*.

Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2		Débit
T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	Tr <sub>1</sub> (°C)	Vr <sub>1</sub> (m/min)	Tr <sub>2</sub> (°C)	Vr <sub>2</sub> (m/min)	D (cm <sup>3</sup> /min)
240	242	245	247	250	252	253	140	75	140	80 à 180	24

**Tableau C.2** Conditions expérimentales utilisées lors du filage du PES + 15 % DGEBA sans NTC avec les panneaux chauffants

Les températures sont diminuées de 85°C en sortie de filière par rapport au PES vierge. L'utilisation des filières à 10 canaux impose l'utilisation de débits relativement faibles ( $D < 35 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) pour éviter toute fuite due aux surpressions. Avec ces filières, une alimentation trop rapide et excessive de matière aussi visqueuse que le PES (même plastifié) peut entraîner un arrêt de la pompe volumétrique ou des fuites à travers les blocs de filière. Les températures des rouleaux sont, quant à elles, fixées légèrement en dessous de la  $T_g$  du PES plastifié *i.e.* 140°C. Durant ces essais, un taux d'étirage théorique maximum  $T_{E_{\max}}$  de 2,4 est atteint pour le fil PES + 15 % DGEBA sans NTC correspondant à des diamètres moyens de monofilaments d'environ 100  $\mu\text{m}$ . Aucune casse n'est observée durant le bobinage (cf. *Figure C.14*).



**Figure C.14** Bobine après les premiers essais de filage du PES + 15 % DGEBA avec les panneaux chauffants

L'ajout combiné de plastifiant et l'adaptation des panneaux chauffants permettent donc une amélioration importante du procédé de filage du PES. Toutefois, deux autres difficultés interviennent :

- Le fil obtenu a un rayon de courbure très faible (casse en faisant un nœud) et est donc très fragile
- Les monofilaments glissent durant le bobinage ce qui enlève la cohésion donnée par l'ensimage et rend le débobinage très difficile.

L'utilisation des fils pour des étapes de tissage ou de piquage est donc complexe et nécessite un perfectionnement notamment au niveau de la fragilité du fil. Pour ce faire, une réduction du diamètre des monofilaments est nécessaire afin d'améliorer leur tenue en flexion et résister à de faibles angles de courbure. Nous avons donc réfléchi à utiliser des débits plus faibles.

### III.3- Stratégie 3 : filage à faible débit

Comme l'étirage des monofilaments est très restreint du fait de leur fragilité, la troisième stratégie s'est focalisée sur la diminution du débit pour réduire la quantité de matière sortante des filières et affiner le diamètre des monofilaments directement en sortie de filière. Les conditions expérimentales utilisées pour le filage des différents mélanges de PES plastifiés et chargés de 0 à 2 % de NTC sont répertoriées dans le *tableau C.3*. Le débit de la pompe volumétrique est fixé à 10,5 cm<sup>3</sup>/min. Les températures utilisées augmentent avec l'élévation de la concentration massique en NTC afin de compenser la diminution de la fluidité des mélanges. Les températures de rouleaux sont gardées très proches de la T<sub>g</sub> du polymère ou des nanocomposites. Au final, le filage du PES plastifié contenant 0 à 1,5 % NTC a été réalisé avec succès. Toutefois, le mélange contenant 2 % NTC n'a pu être filé du fait d'une trop grande viscosité et d'une extrême fragilité des monofilaments obtenus.

PES + 15 %DGEBA +	Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2	Débit
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>	T <sub>7</sub>	T <sub>R1</sub> (°C)	V <sub>R1</sub> (m/min)	T <sub>R2</sub> (°C)	D (cm <sup>3</sup> /min)
0 % NTC	240	242	245	247	250	252	253	140	30 à 120	145	10,5
0,25%NTC	240	248	250	250	253	258	260	140	30 à 150	145	
0,5%NTC	240	250	250	254	256	264	264	130	30 à 120	135	
1%NTC	250	250	255	266	270	275	280	120	30 à 100	125	
1,5%NTC	250	258	265	270	275	280	280	120	30	125	6 à 10,5
2%NTC	270	278	278	285	289	300	300	120	30	125	7 à 31,5

**Tableau C.3** Conditions expérimentales utilisées lors du filage du PES + 15 % DGEBA avec ou sans NTC

La mise en œuvre et la caractérisation des multifilaments se sont basées sur la combinaison de ces trois stratégies essentielles pour le filage du PES. Dans le prochain paragraphe, les influences de la vitesse du rouleau d'alimentation, du taux d'étirage et du débit sur les propriétés des fils seront notamment étudiées. Nous regarderons également les propriétés de dissolution de ces multifilaments dans la résine polyépoxyde. Nous finirons par leur incorporation dans une structure tissée en vue de leur insertion dans le composite final.

## IV- Propriétés des multifilaments

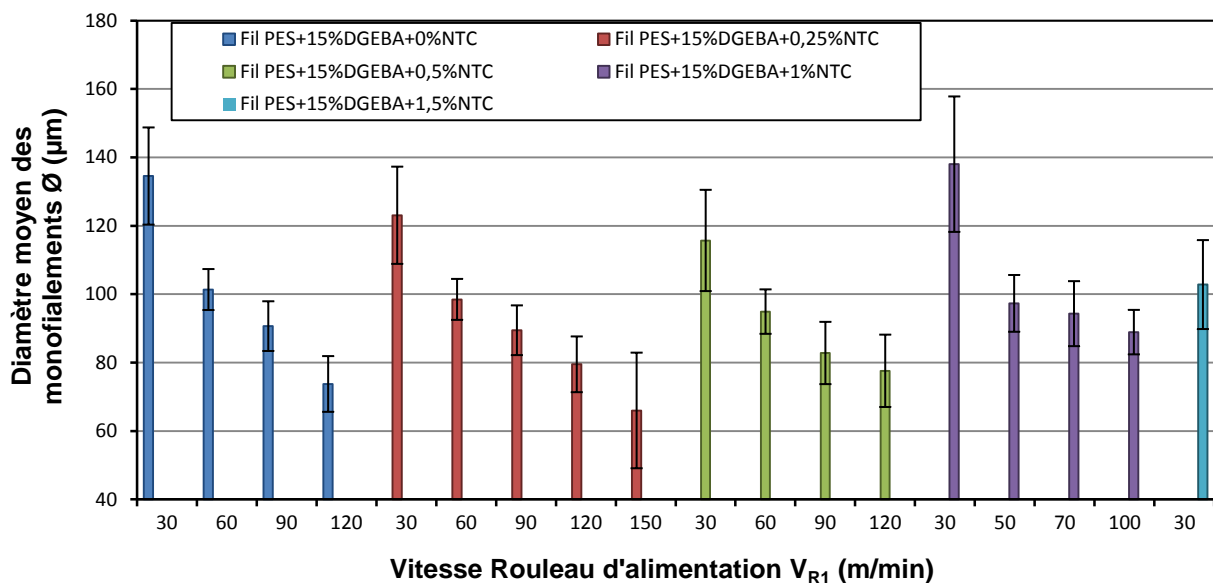
### IV.1- Diamètres des mélanges filés

Une mesure des diamètres moyens des différents multifilaments est effectuée suivant deux paramètres :

- La vitesse du rouleau d'alimentation ( $R_1$ ) en fixant le débit  $D$  et en récupérant les multifilaments après  $R_1$ .
- L'étirage en fixant  $D$  et  $R_1$  et en récupérant les multifilaments après le rouleau d'étirage  $R_2$  sans bobinage.

#### a- Influence de la vitesse du rouleau d'alimentation

La *figure C.15* reprend l'évolution des diamètres moyens  $\emptyset$  ( $\mu\text{m}$ ) des monofilaments PES + 15 % DGEBA avec ou sans NTC en fonction de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$  (m/min).

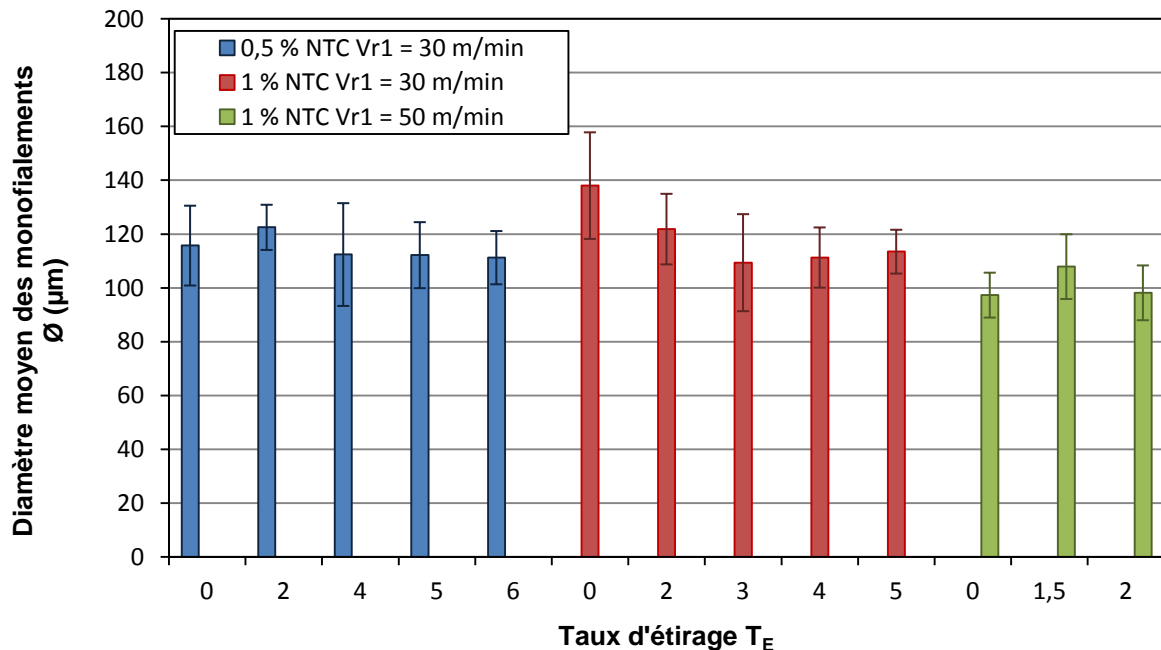


**Figure C.15** Evolution des diamètres moyens  $\emptyset$  ( $\mu\text{m}$ ) des monofilaments PES+ 15 % DGEBA avec ou sans NTC en fonction de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$  (m/min)

On remarque de manière générale une diminution importante du diamètre des monofilaments avec l'augmentation de  $V_{R1}$ . Il est possible avec la méthode de filage à faible débit ( $D = 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) d'atteindre des diamètres de  $30 \text{ }\mu\text{m}$  plus petits que ceux des multifilaments réalisés par filage-étirage à débit plus élevé ( $D = 24 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). L'intérêt est grand dans le cas du PES afin d'affiner les diamètres et d'améliorer le rayon de courbure des fils. Avec de faible taux de NTC ( $\leq 0,25 \text{ \% NTC}$ ), il est possible d'obtenir des monofilaments entre  $50$  et  $70 \text{ }\mu\text{m}$ . Avec l'élévation de la concentration massique en NTC, le diamètre minimum atteint  $80$  à  $110 \text{ }\mu\text{m}$ , impliquant une réduction du rayon de courbure et indéniablement une manipulation future plus complexe (pour le tissage par exemple).

### b- Influence de l'étirage

Nous avons donc regardé l'influence de l'étirage en fixant  $D$  et  $V_{R1}$  sur des fils PES + 15 % DGEBA contenant 0,5 et 1 % de NTC en masse (cf. *figure C.16*). Cette étude ne prend pas en compte le bobinage. Il apparaît que l'étirage n'a pas ici de réel impact sur le diamètre des monofilaments gardant des ordres de grandeurs très similaires aux diamètres mesurés après le rouleau d'alimentation  $R_1$  ( $T_E = 0$ ). Ceci s'explique notamment par le glissement des fibres sur le rouleau d'étirage, empêchant une tension efficace entre les deux rouleaux et limitant l'effet de l'étirage.



**Figure C.16** Evolution des diamètres moyens  $\varnothing$  ( $\mu\text{m}$ ) des monofilaments PES+15%DGEBA avec 0,5 et 1 % NTC en masse en fonction de l'étirage à  $V_{R1}$  constante

## IV.2- Dispersion et alignement des NTC

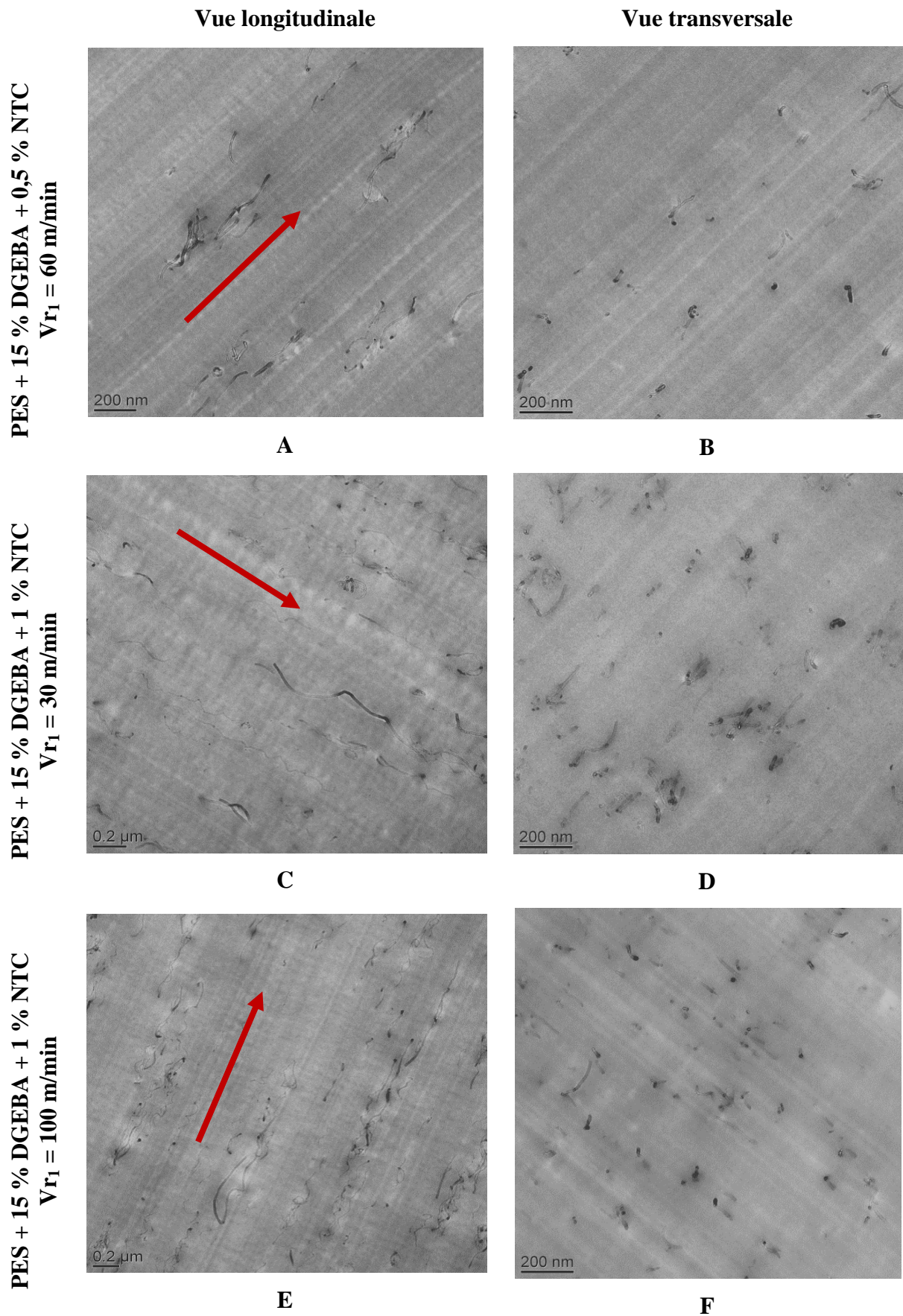
Des analyses MET ont alors été effectuées sur les filaments PES + 15 % DGEBA chargés à 0,5 et 1 % de NTC suivant la vitesse d'alimentation  $V_{RI}$  pour analyser :

- L'influence de la concentration en NTC sur leur dispersion et distribution
- L'influence de  $V_{RI}$  sur l'alignement des NTC

La *figure C.17* illustre différents clichés MET en vue longitudinale et transversale pour les filaments PES + 15 % DGEBA contenant 0,5 % de NTC à  $V_{RI} = 60$  m/min (**A**, **B**) et contenant 1 % de NTC à  $V_{RI} = 30$  m/min (**C**, **D**) et 100 m/min (**E**, **F**). Différents grossissements ont été utilisés pour avoir un panorama plus complet de la dispersion et de la distribution des NTC.

Il apparaît premièrement que quelle que soit la vitesse du rouleau d'alimentation utilisée, un alignement des NTC dans le sens de production des filaments est visible, représenté par les flèches rouges sur les coupes longitudinales (cf. *figure C.17 A, C, E*). Cet alignement est donc principalement provoqué par l'effet de cisaillement et de l'écoulement au niveau des filières. Aucun réseau de NTC ne semble s'être formé indiquant la probable absence de percolation électrique à des taux inférieurs ou égaux à 1 % en masse de NTC. De plus, il est difficile de conclure uniquement avec ces clichés MET sur une éventuelle influence de  $V_{RI}$  sur l'alignement et l'espacement entre les NTC, comme peut l'avoir l'étirage. En effet, Pötschke *et al.* avaient vu qu'avec l'augmentation de l'étirage, les NTC avaient tendance à s'écarter les uns des autres résultant en une chute de la conductivité électrique [231]. Ces analyses révèlent également la présence de NTC individualisés et d'agglomérats. Comme vu au chapitre A, l'agglomération des NTC est fréquente dans les systèmes polymères, causée par les forces de Van Der Waals entre les nanoparticules. La présence d'agglomérats peut engendrer des zones de tension importantes menant à des changements de comportement mécanique. En *figure C.17 B & D*, on peut observer que plus la concentration massique de NTC augmente, plus la taille des agglomérats est importante. On peut retrouver ce même phénomène dans la littérature comme rapporté par Sahoo *et al.* [248]. Il apparaît d'autre part que plus la vitesse d'alimentation  $V_{RI}$  est élevée, plus la taille des agglomérats diminue permettant une dispersion des NTC plus homogène (cf. *figure C.17 F*). Des analyses de la distribution des NTC aideraient à étayer ces observations mais n'ont pu encore être réalisées





**Figure C.17** Images MET des multifilaments de PES + 15 % DGEBA contenant 0,5 % NTC ( $V_{R1} = 60$  m/min) et 1 % NTC ( $V_{R1} = 30$  et 100 m/min) en vue longitudinale et transversale.



### IV.3- Propriétés mécaniques des multifilaments

En corrélation avec la mesure des diamètres et l'analyse MET, nous allons nous intéresser aux propriétés mécaniques de ces filaments après leur passage sur le rouleau d'alimentation et après étirage.

#### a- Influence de la vitesse du rouleau d'alimentation

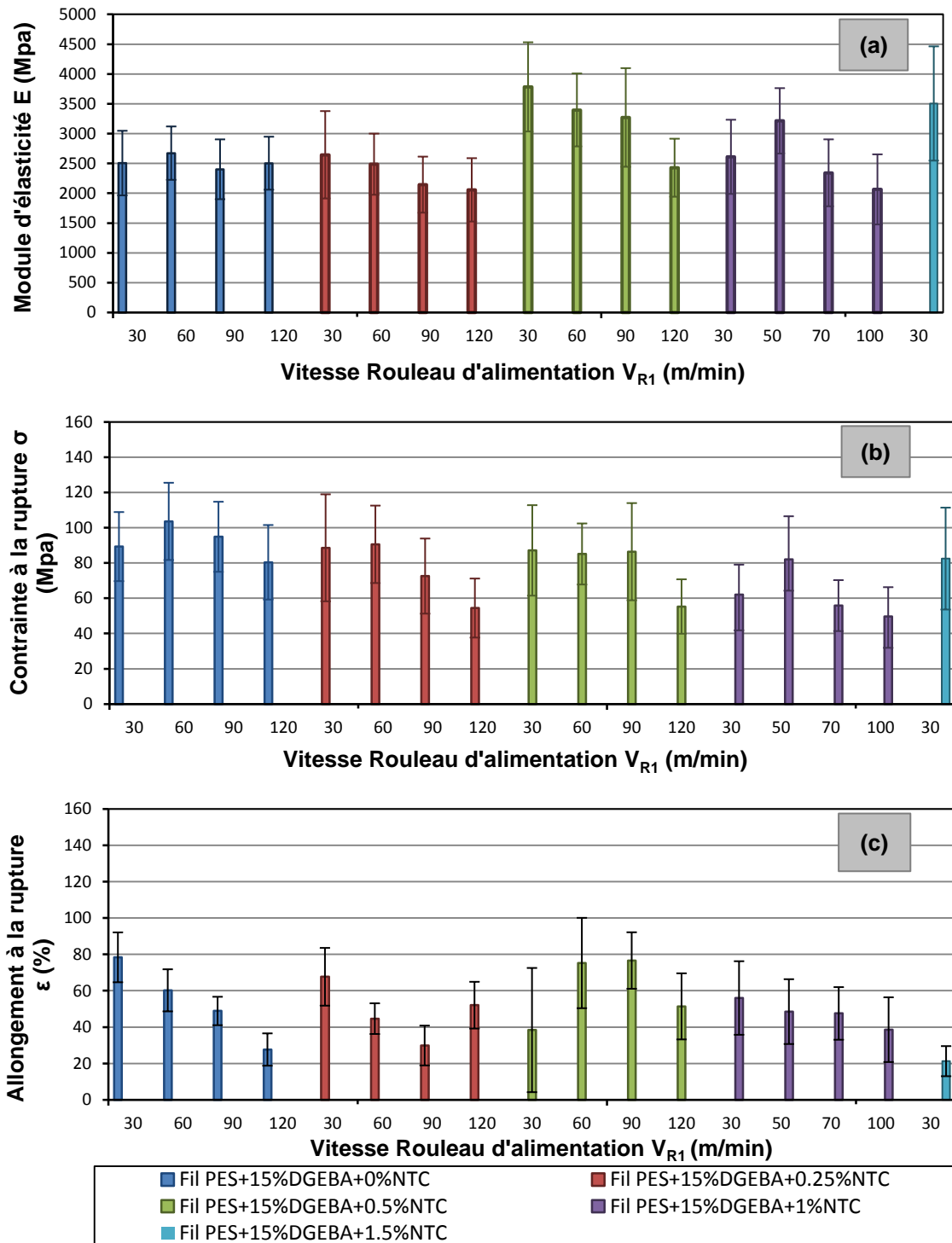
La *figure C.18* représente l'évolution du module d'élasticité  $E$  (*a*), de la contrainte à la rupture  $\sigma$  (*b*) et de l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (*c*) des filaments PES + 15 % DGEBA chargés de 0 à 1,5 % de NTC en fonction de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$ .

En l'absence de NTC, on remarque que quelle que soit la vitesse du rouleau d'alimentation utilisée, le module d'élasticité  $E$  reste pratiquement inchangé aux alentours de 2,5 GPa, la contrainte à la rupture augmente avant de diminuer avec l'augmentation de  $V_{R1}$  et l'allongement à la rupture diminue fortement avec la diminution de  $V_{R1}$ , et du diamètre des filaments. Il semble donc n'y avoir qu'un changement de plasticité du matériau avec l'élévation de  $V_{R1}$ . En revanche en présence de NTC, le module d'élasticité, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture ont majoritairement tendance à diminuer avec l'augmentation de  $V_{R1}$  démontrant un changement du comportement élastique et plastique des filaments.

On a vu que cette élévation de  $V_{R1}$  permettait de diminuer fortement le diamètre des filaments. Toutefois, comme aucun étirage n'est appliqué, la réorganisation et l'orientation des chaînes macromoléculaires sont relativement faibles, voire inexistantes, ce qui provoque une altération des propriétés mécaniques finales des filaments. L'orientation des NTC dans le sens de production des filaments n'est pas révélatrice d'une orientation des chaînes macromoléculaires. Il a d'ailleurs été démontré qu'une haute orientation était plus facilement atteignable avec les NTC par rapport aux chaînes macromoléculaires du polymère [249].

On remarque également une augmentation de la rigidité des filaments à 0,5 % de NTC pour finir par diminuer de nouveau avec l'augmentation de la concentration en NTC (cf. *figure C.18 (a)*). La présence d'agglomérats dont la taille augmente avec l'augmentation des NTC (cf. *figure C.17*) joue un rôle prédominant dans les caractéristiques mécaniques des filaments. Ces agglomérats vont engendrer des points de faiblesse dans les filaments et causer leurs ruptures prématurées. Il est souvent admis dans les systèmes fibreux réalisés en voie fondue qu'un renfort mécanique optimal est obtenu à faible pourcentage de NTC [250,251]. Ces

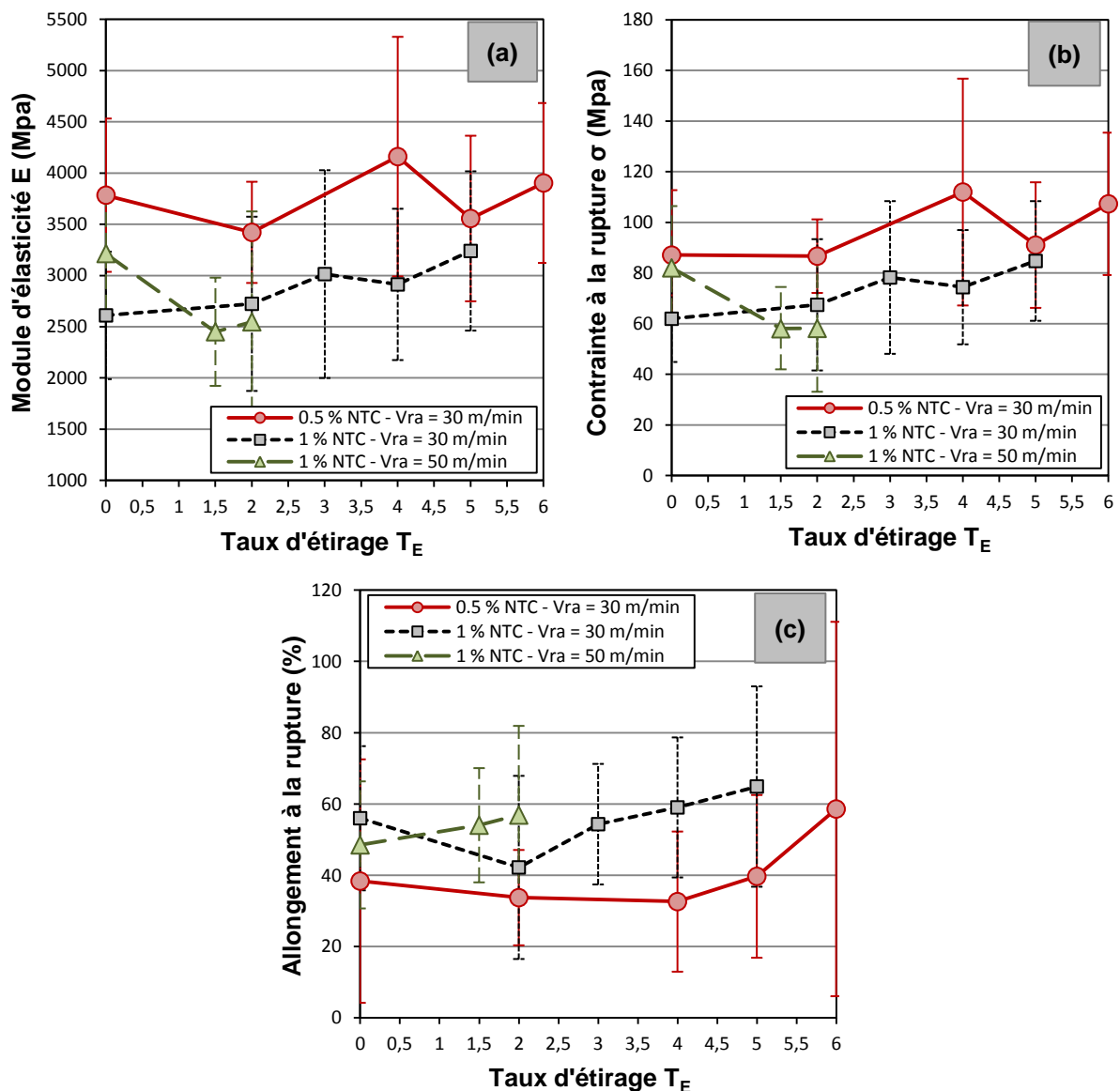
constatations sont renforcées par le très faible allongement à la rupture obtenu avec les filaments de PES/DGEBA contenant 1,5 % de NTC (cf. *figure C.18 (c)*).



**Figure C.18** Evolution du module d'élasticité (a), de la contrainte à la rupture (b) et de l'allongement à la rupture (c) des monofilaments PES+ 15 % DGEBA avec ou sans NTC en fonction de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$  (m/min)

## b- Influence de l'étirage

Il est également admis que dans des fibres nanocomposites à base de NTC, de trop forts étirages entraînent des ruptures précoces de ces fibres. Ceci s'explique principalement par le fait que lorsque les fibres ont une structure plus organisée avec l'augmentation de l'étirage, ces dernières sont plus sensibles aux craquelures initiées par les agrégats de NTC [252]. Dans notre cas, l'étirage et par conséquent l'orientation des chaînes du polymère semblent être assez restreints du fait du glissement des filaments observé lors des essais de filage. Le taux d'étirage théorique signalé a donc de fortes chances d'être surestimé. On a vu précédemment que des étirages plus grands sont atteignables avec des vitesses de rouleau d'alimentation plus faible.



**Figure C.19** Evolution du module d'élasticité (a), de la contrainte à la rupture (b) et de l'allongement à la rupture (c) des monofilaments PES+15%DGEBA avec 0,5 et 1 % NTC en masse en fonction du taux d'étirage  $T_E$  à  $V_{R1}$  constante

La *figure C.19* représente l'évolution du module d'élasticité (*a*), de la contrainte à la rupture (*b*) et de l'allongement à la rupture (*c*) des filaments PES/DGEBA contenant 0,5 % NTC et 1 % NTC en fonction de l'étirage (avec  $V_{R1}$  fixée). On remarque en effet une influence légère de l'étirage, ce qui renforce l'idée d'un taux d'étirage appliqué plus faible que le théorique. Malgré tout, on observe une légère tendance à l'amélioration des propriétés mécaniques, révélant un début possible d'orientation des chaînes macromoléculaires. Ces résultats soulignent l'importance du bobinage dans le procédé de filage en voie fondue du PES. Ce dernier aiderait à une mise sous tension des filaments freinant leurs glissements sur le rouleau d'étirage. Il permettrait alors d'obtenir un taux d'étirage effectif proche du théorique, et aurait probablement un impact plus important sur l'orientation des chaînes macromoléculaires et donc sur les propriétés mécaniques finales. Malheureusement, les problèmes liés au faible angle de courbure des fils PES/DGEBA et aux limitations physiques de notre machine nous ont contraints à ne pas utiliser le bobinage de notre machine pour collecter les filaments. Ces derniers ont été rassemblés dans un bac avant retordage sur bobine sur une machine spécifique : la Twistec (cf. *chapitre C paragraphe V.I*). Des solutions ont été envisagées notamment en augmentant le diamètre des bobines de la machine de filage, et réduisant ainsi le préjudice lié à l'angle de courbure. Toutefois, ces solutions sont actuellement difficiles à adapter à la machine de filage SPINBOY I.

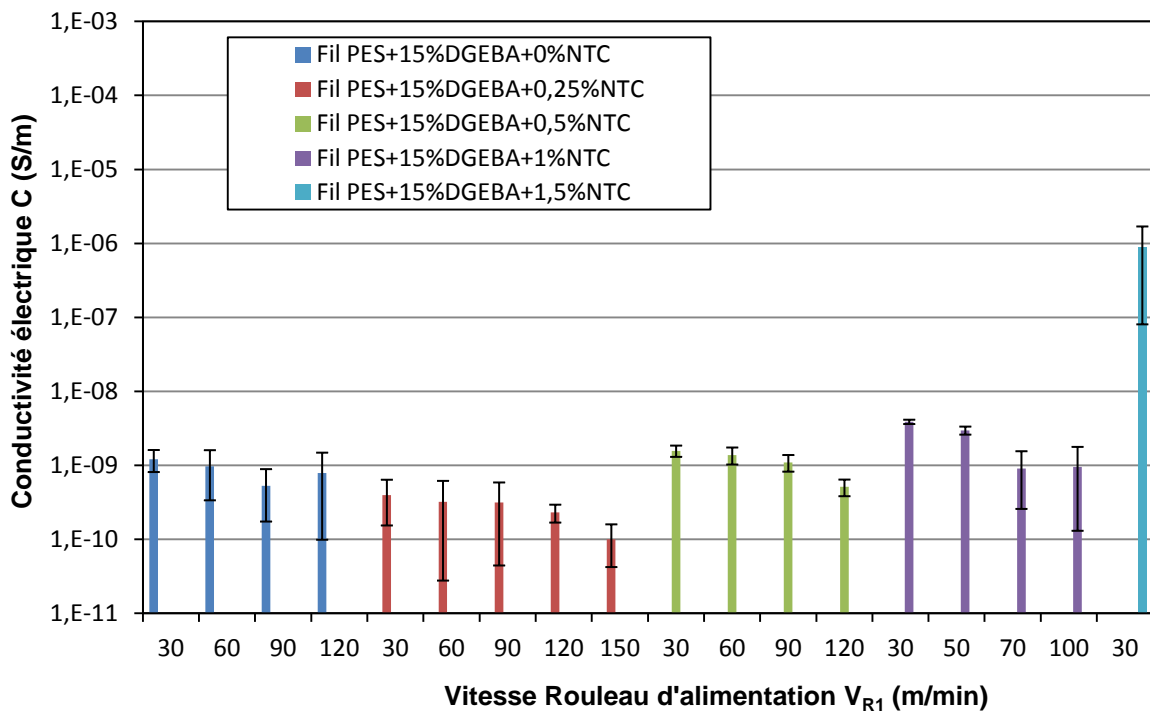
#### IV.4- Propriétés électriques des multifilaments

Nous nous sommes intéressés à l'influence de ces mêmes paramètres  $V_{R1}$  et  $T_E$ , du point de vue de la conductivité électrique. Aujourd'hui, les NTC sont considérés comme une des meilleures charges pour faire passer un matériau de l'état isolant à conducteur. Pour les matériaux sous forme fibreuse ou filamentaire, le taux de NTC à incorporer pour obtenir un matériau conducteur est généralement supérieur à 2 % en masse du fait de leurs faibles diamètres et de l'étirage associé qui augmente la distance entre les NTC [252]. Toutefois, du fait des fortes viscosités associées aux mélanges PES/DGEBA/NTC, la concentration massique de NTC incorporable dans les filaments est restreinte.

