



HAL
open science

Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques.

Florent Dalmas

► **To cite this version:**

Florent Dalmas. Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques.. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2005. Français. NNT: . tel-00012111

HAL Id: tel-00012111

<https://theses.hal.science/tel-00012111>

Submitted on 11 Apr 2006

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

□□□□□□□□□□

T H E S E

Pour obtenir le grade de:
Docteur de l'INPG

Spécialité : « Science et Génie des Matériaux »

Préparée au laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux (GPM2) dans le cadre de l'École Doctorale « *Matériaux et Génie des Procédés* »

Présentée et soutenue publiquement par

Florent Dalmas

(Ingénieur INSA)

le 18 novembre 2005

Composites à matrice polymère et nano-renforts flexibles : propriétés mécaniques et électriques

Directeur de thèse : **Rémy Dendievel** (laboratoire GPM2, INP de Grenoble)

Co-encadrant : **Jean-Yves Cavaille** (laboratoire GEMPPM, INSA de Lyon)

JURY

M. Denis FAVIER	Président
M. Olivier CHAUVET	Rapporteur
M. Costantino CRETON	Rapporteur
M. Karl SCHULTE	Examineur
M. Rémy DENDIEVEL	Directeur de thèse
M. Jean-Yves CAVAILLE	Co-encadrant
M. László FORRÓ	Invité

Remerciements

Au terme de ces trois années de thèse, je tiens à remercier Rémy Dendievel qui, quand bien même les quelques kilomètres qui nous séparaient, a su m'encadrer dans l'accomplissement de cette thèse et m'a fait confiance en me laissant une grande autonomie. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec lui. De même, mes plus vifs remerciements vont à Jean-Yves Cavaillé qui a su se rendre disponible malgré ses nombreuses responsabilités. Sa culture, ses qualités scientifiques et humaines ont largement contribué à l'accomplissement de nos réflexions. Les réunions d'aéroport resteront pour moi un grand souvenir.

Comment ne pas remercier les "gens de l'ombre" du GEMPPM qui éclairèrent quotidiennement ce travail de leur lumière : Catherine Gauthier et Laurent Chazeau qui, depuis mon PFE, en passant par le Brésil et jusqu'à cette thèse, a su me donner le goût de la recherche. Nos échanges (scientifiques, musicaux, politiques...) ne furent jamais infructueux. Merci bien évidemment, ce travail leur doit tant...

Je voudrais remercier messieurs Olivier Chauvet et Costantino Creton pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, ainsi que monsieur Denis Favier qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Monsieur Karl Schulte a aussi toute ma reconnaissance pour être venu d'Allemagne et avoir fait partie de mon jury.

Merci également à Karine Masenelli-Varlot et Agnès Bogner sans qui cette thèse ne serait pas illustrée de si beaux clichés