##### a- Influence de la vitesse du rouleau d'alimentation

La *figure C.20* illustre l'évolution de la conductivité électrique des filaments de PES/DGEBA en fonction de cette concentration massique de NTC et de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$ . Il apparaît premièrement que le matériau reste isolant même avec 1,5 %

de NTC incorporés ( $C < 10^{-3}$  S/m). Ces résultats sont en concordance avec les images MET analysées en *figure C.17* où aucun réseau de NTC n'était visiblement formé. Avec cette concentration maximale de 1,5 % de NTC, on remarque toutefois une augmentation de deux décades de la conductivité électrique laissant présager qu'avec des taux supérieurs ou égaux à 2 % de NTC, la percolation électrique pourrait être atteinte. Les restrictions techniques au niveau des étapes d'extrusion et de filage en voie fondue nous limitent pour le moment à une concentration massique maximale de 1,5 % de NTC dans le PES. De cette figure, on constate également une légère chute de la conductivité électrique avec l'augmentation de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$ . Cela laisse supposer que l'élévation de  $V_{R1}$  engendre un alignement des NTC associé à une augmentation de l'espacement entre les nanoparticules. L'écart entre ces derniers étant de plus en plus grand, la conductivité électrique diminue.



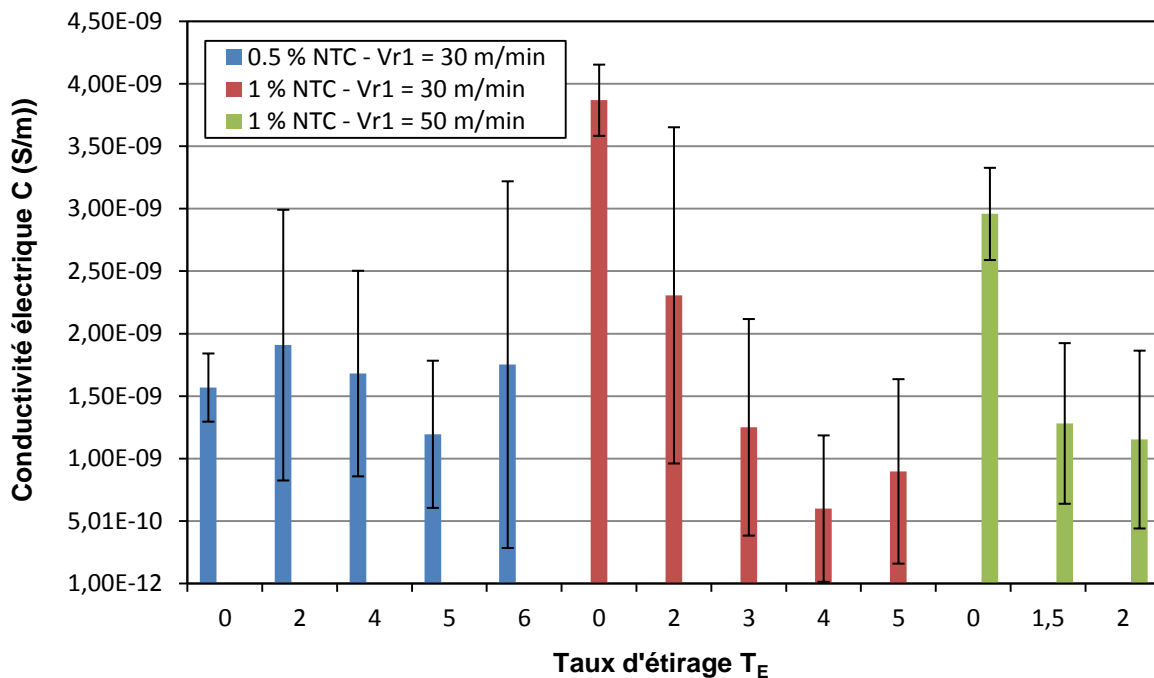
**Figure C.20** Evolution de la conductivité électrique des fils PES+15%DGEBA avec ou sans NTC en fonction de la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$  (m/min)

### b- Influence de l'étirage

L'analyse de l'influence de l'étirage sur la conductivité électrique des filaments consolide ces observations et hypothèses. On remarque particulièrement dans le cas des filaments chargés à 1 % de NTC que la hausse du taux d'étirage cause une chute de la conductivité électrique (cf. *figure C.21*). Dans la littérature, la conductivité électrique de fibres polymères/NTC orientées est rapportée comme étant diminuée avec l'augmentation de

l'étirage appliqué sur différentes matrices polymères [253,254]. Ceci s'explique par la rupture de contacts localisés entre les NTC du fait de cet étirage [255].

En cherchant à affiner le diamètre le plus possible avec l'étirage, cela entraîne un meilleur alignement des NTC et une orientation optimisée des chaînes macromoléculaires. Les propriétés mécaniques sont alors améliorées tandis que la conductivité électrique diminue. En essayant de compenser cette chute de conductivité électrique en augmentant la concentration massique en NTC, l'étirage est alors limité du fait de la présence plus importante d'agglomérats de NTC. Les diamètres des filaments sont plus importants et les propriétés mécaniques altérées. Un compromis doit donc être trouvé entre le diamètre des filaments, l'alignement des NTC, leur conductivité électrique et leurs propriétés mécaniques.



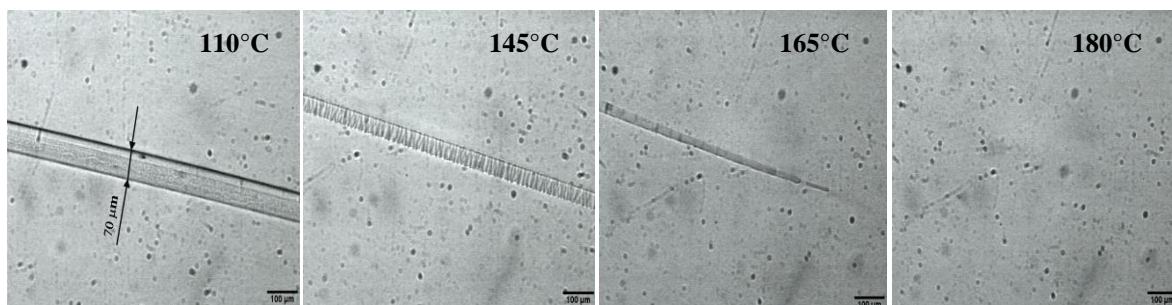
**Figure C.21** Evolution de la conductivité électrique des fils PES+15%DGEBA avec 0,5 et 1 % NTC en masse en fonction du taux d'étirage  $T_E$  et à  $V_{R1}$  constante

Dans le cas des filaments PES/DGEBA, le procédé de filage est non conventionnel. L'influence de l'étirage sur les propriétés souhaitées est moindre par rapport à la vitesse du rouleau d'alimentation (du fait principalement du glissement sur les rouleaux). Le rouleau d'alimentation permet d'atteindre les propriétés recherchées en jouant un rôle similaire à ce rouleau d'étirage avec un affinement des diamètres et un alignement des NTC. Cependant, les propriétés mécaniques ne sont pas optimisées. De plus, Le taux maximal de NTC incorporés ne permet pas d'atteindre la percolation électrique. Pour rappel, le filage à des taux supérieurs ou égaux à 2 % de NTC était impossible du fait des trop grandes viscosités à l'état fondu et des casses sous les filières. Toutefois, ce taux de NTC insérés dans les filaments de

PES/DGEBA sera peut-être suffisant si l'on fait l'hypothèse d'une réorganisation du réseau de NTC lors de la dissolution des fibres dans la matrice composite. Une étude de la solubilité des filaments et de la migration des NTC dans la résine polyépoxyde a donc été effectuée.

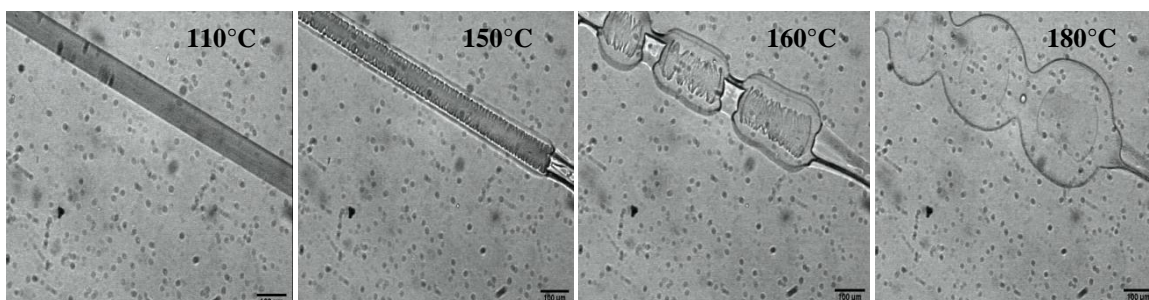
#### IV.5- Morphologie des filaments et migration des NTC dans la matrice polyépoxyde

La *figure C.22* nous montre l'évolution de la morphologie des filaments PES + 15 % DGEBA sans NTC dans le prépolymère époxyde RTM 6-2 part A en fonction de la température après un chauffage à une vitesse de 10°C/min jusqu'à 180°C suivi d'un isotherme de 45 min. Lorsque le filament est uniquement chauffé dans le prépolymère époxyde seul, les filaments de PES+DGEBA sont complètement solubles. Le PES et la résine DGEBA ont tendance à se dissoudre dans la résine environnante du filament sans migration.



**Figure C.22** Dissolution des fibres PES + 15 % DGEBA sans NTC dans le prépolymère époxyde (TGMDA) en fonction de la température (°C).

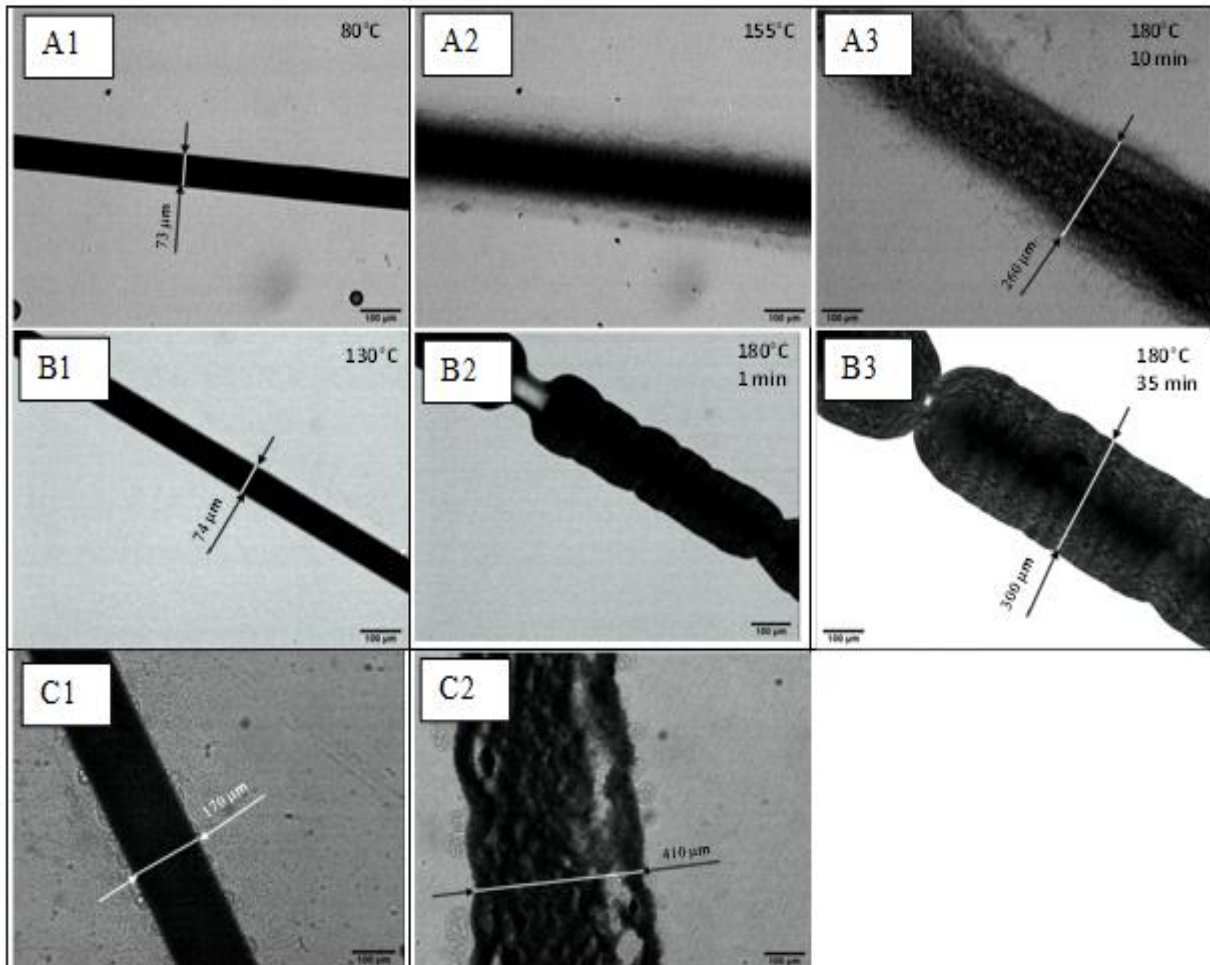
La situation est complètement différente lorsque le filament est déposé dans le durcisseur amine MDEA. La *figure C.23* présente l'évolution de la morphologie des filaments PES + 15 % DGEBA sans NTC dans ce durcisseur en fonction de la température dans les mêmes conditions que précédemment (avec le prépolymère époxyde). A cause de la faible miscibilité du PES et du MDEA, il n'y a pas d'inter-diffusion entre les deux composés.



**Figure C.23** Dissolution des fibres PES + 15 % DGEBA sans NTC dans le durcisseur (MDEA) en fonction de la température (°C).



En présence de NTC, les résultats des observations de dissolution au microscope optique des filaments PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC sont présentés en **figure C.24**. Il a été confirmé précédemment que le PES et la DGEBA était complètement solubles dans le prépolymère époxyde. Les NTC présents sont alors forcés de se déplacer et de s'agglomérer. Néanmoins, ce mouvement est lent et la majorité des NTC reste dans la région située aux alentours de 3 à 4 fois la largeur du diamètre du filament initial (cf. **figure C.24 A1 → A3**).



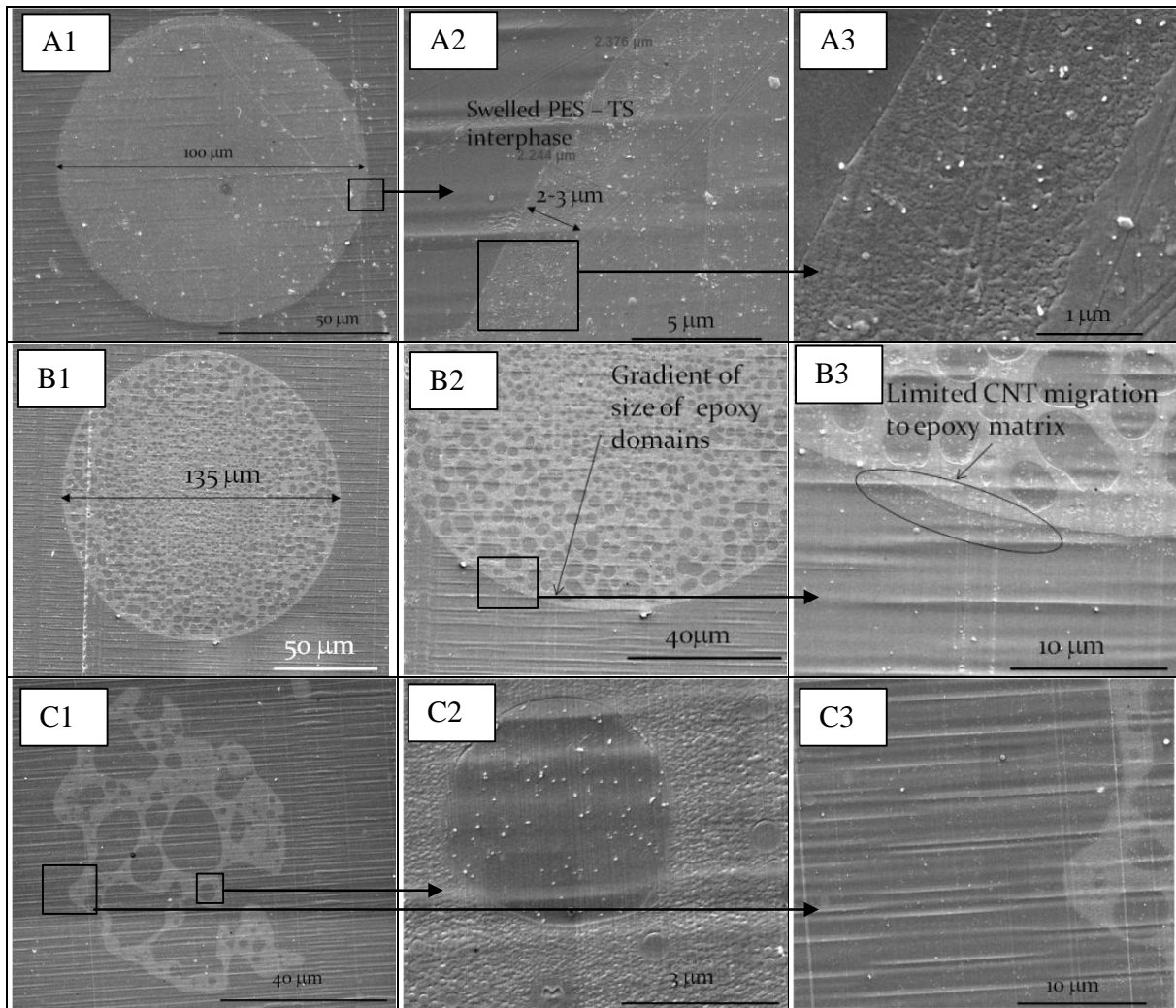
**Figure C.24** images microscopiques des filaments de PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC (i.) durant la chauffe dans le prépolymère époxyde RTM 6-2 Part A (A1 → A3), (ii.) durant la chauffe dans le durcisseur amine MDEA (B1 → B3) et après cuisson dans le système polyépoxyde (RTM 6-2 Part A) / amine (MDEA) à 120°C (C1) et 150°C (C2). Conditions de chauffe : rampe de 10°C/min jusqu'à 180°C puis isotherme à 180°C durant 45 minutes.

Conditions pour la cuisson en isotherme : 10 h à 120°C ou 150°C

Avec uniquement le durcisseur amine, aucune inter-diffusion entre le PES et le MDEA n'avait été remarquée. En conséquence, les NTC restent complètement dans la région riche en PES, ce qui révèle clairement une interface nette avec le durcisseur amine fondu (cf. **figure C.24 B1 → B3**). La situation est encore plus complexe lorsque le filament est mis dans le système polyépoxyde *i.e.* contenant les deux composants : le prépolymère époxyde et le



durcisseur amine. D'autant plus qu'au cours de la réticulation, la viscosité du système augmente et la miscibilité du PES est réduite du fait de la réduction de l'entropie du mélange. Au début, le filament de PES est partiellement dissout et gonfle. Dans la dernière étape de cuisson, des zones riches en PES sont formées du fait de la séparation de phase. Le degré de gonflement dépend de la température. A plus haute température de cuisson, les diamètres des régions riches en PES sont plus importants (cf. *figure C.24 C1&C2*). D'après les images, il est aussi clair que la majorité des NTC ont tendance à rester dans les filaments gonflés de PES et ne migrent pas dans la matrice polyépoxyde avoisinante.



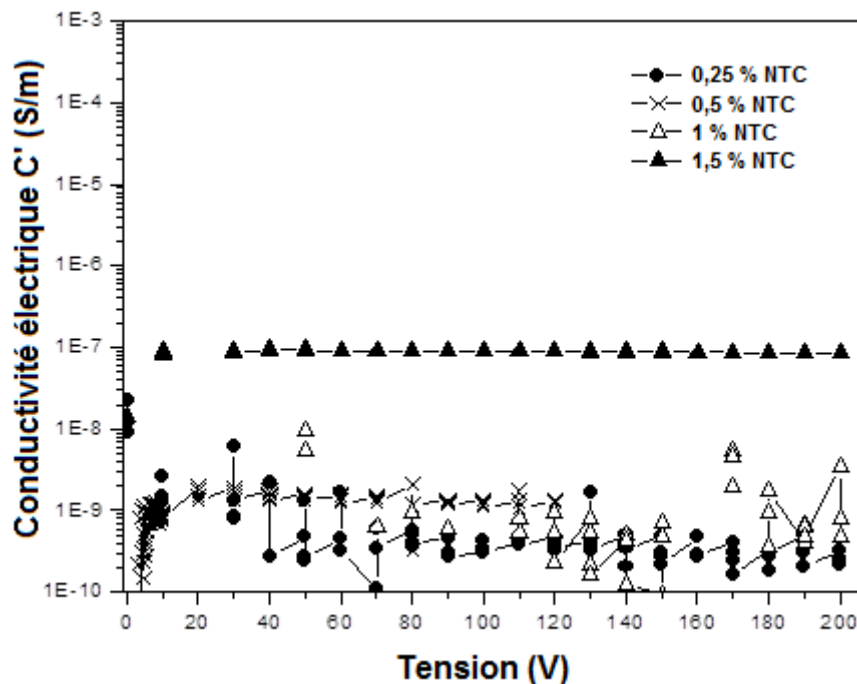
**Figure C.25** images microscopiques de l'évolution de la morphologie des filaments de PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC durant la cuisson du système polyépoxyde (RTM 6-2 Part A) / amine (MDEA)

Toutefois, pour une meilleure localisation des NTC, des clichés MEB des systèmes recuits sont effectués (cf. *figure C.25*). Basée sur les observations MEB, l'évolution de la morphologie des filaments PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC durant la cuisson peut être

observée. Dans cette première étape, les filaments présentent un gonflement de 2-3  $\mu\text{m}$  de leur interface avec la matrice thermodurcissable (cf. *figure C.25 A1*  $\rightarrow$  *A3*). Ensuite, une séparation de phase et un gradient de taille des régions riches en polyépoxyde sont observés du milieu aux extrémités du filament gonflé. Une migration très restreinte des NTC dans la résine polyépoxyde est également notée lors de cette étape du fait de la forte viscosité interfaciale (cf. *figure C.25 B1*  $\rightarrow$  *B3*). La dernière étape est reliée au phénomène d'inversion de phase menant à une morphologie présentant une interruption de la continuité du filament et une migration des NTC (cf. *figure C.25 C1*  $\rightarrow$  *C3*).

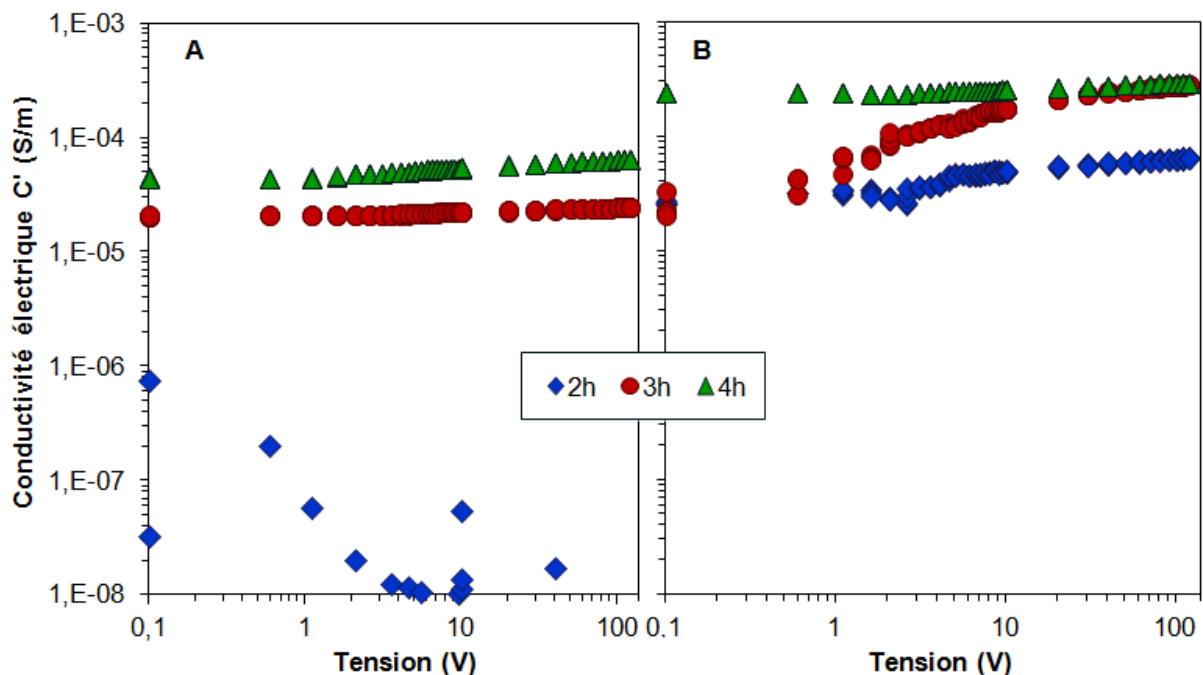
#### IV.6- Evolution des propriétés électriques des filaments dans la matrice polyépoxyde

Pour conforter les résultats de conductivité électrique des filaments précédemment obtenus et compte tenu des différences de méthodes, des nouvelles mesures de conductivité électrique sur les fibres ont été effectuées. Ces résultats sont en bonne corrélation avec les valeurs présentées au *paragraphe IV.4* (cf. *figure C.26*). Les filaments PES/DGEBA + NTC n'entraînent pas de signal caractéristique d'une conduction électrique, excepté avec les filaments contenant 1,5 % de NTC en masse, où une valeur d'environ  $10^{-7}$  S/m est atteinte.



**Figure C.26** Conductivité électrique  $C'$  (second cycle) des fibres nanocomposites PES/DGEBA chargées de 0,25 à 1,5 % de NTC.

Les mesures de conductivité électrique suivantes ont été effectuées afin de déterminer l'effet de l'inter-diffusion polyépoxyde/fibres PES sur les propriétés électriques des filaments. Pour réaliser ces mesures, des échantillons avec un filament PES/DGEBA + NTC ont été encapsulés dans une matrice polyépoxyde réticulée. Le système polyépoxyde réactif (sans fibres) est placé dans quatre moules et précuit à 120 °C à différents temps (0,5 h, 1,5 h, 2,5 h et 3,5 h) et ce, pour atteindre différents taux de conversion de la résine polyépoxyde (respectivement 1 %, 5 %, 12 % et 26 %). Ensuite, les fibres sont placées dans ce système polyépoxyde. L'ensemble est ensuite cuit, toujours à 120°C, entre 1 et 4 heures jusqu'au temps de gel (où l'inter-diffusion s'arrête). Finalement, les échantillons sont recuits de nouveau durant 2 h à 180°C. Ces échantillons servent alors aux mesures de conductivité électrique et aux analyses microscopiques associées. La *figure C.27* présente les conductivités électriques des filaments PES + 15 % DGEBA contenant 1 et 1,5 % de NTC après 2, 3 et 4 h de cuisson dans la résine.

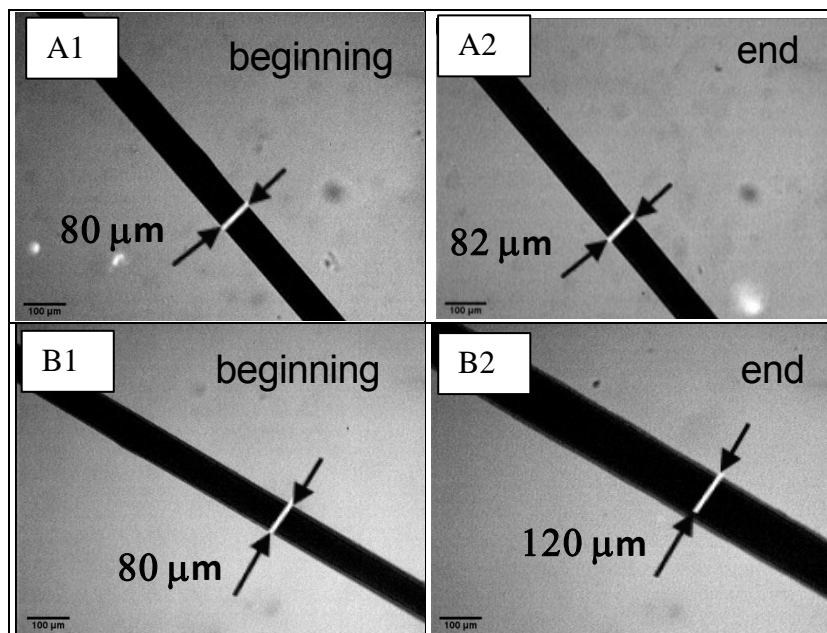


**Figure C.27** Conductivité électrique  $C'$  (second cycle) des fibres PES/DGEBA contenant 1 % (A) et 1,5 % (B) en masse de NTC et encapsulées dans la matrice polyépoxyde en fonction de la tension appliquée (V) et du temps de cuisson de la résine en isotherme à 120 °C.

La conductivité électrique des filaments est significativement augmentée avec l'élévation du temps de cuisson de la résine. En d'autres termes, le gonflement des fibres associé à une étendue plus large de l'inter-diffusion PES/polyépoxyde mène probablement à une augmentation de la conductivité électrique des fibres. Dans le cas des filaments PES + 15

% DGEBA + 1,5 % NTC, la conductivité électrique est améliorée de façon significative dès 2 h d'immersion dans le système polyépoxyde réactif à 120°C, alors que pour les filaments contenant 1 % de NTC, 3 h sont nécessaires. Après 4 h d'immersion, les valeurs maximales de conductivité électrique sont atteintes pour chacun des filaments : autour de  $6.10^{-5}$  S/m et  $2,5.10^{-4}$  S/m respectivement pour les filaments PES/DGEBA contenant 1 % et 1,5 % de NTC (en masse).

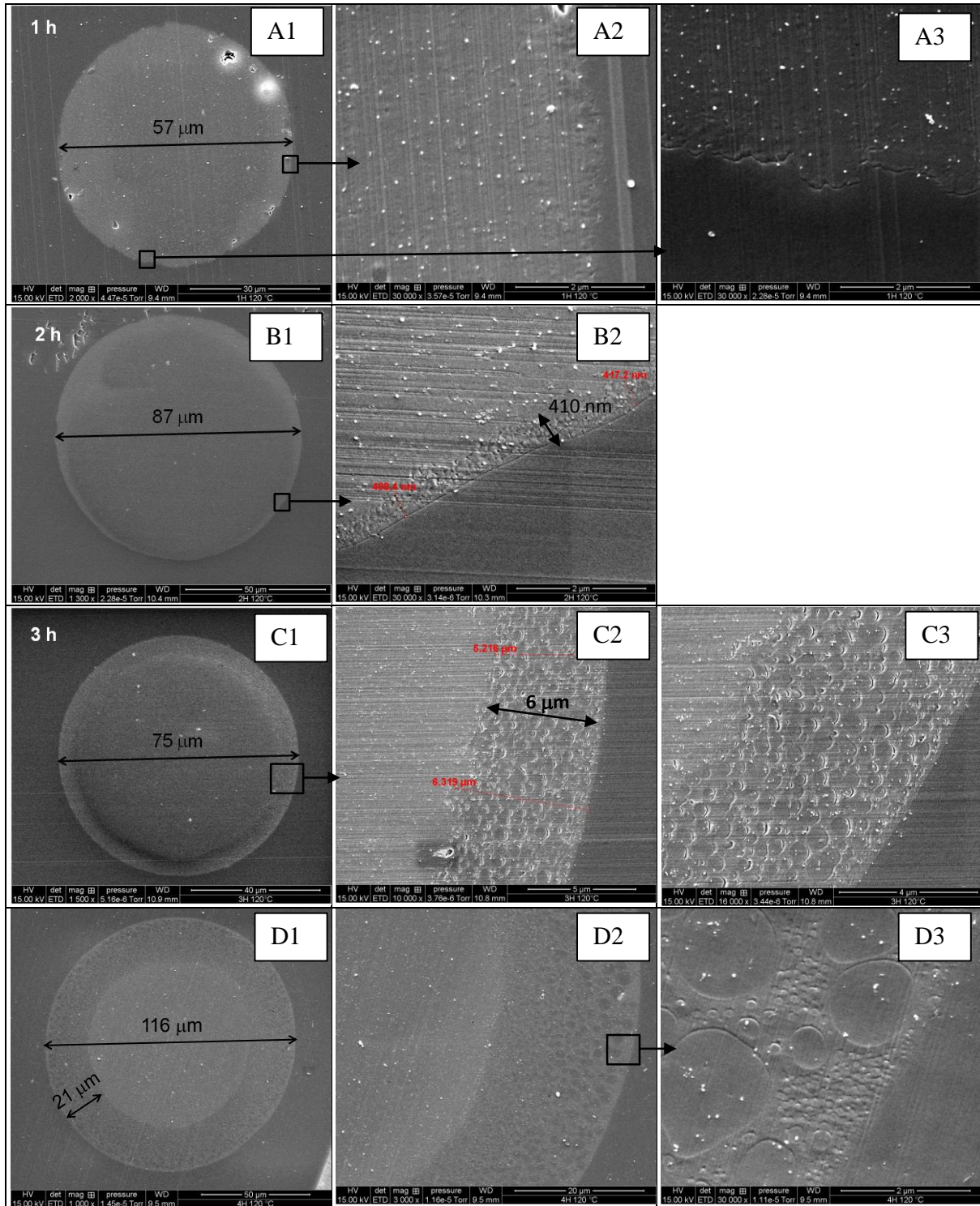
En parallèle, la morphologie des filaments PES/DGEBA + 1 % NTC durant la réticulation de la matrice polyépoxyde a également été étudiée. Lorsque le filament est placé dans le système réactif (taux de conversion à 26 %) chauffé à 120°C durant 1h, pratiquement aucun changement de diamètre n'est observé à la fin de la cuisson (cf. *figure C.28 A1, A2*). Inversement, lorsque le filament est placé dans le système réactif (taux de conversion à 5 %) chauffé durant 3 h à 120°C, le diamètre passe de 80  $\mu\text{m}$  à 120  $\mu\text{m}$  à la fin de la cuisson (cf. *figure C.28 B1, B2*). Dans ce dernier cas, l'élargissement du diamètre est arrêté après 50 min de cuisson à 120°C. Toutefois, la structure interne du filament continue à se développer jusqu'à l'atteinte du point de gel.



**Figure C.28** Evolution de la morphologie des fibres PES/DGEBA contenant 1 % de NTC en masse dans la résine polyépoxyde au début et à la fin de la cuisson en isotherme à 120 °C après 1 h (A1, A2) et après 3 h (B1, B2).

Pour étudier plus précisément la structure interne des filaments durant leur immersion dans la matrice polyépoxyde réticulée, des analyses MEB sur les filaments PES + 15 % DGEBA + 1 % NTC après différents temps de cuisson à 120°C (cf. *figure C.29*). Après 1 h

de cuisson dans le système réactif (visqueux), le gonflement des filaments et l'inter-diffusion PES/polyépoxyde ne sont pratiquement pas observés (cf. *figure C.29 A1-A3*). Après 2 h, une fine couche PES/polyépoxyde de 410 nm de largeur est formée (cf. *figure C.29 B1-B2*).



**Figure C.29** Images MEB des fibres PES/DGEBA contenant 1 % de NTC en masse dans la résine polyépoxyde réticulée et cuit à 120°C durant 1 h (A1-A3), 2 h (B1, B2), 3 h (C1-C3) et 4h (D1-D3).



Pour des temps de cuisson plus élevés (3 et 4h), une inter-diffusion PES/polyépoxyde plus importante, combinée à une séparation de phase entre la phase riche en PES et la phase riche en polyépoxyde peuvent être notées (cf. *figure C.29 C1-C3 et D1-D3*). Deux phases sont ainsi formées : une phase de PES/DGEBA provenant du filament initial, et une phase binaire polyépoxyde/PES. La taille de cette dernière dépend de la température de cuisson (taux de diffusion) et de la quantité de NTC présents (viscosité).

Durant le gonflement des filaments nanocomposites PES/DGEBA, un mouvement des NTC se déroule. Cependant, la localisation exacte des NTC ne peut être déterminée à partir des analyses MEB. Néanmoins, il apparaît que les NTC sont présents dans chacune des phases. Cela signifie donc que les NTC se déplacent dans la phase binaire PES/polyépoxyde durant le gonflement des filaments. Ce mouvement permet probablement un réarrangement et une agglomération des NTC, entraînant une amélioration significative de la conductivité électrique. Des expériences au MET ont été dernièrement lancées pour déterminer la localisation exacte et le degré de réorganisation des NTC.

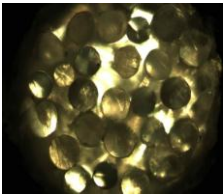
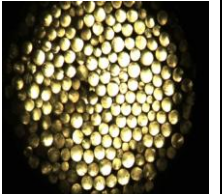
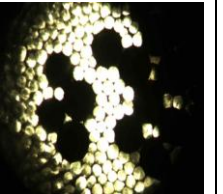
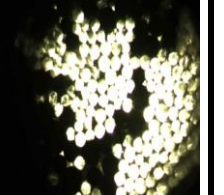
Après cette étude sur les filaments et leurs comportements dans la matrice composite, l'étape suivante a été d'adapter ces filaments au procédé global de fabrication du composite en perspective de l'incorporation et de l'orientation des NTC suivant différentes directions et localisations dans le composite final. Pour cela et pour effectuer les différents tests associés (mécaniques, électriques, feu, foudre, etc.), des structures textiles tissées ont donc été réalisées.

## V- Orientation 2D des NTC par le procédé de tissage

Avant de tisser ou de piquer les fils multifilamentaires pour donner aux NTC des orientations spécifiques, un procédé de retordage a été utilisé afin de donner de la cohésion entre chaque monofilament composant le fil, et de pouvoir les bobiner correctement.

### V.1- Retordage

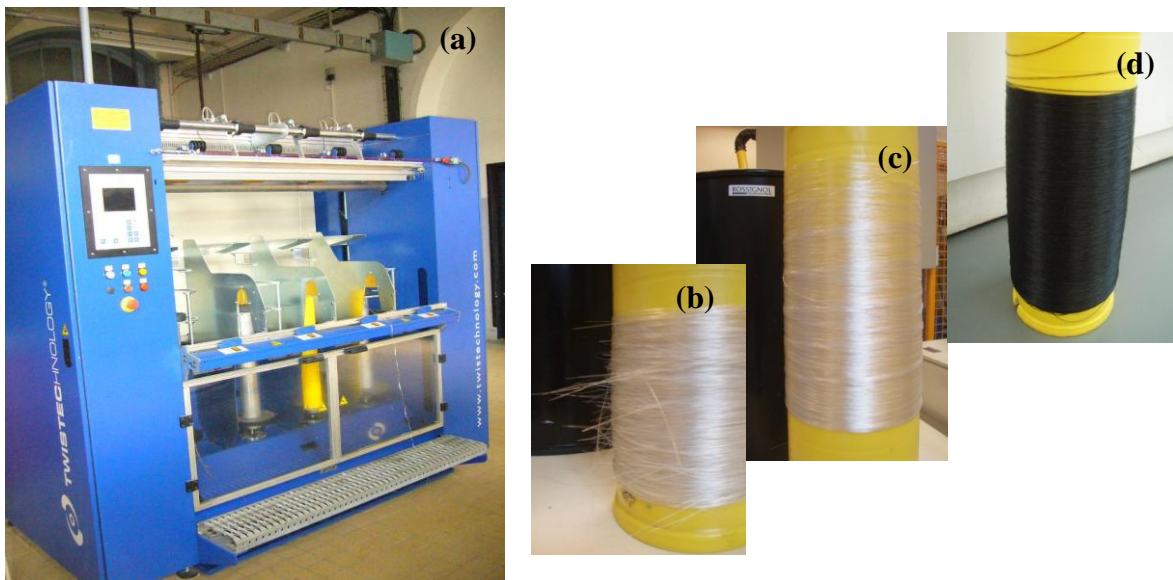
Nous avons étudié l'impact du diamètre des monofilaments sur la tenue du fil au retordage. Lors du filage en voie fondue, deux débits différents ( $D = 10,5$  et  $21 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) ont été utilisés sur des fils PES + 15 % DGEBA avec 0 et 0,25 % NTC, tout en gardant les autres paramètres de filage identiques (profil de température,  $V_{R1}$ , etc.). Le **tableau C.4** présente l'évolution du diamètre de ces fils selon le débit utilisé. L'utilisation d'un débit supérieur ( $D = 21 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) engendre une augmentation significative des diamètres avec une élévation moyenne située entre 70 et 80  $\mu\text{m}$  des monofilaments par rapport à un plus faible débit ( $D = 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ). Ces résultats montrent bien l'importance d'utiliser de faible débit pour pouvoir diminuer le diamètre des monofilaments de PES/DGEBA et PES/DGEBA + NTC afin de faciliter leur utilisation.

Fil PES + 15 % DGEBA +	0 % NTC	0 % NTC	0,25 % NTC	0,25 % NTC
Débit D ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	21	10,5	21	10,5
Diamètre $\varnothing$ ( $\mu\text{m}$ )	$129,6 \pm 14,7$	$49,2 \pm 9,2$	$154,1 \pm 12,3$	$73,6 \pm 8,4$
Images (x 10)				

**Tableau C.4** Influence du débit sur le diamètre moyen des monofilaments de PES + 15 % DGEBA + 0 % NTC et 0,25 % NTC

Ces quatre échantillons ont ensuite été soumis à au retordage grâce à une machine TWISTEC (cf. **figure C.30 a**). L'avantage de cette machine est la possibilité d'appliquer une large gamme de torsion (dans notre cas, entre 25 et 200 tr/m) à des vitesses relativement faibles (12 m/min minimum). Ces faibles vitesses nous permettent d'adapter les filaments PES/DGEBA + NTC, fragiles et cassants du fait de leur angle de courbure et de l'écart entre leur  $T_g$  et la température ambiante, sans avoir de contraintes trop importantes pour éviter les

casses durant le retordage. Pour la comparaison de la tenue au retordage des quatre échantillons, nous avons fixé la vitesse de retordage à 20 m/min et une torsion de 50 tr/m. Le retordage des multifilaments PES + 15 % DGEBA sans NTC obtenus avec un débit  $D = 21 \text{ cm}^3/\text{min}$  entraîne une casse de multifilaments sur la bobine après un laps de temps plus ou moins important (cf. *figure C.30 b*). Les zones de tension à l'intérieur des filaments sont trop importantes et causent leur rupture prématurée. A l'inverse, le retordage des multifilaments PES + 15 % DGEBA avec 0 et 0,25 % NTC présente des bobines où aucune casse n'est constatée et où les fils sont parfaitement utilisables (cf. *figure C.30 c & d*). La réduction du diamètre des monofilaments révèle de nouveau son rôle primordial. Une utilisation et manipulation des filaments ne sera possible qu'en passant par cette diminution des diamètres.



**Figure C.30** Machine de retordage Twistec (a) et bobines des fil retordus de PES + 15 % DGEBA + 0 % NTC réalisés avec un débit  $D = 21 \text{ cm}^3/\text{min}$  (b) et  $D = 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$  (c) et de PES + 15 % DGEBA + 0,25 % NTC réalisés avec un débit  $D = 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$

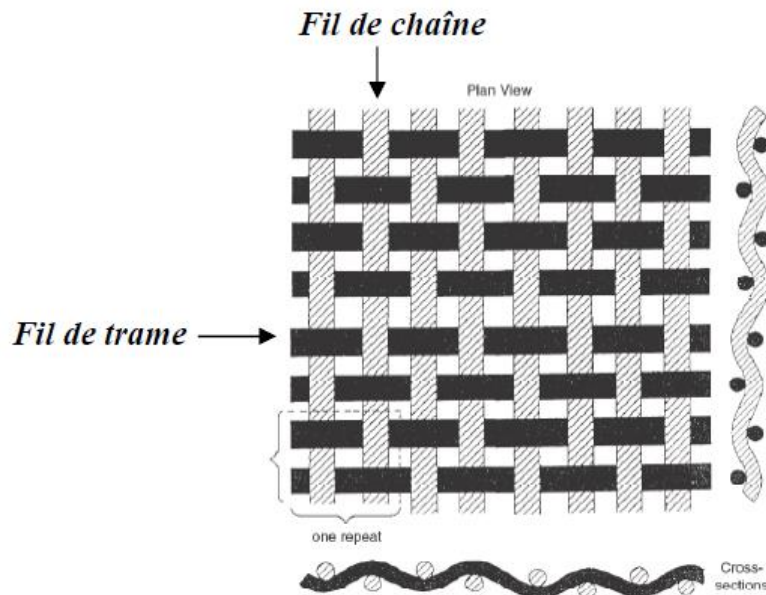
D'autres tests de retordage ont été effectués en augmentant la torsion et en regardant l'influence de la concentration massique sur la tenue des filaments retordus. Pour des débits faibles  $D = 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ , une torsion maximale de 100 tr/m est possible. A des torsions supérieures, les filaments cassent comme sur la *figure C.30 b*. L'augmentation de la concentration en NTC fragilise encore plus les filaments rendant leur manipulation d'autant plus complexe. Des torsions plus faibles doivent alors être utilisées. Pour les étapes suivantes (tissage, piquage), la vitesse et la torsion appliquées lors du retordage sont respectivement fixées à 20 m/min et 50 tr/m.



## V.2- Tissage des multifilaments

### a- Généralités et procédés utilisés

Le tissage permet l'entrecroisement de fils parallèles disposés dans le sens de la longueur (la *chaîne*) et de fils perpendiculaires disposés en largeur (la *trame*), ce qui permet une orientation bidimensionnelle des fils. Traditionnellement, les fils de trame sont portés par une navette et se croisent avec ceux de la chaîne dans un même plan. Le liage obtenu entre ces fils de chaîne et de trame définit une armure. Cette armure donne le schéma de la structure tissée en définissant les « pris » et les « laissés » (passage du fil de trame respectivement au-dessus et en dessous des fils de chaîne) (cf. *figure C.31*).



**Figure C.31** Entrecroisement des fils de chaîne et de trame d'une structure tissée : armure toile

Le métier à tisser utilisé dans cette étude est un métier à échantillonner Patronic B60 de la marque ARM équipée d'une commande Selectron MAS utile pour de petites productions (cf. *figure C.32*). 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 chaînes,
- 1000 lisses de 24 cm à travers lesquelles sont insérés les fils de chaînes,
- 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 C.32** Métier à tisser manuel Patronic B60 de ARM

L'insertion du fil de trame 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 chaîne. La levée des lames s'effectue selon la structure textile désirée. La commande Selectron MAS permet de programmer les armures souhaitées.

Pour les associer aux tissus de fibres de carbone déjà présents dans le composite, les spécifications des industriels concernant les tissus à réaliser sont les suivantes :

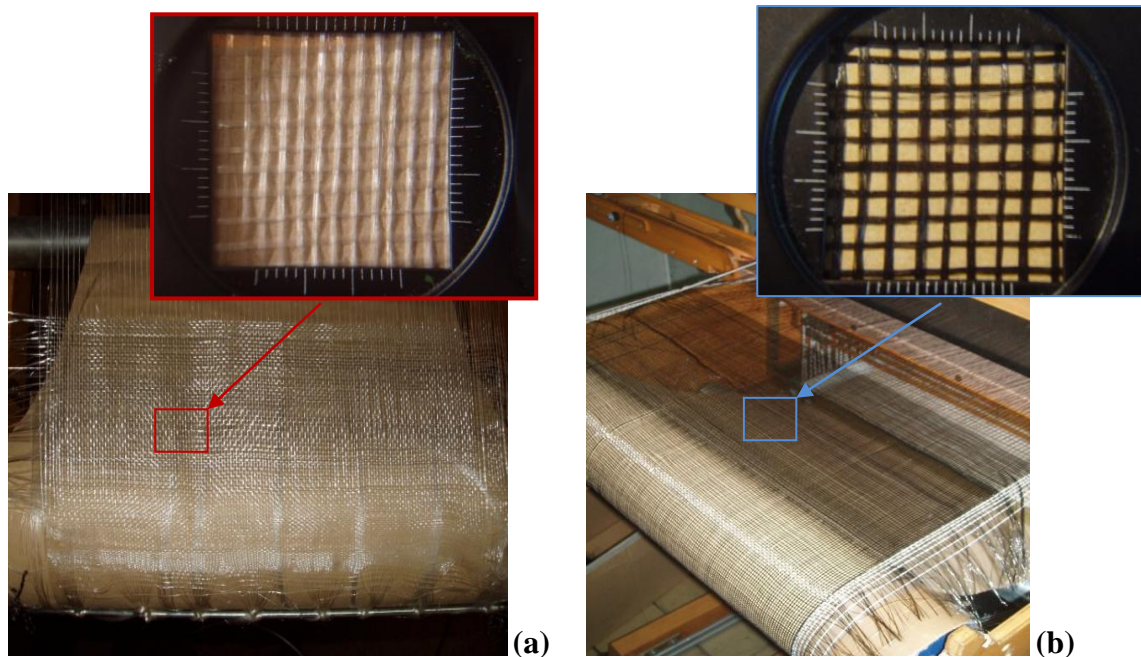
- Masse surfacique  $M_s = 60 \text{ g/m}^2$
- Dimensions des tissus : 10 plis de  $10 \times 10 \text{ cm}^2$

Pour cela, différentes armures ont été réalisées.

#### **b- Armures réalisées**

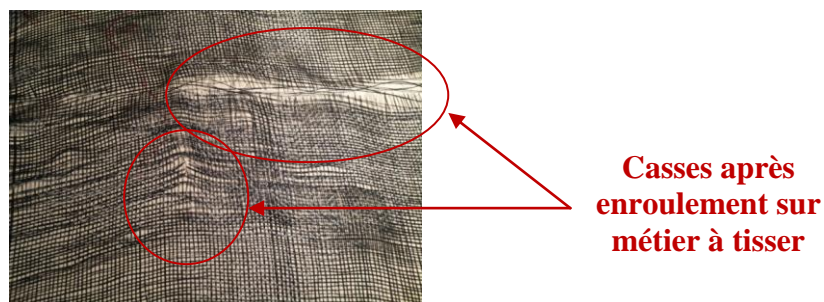
Une des armures élaborée avec les filaments de PES/DGEBA + NTC est la plus simple et la plus communément utilisée : l'armure *toile* (cf. *figure C.33*). Chaque fil de chaîne passe alternativement au-dessus et en-dessous de chaque fil de trame. Les NTC insérés dans les filaments de PES/DGEBA sont ainsi orientés suivant deux directions (X et Y) de façon équilibrée (50 % chaîne, 50 % trame). Compte tenu des différentes spécifications, les tissus réalisés apparaissent très ajourés. Du fait de ce grand espace entre les filaments, des fils de coton ont été ajoutés au niveau des lisières (bords latéraux du tissu) durant l'élaboration des

structures tissées pour maintenir les fils sur les côtés. Pour avoir une plus grande densité de fils au cm, des fils composés de 10 monofilaments de PES/DGEBA avec ou sans NTC ont été utilisés. Ainsi, les tissus comprennent 3,5 à 5 fils/cm au lieu de 2 fils/cm avec les fils composés de 20 monofilaments. Plus la concentration en NTC augmente, plus le diamètre du fil augmente et plus le nombre de fils/cm diminue. Avec cette armure, il est assez difficile d'obtenir des masses surfaciques de 60 g/m<sup>2</sup>.



**Figure C.33** Tissus toile réalisés avec les fils PES + 15 % DGEBA + 0 % NTC (a) et 0,25 % NTC (b)

D'autre part, plus cette concentration en NTC augmente, plus les fils sont fragiles et acceptent de moins en moins les angles de courbure appliqués lors de l'enroulement du tissu élaboré. Des casses apparaissent ainsi après un certain temps (cf. *figure C.34*). Le procédé de tissage devient alors plus complexe et les filaments doivent être manipulés avec précaution. Le métier à tisser a donc dû être adapté pour éviter la courbure des filaments à des taux de NTC supérieur à 1 % de NTC en masse.

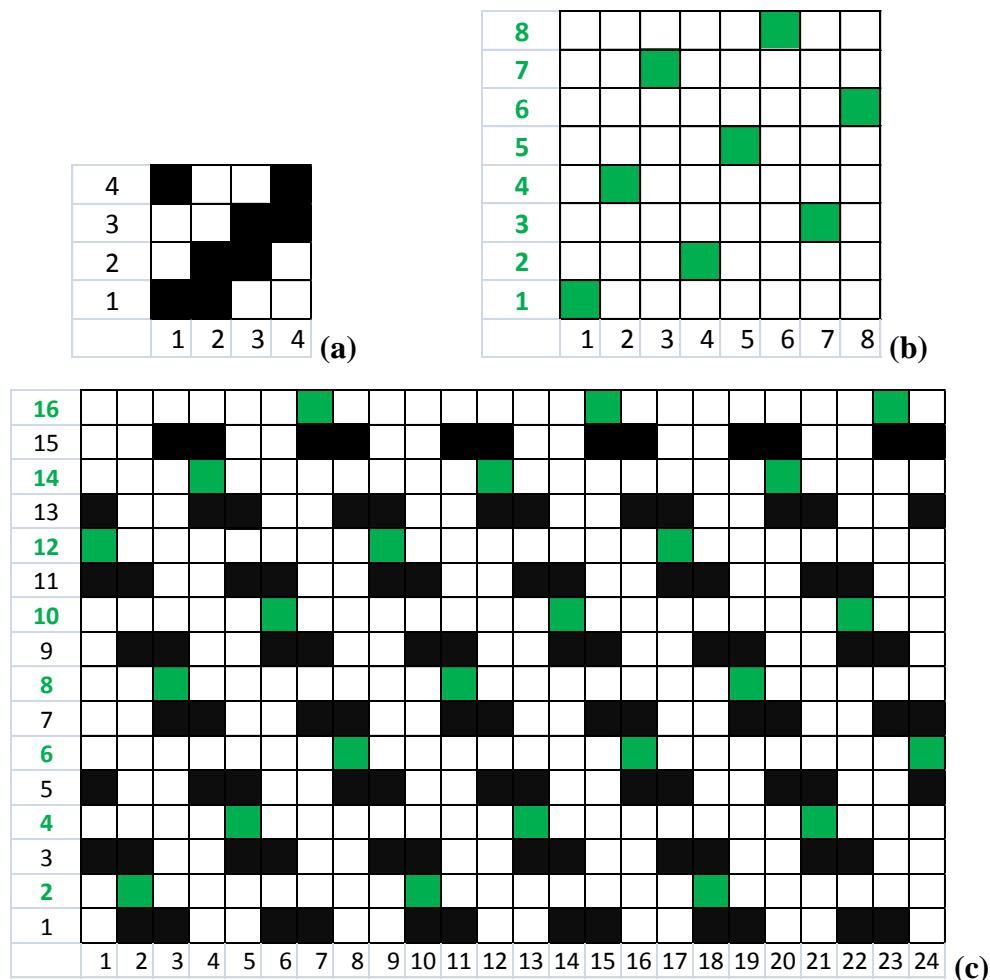


**Figure C.34** Casses des filaments de PES + 15 % DGEBA + 1,5 % NTC après le tissage sur métier à tisser manuel Patronic ARM B60

Pour simplifier la manipulation et le procédé de tissage, des tissus « *double face* » ont été réalisés avec d'un côté des fibres de carbone Hexforce G0986 (tissu carbone) et de l'autre les filaments PES/DGEBA avec ou sans NTC. Les avantages de cette technique sont premièrement de pouvoir en un seul tissu associer les deux couches tissées différentes (tissu fibres de carbone + tissu filaments PES/DGEBA + NTC). L'autre intérêt est d'utiliser les filaments PES/DGEBA + NTC uniquement en sens trame où les contraintes sont moindres comparativement au sens chaîne. Ces filaments insérés en sens trame sont reliés au tissu carbone grâce à des liajes spécifiques avec les fibres de carbone. Les armures utilisées pour effectuer cet assemblage de tissus sont :

- Un sergé 2/2 pour le tissu 100 % fibres de carbone G0986 (cf. *figure C.35 a*)
- Un satin de 8 pour le liage des filaments PES/DGEBA + NTC (cf. *figure C.35 b*)

La *figure C.35 c* représente l'armure complète des tissus « double face » réalisés.

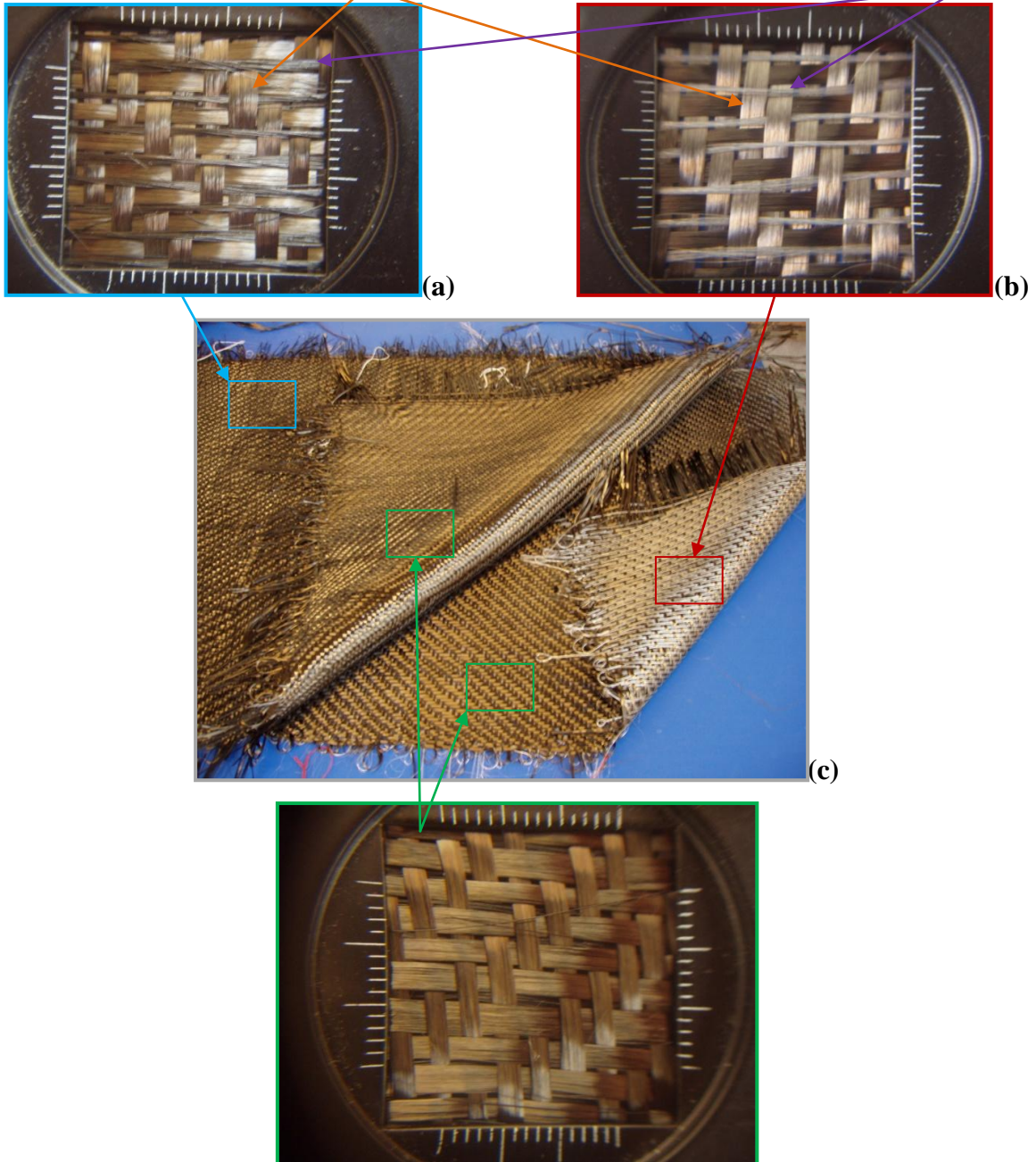


**Figure C.35** Armures du tissu 100 % fibres de carbone G0986 (a), du tissu réalisé avec les fils PES + 15 % DGEBA NTC (b) et du tissu double face (fibres de carbone + fil PES + 15 % DGEBA + NTC) (c)



La quantité de filaments à insérer dépend de la densité de fibres de carbone (fils/cm) en sens trame. Dans notre cas, les tissus carbone comprennent 3,5 fibres G0986 par cm. Pour plus d'homogénéité, une insertion de fibres de carbone correspondra donc à une insertion de filaments PES/DGEBA (20 monofilaments) et permettra d'atteindre une masse surfacique du tissu autour de 70 g/m<sup>2</sup>. La *figure C.36* montre des échantillons de tissus « double face » réalisés avec des filaments PES/DGEBA avec ou sans NTC.

**Face fibres de carbone (chaîne) + fils PES+DGEBA avec (a) ou sans NTC (b) (trame)**



**Face 100 % fibres de carbone (d)**

**Figure C.36** Tissus « double face » (c) avec une face fibres de carbone en sens chaîne + fil PES + 15 % DGEBA avec (a) ou sans NTC (b) en sens trame et une face 100 % fibres de carbone (d)

Au final, cette technique facilite le tissage des filaments PES/DGEBA avec ou sans NTC comparativement à une armure toile. Elle permet :

- d'atteindre les spécifications plus facilement (faible masse surfacique),
- d'utiliser les filaments PES/DGEBA + NTC uniquement en sens trame : sens chaîne plus solide, moins de manipulations, moins de ruptures de monofilaments et donc pas de ralentissement de la production,
- de mieux maintenir les filaments entre eux grâce aux fibres de carbone,
- d'enrouler plus facilement les tissus pour le conditionnement.

Le tissage « double face » permet ainsi d'améliorer la qualité du tissu et d'augmenter la vitesse machine et la production. Un tissu « toile » demandera une préparation d'une journée et une production de 50 cm par jour alors qu'une demi-journée de préparation et une production de 75 à 100 cm par jour suffira pour le tissu « double face ». Cette dernière méthode de tissage paraît donc être la meilleure solution pour insérer les filaments dans le composite final.

Des tissus « toile » et « double face » ont été élaborés avec les filaments PES + 15 % DGEBA contenant 0, 0,25 et 1,5 % de NTC en masse. Tous les tissus développés ont été envoyés aux différents partenaires du projet pour effectuer les tests sur les composites (résistance au délaminage (G1C), conductivité électrique, etc.). Les différents essais sont en cours de réalisation.

## Conclusion

Le filage en voie fondue a été préférentiellement choisi pour pré-orienter et aligner les NTC dans le PES afin de potentiellement faciliter une future adaptation industrielle. Cependant, la mise en œuvre du PES par cette voie est rendue complexe du fait des propriétés thermiques et rhéologiques de ce polymère. Cette complexité est ensuite accentuée par l'ajout de NTC. Le filage du PES et des PES/NTC par une méthode conventionnelle apparaît alors impossible à cause des écarts de température entre la  $T_g$  du PES et la température ambiante, auxquels on peut ajouter les hautes viscosités à l'état fondu du polymère et des nanocomposites. Différentes stratégies ont donc été envisagées et appliquées :

- l'utilisation d'un plastifiant,
- l'adaptation de panneaux chauffants à différentes étapes du procédé,
- l'utilisation de très faibles débits.

La combinaison des trois stratégies a ainsi permis une amélioration significative du procédé de filage en voie fondue du PES. L'ajout de la résine DGEBA incorporée à 15 % en masse dans le PES joue le rôle de plastifiant et permet une diminution de la  $T_g$  et des températures de mise en œuvre respectivement de 70 et 80°C. Les panneaux chauffants évitent aux filaments de refroidir trop rapidement et de casser durant l'étirage ou le bobinage du fil. L'utilisation de faibles débits donne la possibilité d'affiner le diamètre des filaments dès la sortie de filière et d'éviter des ruptures prématurées causées par leurs faibles angles de courbure. On a pu finalement obtenir des filaments de PES plastifié contenant jusqu'à 1,5 % de NTC.

Concernant la morphologie des filaments, l'étude a permis d'observer un alignement des NTC dans les filaments de PES/DGEBA dès la sortie de filière, prouvant que celui-ci est principalement initié par le cisaillement et l'écoulement des nanocomposites fondus vers les trous de filière. Deux paramètres ont également été analysés sur les propriétés des filaments : la vitesse du rouleau d'alimentation  $V_{R1}$  et le taux d'étirage  $T_E$ . L'élévation du premier engendre une diminution significative du diamètre des filaments, des propriétés mécaniques et de la conductivité électrique. L'augmentation du second entraîne, quant à lui, une légère amélioration des propriétés mécaniques et une réduction de la conductivité électrique. Cette influence moindre de l'étirage s'explique par le glissement des filaments sur le rouleau d'étirage et l'absence de bobinage permettant la tension (du fait des ruptures de monofilaments). Toutefois, ceci démontre que l'alignement et l'espacement entre les NTC

dans les filaments PES/DGEBA sont facilités à chaque étape du procédé de filage (alimentation, étirage, bobinage), contrairement à l'alignement des chaînes macromoléculaires, permettant d'augmenter les performances mécaniques apportées majoritairement par l'étirage. D'autre part, la présence de 1,5 % de NTC ne permet pas d'atteindre la percolation électrique souhaitée. Le filage du PES plastifié à des taux supérieurs à 1,5 % de NTC en masse est aujourd'hui impossible du fait des grandes viscosités à l'état fondu. La tenue mécanique des filaments est, de plus, significativement détériorée avec l'augmentation de la concentration massique en NTC.

Le procédé de filage du PES en voie fondue nécessite toujours des optimisations, notamment au niveau de la diminution des angles de courbure admissibles pour les monofilaments et du bobinage. Il est aujourd'hui encore difficile d'imaginer une adaptation d'un point de vue industriel. Toutefois, d'énormes progrès ont été faits et permettront d'ouvrir des pistes d'amélioration pour le filage du PES ou d'autres polymères thermostables en voie fondue.

Concernant la future insertion dans le composite, les analyses de solubilité des filaments PES/DGEBA avec ou sans NTC ont montré, quant à elles, une bonne dispersion de ces derniers dans la résine polyépoxyde mais une miscibilité restreinte dans le durcisseur amine. La diffusion et la migration des NTC dans la matrice composite apparaissent de plus limitées du fait de la trop grande viscosité locale. Toutefois, l'absence de percolation électrique des filaments semble être compensée lors de la cuisson dans le système réactif polyépoxyde, conduisant à une probable réorganisation et agglomération des NTC. Une augmentation significative de la conductivité électrique est alors observée.

Des structures tissées ont également été élaborées avec des filaments PES/DGEBA et PES/DGEBA/NTC suivant deux types d'armures : une armure « toile » et un tissu « double face » pour orienter les NTC suivant différentes directions. L'incorporation et les différents tests sur le composite final sont en cours.

Pour la suite et compte tenu des difficultés rencontrées avec le filage du PES en voie fondue, nous avons ensuite décidé d'explorer une voie alternative pour mettre en œuvre ce polymère : le filage en voie solvant.





**CHAPITRE D : DEVELOPPEMENT DE FIBRES  
THERMOSTABLES ET SEMI-  
CONDUCTRICES PAR UNE VOIE  
ALTERNATIVE : LE FILAGE EN VOIE  
SOLVANT**

## Introduction

Le procédé de filage en voie solvant apparaît comme une voie alternative pour mettre en œuvre les nanocomposites PES/NTC sous forme fibreuse, compte tenu des fortes viscosités et des hautes températures induites par le procédé de filage en voie fondue. Ce procédé est basé sur une technique de séparation de phase aussi appelée inversion de phase ou démixtion. Cette technique est très utilisée dans le cas de la fabrication des membranes [256,257]. L'inversion de phase implique l'intervention d'un système ternaire : solvant/polymère/non-solvant [258]. Le polymère est premièrement solubilisé dans le solvant pour former une solution homogène qui se trouve alors dans un état thermodynamiquement stable. Un changement de cet état thermodynamique est ensuite provoqué par contact de la solution de polymère avec une solution composée d'un non-solvant du polymère qui est également miscible avec le solvant. Cette solution est généralement appelée bain de coagulation. Ce changement crée un équilibre entre deux phases : une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère. Dans le cas des membranes, cet équilibre permet d'obtenir différentes morphologies possibles (poreuses, denses, etc.), et dépend de l'aptitude du solvant à se diffuser dans le non-solvant, mais également de la cinétique de démixtion liquide-liquide [259,260]. La première partie de ce chapitre sera consacrée à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de cette coagulation. Après l'étape de coagulation et comme expliqué au *chapitre C*, le filage en voie solvant comprend généralement les étapes suivantes : étirage, lavage, séchage, finition et bobinage pour ajouter de la plus-value aux fibres formées.

Ce chapitre vise donc à proposer une méthode alternative au filage en voie fondue pour former les fibres nanocomposites PES/NTC. Un prototype de montage a été développé au laboratoire et sera présenté par la suite. Une corrélation entre les paramètres de filage, les structures et les propriétés des fibres sera discutée. Nous aborderons notamment l'influence des conditions de filage et d'un post-traitement sur la morphologie, les propriétés mécaniques et la conductivité électrique des fibres. L'évolution de la morphologie des fibres (vierges et nanocomposites) dans la résine polyépoxyde sera également étudiée. Nous terminerons par une comparaison entre les deux procédés de filage et les propriétés des fibres obtenues en voie fondue et en voie solvant.

## I- Etat de l'art : L'élaboration par voie solvant

Pour l'élaboration des fibres nanocomposites de PES par le procédé de filage en voie solvant, nous nous sommes basés essentiellement sur la théorie du procédé de séparation de phase (inversion de phase ou démixtion) dans le cadre de la formation de membrane à partir d'un système ternaire solvant/polymère/non-solvant.

### I.1- Principe de la séparation de phase

Pour expliquer et décrire les mécanismes mis en jeu lors de la séparation de phase d'une solution de polymère, la théorie de Flory et Huggins est le plus souvent utilisée [261,262]. Le paramètre permettant de décrire la miscibilité de différents composés est donné par l'enthalpie libre de mélange  $\Delta G_m$  (ou énergie de Gibbs de mélange) :

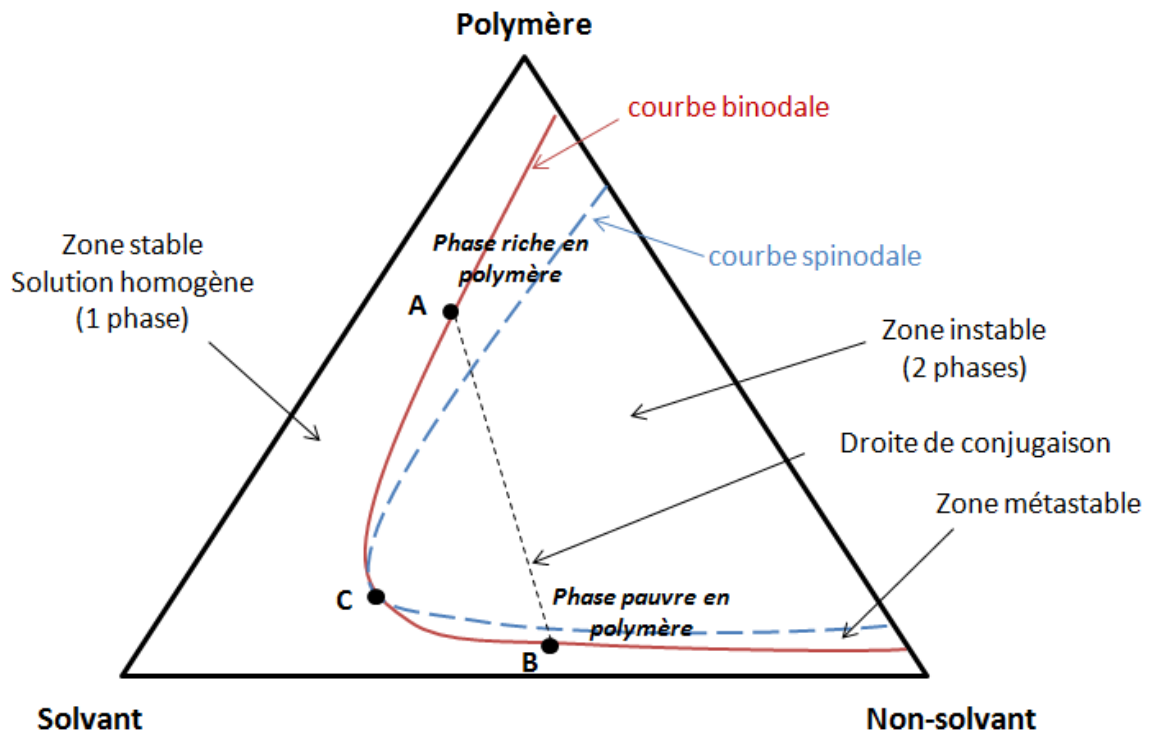
$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (D-1)$$

Avec  $\Delta H_m$  l'enthalpie de mélange,  $\Delta S_m$  l'entropie de mélange et T la température du système. Lorsque l'enthalpie libre du mélange polymère/solvant est négative ( $\Delta G_m < 0$ ), les deux composés sont miscibles.

A l'inverse, lorsque l'enthalpie libre du mélange polymère/solvant est positive ( $\Delta G_m > 0$ ), il y a séparation de phase (inversion de phase ou démixtion).

Dans le cas d'un système binaire polymère/solvant, l'entropie de mélange n'est pas très élevée. La démixtion peut ainsi être provoquée par une faible augmentation de l'enthalpie de mélange, généralement effectuée par diminution de la température [263].

Cette théorie de Flory-Huggins fut ensuite étendue aux systèmes ternaires en 1956 par Tompa [264]. Outre les changements de température, la démixtion de la solution peut être engendrée par le changement de composition du fait de l'ajout d'un non-solvant. Le mécanisme de démixtion est souvent représenté par un diagramme de phase isotherme du système ternaire solvant/polymère/non-solvant (cf. *figure D.1*). Il s'agit d'un triangle où chaque sommet représente un des composés pur (solvant, polymère ou non-solvant). Tout point situé sur un des côtés correspond à un mélange composé uniquement des éléments des deux sommets du côté correspondant. Tout point situé à l'intérieur du triangle représente un mélange des trois composés dont le rapport est proportionnel au placement de ce point [263].



**Figure D.1** Diagramme ternaire isotherme d'un mélange solvant/polymère/non-solvant [265]

A l'intérieur de ce triangle, deux courbes se distinguent : la courbe binodale et la courbe spinodale. La courbe binodale est la limite de l'espace de miscibilité et sépare ce diagramme ternaire en deux régions : un milieu homogène où le système est stable et un milieu biphasique instable. A l'intérieur de cette courbe binodale, le système est donc instable. Deux phases sont alors en équilibre : une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère. Ces phases sont ici représentées par les points A et B reliés conventionnellement par une droite de conjugaison. Cette région instable est elle-même divisée en deux régions par la courbe spinodale. La région entre la courbe binodale et la courbe spinodale est appelée région métastable *i.e.* que le système se trouve dans un état cinétique stable mais pas thermodynamique. On nomme le point d'intersection des deux courbes (C) le point critique.

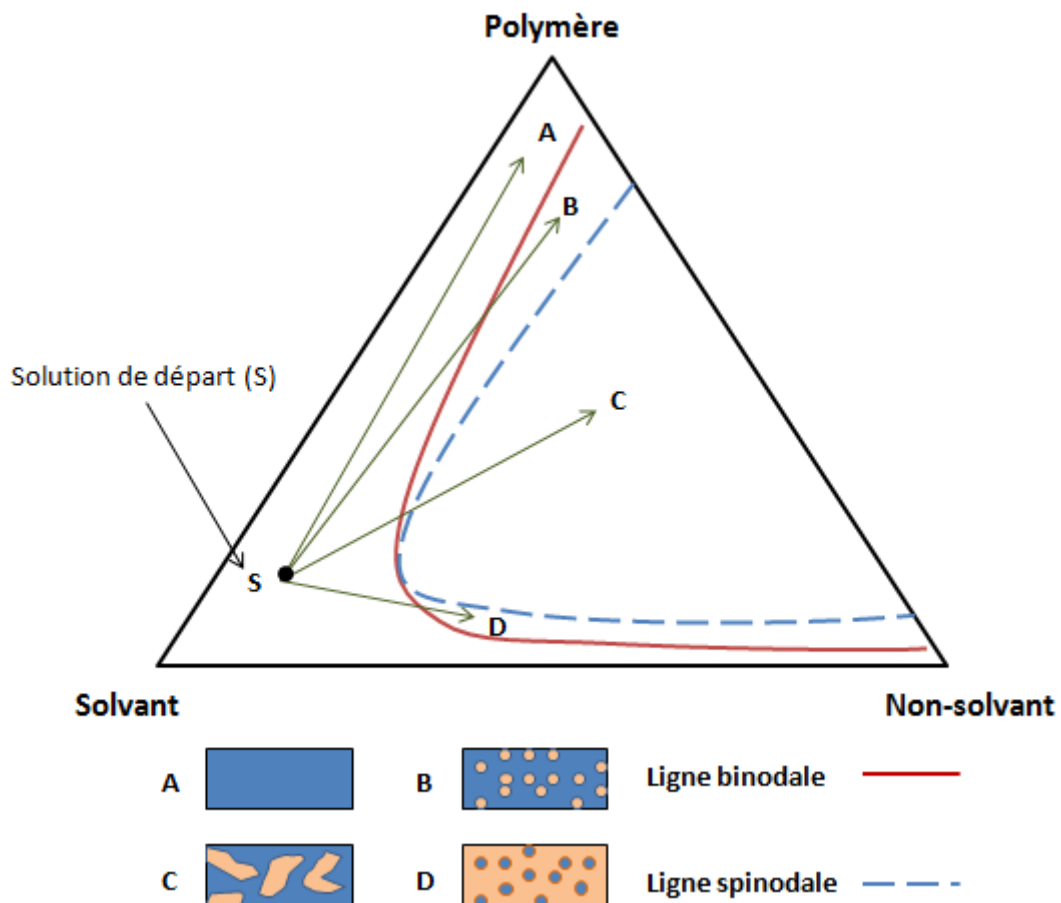
## I.2- Mécanisme de démixtion

La séparation de phase liquide-liquide (L-L) a donc lieu lorsque la solution homogène polymère/solvant devient thermodynamiquement instable. L'addition du non-solvant peut provoquer une diminution de l'enthalpie libre de mélange en se séparant en deux phases liquides différentes. Il existe alors deux voies cinétiques possibles pour la séparation L-L suivant la localisation du début de la démixtion de la solution sur le diagramme ternaire [263] :

- La séparation de phase par *décomposition spinodale*
- La séparation de phase par *nucléation-croissance*

Lorsque le système est instable à l'intérieur de la spinodale, de petites fluctuations de concentration vont impliquer la formation de petites gouttelettes qui grossissent de manière continue. La séparation de phase se fait alors par *décomposition spinodale*. Ce mécanisme se déroule de manière brusque et rapide [266].

Par contre, lorsque le système est métastable dans la zone située entre la binodale et la spinodale, la cinétique de démixtion des deux phases est très lente du fait de la formation d'une barrière énergétique [266]. Les petites fluctuations de concentration ne causent pas ici de diminution de l'énergie libre du système sauf si elles ont formé un noyau de taille critique [267]. En dessous de cette taille critique, les gouttelettes disparaîtront alors qu'au dessus, elles se développeront lentement et se disperseront dans le mélange. La séparation de phase se fait alors par *nucléation-croissance*.



**Figure D.2** Différents scénarii possibles de morphologies des matériaux après coagulation selon le diagramme de phases d'un système ternaire solvant/polymère/non-solvant [268].

La *figure D.2* permet de mieux comprendre les différents scénarii possibles lors notamment d'une immersion de la solution polymère/solvant dans un non-solvant. Stropnik *et al.* expliquent que différents processus élémentaires interviennent lors de cette précipitation par immersion [268,269] :

- **Voie A** : Instantanément après immersion de la solution de polymère, un transport de masse a lieu. Ce transport de masse se fait uniquement dans la direction perpendiculaire à la direction d'injection de la solution dans le bain de coagulation. Le solvant se diffuse dans le non-solvant et le polymère se solidifie. Il y a alors une accumulation directe du polymère.
- **Voie B** : Lorsque la proportion de non-solvant augmente, la composition de la solution de départ S traverse la binodale et la démixtion peut avoir lieu dans la région métastable. A des concentrations de polymère plus élevées que le point critique (point d'intersection des courbes binodale et spinodale), la nucléation-croissance de gouttelettes d'un mélange solvant/non-solvant pauvre en polymère se déroule. Ces gouttelettes se dispersent dans la phase continue et riche en polymère. Elles peuvent coalescer et se développer jusqu'à ce que la phase continue se solidifie soit par cristallisation, soit par gélification et/ou par vitrification si la température devient supérieure à la  $T_g$  [263]. La démixtion induit alors la formation de pores dans le matériau précipité.
- **Voie C** : Lorsque la composition de la solution de départ S a traversé la binodale et que la démixtion a lieu dans la région instable, la nucléation n'a pas le temps d'avoir lieu. On a alors une décomposition spinodale qui génère une séparation entre une phase riche et une phase pauvre en polymère du fait de fluctuations de composition d'amplitude croissante. Dans ce cas, la démixtion induit la formation d'une structure dite « bicontinue » dans le matériau.
- **Voie D** : Lorsque la démixtion a lieu dans la région métastable mais à des concentrations de polymère inférieures au point critique, la nucléation-croissance de gouttelettes de phase riche en polymère se déroule. Cela se traduit par la formation d'une structure granulaire dans le matériau.

La démixtion par immersion dans un non-solvant est une des voies possibles pour la séparation de phase pour un système ternaire solvant/polymère/non-solvant. D'autres procédés sont toutefois possibles.

## **I.3- Les procédés de séparation de phase**

### **I.3.1- Séparation de phase par évaporation**

Le polymère est dissous dans un mélange de solvant et de non-solvant. Le mélange solvant/non-solvant agit comme solvant du polymère. Le solvant doit être plus volatil que le non-solvant pour permettre son évaporation. Lors de l'évaporation, la composition s'enrichit en polymère et en non-solvant. Lorsque la majorité du solvant est évaporée, le polymère précipite et la séparation de phase peut avoir lieu [270]. Ce procédé est connu sous le nom de procédé *dry-cast* [263].

### **I.3.2- Séparation de phase par variation de température**

Ce procédé se passe principalement dans le cas de système binaire solvant/polymère. A température relativement élevée, la solution de polymère est stable thermodynamiquement. Une brusque chute de la température induit alors la séparation de phase permettant une démixtion liquide-liquide avec une phase riche en polymère et une phase pauvre en polymère [271]. Le solvant est ensuite évaporé. Ce procédé est utilisé principalement pour la formation de membranes utilisées pour la microfiltration [272].

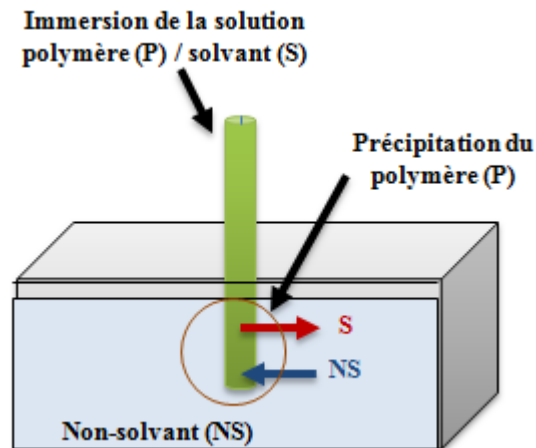
### **I.3.3- Séparation de phase par vaporisation de non-solvant**

La solution du polymère dissous dans le solvant est placée dans une atmosphère saturée de non-solvant en phase gazeuse [273]. La vapeur de non-solvant se diffuse à l'intérieur de la solution solvant/polymère provoquant la séparation de phase. Ce procédé est généralement appelé VIPS (*Vapour Induced Phase Separation*), où la vapeur d'eau est traditionnellement utilisée comme non-solvant [263].

### **I.3.4- Séparation de phase par immersion dans un non-solvant**

Cette dernière méthode est celle qui va nous intéresser dans notre étude. Il s'agit d'immerger une solution de polymère avec son solvant dans un bain de coagulation contenant un non-solvant. La séparation de phase a alors lieu lorsque la diffusion et l'échange entre le solvant et le non-solvant se déroule, ce qui permet la précipitation du polymère (cf. *figure D.3*).





**Figure D.3** Représentation schématique du mécanisme de séparation de phase par immersion dans un non-solvant [272]

En se basant sur ce principe de séparation de phase, nous allons par la suite expliquer les procédés et méthodes utilisées pour développer les fibres PES et PES/NTC par l'intermédiaire du procédé d'inversion de phase. Comme indiqué précédemment, ce procédé se déroulera dans le cas d'une immersion d'une solution PES/solvant dans un non-solvant. Il s'agira donc d'un procédé de filage en voie solvant par voie humide (cf. *chapitre C paragraphe 1.2.2*). Nous ferons une corrélation entre ce principe de séparation de phase, le procédé utilisé et les morphologies des fibres obtenues. Un lien de ces différents paramètres avec les propriétés de ces fibres sera également effectué.

## II- Procédés et méthodes expérimentales

### II.1- Choix de la combinaison solvant/non-solvant

Avant d'élaborer les fibres nanocomposites de PES par un procédé de filage en voie solvant, il faut impérativement faire un bon choix de produits (solvant, non-solvant) suivant le polymère à filer. Dans notre cas, nous nous sommes fixés des restrictions sur les produits présentant les caractéristiques suivantes :

- un non-solvant du polymère qui puisse être « écologiquement » propre, idéalement de l'eau pour éviter une consommation excessive de produits chimiques durant les essais,
- un solvant du polymère qui soit soluble dans le non-solvant et où les NTC puissent bien se disperser et de façon homogène.

Le choix du solvant s'est d'abord fait par l'étude des paramètres de solubilité. J.H. Hildebrand propose une théorie basée sur le fait que les forces d'interactions sont plus importantes lorsque les molécules sont soumises à une même énergie interne [274]. Il définit alors le paramètre de solubilité  $\delta$  d'un système comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive. Cette densité est elle-même définie comme l'énergie de cohésion du système divisée par le volume molaire. On obtient alors :

$$\delta = [(\Delta H_{\text{vap}} - RT) / V]^{1/2} \quad (\text{D-2})$$

avec  $\delta$  le paramètre de solubilité de Hildebrand ( $\text{cal.cm}^{-3}$ )<sup>1/2</sup>,  $(\Delta H_{\text{vap}} - RT)$  l'énergie de cohésion du système ( $\text{cal/mol}$ ) et  $V$  le volume molaire ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

Dans ce cas, un solvant peut dissoudre un soluté si leurs paramètres de solubilité sont proches. Les paramètres de solubilité développés par Hansen permettent alors de prédire si un composé va se dissoudre dans un autre et former une solution homogène [275]. Il détermine le paramètre de solubilité grâce à trois composantes selon la relation :

$$\delta_t = [\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2]^{1/2} \quad (\text{D-3})$$

avec  $\delta_d$  la composante dispersive,  $\delta_p$  la composante polaire et  $\delta_h$  la composante des ponts hydrogène.

Pour solubiliser le PES, plusieurs solvants ont été testés en fonction de leurs paramètres de solubilité et sont répertoriés dans le **tableau D.1**. Dans la littérature, les trois principaux solvants utilisés pour le PES sont le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) [276, 277], le diméthylformamide (DMF) [278, 279] et le diméthylsulfoxyde (DMSO) [280].

	$\delta_d$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_h$ (MPa) <sup>1/2</sup>	$\delta_t$ (MPa) <sup>1/2</sup>
<b>PES</b>	17,6	10,4	7,8	21,9
<b>NMP</b>	18	12,3	7,2	22,9
<b>DMF</b>	17,39	13,7	11,25	24,7
<b>DMSO</b>	18,4	16,36	10,22	26,6
<b>Isophorone</b>	16,57	8,2	7,36	19,9
<b>Acétone</b>	15,54	10,43	6,95	20

**Tableau D.1** Paramètres de solubilité des différents solvants testés pour la solubilisation du PES

Suite à des essais de solubilité par agitation magnétique, le PES présente une très bonne solubilisation dans deux des solvants testés : le NMP et le DMF (points d'ébullition respectifs aux alentours de 200°C et 150°C). Ces deux solvants ont de plus l'avantage d'être miscibles dans l'eau. Nous avons donc ensuite réalisé des tests de dispersion des NTC dans ces deux solvants potentiels à l'aide d'un bain à ultrasons. Il apparaît que la dispersion n'est possible qu'avec le NMP, le DMF chauffant trop rapidement et s'évaporant durant la manipulation. Pour toutes ces raisons, nous nous sommes donc préférentiellement orientés vers une combinaison NMP/eau pour réaliser le filage du PES en voie solvant.

## II.2- Préparation des solutions

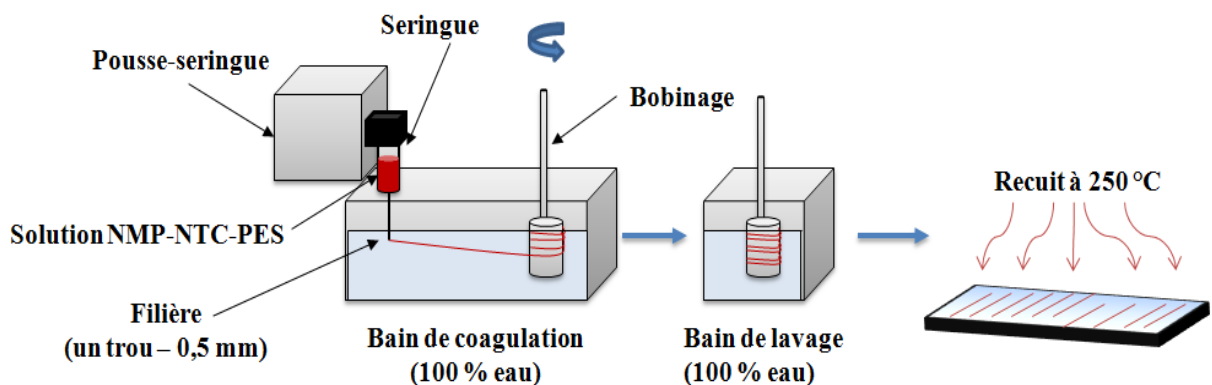
Pour préparer les solutions pour le filage, différentes étapes sont nécessaires. La première étape correspond à la dispersion des NTC dans le solvant NMP à des concentrations massiques comprises entre 0 et 2 %. Cette dispersion est réalisée par un système de sonication *i.e.* d'un banc à ultrasons équipé d'une sonotrode en cycle continu sous une fréquence de 8,4 kHz. Les NTC sont dispersés dans le bac à ultrasons entre 5 minutes et 4 heures pour étudier l'influence du temps de dispersion sur la morphologie et les propriétés des fibres nanocomposites. La seconde étape est la dissolution du PES dans la solution de NTC dispersés dans le NMP (NMP-NTC) durant plusieurs heures (généralement entre 4 et 6 h), sous une agitation magnétique de 400 rpm. Pour des raisons de sécurité, cette dissolution se fait à température ambiante. La proportion massique (%) de la solution NMP-NTC/PES est de 90/10 pour minimiser les problèmes liés à la viscosité de la solution et pour faciliter

l'injection à travers le trou de filière. Cette solution NMP-NTC/PES est ensuite directement utilisée pour le filage en voie solvant.

### II.3- Filage en voie solvant

Les fibres nanocomposites ont été produites à l'aide d'un prototype laboratoire de filage en voie solvant mis au point exclusivement pour le PES avec les éléments suivants (cf. *figure D.4*) :

- Un pousse-seringue et des seringues de 10 ml
- Une aiguille de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre
- Deux bacs remplis d'eau dure
- Un mélangeur rotatif pour effectuer le bobinage
- Un four (ou étuve) pour le séchage et le recuit



**Figure D.4** Représentation schématique du montage et des différentes étapes utilisées pour le filage en voie solvant du PES et PES/NTC.

Une fois que l'entière dissolution du PES dans la solution NMP/NTC est obtenue, la solution PES/NMP/NTC est placée dans une seringue de 10 ml. Un pousse-seringue permet alors d'introduire cette solution à travers un trou de filière de 500  $\mu\text{m}$  de diamètre dans un bain de coagulation avec un débit de 100 ml/h. Le débit de la solution apparaît régulier mais discontinu du fait de la pression limite applicable avec le pousse-seringue et de la viscosité des solutions. Le bain de coagulation contient 100 % d'eau et est conditionné à température ambiante. Les fibres nanocomposites sont formées suivant un procédé d'inversion de phase dans le bain de coagulation. Un procédé de lavage est ensuite appliqué pendant 24 h dans un second bain d'eau pour réduire et enlever le solvant éventuellement présent dans les fibres. Les fibres lavées sont ensuite séchées à l'air ambiant pendant 24 h.

Les fibres sont ensuite :

- Soit caractérisées directement
- Soit traitées thermiquement par recuit puis caractérisées

Le recuit s'effectue dans une étuve à 250 °C ( $> T_{g(\text{PES})} = 226^\circ\text{C}$ ) entre 15 min et 24 h. Pour les maintenir dans l'étuve et les pré-étirer légèrement, les fibres sont tendues et accrochées entre deux pinces durant le traitement thermique. Il est à noter que la tension appliquée n'a pu être quantifiée.

## **II.4- Caractérisation des fibres**

### **II.4.1- Analyse morphologique par MEB**

Les analyses par microscope électronique à balayage (MEB) sont effectuées au sein du laboratoire UMET (ENSCL) grâce à un appareil SEM Hitachi S4700. Ces analyses nous donnent des informations sur la morphologie de surface et interne des fibres mises en œuvre par la voie solvant. Les surfaces cryofracturées sont étudiées sous une tension de 6 kV et une intensité de 15 mA. Les échantillons sont immergés dans de l'azote liquide 2 minutes avant la coupe. La surface coupée est métallisée au carbone avant observation.

### **II.4.2- Analyse par microscopie optique**

La mesure du diamètre moyen des fibres est effectuée grâce à une coupe transversale. Le principe et les conditions de mesure sont présentés au *chapitre C paragraphe II.3.1*.

### **II.4.3- Analyse morphologique par MET**

Des analyses avec un microscope électronique à transmission (*MET*) ont été effectuées sur les fibres PES et PES/NTC au Centre Technologique des Microstructures -CTμ (Université Claude Bernard Lyon1). Un appareil PHILIPS CM 120 a été utilisé afin d'étudier l'influence du recuit et du temps de dispersion sur la dispersion des NTC. Les fibres sont plongées dans une résine polyester/styrène M01510 de chez CCP composites avec 1 % en masse d'amorceur MEKP (Sigma Aldrich) et 0,2 % en masse d'accélérateur NL 51P (Akzo Nobel). Les échantillons polymérisent ensuite durant 24 h à température ambiante. Un ultramicrotome permet de préparer les échantillons en les coupant avec une grande précision sur une épaisseur de 70 nm. Une fois les échantillons coupés longitudinalement et/ou

transversalement à l'ultramicrotome, ces derniers sont directement analysés au MET à 120 kV.

Le logiciel Image J est ensuite utilisé pour analyser la distribution des NTC suivant le temps de dispersion appliqué. Pour mesurer la surface des NTC, l'échelle de l'image a été créée en utilisant les valeurs connues des micromètres/pixels. Ensuite, le seuil a été fixé pour accentuer le contraste entre les NTC et le PES. L'image de ce seuil a ensuite été convertie en une image binaire. A ce stade, la zone représentant les NTC était noire et la zone représentant la matrice polymère était blanche. En considérant la taille des NTC, toutes les surfaces ont été filtrées en dessous de 90 nm<sup>2</sup> pour éviter des erreurs dues à la binérisation de l'image. Toutes les surfaces noires ont ensuite été mesurées, collectées et exportées sous Windows Excel pour une analyse statistique. Ces surfaces noires correspondent ainsi à la taille (surface) des agglomérats de NTC allant de 90 nm<sup>2</sup> (NTC individualisés) à 100000 nm<sup>2</sup> (très gros agglomérats).

#### **II.4.4- Analyse des propriétés mécaniques**

La méthode utilisée pour l'analyse des propriétés mécaniques est la même que celle présentée au *chapitre C paragraphe II.3.3*.

#### **II.4.5- Analyse de la conductivité électrique**

La méthode utilisée pour la mesure de la conductivité électrique des fibres est la même que celle utilisée au *chapitre A paragraphe II.2.3*.

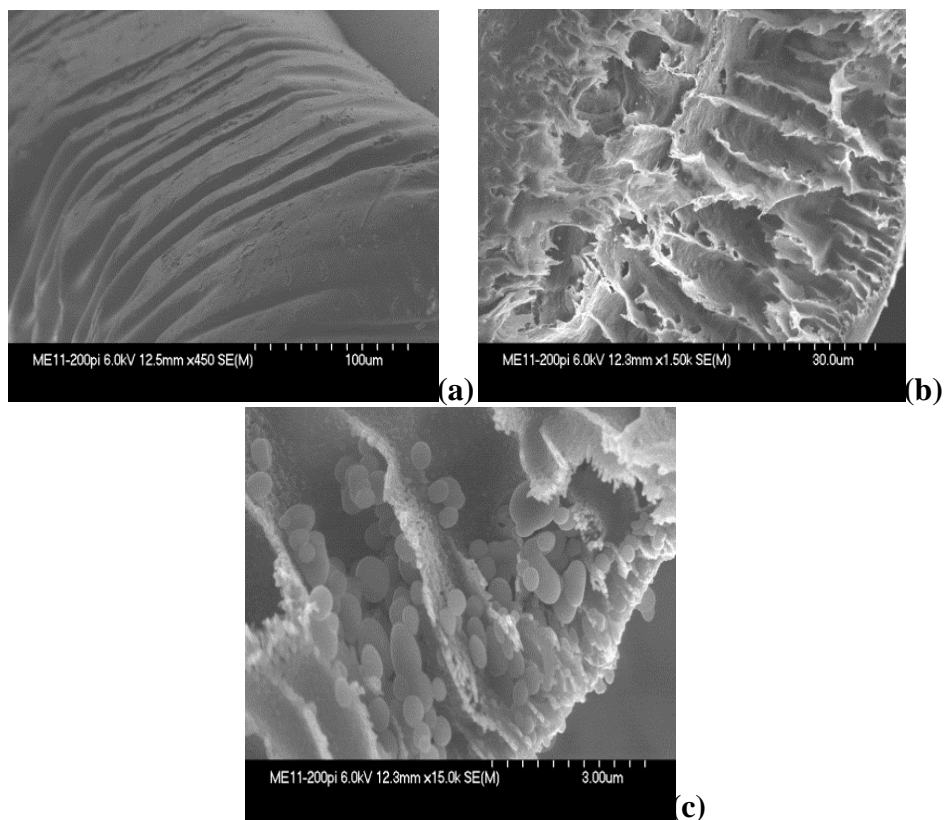
#### **II.4.6- Analyse de la solubilité dans la matrice polyépoxyde**

Les phénomènes de séparation de phase et la migration des NTC sont observés *in situ* en utilisant un microscope optique Leitz Laborlux et un MEB suivant la méthode présentée *chapitre C paragraphe II.3.5*.

### III- Propriétés des fibres nanocomposites

#### III.1- Morphologies des fibres nanocomposites

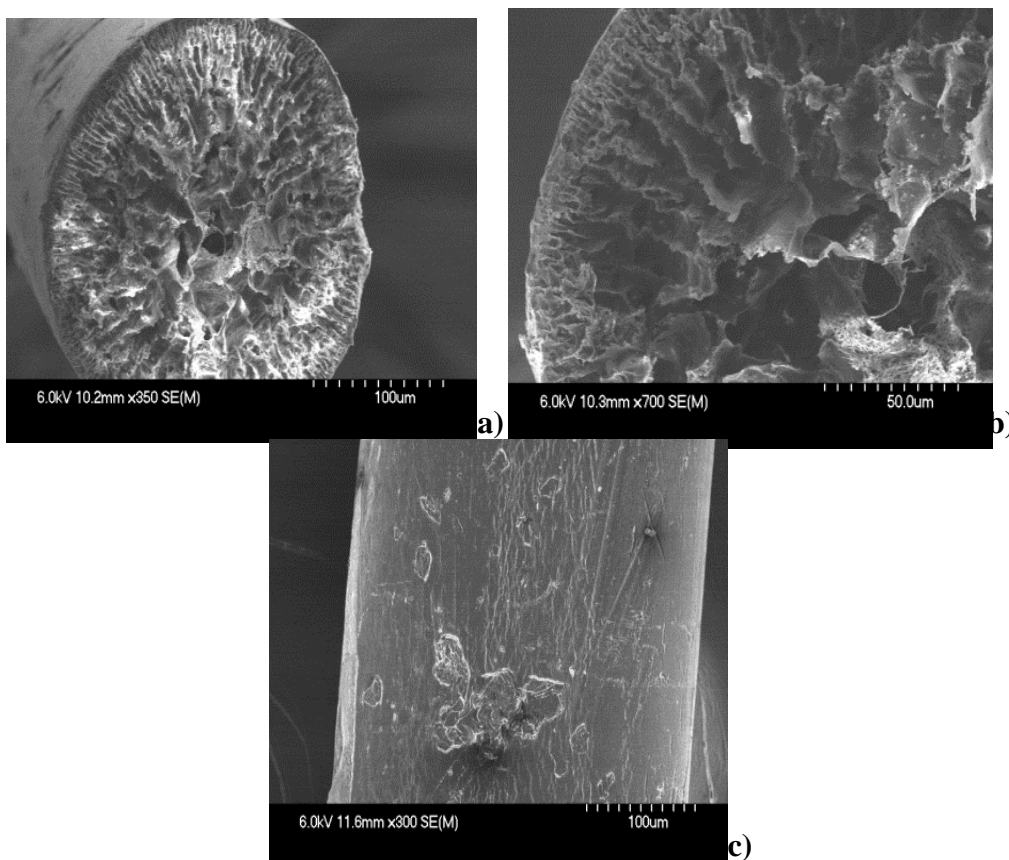
Pour corrélérer les différentes étapes du procédé de filage en voie solvant et la morphologie des fibres, des analyses par MEB ont été effectuées avant et après le traitement thermique par recuit. Avant recuit, des rainures sont observées à la surface des fibres de PES sans NTC (cf. *figure D.5 (a)*). Ces rainures ou stries peuvent être expliquées par le débit discontinu en goutte à goutte du pousse-seringue utilisé durant l'injection de la solution PES/NMP/NTC dans le bain de coagulation. Cette discontinuité dans le flux injecté cause des espaces de vide dans les fibres, et ce malgré une démixtion instantanée durant la coagulation. La démixtion rapide engendre la formation d'une phase riche et d'une phase pauvre en polymère. D'autre part, les images MEB des sections des fibres PES sans NTC montrent la présence d'une fine couche externe et d'une structure spongieuse avec la présence majoritaire de cavités allongées que l'on peut associer à ce qu'on appelle des « macrovides » [281] (cf. *figure D.5 (b)*). De plus, des petites gouttelettes sont remarquées près de la couche externe des fibres (cf. *figure D.5 (c)*). Il semble donc y avoir compétition entre le processus de nucléation-croissance et la décomposition spinodale.



**Figure D.5** Images MET des fibres PES sans NTC avant recuit avec l'observation de stries en surface (a), d'une structure interne poreuse (b) et de gouttelettes (c).

Ces observations nous laissent en effet supposer que le mécanisme de séparation de phase entre le solvant et le non-solvant se déroule de façon rapide et complexe durant la formation de la fibre. En théorie, de nombreuses structures peuvent découler de ce type de procédé d'inversion de phase selon la cinétique de démixtion. Cette dernière est particulièrement gouvernée par les propriétés thermodynamiques et de diffusion des composés présents dans le système ternaire polymère/solvant/non-solvant. Lors de la formation de membranes, Smolders *et al.* ont démontré qu'un démarrage instantané de la démixtion liquide-liquide menait à la formation de macrovides, alors qu'une démixtion contrôlée et retardée évitait ce genre de phénomène [282]. D'après Broens *et al.*, les vides de ce type sont initiés par la nucléation de petites phases pauvres en polymère apparaissant sous forme de gouttelettes. Leur croissance et leur coalescence sont associées au flux de diffusion du solvant entourant les macrovides formés [283]. Dans notre cas, les gouttelettes n'ont pas eu le temps de coalescer, probablement du fait d'un transfert de matière et d'une diffusion limités du NMP vers le bain de coagulation d'eau et inversement.

De la même manière, des images MEB des fibres PES contenant 1 % de NTC ont été effectuées avant recuit et sont représentées en *figure D.6*.



**Figure D.6** Images MET de la section (a, b) et de la surface (c) des fibres PES + 1 % NTC avant recuit.



Les présences d'une fine couche externe et d'une structure extrêmement poreuse sont également observées, sans toutefois noter la présence de gouttelettes comme pour les fibres PES sans NTC (cf. *figure D.6 (a)* et *(b)*). En surface, aucune rainure ne semble apparaître mais de petites tâches sont observables sur les images (cf. *figure D.6 (c)*). Ces tâches peuvent être associées à la présence probable de larges agglomérats de NTC en surface.

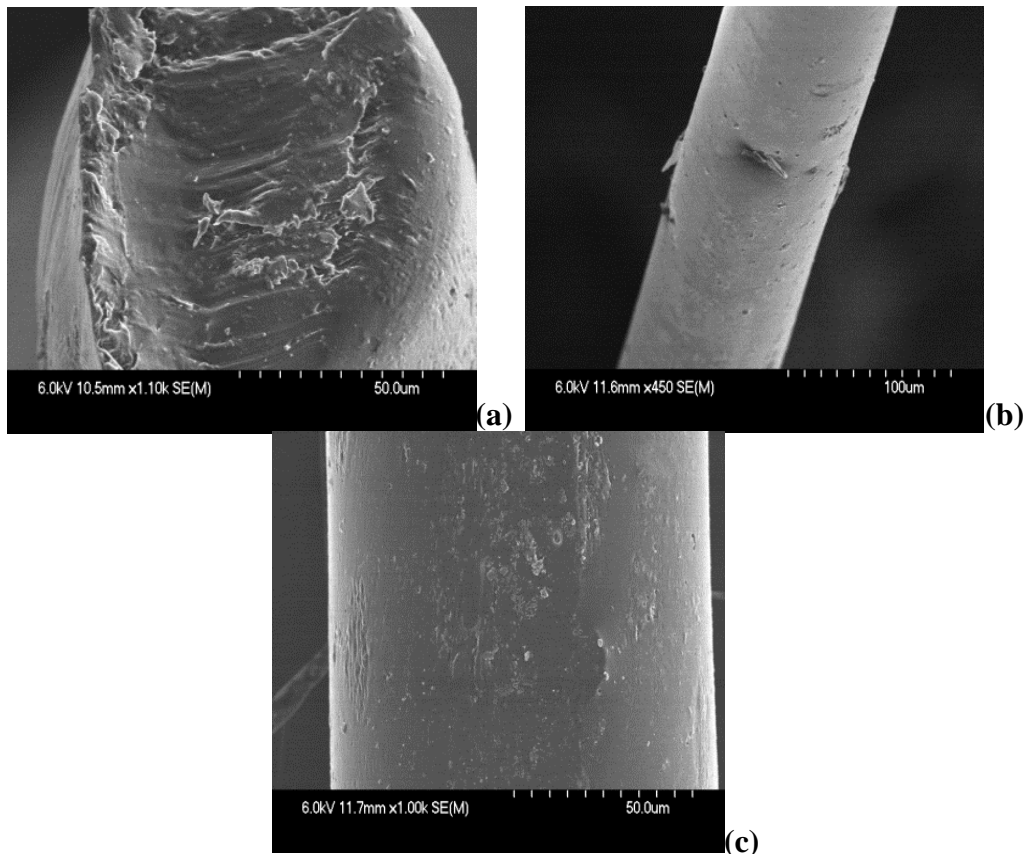
Lors de l'analyse de ces fibres (vierges et nanocomposites), la présence des macrovides et des gouttelettes de phase pauvre en polymère indique une compétition entre le processus de nucléation-croissance et la décomposition spinodale expliquant la complexité de la démixtion. La différence notable de morphologie entre les fibres vierges et nanocomposites provient principalement de l'augmentation de la viscosité de la solution en présence de NTC. L'élévation de la viscosité de la solution cause des changements durant le mécanisme de démixtion, lors de la formation des macrovides et par conséquent sur la morphologie des fibres durant la coagulation [284,285]. Pour supprimer ces macrovides, des solutions existent notamment en retardant la séparation de phase (ou démixtion) [286,287,288] :

- augmenter la concentration de polymère dans la solution à filer,
- ajouter du solvant dans le bain de coagulation,
- ajouter du non-solvant dans la solution de polymère,
- choisir un couple solvant/non-solvant avec une affinité plus faible.

Cependant, pour éviter une consommation excessive de solvant et pour permettre un réarrangement des NTC, un traitement thermique par recuit au dessus de la  $T_g$  du polymère a été préféré.

Des analyses MEB ont alors été réalisées sur des fibres après recuit à 250°C. Des images MEB de fibres PES contenant 1 % de NTC en masse et traitées thermiquement pendant 24 h sont visibles en *figure D.7*. L'analyse de la section de ces fibres révèle une structure sans pores ni vides, et sans aucune rainure à la surface (cf. *figure D.7 (a)* et *(b)*). De plus, les tâches observées sur les fibres avant recuit sont ici amoindries, laissant penser à la présence en surface d'agglomérats de tailles plus petites, voire éventuellement de NTC individualisés (cf. *figure D.7 (c)*). A première vue, ce traitement thermique par recuit à 250°C pendant 24 h semble permettre de :

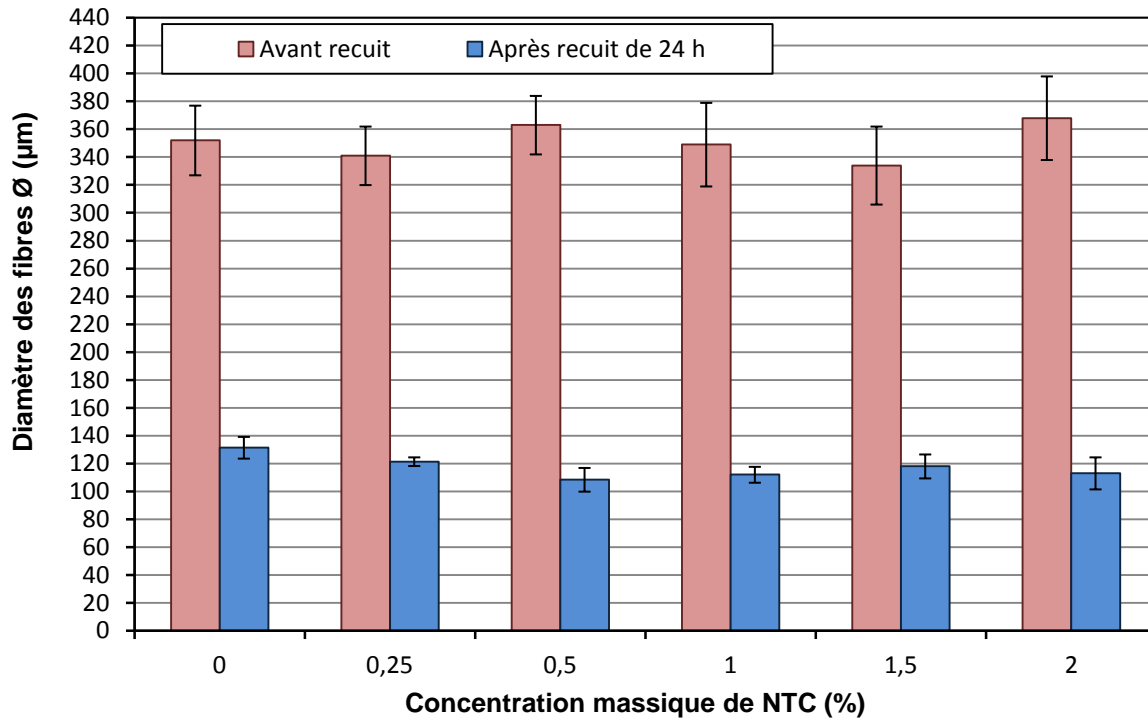
- former et construire une structure cohésive au sein des fibres nanocomposites
- réorganiser la distribution des NTC dans les fibres nanocomposites
- évaporer le solvant potentiellement restant



**Figure D.7** Images MET de la section (a) et de la surface (b, c) des fibres PES + 1 % NTC après recuit.

### III.2- Diamètres des fibres nanocomposites

Ce traitement thermique a également une influence significative sur le diamètre des fibres nanocomposites de PES élaborées. La *figure D.8* compare le diamètre des fibres PES et PES/CNT avant et après un recuit de 24 h. Une différence notable est visible. En l'absence de recuit, les fibres montrent de grandes irrégularités et une grosseur importante. Leurs diamètres se situent entre 300 et 400  $\mu\text{m}$ . A l'inverse, le procédé de recuit permet d'affiner et d'améliorer la régularité des fibres en atteignant des diamètres compris entre 100 et 140  $\mu\text{m}$ . Cette réduction de trois fois la valeur initiale des diamètres est en lien direct avec la disparition des pores et le comblement des espaces vides observés par MEB précédemment. D'autre part, la concentration de NTC présents dans la fibre ne semble pas affecter le diamètre des fibres. La disparité des valeurs de diamètre en fonction de la concentration de NTC est principalement due à l'absence d'étape d'étirage, et à la tension non quantifiable appliquée lors du recuit entre les deux pinces maintenant les fibres dans l'étuve. L'adaptation d'un banc d'étirage est une voie d'optimisation future. Cette dernière permettrait d'améliorer la régularité des fibres obtenues, et d'obtenir des fibres avec des diamètres inférieurs à 100  $\mu\text{m}$ , comme requis dans notre étude.



**Figure D.8** Diamètres  $\emptyset$  ( $\mu\text{m}$ ) des fibres nanocomposites PES en fonction de la concentration massique de NTC avant et après recuit de 24h.

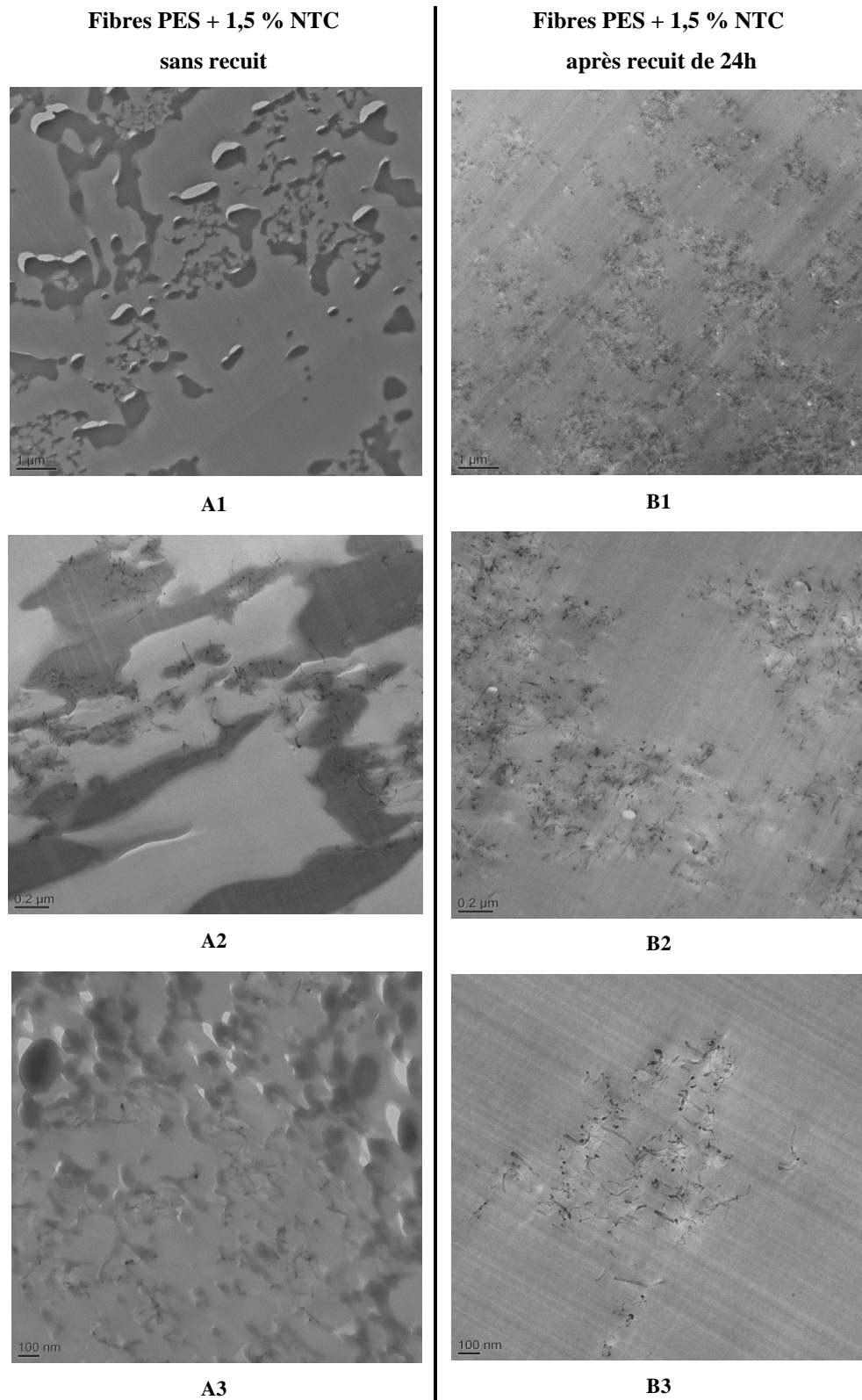
Ensuite, pour mieux comprendre la structure à l'échelle nanométrique des fibres, des analyses MET ont été effectuées en considérant deux principaux paramètres :

- l'influence du procédé de recuit sur l'évaporation du solvant et sur la dispersion des NTC
- l'influence du temps de dispersion des NTC, durant la sonication, sur leur distribution

### III.3- Dispersion des NTC

Les analyses MET des fibres nanocomposites de PES contenant 1,5 % de NTC avant et après un recuit de 24 h sont illustrées en *figure D.9* et révèlent deux structures différentes. Avant recuit, on peut distinguer deux phases (cf. *figure D.9 A1, A2, A3*). Une certaine quantité de solvant (NMP) reste, en effet, confinée dans le PES coagulé créant un équilibre entre deux phases : une phase riche en polymère et une phase riche en solvant. La phase contenant majoritairement le solvant (NMP) est dispersée dans la matrice continue de PES. Cette phase riche en solvant (ou pauvre en polymère) contient exclusivement les NTC agglomérés et individualisés. Certains des agglomérats de NTC se trouvent à l'interface des deux phases, mais aucun ne se situe dans la phase riche en PES. La morphologie et la dispersion de la phase riche en NMP varie selon les endroits dans la fibre, ce qui confirme un mécanisme complexe de séparation de phase et de diffusion du solvant.

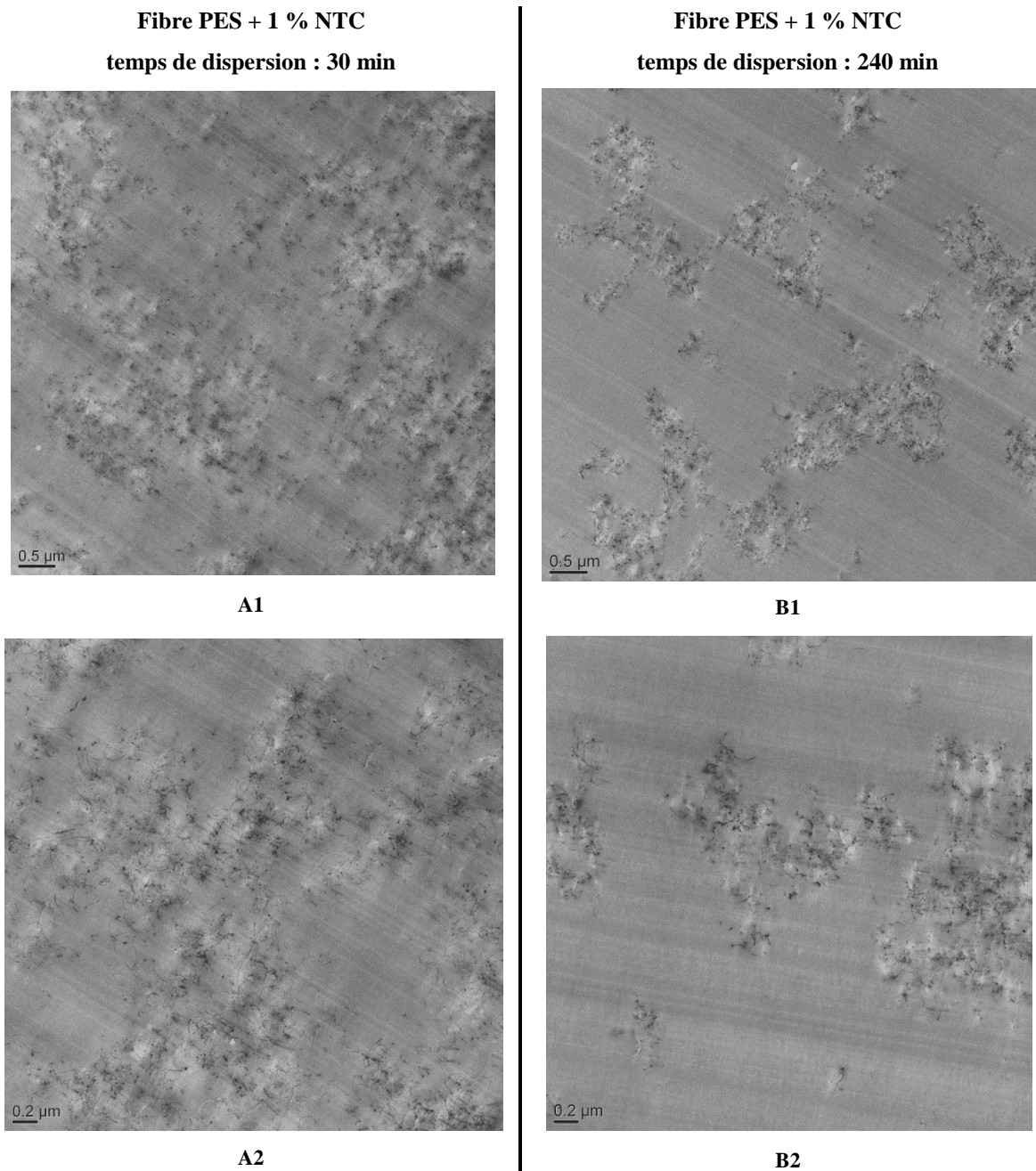
Après recuit, les NTC sont, quant à eux, dispersés et agglomérés de façon hétérogène dans une unique phase de PES comme montré par les *figures D.9 B1, B2, B3*.



**Figure D.9** Images MET de la section des fibres PES + 1,5 % NTC avant recuit (A1, A2, A3) et après un recuit de 24h (B1, B2, B3) à différents grossissements : 1 / 0,2 / 0,1  $\mu\text{m}$ . Temps de dispersion des NTC durant la sonication : 30 min.

La présence d'une seule phase démontre une complète évaporation du NMP durant le traitement thermique par recuit.

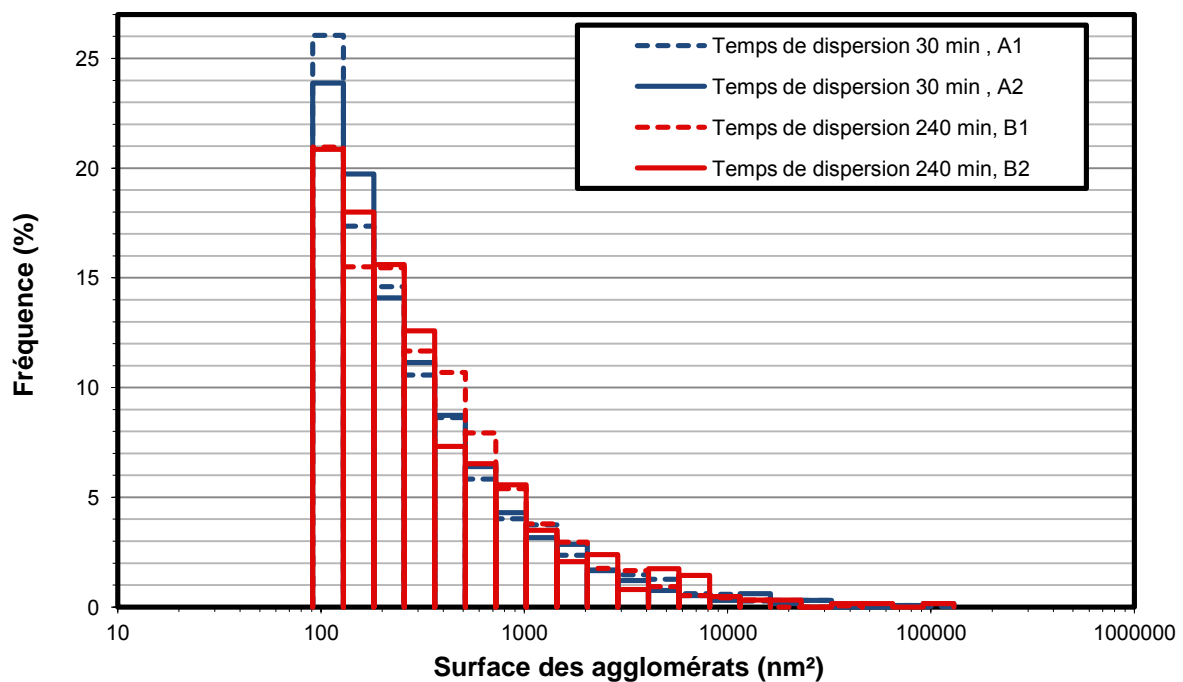
Pour mieux comprendre la dispersion finale des NTC, la *figure D.10* représente les images MET des fibres PES + 1 % NTC à deux temps de dispersion des NTC différents : 30 min (*A1, A2*) et 240 min (*B1, B2*). Dans les deux cas, la présence de NTC individualisés et agglomérés est notée. Cependant, une dispersion plus hétérogène avec des agglomérats plus larges est observée après 240 min comparativement à la dispersion des NTC après 30 min.



**Figure D.10** Images MET des fibres PES + 1 % NTC en vue longitudinale après recuit de 24h à différents temps de dispersion de NTC durant la sonication : 30 min (*A1, A2*) et 240 min (*B1, B2*). Grossissements : 0,5 / 0,2  $\mu\text{m}$

En augmentant le temps de sonication, les NTC ont plus de temps pour se diffuser dans le NMP et les fortes interactions entraînent un rapprochement des NTC entre eux provoquant une rupture du réseau de NTC dans la fibre de PES. Les agglomérats de NTC semblent se scinder en de plus petits agrégats de NTC qui se dispersent au cœur de la fibre. Il est également possible que l'énergie fournie lors du traitement aux ultrasons induise des défauts, voire des ruptures de NTC, comme observé par Gu *et al.* [289].

En *figure D.11*, une analyse de la distribution de la surface de ces agglomérats par binérisation des images (*A1*, *A2*) et (*B1*, *B2*) de la *figure D.10* a donc été effectuée pour les deux temps de dispersion.



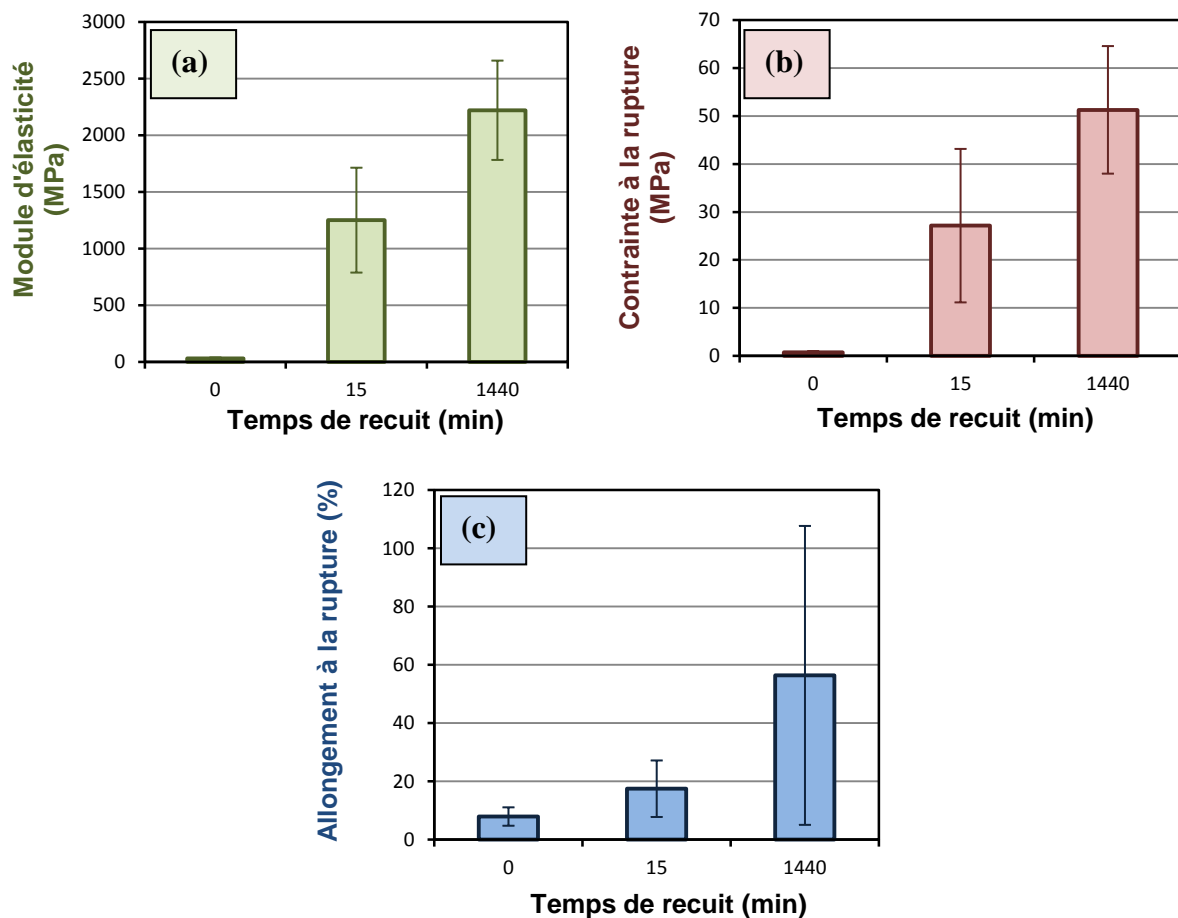
**Figure D.11** Distribution surfacique des agglomérats de NTC (nm<sup>2</sup>) dans les fibres PES + 1 % NTC analysées par MET en vue longitudinale, après recuit de 24 h à différents temps de dispersion de NTC durant la sonication : 30 min (images A1, A2 (fig.10)) et 240 min (images B1, B2 (fig.10)).

La présence de groupes de tailles différentes est notée allant de 90 nm<sup>2</sup> (section d'une nanoparticule isolée) jusqu'à 100.000 nm<sup>2</sup> (large agglomérat de NTC). Plus de 50 % des zones occupées par les NTC correspondent à des NTC individualisés ou des agglomérats de petites tailles (entre 90 et 250 nm<sup>2</sup>). La plus grande quantité de NTC individualisés est observée avec un temps de dispersion de 30 min représentant environ 60 % de la population totale. Au-dessus de 300 nm<sup>2</sup>, les agglomérats commencent à avoir une taille conséquente. Les groupes de NTC avec des tailles plus larges ne sont toutefois pas majoritaires, soulignant le fait que la dispersion des NTC est correcte. Cependant, une différence existe entre les deux temps de dispersion. Le nombre de groupes avec une surface large de 4000 et 8000 nm<sup>2</sup> est doublé pour

un temps de dispersion de 240 min comparativement à celui de 30 min. Ceci démontre qu'avec l'augmentation du temps de dispersion, les agglomérats de NTC sont scindés en groupes plus denses et dispersés de façon plus hétérogène (plus de zones sans NTC, et plus grand espacement entre les agglomérats). Un grand nombre d'agglomérats de NTC aura tendance à affecter le réseau de NTC et potentiellement causer la rupture du chemin de conduction. A l'inverse, la présence majoritaire de NTC individualisés va contribuer à une amélioration des propriétés mécaniques et électriques des fibres nanocomposites.

### III.4- Propriétés mécaniques des fibres nanocomposites

Pour étudier l'influence du recuit sur les propriétés mécaniques des fibres, des tests mécaniques ont été effectués sur les fibres PES + 1 % NTC suivant différents temps de recuit : 0, 15 et 1440 min (24 h) et en fixant le temps de dispersion des NTC à 30 min. Le module d'élasticité  $E$  (a), la contrainte à la rupture  $\sigma$  (b) et l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (c) sont représentés en *figure D.12* suivant ces différents temps de recuit.



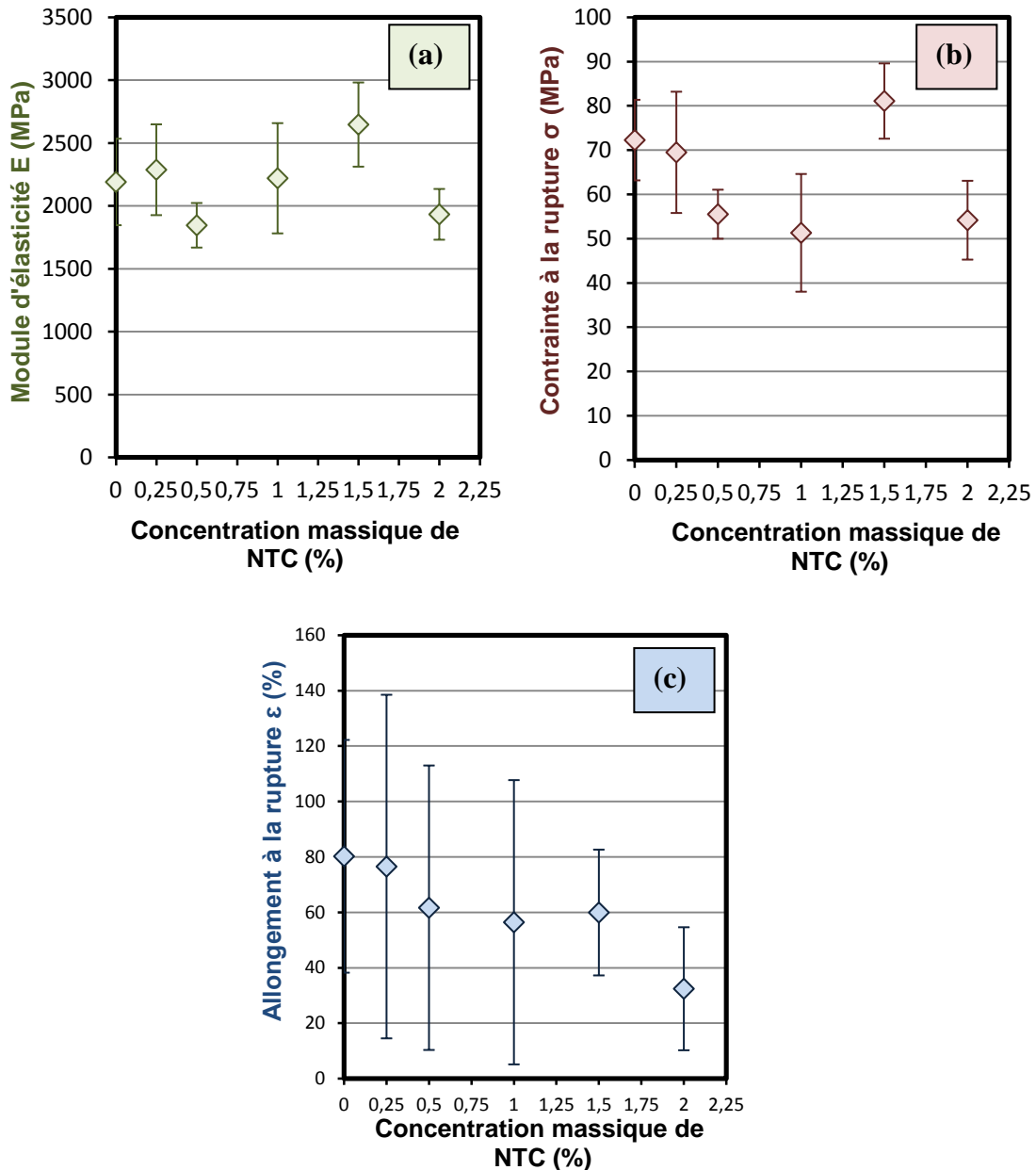
**Figure D.12** Module d'élasticité  $E$  (MPa), contrainte à la rupture  $\sigma$  (MPa) et allongement à la rupture  $\varepsilon$  (%) des fibres PES + 1 % NTC en fonction de différents temps de recuit : 0, 15 et 1440 min (24 h). Temps de dispersion des NTC par sonication : 30 min.

L'augmentation du temps de recuit cause une importante augmentation de la résistance mécanique et de l'allongement à la rupture des fibres. Le module d'élasticité  $E$  et la contrainte à la rupture  $\sigma$  des fibres après 24 h de recuit sont respectivement 20 et 6 fois plus élevés comparativement à ceux des fibres nanocomposites avant recuit. Ce constat n'est pas surprenant compte tenu de la porosité et de la présence des rainures à la surface des fibres avant recuit. Ces derniers génèrent un manque de cohésion et des défauts provoquant des ruptures prématurées des fibres élaborées en voie solvant. L'augmentation du temps de recuit permet une meilleure évaporation du solvant, et également un réarrangement et une réorientation des chaînes de polymère, ce qui conduit à une amélioration de la résistance des fibres nanocomposites. Cependant, de faibles allongements à la rupture avec de grands écart-types sont obtenus pour chaque configuration, et ce malgré une amélioration visible en augmentant le temps de recuit. L'absence d'une étape d'étirage et par conséquent d'un alignement des chaînes macromoléculaires suivant l'axe de la fibre est très probablement la raison principale de ce faible allongement plastique. Le glissement des chaînes de polymère les unes sur les autres ne peut ainsi se dérouler correctement, résultant en des zones de faiblesses et/ou des tensions importantes qui causent leur rupture.

L'influence de la concentration massique de NTC sur la tenue mécanique des fibres nanocomposites après un recuit de 24 h a également été évaluée. Le module d'élasticité  $E$  (**a**), la contrainte à la rupture  $\sigma$  (**b**) et l'allongement à la rupture  $\varepsilon$  (**c**) sont représentés en **figure D.13** suivant ce taux de NTC contenu dans les fibres (% en masse). Il apparaît une grande disparité et aucune tendance particulière ressortant de ces résultats sur l'influence de la concentration de NTC. Le module d'élasticité  $E$  varie entre 1700 et 3000 MPa. La contrainte à la rupture se situe dans un intervalle compris entre 40 et 90 MPa. Enfin, l'allongement à la rupture a tendance à diminuer avec l'augmentation de la concentration massique de NTC, mais présente des écart-types importants qui empêchent d'en tirer des conclusions claires. On remarque que le module d'élasticité et la contrainte à la rupture suivent majoritairement l'évolution du diamètre des fibres en fonction de la concentration massique.

Ces observations confirment une grande irrégularité des fibres élaborées causant des variations importantes dans les résultats, même pour une fibre identique. La tension non quantifiable appliquée pour maintenir les fibres, aussi faible soit-elle, peut en être l'une des causes. Comme indiqué précédemment, l'adaptation future d'un banc d'étirage améliorerait la régularité et la résistance mécanique des fibres. Des écart-types moins importants pourront ainsi être vraisemblablement obtenus.



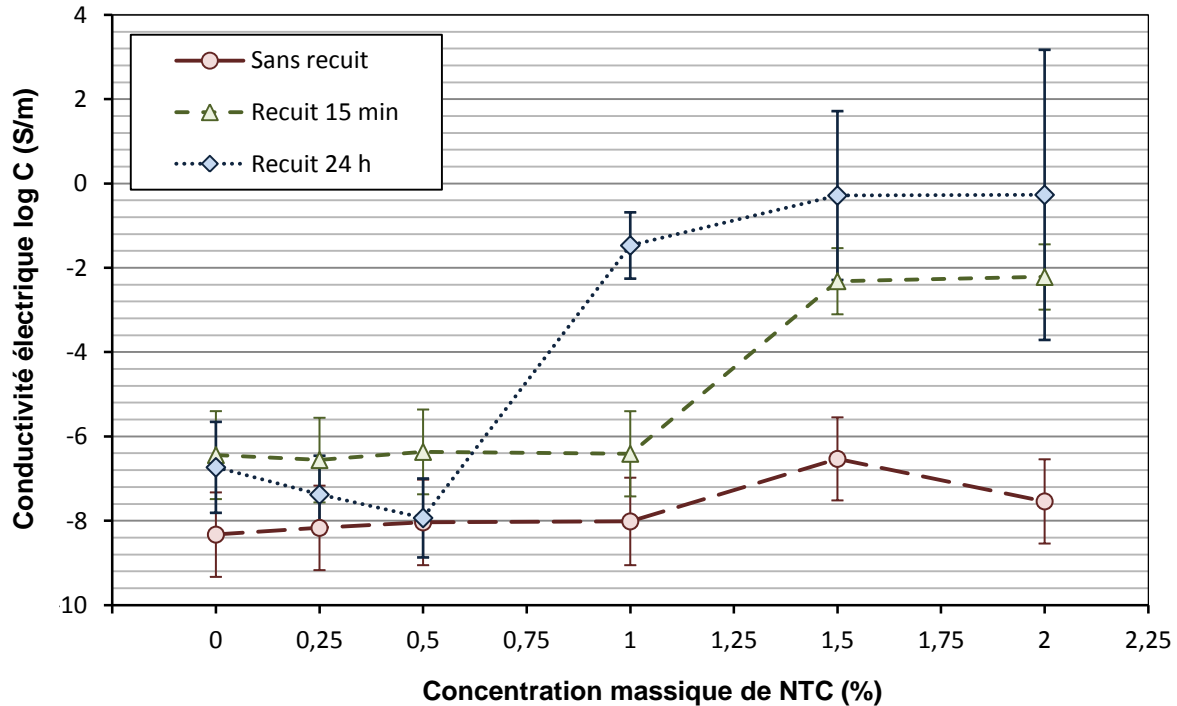


**Figure D.13** Module d'élasticité E (MPa), contrainte à la rupture  $\sigma$  (MPa) et allongement à la rupture  $\epsilon$  (%) des fibres nanocomposites PES en fonction de la concentration massique de NTC (%). Temps de recuit : 24 h. Temps de dispersion des NTC par sonication : 30 min.

### III.5- Propriétés électriques des fibres nanocomposites

La propriété qui nous intéresse principalement dans cette étude est la conductivité électrique de ces fibres nanocomposites. Des mesures de la conductivité électrique ont donc d'abord été réalisées avant et après différents temps de recuit en fonction de la concentration massique de NTC. Le temps de dispersion des NTC durant la sonication a été fixé à 30 minutes. Ces valeurs de conductivité électrique des fibres nanocomposites suivant les différentes configurations sont représentées en *figure D.14*.

Avant recuit, aucune percolation électrique n'est atteinte entre 0,25 et 2 % de NTC (en masse) incorporés dans les fibres PES. Au contraire, le recuit thermique permet une augmentation significative (de 4 à 6 décades) de la conductivité électrique des fibres. Dans notre cas, cette augmentation correspond au saut de percolation électrique soulignant le passage du caractère isolant ( $< 10^3$  S/m) à semi-conducteur ( $\geq 10^3$  S/m) des fibres nanocomposites de PES [235].



**Figure D.14** Conductivité électrique  $C$  (S/m) des fibres nanocomposites PES en fonction de la concentration massique de NTC (%) à différents temps de recuit : 0, 15 et 1440 min (24 h). Temps de dispersion des NTC par sonication : 30 min.

L'absence du caractère conducteur dans les fibres PES avant recuit peut être corrélée avec la présence des pores et des espaces vides dans les matériaux, ce qui empêche un véritable contact entre les nanocharges et ne permet donc pas un réseau conducteur continu. Il n'y a donc pas de passage possible pour les charges conductrices. Les images TEM précédemment étudiées (cf. *figure D.9*) renforcent cette hypothèse. La structure en deux phases des fibres nanocomposites avant le traitement thermique indique une séparation de phase entre le polymère (PES) et le solvant (NMP). Ceci tend à montrer une démixtion liquide-liquide incomplète durant le procédé de filage par voie solvant. L'inversion de phase instantanée empêche le solvant de se diffuser entièrement dans le non-solvant (*i.e.* le bain de coagulation d'eau). Il y a donc un équilibre entre une phase riche en polymère et une phase riche en solvant. Cette dernière est discontinue, avec une structure en forme de nodules plus

ou moins allongés. Les NTC étant, de surcroît, exclusivement dans cette phase, le réseau de NTC formé est discontinu, écartant un potentiel chemin de conduction dans la fibre.

A l'inverse, dans les fibres nanocomposites ayant subi un recuit, les nodules de solvant dispersés dans la phase riche en PES ont totalement disparu, évaporés durant le traitement thermique. Cependant, on observe que le saut de percolation électrique est atteint à plus faible concentration massique de NTC en augmentant le temps de recuit. La conductivité électrique des fibres PES/NTC est donc fortement dépendante du temps du traitement thermique et par conséquent de la qualité de l'évaporation du solvant. Avec un recuit de 15 min sur les fibres PES/NTC, la percolation électrique est atteinte entre 1 et 1,5 % en masse de NTC, alors qu'après un recuit de 24 h, une augmentation de la conductivité électrique de 6 décades est observée pour une concentration massique de NTC située entre 0,5 et 1 % de NTC. L'évaporation du solvant est probablement incomplète après un recuit très court (15 min) contrairement à un long traitement thermique (24h), où l'entière évaporation du solvant est obtenue. Une meilleure cohésion de la structure de la fibre et un réseau de NTC optimisé sont ainsi obtenus. Après recuit, les images MET des fibres PES + 1,5 % NTC analysées précédemment ont, en effet, montré une phase unique de PES contenant les NTC (cf. *figure D.9*). Ces derniers forment des agglomérats plus ou moins bien dispersés créant un réseau continu permettant la conduction électrique à travers les fibres.

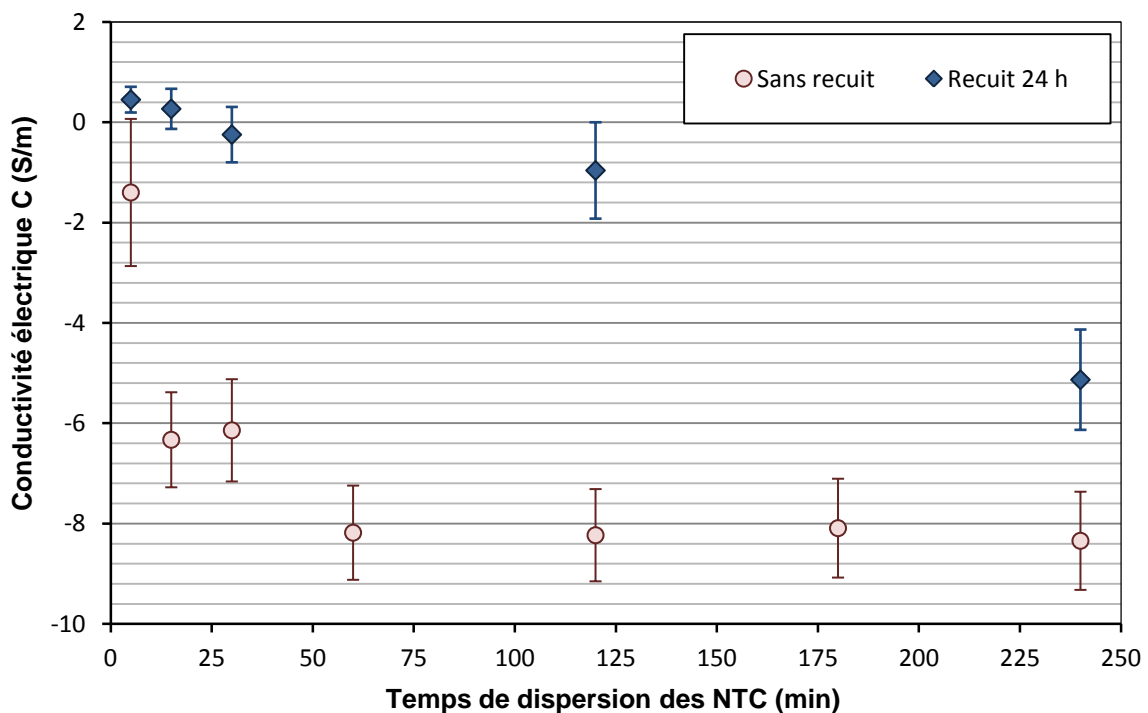
Deng *et al.* avaient déjà rapporté le fait qu'un traitement thermique par recuit au-dessus de la transition vitreuse ou de la température de fusion de films étirés contenant des NTC permettait une réaggrégation des nanoparticules et diminuait significativement le saut de percolation électrique [230]. Dans notre étude, même si le procédé est différent, le recuit thermique joue un rôle similaire en reformant un réseau conducteur et permettant une percolation électrique à plus faible pourcentage de NTC. Cela permet ainsi de se rapprocher d'un système isotropique qu'on peut avoir après un étirage par exemple.

D'autre part, des mesures de la conductivité électrique ont été effectuées sur les fibres PES + 1 % NTC avant et après un recuit de 24 h suivant différents temps de dispersion des NTC dans le NMP. Ces valeurs sont représentées en *figure D.15*.

Avant l'application du traitement thermique, on note qu'un temps de dispersion de 5 min permet aux fibres nanocomposites de devenir semi-conductrices. Malgré la présence des vides et pores avant recuit, ces observations révèlent l'importance notable de la structure des deux phases et de la distribution des NTC dans la fibre. La présence d'une co-continuité entre la phase riche en PES et la phase NMP/NTC est sans doute la raison de ce résultat. Par contre, après une sonication de 15 min, une chute importante de la conductivité électrique est

remarquée jusqu'à atteindre une valeur minimale au bout d'une heure. Les fibres perdent alors leur caractère conducteur, reprenant probablement une configuration structurale de nodules de NMP/NTC dispersés dans la matrice PES.

Après recuit, une tendance différente est remarquée. Une réduction progressive de la conductivité électrique est observée avec l'augmentation du temps de dispersion, et ce jusqu'à perdre les propriétés conductrices des fibres PES + 1 % NTC à partir d'un passage aux ultrasons de 240 min. D'après les images MET des fibres PES + 1 % NTC analysées en *figure D.10*, un réseau de NTC agglomérés est construit avec un temps de dispersion de 30 min permettant un chemin de conduction. A l'inverse, avec une dispersion de 240 min, les agglomérats sont scindés en plus petits mais plus denses agrégats de NTC sans continuité entre eux. L'augmentation du temps de dispersion par ultrason cause une rupture et un espacement entre les agglomérats. Cet espacement cause fatalement une chute de la conductivité électrique jusqu'à atteindre une valeur limite où le réseau de NTC devient discontinu. La conduction électrique n'est alors plus possible.



**Figure D.15** Conductivité électrique C (S/m) des fibres nanocomposites PES + 1 % NTC en fonction du temps de dispersion des NTC durant la sonication avant et après un recuit de 24 h.

Plusieurs paramètres doivent donc être pris en compte pour obtenir des fibres semi-conductrices en utilisant ce procédé de filage en voie solvant. Les paramètres pouvant avoir une influence significative sur les propriétés des fibres élaborées en voie solvant sont principalement :

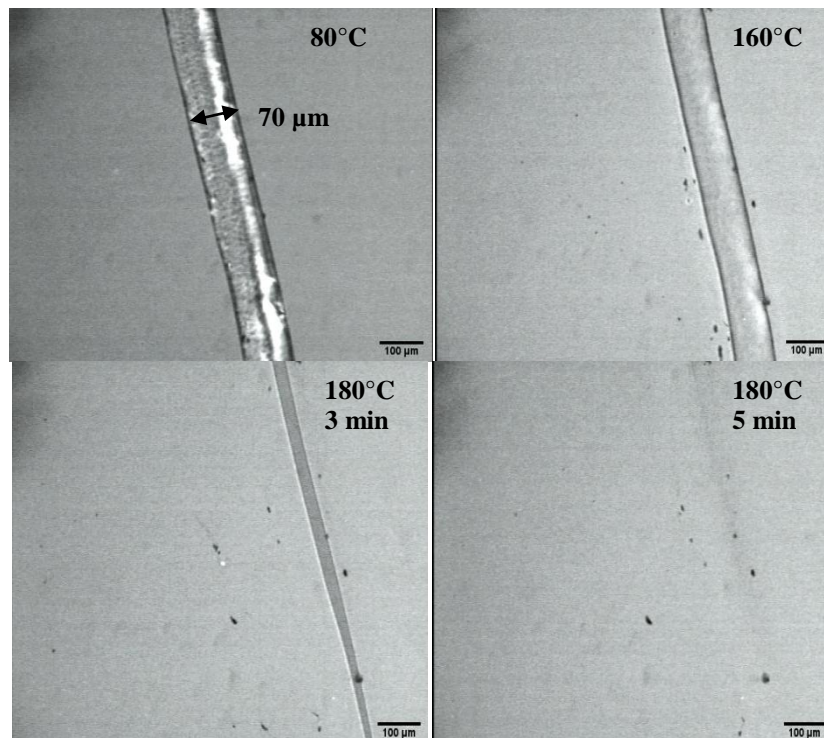
- La vitesse de démixtion entre le solvant et le non-solvant durant la coagulation
- Le temps de recuit
- La concentration massique de NTC
- Le temps de dispersion des NTC par ultrason

Pour étudier le comportement de ces fibres nanocomposites dans le composite, nous nous sommes ensuite focalisés sur leur solubilité dans le système réactif polyépoxyde.

### III.6- Solubilité des fibres et migration des NTC dans la matrice polyépoxyde

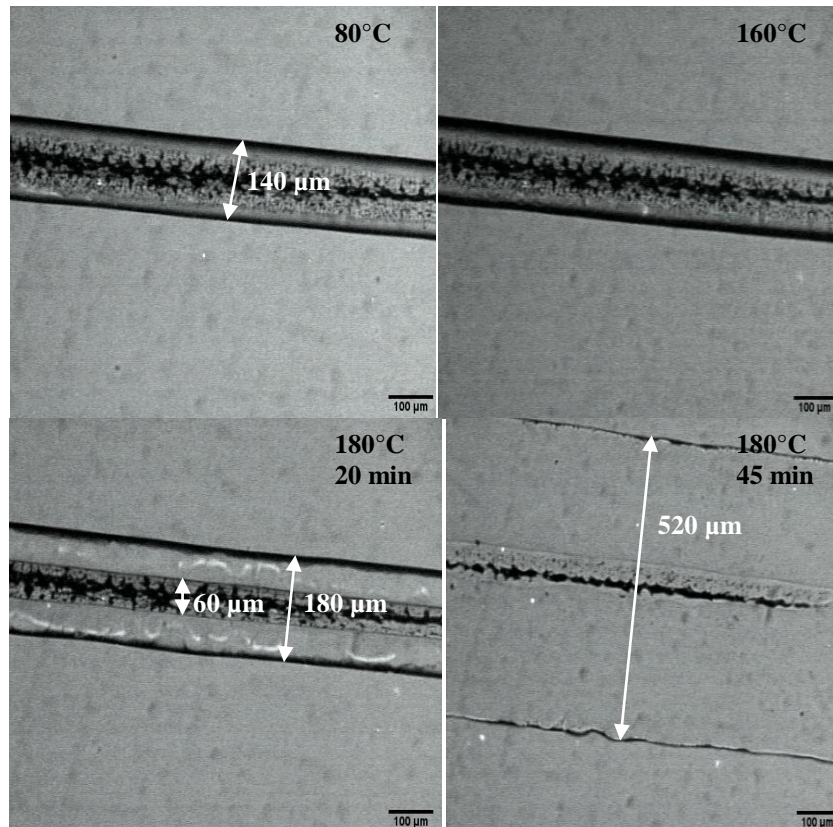
De la même manière que pour les filaments PES/DGEBA/NTC élaborés en voie fondue (cf. *chapitre C paragraphe IV.5*), la solubilité des fibres PES et PES/NTC dans la résine thermodurcissable (prépolymère époxyde + durcisseur amine) a été étudiée séparément dans chacun de ses composants.

La *figure D.16* illustre l'évolution de la morphologie des fibres PES sans NTC dans le prépolymère époxyde en fonction de la température. Avec son chauffage dans le prépolymère époxyde, la fibre PES se solubilise complètement après 5 min à 180°C. La dissolution complète de la fibre se fait moins rapidement que dans le cas des filaments PES/DGEBA sans NTC élaborés par voie fondue (cf. *figure C.22 chapitre C*).



**Figure D.16** Dissolution des fibres PES sans NTC dans le prépolymère époxyde (TGMDA) en fonction de la température (°C). Grossissement : 100 μm

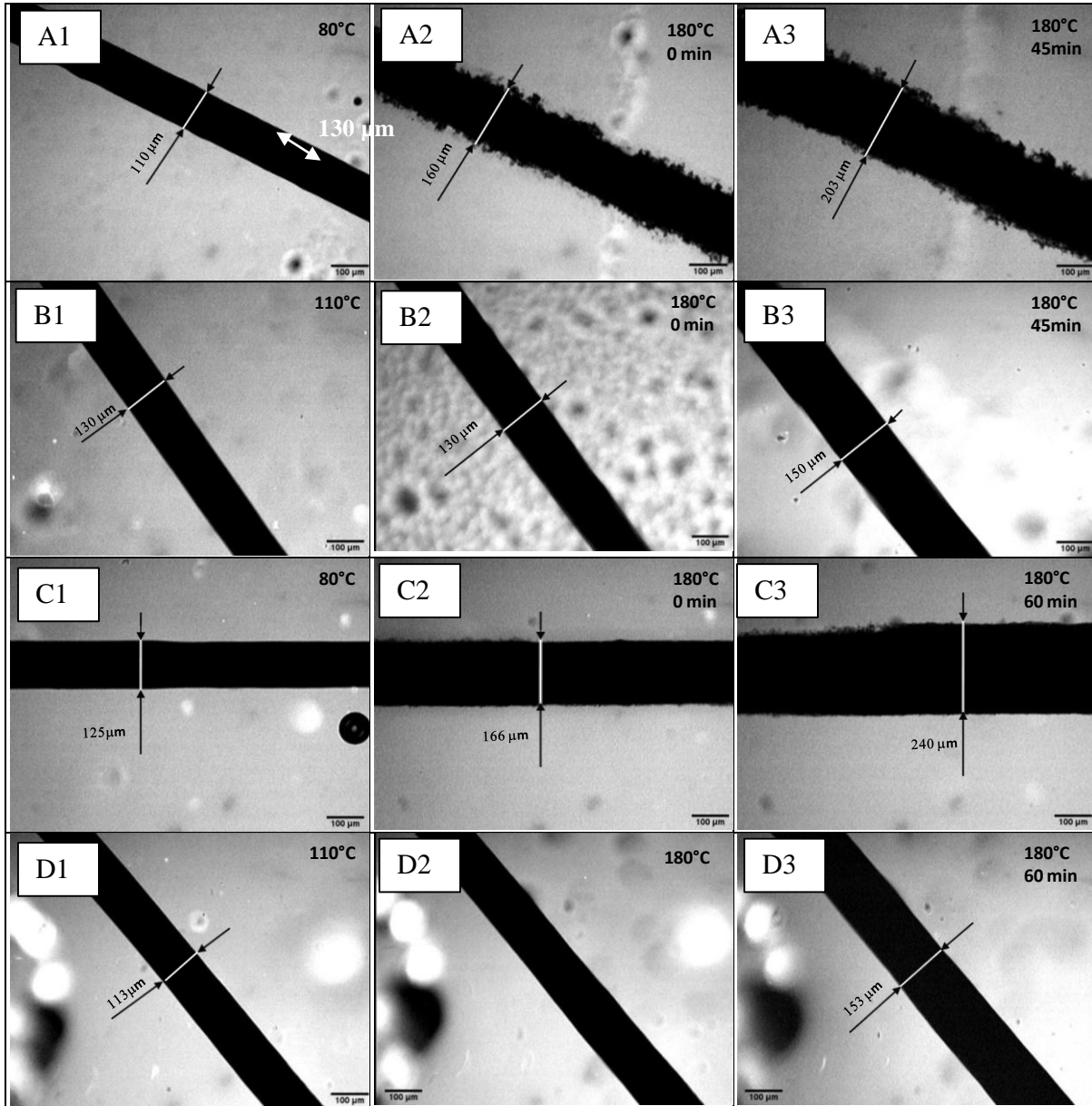
L'évolution de la morphologie en fonction de la température de ces mêmes fibres de PES sans NTC dans le durcisseur amine MDEA est visible en *figure D.17*. Il apparaît premièrement un gonflement de la fibre s'accroissant avec l'élévation de la température. La fibre de PES passe en effet d'un diamètre de 140  $\mu\text{m}$  à 80°C à 520  $\mu\text{m}$  à 180°C après 45 min d'isotherme. Cela montre également que la fibre de PES vierge n'est pas complètement miscible dans le durcisseur MDEA.



**Figure D.17** Dissolution des fibres PES sans NTC dans le durcisseur (MDEA) en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ). Grossissement : 100  $\mu\text{m}$

De la même façon, l'évolution de la morphologie en fonction de la température des fibres PES contenant 1 et 1,5 % de NTC en masse a été étudiée séparément dans le prépolymère époxyde RTM 6-2 et le durcisseur MDEA (cf. *figure D.18*). On a vu précédemment que le PES était entièrement soluble dans le prépolymère RTM 6-2. La présence des NTC (ici à 1 et 1,5 % en masse) dans la fibre de PES augmente la viscosité de la fibre polymère et diminue ainsi l'inter-diffusion entre le PES et le prépolymère. La dissolution du PES est donc réduite. Par conséquent, les NTC n'ont pas la possibilité de se mouvoir. Après 45 minutes de chauffage à 180°C, le diamètre des fibres PES + NTC a uniquement doublé de taille par rapport au diamètre initial (cf. *figure 18 A1-A3 et C1-C3*). Cet élargissement est moindre dans le cas des filaments PES/DGEBA + NTC préparés par le

filage en voie fondue. Ceci peut s'expliquer par la présence de la résine DGEBA en tant que plastifiant faiblement visqueux. Cette dernière affecte fortement l'inter-diffusion PES/résine époxyde et améliore la migration des NTC dans le prépolymère époxyde.



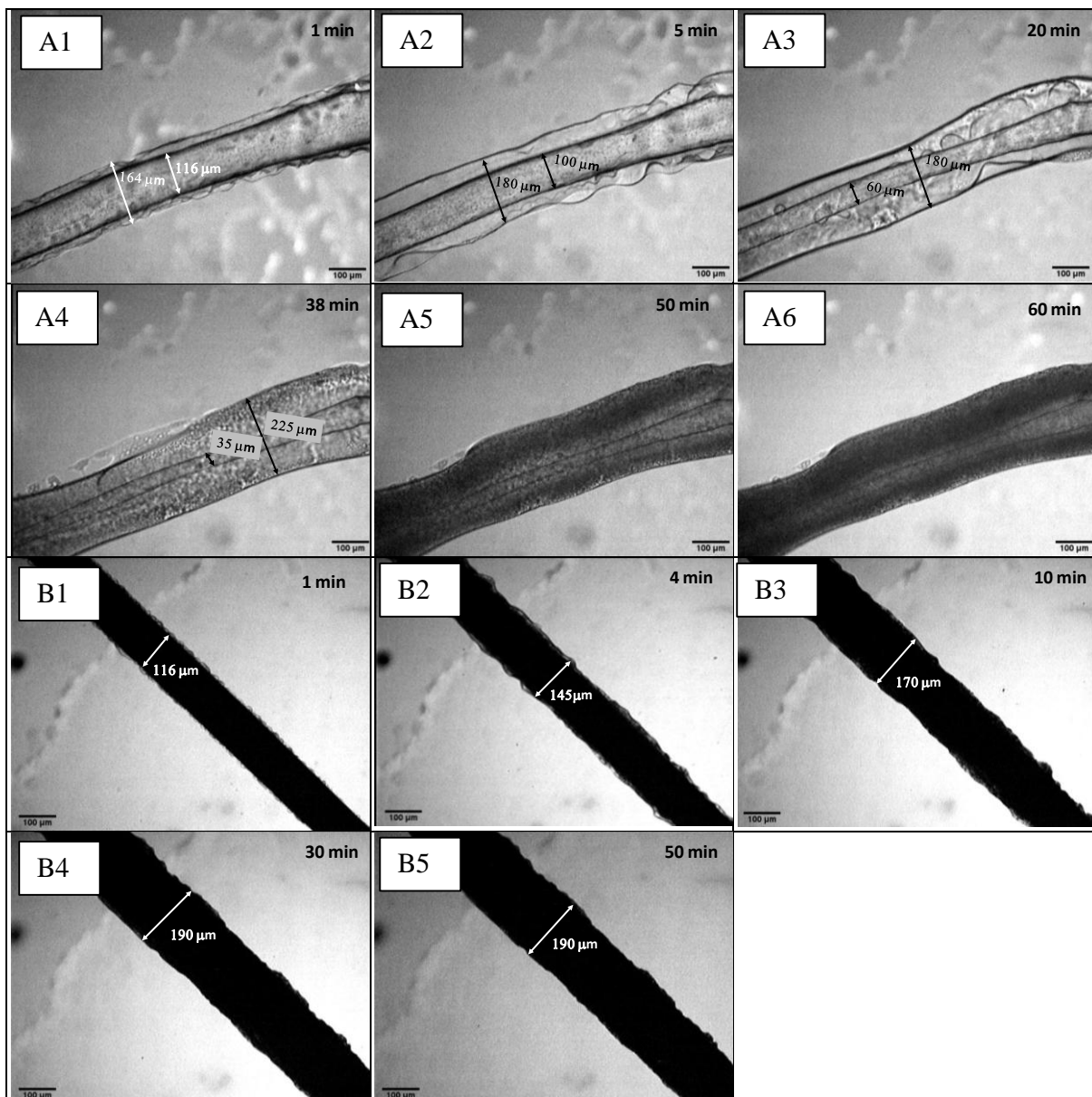
**Figure D.18** Dissolution des fibres PES contenant i) 1 % de NTC durant le chauffage dans le prépolymère époxyde (RTM 6-2 Part A) (A1-A3) et dans le durcisseur amine (MDEA) (B1-B3) et des fibres PES contenant ii) 1,5 % de NTC durant le chauffage dans le prépolymère époxyde (RTM 6-2 Part A) (C1-C3) et dans le durcisseur amine (MDEA) (D1-D3) en fonction de la température (°C). Grossissement : 100 μm

Dans le durcisseur amine MDEA, nous avons vu au *chapitre C* qu'aucune inter-diffusion avec le PES n'avait lieu du fait d'une faible miscibilité entre le polymère et le durcisseur. Les images de la *figure D.18* (B1-B3) et (D1-D3) renforcent ces observations. Ces



dernières révèlent une nette interface entre le PES et le durcisseur amine. Les NTC semblent rester complètement dans la région riche en PES qui gonfle légèrement avec l'augmentation de la température. Aucune migration des NTC à l'extérieur de cette phase n'est observée.

Des observations microscopiques des fibres PES et PES + 1 % NTC dans le système polyépoxyde, durant le chauffage en isotherme à 150°C afin de simuler les conditions de cuisson de la matrice composite ont aussi été effectuées (cf. *figure D.19*).



**Figure D.19** Dissolution des fibres PES vierge (A1-A6) et PES + 1 % NTC (B1-B5) durant la cuisson en isotherme à 150°C dans le système polyépoxyde (RTM 6-2 Part A / MDEA). Grossissement : 100 μm



Dans ce système réactif, les fibres de PES vierge commencent à se dissoudre rapidement dès le début (cf. *figure D.19 A1-A6*). Le diamètre initial de la fibre diminue de 116  $\mu\text{m}$  à 35  $\mu\text{m}$  après 38 minutes de chauffage et se maintiendra à cette valeur jusqu'à la fin. Du fait de l'inter-diffusion PES/polyépoxyde, la formation d'une phase mixte PES/polyépoxyde environnant la fibre est aussi visible. Cette phase présente une interface nette avec la matrice thermodurcissable, similaire à l'interface observée lors de la dissolution de la fibre dans le durcisseur MDEA (cf. *figure D.18 séries B et D*). Après 20 minutes de chauffage, les domaines de séparation des phases se créent dans cette phase mixte PES/polyépoxyde proche de l'interface avec la résine polyépoxyde réactive (*figure D.19 A3*). Dans un second temps, ces domaines sont formés dans le volume entier de la phase mixte après 38 minutes (cf. *figure D.19 A4*). Finalement, après 51 minutes, le système réactif liquide est transformé en un gel et plus aucune dissolution ou aucun phénomène de séparation de phase ne sont observés.

Un comportement similaire corrélé avec la création de deux phases (PES et PES/polyépoxyde) est attendu avec les fibres PES + 1 % NTC durant leur chauffage dans la résine polyépoxyde. Néanmoins, du fait de la présence des NTC, la formation de cette structure en deux phases ne peut être clairement vue sur les images microscopiques (cf. *figure D.19 B1-B5*). Le diamètre de la fibre est agrandi avec l'élévation du temps de chauffage du fait de l'inter-diffusion entre le PES et la résine polyépoxyde (cf. *figure D.19 B1-B3*). Toutefois, après 30 minutes, le gonflement des fibres s'arrête et leurs dimensions restent constantes jusqu'à la fin (cf. *figure D.19 B4*). Le diamètre final de la fibre atteint 190  $\mu\text{m}$ , *i.e.* 1,6 fois plus large que le diamètre initial. En conclusion, la présence des NTC supprime l'inter-diffusion PES/polyépoxyde, probablement du fait de l'augmentation de la viscosité locale dans les fibres nanocomposites. Le gonflement est ainsi stoppé prématurément, et la dimension de la phase mixte PES/polyépoxyde est diminuée comparativement aux fibres sans NTC.

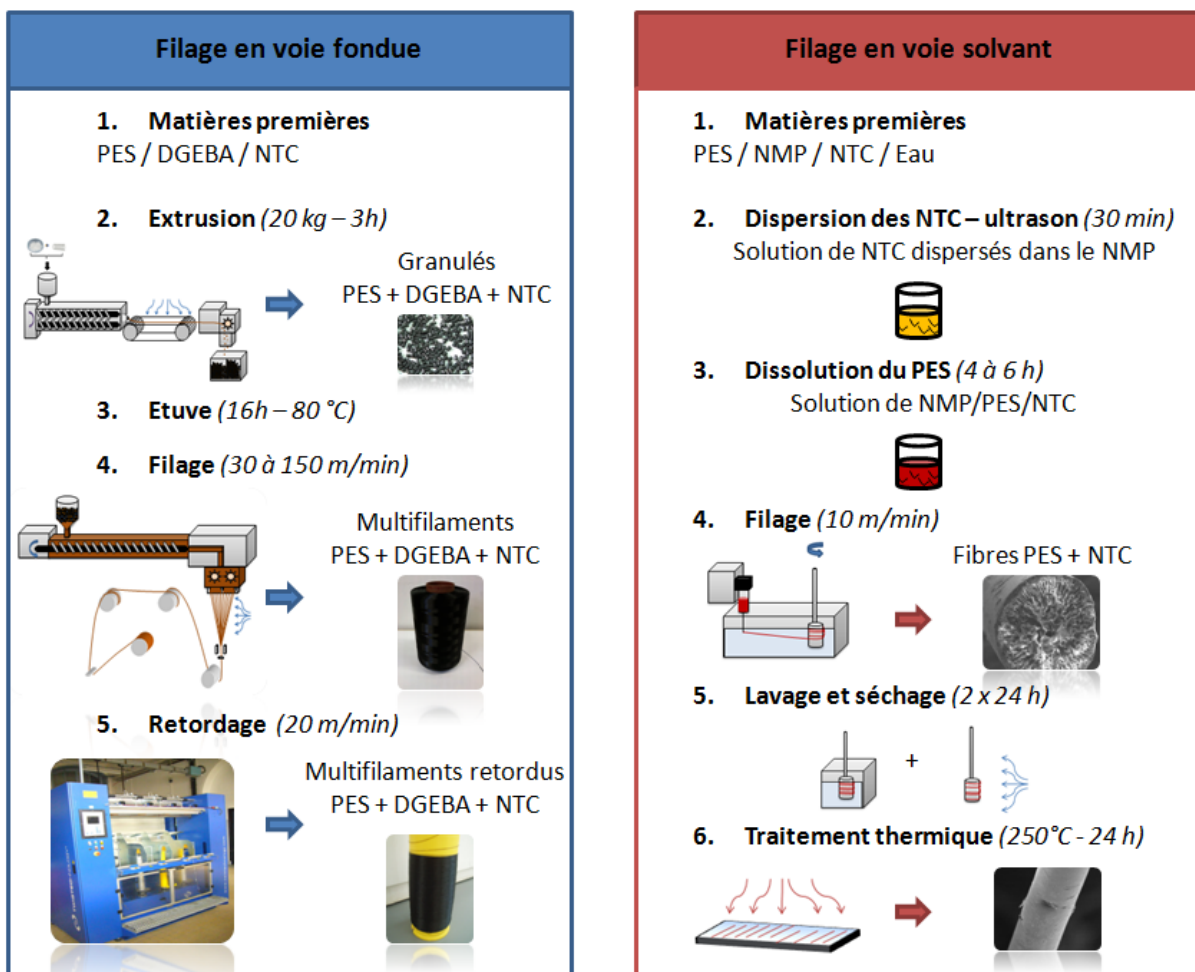
Les mesures de conductivité électrique dans la résine polyépoxyde, dont le protocole est expliqué au *chapitre C paragraphe II.3.6*, sont en cours.

## IV- Comparaison filage en voie fondue et filage en voie solvant

La comparaison entre le procédé de filage en voie fondue et le procédé de filage en voie solvant est difficile à faire avec les procédés utilisés en l'état actuel, compte tenu du fait qu'il s'agisse d'une machine semi-industrielle pour la voie fondue et d'un prototype pour la voie solvant. Nous allons toutefois essayer de discerner les avantages et les inconvénients dans les deux cas d'un point de vue du procédé mais également des propriétés recherchées concernant les fibres.

### IV.1- Comparaison des procédés utilisés

La *figure D.20* reprend les différentes étapes nécessaires à la fabrication des fibres nanocomposites à base de PES suivant les deux procédés.



**Figure D.20** Comparaison schématique des différentes étapes des procédés de filage en voie fondue et en voie solvant des fibres PES et PES/NTC

Le nombre d'étapes nécessaires est similaire pour les deux procédés, mais le temps de production est toutefois plus long dans le cas du filage en voie solvant du fait de la cinétique d'évaporation. Par ailleurs, le montage est toujours à l'étape de prototype et nécessite des optimisations importantes. Le filage en voie solvant est également très consommateur de solvant et d'eau contrairement au filage en voie fondue qui nécessitera, quant à lui, une dépense énergétique sans doute beaucoup plus importante (électricité machine, haute température, panneaux chauffants, etc.). Le filage en voie fondue sera a priori plus facilement adaptable industriellement, même si d'autres améliorations sont envisageables. Le filage en voie solvant permet d'éviter les problèmes liés aux hautes températures de mise en œuvre et aux viscosités importantes induites par l'élaboration par voie fondue des fibres PES. A ce niveau pour les procédés, il est compliqué d'aller plus loin dans la comparaison. Une étude des coûts, des dépenses énergétiques, de la productivité, etc. serait adéquate si les procédés étaient totalement optimisés. Cependant, nous pouvons plus légitimement comparer les propriétés des fibres résultantes des deux méthodes.

## **IV.2- Comparaison des propriétés des fibres élaborées**

Quatre points essentiels vont nous intéresser au niveau des caractéristiques et propriétés des fibres élaborées selon les deux procédés : la structure et la morphologie des fibres (diamètre, concentration et alignement des NTC), la tenue mécanique, la conductivité électrique et la solubilité dans la résine thermodurcissable.

### **a. La structure/morphologie des fibres**

Pour rappel, les diamètres des fibres PES/NTC attendus par les partenaires industriels doivent se rapprocher le plus possible de 20  $\mu\text{m}$ . En l'absence d'étape d'étirage à chaud actuellement, le filage en voie solvant permet uniquement d'obtenir des fibres dont les diamètres sont compris entre 100 et 140  $\mu\text{m}$ .

Le filage en voie fondue permet, quant à lui, d'obtenir des fibres PES et PES/NTC de 50 à 120  $\mu\text{m}$  grâce à l'utilisation de débits très faibles et de l'augmentation de la vitesse du rouleau d'alimentation.

L'obtention de fibres présentant de fins diamètres est donc plus facile actuellement en voie fondue.

Au niveau de la concentration de NTC incorporable, la situation est inversée. Le filage en voie fondue est limité du fait de la viscosité à l'état fondu. Plus on augmente la concentration de NTC dans le PES, plus la viscosité à l'état fondu sera importante. Malgré la

présence du plastifiant (*i.e.* la résine DGEBA), le filage en voie fondue des nanocomposites de PES est limité à 1,5 % de NTC en masse au maximum.

Concernant le filage en voie solvant, la concentration massique maximale incorporée est de 2 % de NTC, et ce malgré l'utilisation d'un pousse-seringue avec un débit et une pression limités. Un taux plus important de NTC est donc incorporable dans le PES avec le procédé de filage en voie solvant.

Enfin pour l'alignement des NTC, les filaments de PES élaborés par voie fondue présentent l'alignement le plus optimal dans l'axe de production de ces fibres d'après les analyses MET. Cet alignement est principalement induit par le cisaillement et l'écoulement du mélange à travers les trous de filière.

A l'inverse, le procédé de filage en voie solvant actuel ne permet pas d'alignement des NTC dans les fibres de PES. Premièrement lors de la solidification, une séparation de phase est visible dans la fibre avec une phase riche en solvant/NTC et une phase riche en polymère. Une étape de recuit permet ensuite d'homogénéiser la composition de la fibre mais entraîne l'agglomération des NTC à l'intérieur de celle-ci.

La pré-orientation des NTC est donc aujourd'hui atteinte uniquement avec le filage en voie fondue.

### **b. La tenue mécanique**

Les comportements en traction des fibres développées suivant les deux procédés sont assez similaires, avec toutefois un léger avantage pour les fibres élaborées par voie fondue, probablement du fait d'une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires. Dans les deux cas, la tenue mécanique reste toutefois le point faible de ces fibres nanocomposites de PES. Ce dernier a une  $T_g$  tellement élevée que les fibres sont extrêmement cassantes et résistent très peu à la flexion. La diminution du diamètre des fibres aide cependant à améliorer leur résistance en flexion. L'incorporation et l'augmentation du taux de NTC fragilisent de plus les fibres avec la présence d'agglomérats engendrant des zones de faiblesses et leurs ruptures précoces.

### **c. La conductivité électrique**

Pour le filage en voie fondue, aucune percolation électrique n'a pu être atteinte du fait de la concentration massique de NTC incorporable limitée et de l'alignement des NTC qui engendre dans le cas du filage une augmentation de la distance entre les nanoparticules, limitant l'obtention d'un réseau physique conducteur.

Pour le filage en voie solvant, l'étape de recuit a permis la formation d'un réseau de NTC agglomérés créant un chemin de conduction électrique entre 0,5 et 1 % de NTC. La percolation électrique a ainsi pu être atteinte.

Les fibres PES/NTC élaborées par voie solvant présentent ainsi de meilleures propriétés de conduction électrique.

#### **d. La solubilité dans la résine thermodurcissable**

La solubilisation des filaments PES/DGEBA + NTC (voie fondue) dans le prépolymère époxyde seul est plus rapide que la solubilisation des fibres PES/NTC (voie solvant). Dans les deux cas, la miscibilité est complète. Cependant, les deux types de fibres présentent des miscibilités limitées avec le durcisseur MDEA. La migration des NTC est ainsi restreinte à des zones voisines de la matrice PES/DGEBA ou du PES.

Les premiers tests de conductivité électrique dans la résine polyépoxyde, réalisés uniquement sur les fibres nanocomposites élaborées en voie fondue, montrent une probable agglomération et un réarrangement des NTC permettant d'obtenir une conductivité électrique supérieure de la matrice composite. L'utilisation des fibres nanocomposites apparaît comme une solution prometteuse pour disperser les NTC dans la résine et améliorer ses propriétés de conduction électrique.

## Conclusion

Grâce au développement d'un prototype de procédé de filage en voie solvant, des fibres PES contenant des NTC jusqu'à 2 % en masse ont pu être élaborées. Basé sur une technique d'inversion de phase utilisée pour la formation de membrane, ce procédé apparaît comme une alternative possible pour contrecarrer les problèmes de viscosité et de hautes températures rencontrés dans le procédé de filage en voie fondue du PES.

Dans cette étude, les NTC ont d'abord été dispersés dans le NMP par l'utilisation d'ultrasons avant la dissolution du PES dans ce solvant. La solution obtenue fut ensuite injectée à travers un trou de filière dans un bain de coagulation d'eau (non-solvant) pour former une fibre nanocomposite. Une démixtion liquide-liquide instantanée apparaît, générant la formation de pores et de macrovides à l'intérieur des fibres. Ces dernières possèdent alors une faible tenue mécanique. Les fibres coagulées présentent également une structure avec deux phases distinctes. Des nodules de NMP sont dispersés dans une phase continue riche en polymère. Les NTC sont quant à eux préférentiellement localisés dans la phase riche en solvant. La rapide démixtion engendre la formation immédiate d'une couche externe de PES qui va empêcher les transferts de matière (entrée de non-solvant et sortie de solvant). Une certaine quantité de NMP va ainsi rester confinée à l'intérieur de cette phase riche en polymère. La morphologie de ces fibres empêche la formation d'un réseau continu de nanoparticules. La constitution d'un chemin de conduction électrique ne peut ainsi avoir lieu.

Pour redonner de la cohésion et une homogénéité aux fibres PES et PES/NTC, un post-traitement thermique par recuit fut ensuite appliqué à ces dernières. Ce recuit permet ainsi de faire disparaître les pores présents et d'évaporer le solvant restant. Une augmentation significative des propriétés mécaniques est également observée. D'autre part, une réaggrégation des NTC durant le recuit entraîne la formation d'un réseau de nanoparticules. La percolation électrique est ainsi atteinte à des taux relativement faibles (< 1 % de NTC en masse). Il est prouvé que cette percolation électrique est dépendante de deux paramètres : le temps de recuit et le temps de dispersion des NTC. Le premier paramètre joue un rôle primordial sur l'évaporation du solvant et sur la formation du réseau de NTC. Le dernier paramètre, s'il est trop important, provoque une baisse des propriétés de conduction électrique. Cette dernière est causée par la dissociation d'agglomérats de NTC en plus petits agrégats dispersés à l'intérieur des fibres.

Du point de vue de la solubilité des fibres dans la résine thermodurcissable, ces dernières présentent des propriétés similaires aux filaments PES/DGEBA/NTC élaborés en

voie fondue. La miscibilité des fibres PES et PES/NTC est complète dans le prépolymère époxyde seul alors qu'aucune inter-diffusion n'a lieu dans le durcisseur MDEA. Du fait des hautes viscosités locales, la migration des NTC est ainsi limitée dans la matrice thermodurcissable (prépolymère époxyde + durcisseur).

Au niveau du procédé de filage en voie solvant, des améliorations doivent encore être apportées notamment au niveau des propriétés mécaniques et de l'alignement des NTC, *e.g.* par l'apport d'un banc d'étirage et de panneaux radiants pour l'évaporation plus rapide du solvant. L'étude peut également être approfondie sur l'influence d'autres paramètres de filage comme la fréquence de dispersion, la composition du non-solvant, etc. Ce procédé est encore à l'état de prototype et nécessite des optimisations pour parfaire la productivité de l'échelle laboratoire à une échelle industrielle. Toutefois, comparativement au procédé de filage en voie fondue, ce procédé présente l'avantage de permettre l'incorporation d'un taux plus important de NTC et d'obtenir des fibres nanocomposites semi-conductrices et thermostables, aucun plastifiant n'étant présent dans la composition finale de la fibre.

**CONCLUSION GENERALE**



Les travaux présentés dans ce mémoire s'inscrivent dans le cadre du projet collaboratif européen **IMS&CPS** (*Innovative Material Synergies & Composite Processing Strategies, 2010-2013*), et ont été majoritairement réalisés au sein du laboratoire GEMTEX (*GÉnie et Matériaux TEXtiles*) à l'ENSAIT (*Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles*).

L'objectif principal de cette étude est l'élaboration de fibres thermoplastiques (TP) thermostables et conductrices, chargées en nanotubes de carbone (NTC). Ces fibres nanocomposites TP/NTC ont ensuite pour but d'être intégrées dans des structures tissées pour une incorporation, un alignement et une orientation des NTC dans des matériaux composites structuraux.

La première partie (*chapitre A*) de cette étude s'est premièrement focalisée sur les différents procédés d'élaboration des nanocomposites TP/NTC. Ce chapitre décrit au travers d'une étude bibliographique les paramètres influençant la dispersion en voie fondue des NTC dans les matrices polymères. Cet état de l'art a montré que la dispersion des nanocharges est un paramètre clé pour l'optimisation des propriétés finales du nanocomposite TP/NTC (propriétés électriques, mécaniques, thermiques, tenue au feu,...). Cette dispersion va dépendre de nombreux autres paramètres liés aux matériaux (nature du polymère et des NTC), mais également au procédé de mise en œuvre. Dans le cas de l'extrusion, on retrouve le temps de résidence, la vitesse de mélange ou encore la force de cisaillement, etc... Expérimentalement, une extrudeuse bi-vis corotative est utilisée pour incorporer les NTC dans deux polymères : le phénoxy et le polyéthersulfone (PES). Une mise en œuvre des nanocomposites sous forme de plaques est ensuite effectuée en perspective de leur caractérisation. Compte tenu des hautes températures requises pour le PES, un plastifiant a également été ajouté pour diminuer la viscosité et les températures des machines de mise en œuvre. L'incorporation de 15 % en masse de résine DGEBA en tant que plastifiant a permis de diminuer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PES de 76°C et ainsi d'aider à sa mise en œuvre, principalement en prévision du filage en voie fondue. Ce premier chapitre présente ensuite les propriétés apportées par les NTC, spécifiquement au niveau de la conductibilité des trois systèmes étudiés : Phénoxy/NTC, PES/NTC, PES/DGEBA/NTC. A des taux de charges relativement faibles, les NTC engendrent une remarquable augmentation de la conductivité électrique, appelée saut de percolation électrique et permettant aux trois systèmes initialement isolants, de devenir conducteurs d'électricité. Au niveau de la conductivité thermique, l'apport des NTC est plus limité avec l'existence de phénomènes de résistance thermique entre le polymère et les NTC, et de résistance de contact entre les nanoparticules. L'incorporation d'une concentration de NTC plus élevée est souvent

nécessaire pour obtenir une augmentation significative de la conductivité thermique du matériau, qui reste cependant à l'état d'isolant thermique. L'amélioration de la dispersion des NTC en voie fondue dans les matrices polymères apparaît comme un élément moteur, en vue de l'optimisation des propriétés de ces nanocomposites.

Pour la suite, l'étude s'est focalisée uniquement sur les systèmes à base de PES, après la décision du consortium du projet d'abandonner le phénoxy du fait de sa faible  $T_g$  et des potentielles pertes de comportement thermomécanique du composite final.

La deuxième partie (*chapitre B*) est dédiée à l'alternative d'utiliser les NTC comme potentiel additif retardateur de flamme pour la protection au feu des polymères. L'étude bibliographique de ce chapitre montre les principes de combustion et d'ignifugation des polymères, ainsi que les principaux additifs retardateurs de flamme utilisés. Ce chapitre s'intéresse au(x) mode(s) d'action des NTC pour la protection au feu dans le cas des systèmes PES et PES/DGEBA. Après une évaluation de la tenue au feu de ces systèmes au cône calorimètre, le PES révèle de bonnes performances au feu intrinsèques, améliorées avec la présence de NTC. Celle-ci associée à la modification rhéologique du système provoque des changements lors de la formation de la couche carbonée protectrice (char). Toutefois, les NTC ne modifient pas la conductivité thermique du système à haute température. D'autres phénomènes liés aux transferts de chaleur doivent donc se dérouler pour expliquer ces améliorations (comme une ignition retardée). Une étude cinétique de la dégradation thermique du PES révèle également que les NTC et la résine DGEBA jouent deux rôles opposés. Les premiers vont avoir tendance à stabiliser thermiquement le polymère avec des énergies d'activation de la dégradation plus élevées que le PES vierge. A l'inverse, la DGEBA déstabilise le PES provoquant sa dégradation prématurée. Une analyse des effluents gazeux lors de la dégradation de chaque système ne montre aucune influence des NTC. Ces derniers semblent donc agir exclusivement en phase condensée. Une étude approfondie des actions sur cette phase (par GC-MS pyrolyseur) serait un complément indéniable pour analyser l'influence exacte des NTC sur la structure du char formé durant la combustion.

Les chapitres suivants sont consacrés, quant à eux, à la pré-orientation des NTC dans les systèmes thermoplastiques et à l'élaboration des fibres nanocomposites.

La troisième partie (*chapitre C*) traite ainsi des différentes méthodes possibles pour orienter les NTC dans une matrice polymère, comme les procédés de filage. Une présentation de ces derniers est détaillée en mentionnant les spécificités de chacun. Le procédé de filage en voie fondue a été privilégié dans ce chapitre en vue d'une adaptation industrielle. Toutefois, des mesures de fluidité à l'état fondu (MFI) montrent premièrement que le PES a une fluidité

très faible et que de hautes températures sont nécessaires pour le mettre en œuvre. La machine du laboratoire n'étant pas adaptée à de telles températures, la première stratégie fut d'incorporer la résine DGEBA comme plastifiant pour baisser ses températures de mise en œuvre. Malgré cela, la présence de NTC augmente fortement la viscosité du système plastifié et le filage du PES/DGEBA apparaît compliqué pour des concentrations massiques en NTC supérieures ou égales à 2 %. Du fait de la différence importante entre la  $T_g$  du polymère et la température ambiante, les filaments élaborés sont également très cassants et présentent des résistances extrêmement faibles à la flexion. Cette fragilité importante empêche le bon déroulement de leur étirage et de leur bobinage. Pour pallier ces problèmes, l'adaptation de panneaux chauffants à différentes étapes du procédé de filage, associée à l'utilisation de faibles débits ( $\leq 10,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) ont été mises en place. La présence des panneaux chauffants évite le refroidissement brutal des filaments nanocomposites, alors que les débits faibles entraînent une diminution des diamètres des filaments permettant d'obtenir une meilleure flexibilité. Avec ces différentes solutions, le filage des nanocomposites PES/DGEBA + NTC a pu être effectué avec une incorporation maximale de 1,5 % en masse de NTC. Un alignement des nanoparticules est remarqué dans l'axe de production des multifilaments, sans toutefois observer de percolation électrique. Une orientation des NTC dans deux directions principales est réalisée grâce au procédé de tissage suivant deux armures présélectionnées : la « toile » et le « double face ». Cette dernière armure paraît être la plus adaptée compte tenu des caractéristiques des filaments pour une adaptation industrielle. La production de ces filaments et de ces tissus à l'échelle industrielle reste toutefois une voie de progression majeure pour le futur.

Afin de pouvoir augmenter le taux de NTC contenu dans les fibres PES, la quatrième partie (*chapitre D*) se focalise sur une voie alternative à la voie fondue : le filage en voie solvant. Ce procédé se base sur le procédé de séparation de phase d'un système ternaire polymère/solvant/non-solvant. Après l'étude de différents matériaux possibles, un système PES/N-méthyl-pyrrolidone (NMP)/eau a été étudié. Un prototype de dispositif pour le filage en voie solvant a également été développé à l'échelle laboratoire. Ce procédé de filage comprend différentes étapes de production : préparation des solutions (dispersion des NTC, dissolution du PES), coagulation, bobinage, lavage, séchage, et recuit thermique. La morphologie et les propriétés des fibres nanocomposites obtenues vont dépendre fortement de certaines étapes du procédé. En l'absence de recuit, les fibres présentent une microstructure poreuse et une nanostructure en deux phases. Une phase riche en solvant (NMP) contenant exclusivement les NTC, et une phase riche en polymère (PES) structurent ainsi les fibres

PES/NTC. Après recuit au dessus de la  $T_g$  du polymère, l'évaporation du solvant permet d'obtenir une phase homogène constituée de PES et de NTC. Un réarrangement et une agglomération des nanoparticules sont alors observés, ce qui induit la formation d'un réseau de NTC dans les fibres. Une percolation électrique est alors atteinte avec des conductivités électriques de l'ordre de  $10^{-3}$  S/m. Des paramètres tels que le temps de dispersion des NTC et le temps de recuit vont agir de manière significative sur cette conductivité et sur la percolation électrique. Ce procédé de filage en voie solvant a permis d'incorporer des taux de nanocharges plus importants que pour le filage en voie fondue. Des fibres semi-conductrices ont ainsi pu être obtenues avec des concentrations massiques situées entre 1 et 2 % de NTC. Des optimisations restent toutefois à prévoir, notamment au niveau des propriétés mécaniques et de l'alignement des NTC par l'adaptation d'un banc d'étirage.

En vue de leur incorporation dans le composite, l'évolution de la morphologie et des propriétés des différentes fibres nanocomposites (voie fondue/voie solvant) dans la résine polyépoxyde (matrice composite constituée d'un prépolymère époxyde RTM 6-2 Part A et d'un durcisseur aminé MDEA) ont été enfin étudiées. Chacune des fibres présente de bonnes propriétés de solubilité dans le prépolymère époxyde seul, mais une miscibilité restreinte avec le durcisseur. Aucune interdiffusion n'a en effet lieu entre le PES et le MDEA. De plus, la présence des NTC a tendance à réduire l'inter-diffusion PES/polyépoxyde et à diminuer la vitesse de dissolution des fibres, du fait de l'augmentation des viscosités locales. Les fibres nanocomposites de PES ont ainsi une miscibilité partielle dans le système polyépoxyde. La présence de la DGEBA, résine faiblement visqueuse, dans les fibres élaborées par voie fondue va toutefois permettre de compenser l'augmentation de la viscosité induite par les NTC, et d'améliorer l'inter-diffusion et la migration de ces derniers dans la matrice composite. Les mesures de conductivité électrique dans la résine polyépoxyde réactive laissent d'ailleurs présager une réorganisation et une agglomération des NTC, contrebalançant l'absence de percolation électrique observée dans les fibres PES/DGEBA/NTC (voie fondue). Ceci permet une augmentation significative de leur conductivité électrique (de l'ordre de  $10^{-4}$  S/m). Des tests complémentaires sont en cours pour analyser le comportement et l'apport de ces fibres aux propriétés du composite final.

Malgré les nombreux verrous technologiques et scientifiques, ces travaux de thèse ont permis de développer des fibres nanocomposites PES/NTC fonctionnelles, permettant d'intégrer la fonction de conductivité électrique et l'alignement des nanoparticules dans les matériaux composites. Cette stratégie d'utiliser des fibres PES chargées en NTC semble être une voie prometteuse pour l'amélioration des propriétés électriques des matériaux composites

structuraux. En considérant les contraintes liées au filage et aux propriétés des nanocomposites PES/NTC, d'autres polymères tels que le polyétherimide (PEI) auquel les différentes méthodes et stratégies étudiées lors de ces travaux de recherche sont applicables, peuvent être une orientation alternative pour le futur.

<h2>COMMUNICATIONS</h2>
-------------------------

T.Grieser, P.Mitschang, J.Cinquin, D.Bonduel, J.Bouchard, A.Cayla, F.Veyet *et al.* *Production and analysis of CNT doped CFRPC laminates according to different manufacturing technologies.* Composites Week & TexComp-11 conferences, 16 au 20-09-13, Leuven, Belgique (présentation orale)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne, S.Bourbigot. *New functional carbon nanotubes-based materials for integration in composites: electrical, thermal and fire performance.* European Congress and Exhibition on Advanced Materials Processes (EUROMAT), 8 au 13-09-13, Séville, Espagne. (présentation orale)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne, S.Bourbigot. *Fire performance and thermal degradation of multi-walled carbon nanotubes based polyethersulfone nanocomposites.* Fire Retardancy and Protection Materials (FRPM), 30/06 au 4/07/13, Lille, France (Poster)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Development of new functional fibers for composites in aerospace and railway industries.* The Fiber Society Spring Conference 2012, 23 au 25-05-12, EMPA, St.Gallen, Suisse. (présentation orale)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Electrical and mechanical properties of carbon nanotubes -based functional fibres.* 39<sup>ème</sup> Journées d'Etudes des Polymères (JEPO 39), 16 au 21-10-12, Val Joly (Epe-sauvage), France (présentation orale)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Elaboration of functional fibers filled with carbon nanotubes for aerospace and railway industries.* Congrès ACIT - Anniversaire des 100 ans, 14-10-11, Roubaix, France (poster)

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Development of thermostable flexible materials filled with carbon nanotubes.* Journée des doctorants (JDD), 01-06-11, Polytech Lille, France (poster)

<h2>PUBLICATIONS</h2>
-----------------------

J.Bouchard, A.Cayla, V.Lutz, E.Devaux, C.Campagne, *Electrical and mechanical properties of phenoxy/multiwalled carbon nanotubes multifilament yarn processed by melt spinning*, Textile Research Journal 80;20 (2012) 2106-2115

J.Bouchard, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Electrical and thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes reinforced high performance polymer composites*. Composites Science and Technology 86 (2013) 177-184

J.Bouchard, S.Odent, V.Lutz, A.Cayla, E.Devaux, C.Campagne. *Processing and characterization of polyethersulfone wet-spun nanocomposite fibres containing multiwalled carbon nanotubes*. Composites Part A (soumise)

## RÉFÉRENCES

- [1] Cinquin J. *Les composites en aérospatiale*. (2002). [www.techniques-ingenieur.fr/](http://www.techniques-ingenieur.fr/), consulté le 03 juin 2013
- [2] Guillemot J-M, Grunevald Y-H. *Les composites en construction ferroviaire*. (2000). [www.techniques-ingenieur.fr/](http://www.techniques-ingenieur.fr/), consulté le 03 juin 2013
- [3] [www.imsmps.eu/](http://www.imsmps.eu/), site officiel du projet IMS&CPS, consulté le 30 septembre 2012
- [4] Yang S, Lozano K, Lomeli A, Foltz HD, Jones R. *Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites*. *Composites Part A* 36(5) (2005) 691-697
- [5] Feraboli P, Miller M. *Damage resistance and tolerance of carbon/epoxy composite coupons subjected to simulated lightning strike*. *Composites Part A* 40 (2009) 954-967
- [6] Abdalla M, Dean D, Theodore M, Fielding J, Nyairo E, Price G. *Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposite : Morphology, thermal and mechanical properties*. *Polymer* 51(7) (2010) 1614-1420
- [7] Dumont D. *Thermoplastic as carrier for delivering carbon nanotubes and layered clay in epoxy resin for composite application*. Thèse de doctorant de l'Université Catholique de Louvain, soutenue en février 2013.
- [8] Mimura K, Ito H, Fujioka H. *Improvement of thermal and mechanical properties by control of morphologies in PES-modified epoxy resins*. *Polymer* 41(12) (2000) 4451-4459
- [9] Kroto H.W, Heath J.R, O'Brien S.C, Curl R.F, Smalley R.E. *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene*. *Nature* 318 (1985) 162
- [10] Iijima S. *Helical microtubules of graphitic carbon*, *Nature* 354 (1991) 56-58
- [11] Raudushkevish L.V, Lukyanovich V.M. *O structure ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte* *Zurn Fisis Chim* 28(26) (1952) 88-95
- [12] Oberlin A, Endo M, Koyama T. *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. *Journal of Crystal Growth* 32-3 (1976) 335-349
- [13] Wiles P.G, Abrahamson J. *Carbon fibre layers on arc electrodes – I : their properties and cool-down behaviour*. *Carbon* 16 (1978) 341-349
- [14] Ebbesen T.W, Ajayan P.M. *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*. *Nature* 358 (1992) 220-221
- [15] Mintmire J.W, Dunlap B.I, White C.T. *Are fullerene tubules metallic?* *Physical review Letters* 65(5) (1992) 631-634



- [16] Bethune D.S, Klang C.H, De Vries M.S, Groman G, Savoy R, Vasquez J, Beyers R. *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*. Nature 363 (1993) 605-607
- [17] Iijima S, Ichihashi T. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature 363 (1993) 603-605
- [18] Giraudet J. *Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone – Synthèse, caractérisation et application aux matériaux d'électrode*, Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal Clermont Ferrand II, soutenue le 21 janvier 2002
- [19] Cayla A. *Elaboration de détecteurs souples de température – mise en œuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone*, Thèse de doctorat de l'Université des Sciences et Technologiques de Lille, soutenue le 25 novembre 2010
- [20] Launois P. *Les Nanotubes de carbone*, Cours magistraux Laboratoire de Physique des Solides (LPS)
- [21] Aubry C. *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvant*, Thèse de doctorat de l'Université des sciences et technologiques de Lille, soutenue le 1<sup>er</sup> Décembre 2009
- [22] Chabaro J, Cotinot J, Du Boys P, Garlan F, Henocq A, Planchon K, San S. *Les nanotubes de carbone : un nouvel avenir ?*. <http://nanotubes.carbone.free.fr/> consulté le 8 janvier 2013
- [23] Nalwa H.S. *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Concise edition (2002)
- [24] Brown P.J, Stevens K. *Nanofibers and Nanotechnology in textiles*, Woodhead Publishing in Textiles (2007)
- [25] El Sawi I. *Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction électrique dans les matériaux composites structuraux*. Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, soutenue le 06 juillet 2010
- [26] Lassagne B. *Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, soutenue le 27 octobre 2006
- [27] Che J.W, Cagin T, Goddard W.A. *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. Nanotechnology 11(2) (2000) 65-69
- [28] Berber S, Kwon Y, Tomanek D. *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*. Phys Rev Lett 84(20) (2000) 4613-6
- [29] <http://www.onera.fr/coupdezoom/19-nanotubes.php>, consulté le 06/02/2013

- [30] Izard N. *Nanotubes de carbone : Système pour la limitation optique*, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II, soutenue le 30 septembre 2004
- [31] Mei L, He C, Li Y, Wang R, Wang C, Peng Q. *Grafting carbon nanotubes onto carbon fiber by use of dendrimers*. *Materials Letters* 64 (22) (2010) 2505-2508
- [32] Mountrichas G, Pispas S, Tagmatarchis N. *Grafting-to approach for the functionalization of carbon nanotubes with polystyrene*. *Materials Science and Engineering: B* 152 (1-3) (2008) 40-43
- [33] Vaccarini L. *Contribution à l'étude des propriétés mécaniques des nanotubes de carbone et de certains matériaux composites*. Thèse de doctorat de l'université de Montpellier II, soutenue le 22 décembre 2000
- [34] Socher R, Krause B, Hermasch S, Wursche R, Pötschke P. *Electrical and thermal properties of polymamide 12 composites with hybrid fillers systems of multiwalled carbon nanotubes and carbon black*. *Comp. Sc. Tech* 71 (2011) 1053-1059
- [35] Tennent H.G. *Carbon fibrils: method for producing same and compositions containing same*. US Patent 4 663 230
- [36] Ajayan P.M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. *Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite*. *Science* 265(5176) (1994) 1212-1214
- [37] McNally T, Pötschke P. *Introduction to polymer-carbon nanotube composites*. *Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications*. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [38] Marais C. *Etat de l'art des polymères matriciels pour composites utilisables à 300°C* (2002) [www.onera.fr](http://www.onera.fr), consulté le 06/02/2013
- [39] Stille J.K. *Heat stable polymers: polyphenylene and other aromatic polymers*. U.S army Research Office (1977)
- [40] Arnold C.A, Hergenrother P.M, McGrath J.E. *An overview of organic polymeric matrix resins for composites*. *Composites: Chemical and Physicochemical aspects*, T.L Vigo and B.JKinzig Edition (1992) 3-30
- [41] Bui A, Farenc J, Segui Y. *Les polymères thermostables pour l'électronique*. *Revue Phys. Applied* 21 (1986) 659-663
- [42] Dubois J.C, Rabilloud G. *Polymères hétérocycliques thermostables* (1995) [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr) consulté le 18/02/2013
- [43] Pramoda K.P, Chung T.S, Lieu S.L, Oikawa.H, Yamaguchi A. *Characterisation and thermal degradation of polyimide and polyamide liquid crystalline polymers*. *Polymer Degradation and Stability* 67 (2000) 365-374

- [44] Wu S.Y, Huang Y.L, Ma C.C.M, Yuen S.M, Teng C.C, Yang S.Y, Twu C.H. *Mechanical, thermal and electrical properties of multi-walled carbon nanotube/aluminium nitride/ Polyetherimide nanocomposites*. Polymer Int. (2012) DOI 10.1002/pi.4184
- [45] Bui A, Farenc J, Segui Y. *Les polymères thermostables pour l'électronique*. Revue Phys. Applied 21 (1986) 659-663
- [46] Li X.G, Huang M.R. *Thermal degradation of bisphenol A polysulfone by high resolution thermogravimetry*. Reactive & functional polymers 42 (1999) 59-64
- [47] Abate L, Pappalardo A, Recca A. *Kinetic study of the degradation of a new aromatic polyéthersulfone*. Polymer Engineering and Science 40(5) (2000)
- [48] Yu G, Liu C, Li G, Wang J, Jian X. *Thermal degradation kinetics of poly(aryl ether sulfone 1,3,5-triazine)s containing phthalazinone moieties*. Thermochimica Acta 514(1-2) (2011) 51-57
- [49] Patel P, Hull T.R, MCCabe R.W, Flath D, Grasmeder J, Percy M. *Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) PEEK from a review of decomposition studies*. Polymer Degradation and Stability 95 (2010) 709-718
- [50] Peters O.A. Still R.H. *The thermal degradation of poly(phenylene sulphide)-Part I*. Polymer Degradation and Stability 42(1) (1993) 41-48
- [51] Corres M.A, Zubitur M, Cortazar M, Mugica A. *Thermal degradation of phenoxy-clay nanocomposites: Effect of organoclay microstructure*. Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 818-828
- [52] Bucknall C. Partridge I. *Phase separation in epoxy resins containing polyethersulphone*. Polymer 24(5) (1983) 639-644
- [53] Di Pasquale G, Motto O, Rocca A, Carter J, McGrail P, Acierno D. *New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets*. Polymer 38(17) (1997) 4345-4348
- [54] Harris P.J.F. *Carbon nanotube composites*. Int. Mater. Rev 49 (2004) 31-43
- [55] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. *Chemistry of carbon nanotubes*. Chem. Rev. 106 (2006) 1105-1136
- [56] Andrews R, Jacques D, Rao A.M, Rantel T, Derbyshire F, Chen Y, Chen J, Haddon R.C. *Nanotube composite carbon fibers*. Appl. Phys. Letters 75 (1999) 1329-1331
- [57] Wang Q, Dai J, Li W, Wei Z, Jiang J. *The effects of CNT alignment on electrical conductivity and mechanical properties of SWNT/epoxy nanocomposites*, Composites Science and Technology 68 (2008) 1644-1648

- [58] Baets J, Godara A, Devaux J, Verpoest I. *Toughening of polymerized cyclic butylenes terephthalate with carbon nanotubes for use in composites*. Composites Part A-Applied Science and Manufacturing 39 (2008) 1756-1761
- [59] Masuda J, Torkelson J.M. *Dispersion and major property enhancements in polymer/multiwall carbon nanotube nanocomposites via solid-state shear pulverization followed by melt mixing*. Macromolecules 41 (2008) 5974-5977
- [60] Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P, Dupin G, Claes M. *Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: assessment of rheological and mechanical properties*. Composites Science and Technology 69 (2009) 1756-1763
- [61] Kasaliwal G.R, Villmow T, Pegel S, Pötschke P. *Influence of material and processing parameters on carbon nanotube dispersion in polymer melts*. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [62] Wang M. *Developing bioactive composite materials for tissue replacement*. Biomaterials 24 (2003) 2133-2151
- [63] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. *Dispersion, agglomeration and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts*. Polymer 49 (2008) 974-984
- [64] Kasaliwal G, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G. *Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWNT agglomerate dispersion*. Polymer 52(4) (2011) 1027-1036
- [65] Villmow T, Kretschmar B, Pötschke P. *Influence of screw configuration residence time and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone multi-walled carbon nanotube composites*. Composites Science and Technology 70 (2010) 2045-2055
- [66] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häussler L, Kretschmar B. *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactid acid) matrix*. Polymer 49 (2008) 3500-3509
- [67] Kirkpatrick S. *Percolation and conduction*, Rev.Mod. Phys 45 (1973) 574-88
- [68] Zallen R; *The Physics of amorphous solids*. Wiley (1983) New York p.135
- [69] Bauhofer W, Kovacs J.Z, *A review of analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*, Comp. Sc. Tech. 69 (2009) 1486-1498
- [70] Bryning M.B, Islam M.F, Kikkawa J.M, Yodh A.G. *Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube-epoxy composites*. Advanced Materials 17(5) (2005) 1186-1191

- [71] Cui S, Canet R, Derre A, Couzi M, Delhaes P. *Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposites processing*. Carbon 41(4) (2003) 797-809
- [72] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. *Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing*. Macromol Mater Eng 287(6) (2002) 395-403
- [73] Tjong S.C, Lian G.D, Bao S.P. *Electrical behavior of polypropylene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites with low electrical percolation threshold*. Scripta Mater 57(6) (2007) 461-464
- [74] Mamunya Y, Boudenne A, Lebovka N, Ibos L, Candau Y, Lisunova M, *Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites*, Comp. Sc. Tech. 68 (2008) 1981-8
- [75] Shen Z, Bateman S, Wu D, McMahon P, DellOlio M, Gotama J, *The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites*, Comp. Sc. Tech. 69 (2009) 239-44
- [76] Zhou S, Zhu Y, Du H, Li B, Kang F. *Preparation of oriented graphite/polymer composite sheets with high thermal conductivities by tape casting*. New Carbon Materials 27(4) (2012) 241-249
- [77] Das A, Stöckelhuber K.W, Jurk R, Saphiannikova M, Fritzsche J, Lorenz H, Klüppel M, Heinrich G. *Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends*. Polymer 49 (2008) 5276-5283
- [78] Pradhan N.R, Duan H, Liang J, Iannacchione G.S. *The specific heat and effective thermal conductivity of composites containing singlewall and multi-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology 20 (2009) 245705/1-7
- [79] Foygel M, Morris R.D, Anez D, French S, Sobolev V.L. *Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions; electrical and thermal conductivity*. Phys Rev B 71 (2005) 104201/1-8
- [80] Spitalsky Z, Tasis D, Papagelis K, Galiotis C, *Carbon nanotube-polymer composites : Chemistry, processing mechanical and electrical properties*, Progress in Polymer Science 35 (2010) 357-401
- [81] Han Z, Fina A, *Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review*. Progress in Polymer Science 36 (2011) 914-944
- [82] Rides M, Morikawa J, Halldahl L, Hay B, Lobo H, Dawson A, Allen C, *Intercomparison of thermal conductivity and thermal diffusivity methods for plastics*, Polymer Testing 28 (2009) 480-9

- [83] Merzlyakov M, Schick C, *Thermal conductivity from dynamic response of DSC*, *Thermochimica Acta* 377 (2001) 183-191
- [84] Nanni F, Valentini M. *Electromagnetic properties of polymer-carbon nanotube composites*. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [85] Jiang G, Gilbert M, Hitt D.J, Wilcox G.D, Balasubramanian K. *Preparation of nickel coated mica as conductive filler*. *Composite Part A* 33(5) (2002) 745-751
- [86] Amarasekera J. *Conductive plastics for electrical and electronic applications*. *Reinforced Plastics* 49(8) (2005) 2645-2661
- [87] Chung D.D.L. *Electromagnetic materials shielding effectiveness of carbon materials*. *Carbon* 39 (2001) 279-285
- [88] Al Saleh M. Sundararaj U. *Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites*. *Carbon* 47 (2009) 1738-1746
- [89] Machado M.A.L, Valentini L, Biagiotti J, Kenny J.M. *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*. *Carbon* 43(7) (2005) 1499–505.
- [90] Coleman J, Khan U, Blau W, Gun'ko Y. *Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites*. *Carbon* 44 (2006) 1624-1652
- [91] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong S.S. *Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes*. *Advanced Materials* 17(1) (2005) 17-29
- [92] Hwang G.L, Shieh Y.T, Hwang K.C. *Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites*. *Advanced Functionalized Materials* 14(5) (2004) 487-491
- [93] Liu L, Barber A.H, Nuriel S, Wagner H.D. *Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. *Advanced Functionalized Materials* 15(6) (2005) 975-980
- [94] Chen R, Zhang Y, Wang D, Dai H. *Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization*. *J. Am. Chem. Soc.* 123(16) (2001) 3838-3839
- [95] Wan K, Yang L, Padavan D. *Use of degradable and nondegradable nanomaterials for controlled release*. *Nanomedicine* 2(4) (2007) 483-509
- [96] Cheryan M, *Ultrafiltration and microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Co. Lancaster, PA (1998)

- [97] Xu Z.L, Qusay F.A. *Polyethersulfone (PES) Hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution*, Journal of Membrane Science 233 (2004) 101-111
- [98] Van Rijswijk K, Bersee H.E.N. *Reactive processing of textile fiber-reinforced thermoplastic composites - An overview*. Composites Part A 38 (2007) 666-681
- [99] Fernandez I, Santamaria A, Munoz M.E, Castell P. *A rheological analysis of interactions in phénoxy/organoclay nanocomposites*, European Polymer Journal 43 (2007) 3171-3176
- [100] Ki B.K, Choi C.H, *Melt blends of poly(methyl methacrylate) with a phenoxy*, Polymer 37(5) (1996) 807-812
- [101] Zhang R, Luo X, Ma D. *Miscibility of polyhydroxy ether of bisphenol-A with ethylene terephthalate-caprolactone copolyesters*, European Polymer Journal 31 (10) (1995) 1011-1014
- [102] Jeong H.M, Ahn B.K, Kim B.K. *Miscibility and shape memory effect of thermoplastic polyurethane blends with phenoxy resin*, European Polymer Journal 37 (2001) 2245-2252
- [103] Iriate M.A, Irwin J.J, Eguiazabal J.I. *Thermal decomposition of miscible phenoxy/poly(ethylene oxide) blends*. Journal of Materials Science 24 (1989) 1021-1024
- [104] Guo Q. *Effect of curing agent on the phase behavior of epoxy resin.phenoxy blends*, Polymer 36 (25) (1995) 4753-4760
- [105] Gurmendi U, Eguiazabal J.I, Nazabal J. *Structure and properties of a new polymer nanocomposite based on a poly(hydroxyl ether of bisphenol A) matrix*, Composites Science and Technology 66 (2006) 1221-1228
- [106] Goh H.W, Goh S.H, Xu G.Q, Pramoda K.P, Zhang W.D. *Dynamic mechanical behaviour of in situ functionalized multi-walled carbon nanotubes/phénoxy resin composite*, Chemical Physics Letters 373 (2003) 277-283
- [107] <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotube>, consulté le 04/02/2013
- [108] ISO 1133-1:2011 Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt-volume flow rate of thermoplastics – Part 1: Standard method
- [109] Gaur U, Wunderlich B. *Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules. III. Polystyrene*. J. Phys. Chem. Ref. Data 11 (2) (1982) 313
- [110] Ho C.Y, Desai P.D, Wu K.T, Havill T.N, Lee T.Y, NBS Publication GCR-77-83 (1977)

- [111] ASTM E1952-98. Standard test method for Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity by Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry
- [112] <http://www.hotdiskinstruments.com/>, consulté le 22/01/2013
- [113] He Y. *Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor Part I. Theoretical considerations*, *Thermochimica Acta* 436 (2005) 122-129
- [114] ISO 22007-2 Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method
- [115] Du F, Scogna R, Zhou W, Brand S, Fischer J.E, Winey K, *Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical conductivity*. *Macromolecules* 37 (2004) 9048-9055
- [116] Xie X.L, Mai Y.W, Zhou X.P. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review*. *Materials science and engineering R* 49 (2005) 89-112
- [117] Kasaliwal G.R, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G. *Influence of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion*. *Polymer* 52 (2011) 1027-1036
- [118] Stauffer D, Aharony A. *Introduction to percolation theory*. London: Taylor & Francis; 1992
- [119] Kilbride B.E, Coleman J.N, Fraysse J, Fournet P, Cadek M et al. *Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films*, *J. Appl. Phys.* 92 (7) (2002) DOI: 10.1063/1.1506397
- [120] Alig I, Pötschke P, Lellinger D, Skipa T, Pegel S, Kasaliwal G.R, Villmow T. *Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts*. *Polymer* 53 (2012) 4-28
- [121] Shenogina N, Shenogin S, Xue L, Keblinski P. *On the lack of thermal percolation in carbon nanotubes composites*. *App. Phys. Letters* 87 (2005) 133106
- [122] Wang S, Liang R, Wang B, Zhang C. *Dispersion and thermal conductivity of carbon nanotube composites*. *Carbon* 47 (2009) 53-57
- [123] Singh I.V, Tanaka M, Endo M. *Effect of interface on the thermal conductivity of carbon nanotubes composites*. *International Journal of Thermal Sciences* 46 (2007) 842-847
- [124] Hong W.T, Tai N.H. *Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes*. *Diam. Rel. Mater* 17 (2008) 1577-1581



- [125] Dashora P, Gupta G. *On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers*. Polymer 37 (1996) 231-234
- [126] Lopes C.M.A, Felisberti M.I, *Thermal conductivity of PET/(LDPE/Al) composites determined by MDSC*, Polymer Testing 23 (2004) 637-643
- [127] Tzeng J.J.W, Weber T.W, Krassowski D.W. *Technical review on thermal conductivity measurement techniques for thin thermal interfaces*. Sixteenth IEEE SEMI-THERM™ symposium
- [128] Dewaghe C, Lew C.Y, Claes M, Dubois P. *Fire-retardant applications of polymer-carbon nanotubes composites: improved barrier effect and synergism*. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [129] EN 45545-2/Pr CEN TS 45545-2 Fire protection of railway vehicles- Part 2: Requirement for fire behaviours of materials and components
- [130] ISO 5660-1: 2002 Reaction to fire tests: Heat release, smoke production and mass loss rate.
- [131] JAR – 25 Admendment (2007): Large aeroplanes
- [132] FAR – 25 Federal Aviation Regulations
- [133] Price D, Anthony G, Carty P. *Introduction: polymer combustion , condensed phase pyrolysis and smoke formation*. Fire Retardant Materials. Edited by A.R Horrocks and D Price, Woodhead Publishing Limited (2000)
- [134] EFRA. *Flame retardants - frequently asked questions* (2007). [http://www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/168\\_DE.pdf](http://www.flameretardants-online.com/images/userdata/pdf/168_DE.pdf) consulté le 13 mars 2013
- [135] Troitzsch J. *International Plastics Flammability Handbook, Principles - Regulations - Testing and Approval*. Hanser Publications second edition (1990)
- [136] Bourbigot S, Le Bras M, Troitzsch. *Introduction in Flammability Handbook*. edited by J.Troitzsch, Hanser Verlag Pub. Munich (2003) 3-7
- [137] Bourbigot S, Duquesne S. *Fire retardant polymers: recent developments and opportunities*. Journal of Materials Chemistry 17 (2007) 2283-2300
- [138] Laoutid F, Bonnaud L, Alexandre M, Lopez-Cuesta J-M, Dubois P. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*. Materials Science and Engineering R 63 (2009) 100-125
- [139] Friederich B. *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*. Thèse de doctorat de l'Université Paul Verlaine de Metz soutenue le 30 août 2011

- [140] Delaval D. *Développement et caractérisation de systèmes intumescents retardateurs de flamme pour polypropylènes recyclés issus des véhicules usagés*. Thèse de doctorat de l'Université de Lille I soutenue le 13 Mars 2009
- [141] Didane N, Giraud S, Devaux E, Lemort G. *A comparative study of POSS as synergists with zinc phosphinates for PET fire retardancy*. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 383-391
- [142] Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R, Bréant P, Trémillon J-M. *A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers - Study of the constituent monomers*. *Polymer Degradation Stability* 54 (1996) 275-283
- [143] Le Bras M, Bourbigot S. *Mineral fillers in intumescent fire retardant formulations - Criteria for the choice of a natural clay, filler for the ammonium polyphosphate/pentaerythritol*. *Fire Materials* 20 (1996) 39-49
- [144] Camino G, Lomakin S. *Intumescent materials*. *Fire Retardant Materials*. Edited by A.R Horrocks and D Price, Woodhead Publishing Limited (2000)
- [145] <http://www.ihs.com/>, consulté le 14 mars 2013
- [146] Wakelyn P.J. *Environmentally friendly flame resistant textiles*. *Advances in fire retardant materials*. Edited by A.R Horrocks and D.Price Woodhead Publishing Limited (2008) 188
- [147] Lu SY, Hamerton I. *Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers*. *Progress in Polymer Science* 27 (2002) 1661
- [148] Levchik S.V. *Introduction of Flame Retardancy and Polymer Flammability*. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Edited by A.B Morgan and C.A Wilkie (2007) Wiley-interscience.
- [149] Georlette P. *Applications of halogen flame retardants*. *Fire retardant materials*. Edited by A.R Horrocks and D Price, Woodhead Publishing Limited (2000)
- [150] Carpentier F, Bourbigot S, Le Bras M, Delobel R. *Rheological investigations in fire retardancy: application to ethylene-vinyl-acetate copolymer-magnesium hydroxide/zinc borate formulations*. *Polymer international* 49 (2000) 1216-1221
- [151] Didane N. *Elaboration et caractérisation fonctionnelle de matériaux polymères intumescents – Application aux textiles de recouvrement*. Thèse de doctorant de l'Université de Lille I soutenue le 9 octobre 2012
- [152] Babushok V.I, Tsang W. *Inhibitor rankings for alkane combustion*. *Combustion and Flame* 123(4) (2000) 488-506
- [153] Weil E, Choudhary V. *Flame-retarding plastics and elastomers with melamine*. *Journal of Fire Sciences* 13 (1995) 104-109

- [154] Bourbigot S, Le Bras M, Leeuwendal R, Shen K, Schubert D. *Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA*. *Polymer Degradation and Stability* 64(3) (1999) 419-425
- [155] Alongi J, Colleoni C, Rosace G, Malucelli G. *Phosphorus and nitrogen-doped silica coatings for enhancing the flame retardancy of cotton: synergisms or additive effects?* *Polymer Degradation and Stability* 98(2) (2013) 579-589
- [156] Hamdani S, Longuet C, Perrin D, Lopez-Cuesta J-M, Ganacaud F. *Flame retardancy of silicone-based materials*. *Polymer Degradation and Stability* 94(4) (2009) 465-495
- [157] Kiliaris P, Papaspyrides C.D. *Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy*. *Progress in polymer science* 35(7) (2010) 902-958
- [158] Saladino M, Motaung T, Luyt A, Spinella A, Nasillo G, Caponetti E. *The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA*. *Polymer degradation and stability* 97(3) (2012) 452-459.
- [159] Didane N, Giraud S, Devaux E, Lemort G, Capon G. *Thermal and fire resistance of fibrous materials made by PET containing flame retardant agent*. *Polymer Degradation and Stability* 97(12) (2012) 2545-2551.
- [160] Zhang J, Hereid J, Hagen M, Bakirtzis D, Delichatsios M, Fina A, Castrovinci A, Camino G, Samyn F, Bourbigot S. *Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE*. *Fire Safety Journal* 44(4) 2009 504-513
- [161] Wang L, Xie X, Su S, Feng J, Wilkie C.A. *A comparison of the fire retardancy of poly(methyl methacrylate) using montmorillonite layered double hydroxide and kaolinite*. *Polymer Degradation and Stability* 95(4) (2010) 572-578.
- [162] Chattopadhyay D.K, Webster D.C. *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes*. *Progress in Polymer Science* 34(10) (2009) 1068-1133.
- [163] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Harris R, Awad W, Douglas J. *Thermal degradation and flammability properties of poly(propylene)/Carbon Nanotube Composites*. *Macromol. Rapid Commun.* 23 (2002) 761-765
- [164] Beyer G. *Carbon Nanotubes as a New Class of Flame Retardants for Polymers*. *Proceedings of the 52<sup>nd</sup> International Wire & Cable Symposium (IWCS)* 628-633
- [165] Cipiriano B.H, Kashiwagi T, Raghavan S.R, Yang Y, Grulke E.A, Yamamoto K, Shields J.R, Douglas J.F. *Effects of aspect ratio of MWNT on the flammability properties of polymer nanocomposites*. *Polymer* 48 (2007) 6086-6096
- [166] Scharrel B, Pötschke P, Knoll U, Abdel-Goad M. *Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube nanocomposites*. *European Polymer Journal* 41 (2005) 1061-1070

- [167] Kashiwagi T, Mu M, Winey K, Cipriano B, Raghavan S, Pack S, Rafailovich M, Yang Y, Grulke E, Shields J, Harris R, Douglas J. *Relation between the viscoelastic and flammability properties of polymer nanocomposites*. Polymer 49 (2008) 4358-4368
- [168] Kashiwagi T, Du F, Winey K, Groth K, Shields J, Bellayer S, Kim H, Douglas J. *Flammability properties of polymer nanocomposites with single-walled carbon nanotubes: effects of nanotube dispersion and concentration*. Polymer 26 (2005) 471-481
- [169] Patel P, Stec A.A, Hull T.R, Naffakh M, Diez-Pascual A.M, Ellis G, Safronava N, Lyon R.E. *Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites*. Polymer Stability and Degradation xxx (2012) 1-11
- [170] Babrauskas V, Peacock R.R. *Heat Release Rate: The single most important variable in fire hazard*. Fire Safety Journal 18 (1992) 255
- [171] Vannier A. *Procédés d'ignifugation du poly (éthylène téréphtalate) – application textile – Synergie entre OMPSS et retardateur de flamme phosphoré*. Thèse de doctorat de l'Université de Lille I, soutenue le 7 juillet 2008
- [172] Duquesne S, Delobel R, Le Bras M, Camino G. *A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane*. Polymer Degradation and Stability 77 (2002) 333-344
- [173] Friedman H.L. *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic*. Journal of Polymer Science Part C 6(1) (1964) 183-185
- [174] Scharrel B, Hull T.T. *Development of fire-retarded materials – Interpretation of cone calorimeter data*. Fire and Materials 31 (2007) 327-354
- [175] Kashiwagi T, Du F, Douglas J.F, Winey K.I, Harris R.H, Shields J.R. *Nanoparticles networks reduce the flammability of polymer nanocomposites*. Nature materials 4 (2005) 928-933
- [176] Scharrel B, Bartholmai M, Knoll U. *Some comments on the main fire retardancy mechanisms in polymer nanocomposites*. Polymer for Advanced Technologies 17(9-10) (2006) 772-777
- [177] Ma H, Tong L, Xu Z, Fang Z. *Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: Rheology and flammability*. Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1439-1445
- [178] Kantorovich I.I, Bar-Ziv E. *Heat transfer within highly porous chars: a review*. Fuel 78 (1999) 279-299
- [179] Liang X-G, Qu W. *Effective thermal conductivity of gas-solid composite materials and the temperature difference effect at high temperature*. Int. Journal of Heat and Mass Transfer 42 (1999) 1885-1893

- [180] Luikov A.V. *Heat and mass transfer in capillary-porous bodies*. Advanced Heat Transfer 1 (1964) 123-184
- [181] Jakubinek M.B, White M.A, Mu M, Winey K.I. *Temperature dependence of thermal conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube/polystyrene composites*. Applied Physics Letters 96 (2010) 083105
- [182] Dashora P, Gupta G. *On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers*. Polymer 37(2) (1996) 231-234
- [183] Dashora P. *A study of variation of thermal conductivity of elastomers with temperature*. Physics scripta 49 (1994) 611
- [184] Gardelle B, Duquesne S, Rerat V, Bourbigot S. *Thermal degradation and fire performance of intumescent silicone-based coatings*. Polymers advanced technologies (2012) DOI: 10.1002/pat.3050
- [185] Staggs J.E.J. *Thermal conductivity estimated of intumescent chars by direct numerical simulation*. Fire Safety Journal 45 (2010) 228-237
- [186] Gomez-Mares M, Tugnoli A, Lanuducci G, Barontini F, Cozzani V. *Behavior of intumescent epoxy resins in fireproofing applications*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 97 (2012) 99-108
- [187] Fina A, Feng J, Cuttica F. *In-depth radiative heat transmittance through polypropylene/nanoclay composites*. Polymer Degradation and Stability 98 (2013) 1030-1035
- [188] Su S.P, Xu Y.H, Wilkie C.A. *Thermal degradation of polymer-carbon nanotube composites*. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [189] Fujii M, Zhang X, Xie H.Q. *Measuring the thermal conductivity of single carbon nanotube*. Physic Revers Letters 95 (2005) 065502
- [190] Zanetti M, Camino G, Reichert P, et al. *Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites*. Macromolecules Rapid Communication 22 (2001) 176-180
- [191] Yang K, Gu M.Y, Han H.B, Lu G. *Influence of chemical processing on the morphology, crystalline content and thermal stability of multi-walled carbon nanotubes*. Materials chemistry and physics 112(2) (2008) 387-392
- [192] Opfermann J.R, Kaisersberger E, Flammersheim H.J. *Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations*. Thermochemica Acta 391(1-2) (2002) 119-127
- [193] Bourbigot S, Gilman J.W, Wilkie C.A. *Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite*. Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 483-492

- [194] Jang B, Wilkie C. *A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate*. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 419-430
- [195] Abdalla M, Dean D, Theodore M, Fielding J, Nyairo E, Price G. *Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposite : Morphology, thermal and mechanical properties*. *Polymer* 51(7) (2010) 1614-1420
- [196] Ma P.C, Siddiqui N.A, Maroom G, Kim J.K. *Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites : a review*. *Composites Part A* 41 (2010) 1345-1367
- [197] Xie X.L, Mai Y.W, Zhou X.P. *Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review*. *Materials Science and Engineering R* 49 (2005) 89-112
- [198] Khan S.U, Pothnis J.R, Kim J.K. *Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites*. *Composites : Part A* 49 (2013) 26-34
- [199] Kimura T, Ago H, Tobita M, Ohshima S, Kyotani M, Yumura M. *Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field*. *Advanced materials* 14(19) (2002) 1380-1383
- [200] Steinert B.W, Dean D.R. *Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET-carbon nanotube composite films*. *Polymer* 50 (2009) 898-904
- [201] Martin C.A, Sandler J.K.W, Windle A.H, Schwarz M.K, Bauhofer W, Schulte K, Shaffer M.S.P. *Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites*. *Polymer* 46 (2005) 877-886
- [202] Zhang R.P, Zhu Y.F, Ma C, Liang J. *Alignment of carbon nanotubes in poly(methyl methacrylate) composites induced by electric field*. *Journal of nanoscience and nanotechnology* 9(5) (2009) 2887-2893
- [203] Bin Y, Kitanaka M, Zhu D, Matsuo M. *Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions*. *Macromolecules* 36(16) (2003) 6213-6219
- [204] Heer W.A, Bacsá W, Gerfin T, Baker R.H, Forro L, Ugarte D. *Aligned nanotube films: production and optical and electronic properties*. *Science* 268 (1995) 845
- [205] Han J.H, Yang W.S, Yoo J.B, Park C.Y. *Growth and emission characteristics of vertically well-aligned carbon nanotubes grown on glass substrate by hot filament plasma-enhanced chemical vapor deposition*. *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 7363-7366
- [206] Abbasu S. *Rheology, properties and microstructure development of polymer/carbon nanotube composites in microinjection molding process*. Thèse de l'école Polytechnique de Montréal soutenue en décembre 2009

- [207] Safadi B, Andrews R, Grulke E.A. *Multiwalled carbon nanotube polymer composites : Synthesis and characterization of thin films*. Journal of Applied Polymer Science 84(14) (2002) 2660-2669
- [208] Thostenson E.T, Chou T.W. *Aligned multiwalled carbon nanotube reinforced composites : Processing and mechanical characterization*. Journal of Physics D: Applied Physics 35(16) (2002) 77-80
- [209] Hagège R. *Filage Textile* (1998). [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr) consulté le 21/04/2013
- [210] Lewin M, Pearce E.M. *Handbook of fiber Chemistry*. Mark Dekker (1998) 2<sup>nd</sup> Edition
- [211] SolarSKI S. *Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites*. Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille, soutenue le 14 novembre 2006
- [212] Jacobs M.J.N, Mencke J.J. *La nouvelle technologie de filage à l'état de gel pour fibres à très haute résistance mécaniques*. Internationales Techtexil Symposium (1995) Frankfurt am Main.
- [213] Barham P.J, Keller A. *High-strength polyethylene fibres from solution and gel spinning*. Journal of Materials Science 20(7) (1985) 2281-2302
- [214] Formhals A. US Patent (1934) 1,975,504
- [215] Afshari M, Kotek R, Tonelli A.E. *Producing polyamide nanofibers by electrospinning*. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles. Edited by Brown P.J and K.Stevens Woodhead Publishing in Textiles (2007)
- [216] Reneker D.H, Chun I. *Nanometer diameter fibres of polymer produced by electrospinning*. Nanotechnology 7 (1997) 216-223
- [217] Ajayan P.M, Stephan O, Colliex C, Trauth D. *Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite*. Science 265 (1994) 1212-1214
- [218] Soroudi A, Skrifvars M. *Melt blending of carbon nanotubes/polyaniline/polypropylene compounds and their melt spinning to conductive fibers*. Synthetic metals 160(11-12) (2010) 1143-1147
- [219] Hooshmand S, Soroudi A, Skrifvars M. *Electro-conductive fibers by melt spinning of polypropylene/polyamide/carbon nanotubes*. Synthetic Metals 161 (2011) 1731-1737
- [220] Vigolo V, Pénicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science 290(5495) (200) 1331-1334
- [221] Zhang X, Liu T, Sreekumar T.V, Kumar S, Hu X, Smith K. *Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber*. Polymer 45(26) (2004) 8801-8807

- [222] Kim G.M, Michler G.H, Pötschke P. *Deformation processes of ultrahigh porous multiwalled carbon nanotubes/polycarbonate composite fibers prepared by electrospinning*. Polymer 46(18) (2005) 7346-7351
- [223] Lucas A. *Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I soutenue le 27 Février 2009
- [224] Mercader C. *Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales*. Thèse de doctorat de l'université de Bordeaux I soutenue le 16 Novembre 2010
- [225] Pötschke P, Bhattacharyya A.R, Janke A, Goering H. *Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites*. Composite Interfaces 10(4-5) (2003) 389-404
- [226] Perrot C, Piccione P.M, Zakri C, Gaillard P, Poulin P. *Influence of the spinning conditions on the structure and properties of polyamide 12/carbon nanotube composite fibers*. Journal of applied polymer science 114(6) (2009) 3515-3523
- [227] Sulong A.B, Park J, Azhari C.H, Jusoff K. *Process optimization of melt spinning and mechanical strength enhancement of functionalized multi-walled carbon nanotubes reinforcing polyethylene fibers*. Composites: Part B 42 (2011) 11-17
- [228] Haggemueller R, Gommans H.H, Rinzler A.G, Fischer J.E, Winey K.I. *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*. Chemical Physics Letters 330 (2000) 219-225
- [229] Wang Z, Ciselli P, Peijs T. *The extraordinary reinforcing efficiency of SWNT in oriented poly-vinyl alcohol tapes*. Nanotechnology 18(45) (2007) 455709
- [230] Deng H, Bilotti E, Zhang R, Loos J, Peijs T. *Effect of thermal annealing on the electrical conductivity of high-strength bicomponent polymer tapes containing carbon nanofillers*. Synthetic Metals 160 (2010) 337-344
- [231] Pötschke P, Brünig H, Janke A, Fischer D, Jehnichen D. *Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning*. Polymer 46(23) (2005) 10355-10363
- [232] Pötschke P, Andres T, Villmow T, Pegel S, Brünig H, Kobashi K, Fischer D, Häussler L. *Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactid acid) containing multiwalled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology 70 (2010) 343-349
- [233] Devaux E, Aubry C, Campagne C, Rochery M. *PLA/carbon nanotubes multifilament yarns for relative humidity textile sensor*. Journal of Eng. Fibers Fabrics 6(3) (2011)
- [234] Gorga R.E. *Structure and properties of carbon nanotube-polymer fibers using melt spinning*. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles. Edited by Brown P.J and K.Stevens Woodhead Publishing in Textiles (2007)



- [235] Bouchard J, Cayla A, Lutz V, Campagne C, Devaux E. *Electrical and mechanical properties of phenoxy/multiwalled carbon nanotubes multifilament yarn processed by melt spinning*. Textile Research Journal 82(20) (2012) 2106-2015
- [236] Sa. V, Kornev K.G. *A method for wet spinning of alginate fibers with a high concentration of single-walled carbon nanotubes*. Carbon 49 (2011) 1859-1868
- [237] Dalton A.B, Collins S, Munoz E, Razal J.M, Ebron V.H, Ferraris J.P, Coleman J.N, Kim B.G, Baughman R.H. *Super-tough carbon-nanotube fibres*. Nature 423 (2003) 703
- [238] Spinks G.M, Shin S.R, Wallace G.G, Whitten P.G, Kim S.I, Kim S.J. *Mechanical properties of chitosan/CNT microfibers obtained with improved dispersion*. Sensors and Actuators B: Chemical 115(2) (2006) 678-684
- [239] Chou T.W, Gao L, Thostenson E.T, Zhang A, Byun J.H. *An assessment of the science and technology of carbon nanotube-based fibers and composites*. Composites Science and Technology 70 (2010) 1-19
- [240] Chae H.G, Minus M.L, Rasheed A, Kumar S. *Stabilization and carbonization of gel spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers*. Polymer 48 (2007) 3781-3789
- [241] Chae H.G, Choi Y.H, Minus M.L, Kumar S. *Carbon nanotube reinforced small diameter polyacrylonitrile based carbon fiber*. Composites Science and Technology 69 (2009) 406-413
- [242] Wang Y, Cheng R, Linag L, Wang Y. *Study on the preparation and characterization of ultra-high molecular weight polyethylene-carbon nanotubes composite fiber*. Composites Science and Technology 65 (2005) 793-797
- [243] Seoul C, Kim Y.T, Baek C.K. *Electrospinning of poly(vinylidene fluoride)/dimethylformamide solutions with carbon nanotubes*. Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics. 41(13) (2003) 1572-1577
- [244] Ko F.K, Gogotsi Y, Ali A, Naguib N, Ye H, Yang G.L *et al*. *Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofibre yarns*. Advanced materials 15(14) (2003) 1161-1165
- [245] Baji A, Mai Y.W, Wong S.C. *Effect of fiber diameter on the deformation behavior of self-assembled carbon nanotube reinforced electrospun polyamide 6,6 fibers*. Materials Science and Engineering A 528 (2011) 6565-6572
- [246] Mazinani S, Ajji A, Dubois C. *Morphology, structure and properties of conductive PS/CNT nanocomposite electrospun mat*. Polymer 50 (2009) 3329-3342
- [247] NF EN ISO 5079 : Fibres textiles – Détermination de la force de rupture et de l'allongement de rupture de fibres individuelles (1996)
- [248] Sahoo N.G, Rana S, Cho J.W, Li L, Chan S.H. *Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes*. Progress in Polymer Science 35 (2010) 837-867

- [249] Battacharyya A.R, Sreekumar T.V, Liu T, Kumar S, Ericson L.M, Hauge R.R, Smalley R.E. *Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite*. Polymer 44(8) (2003) 2373-2377
- [250] Deng H, Bilotti E, Zhang R, Peijs T. *Effective reinforcement of carbon nanotubes in polypropylene matrices*. Journal of Applied Polymer Science 118(1) (2010) 30-41
- [251] Jose M.V, Dean D, Tyner J, Price G, Nyairo E. *Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers : Process-morphology-property relationships*. Journal of Applied Polymer Science 103(6) (2007) 3844-3850
- [252] Deng H, Fu Q, Bilotti E, Peijs T. *The use of polymer-carbon nanotube composites in fibres*. Polymer-carbon nanotube composites: Preparation, properties and applications. Woodhead Publishing in Materials (2011)
- [253] Kumar S, Dang T.D, Arnold F.E, Bhattacharyya R, Min G, et al. *Synthesis, structure and properties of PBO-SWNT composites*. Macromolecules 35 (2002) 9039-9043
- [254] Bin Y, Mine M, Koganemaru A, Jiang X, Matsuo M. *Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA-VGCF and PVA-MWNT composites*. Polymer 47(4) (2006) 1308-1317
- [255] Deng H, Zhang R, Bilotti E, Loos J, Peijs T. *Conductive polymer tape containing highly oriented carbon nanofillers*. Journal of Applied Polymer Science 113(2) (2009) 742-751
- [256] Mottaghitalab V, Spinks G.M, Wallace G.G. *The development and characterization of polyaniline-single walled carbon nanotubes composite fibres using 2-acrylamido-2 methyl-1propane sulfonic acid (AMPSA) through one step wet spinning process*. Polymer 47 (2006) 4996-5002
- [257] Ghaemi N, Madaeni S.S, Alizadeh A, Rajabi H, Daraei P. *Preparation, characterization and performance of polyethersulfone/organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides*. Journal of Membrane Science 382 (2011) 135-147
- [258] Soh Y.S, Kim H.J, Gryte C.C. *Phase behaviour of polymer/solvent/non-solvent systems*. Polymer 36;19 (1995) 3711-3717
- [259] Altena F.W, Smolders C.A. *Calculation of Liquid-Liquid phase separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent*. Macromolecules 15;6 (1982) 1491-1497
- [260] Boom R.M, Van Den Boomgaard T, Smolders C.A. *Mass transfer and thermodynamics during immersion precipitation for a two-polymer system : Evaluation with the system PES-PVP-NMP-water*. Journal of Membrane Science 90 (1994) 231-249

- [261] Flory P.J. *Thermodynamics of high polymer solutions*. Journal of chemical physics 9(8) (1941) 660
- [262] Huggins M.L. *Solutions of long chain compounds*. Journal of chemical physics 9(5) (1941) 440
- [263] Bouyer D, Faur C, Pochat C. *Procédés d'élaboration de membranes par séparation de phase*. (2011) [www.techniques-ingenieur.fr/](http://www.techniques-ingenieur.fr/), consulté le 10 septembre 2012
- [264] Tompa H. *Polymer solutions*. Butterworth Scientific Publications, London (1956) 325
- [265] Elgandi A.T. *Preparation and evaluation of asymmetric polyetherimide membranes (PEI) for the separation of organic compounds from water*. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine (INPL) soutenue le 11 octobre 2010
- [266] Croguennoc P. *Compétition gélification / séparation de phase dans un système protéine globulaire-polyoside*. Thèse de doctorat de l'université du maine soutenue le 14 Décembre 2000
- [267] Zoppi R.A, Contant S, Duek E.A.R, Marques F.R, Wada M.L.F, Nunes S.P. *Porous poly(L-lactide) films obtained by immersion precipitation process : morphology, phase separation and culture of VERO cells*. Polymer 40 (1999) 3275-3289
- [268] Stropnik C, Musil V, Brumen M. *Polymeric membrane formation by wet-phase separation; turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes*. Polymer 41 (2000) 9227-9237
- [269] Stropnik C, Kaiser V. *Polymeric membranes preparation by wet phase separation : mechanisms and elementary processes*. Desalination 145 (2002) 1-10
- [270] Altinkaya S.A, Yenil H, Ozbas B. *Membrane formation by dry-cast process : model validation through morphological studies*. Journal of Membrane Science 249(1-2) (2005) 163-172
- [271] Lloid D.R. *Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation*. Journal of Membrane Science 52(3) (1990) 239-261
- [272] Barbar R. *Contribution à la mise au point de nouveaux matériaux membranaires pour la filtration de milieux complexes : Etude physico-chimique de membranes d'acétate de cellulose et de méthylcellulose partiellement alkylée obtenues par immersion-précipitation*. Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de lorraine (INPL) soutenue le 2 mars 2006
- [273] Khare V.P, Greenberg A.R, Krantz W.B. *Vapor-induced phase separation – effect of the humid air exposure step on membrane morphology: Part I. Insights from mathematical modeling*. Journal of Membrane Science 258(1-2) (2005) 140-156
- [274] Hildebrand J.H. *Solubility*. Angewandte Chemie 37(29) (1924) 521-522

- [275] Hansen C.M. *The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient – their importance in surface coating formulation*. Copenhagen Danish Technical Press (1967)
- [276] Wang D, Li K, Teo W.K. *Polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared from NMP/alcohol solvent systems*. Journal of Membrane Science 115(1) (1996) 85-108
- [277] Widjojo N, Chung T.S, Arifin D.Y, Weber M, Warzelhan V. *Elimination of die swell and instability in hollow fiber spinning process of hyperbranched polyéthersulfone (HPES) via novel spinneret designs and precise spinning conditions*. Chemical Engineering Journal 163(1-2) (2010) 143-153
- [278] Homaeigohar S.S, Buhr K, Ebert K. *Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration*. Journal of Membrane Science 365(1-2) (2010) 68-77
- [279] Han J, Lee W, Choi J.M, Patel R, Min B.R. *Characterization of polyethersulfone/polyimide blend membranes prepared by a dry/wet phase inversion : precipitation kinetics, morphology and gas separation*. Journal of Membrane Science 351(1-2) (2010) 141-148
- [280] Arthanareeswaran G, Starov V.M. *Effect of solvents on performance of polyéthersulfone ultrafiltration membranes : investigation of metal ion separations*. Desalination 267(1) (2011) 57-63
- [281] Barzin J, Sadatnia B. *Correlation between macrovoid formation and their ternary phase diagram for polyethersulfone membranes prepared from two nearly similar solvents*. Journal of Membrane Science 325 (2008) 92-97
- [282] Smolders C.A, Reuvers A.J, Boom R.M, Wienk I.M. *Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids*. Journal of Membrane Science 73 (1992) 259-275
- [283] Broens L, Altena F.Wn, Smolders C.A. *Asymmetric membrane structures as a result of phase separation phenomena*. Desalination 32 (1980) 33
- [284] Strathmann H, Kock K, Amar P, Baker R.W. *The formation mechanism of asymmetric membranes*. Desalination 16 (1975) 179
- [285] Ray R.J, Kranz W.B, Sam R.L. *Linear stability theory model for finger formation in asymmetric membranes*. Journal of Membrane Science 23 (1985) 155
- [286] Frommer M.A., Messalem R.M., *Mechanism of membrane formation. VI. Convective flows and large void formation during membrane precipitation*, Ind.Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 12 (1973) 328.
- [287] Friedrich C., Driancourt A., Noel C., Monnerie L. *Asymmetric reverse osmosis and ultrafiltration membranes prepared from sulfonated polysulfone*, Desalination 36 (1981) 39.

- [288] Strathmann H, Kock K. *The formation mechanism of phase inversion membranes*. Desalination 21 (1977) 241.
- [289] Gu H, Swager T.M. *Fabrication of free-standing, conductive and transparent carbon nanotubes films*. Advanced materials 20(23) (2008) 4433-4437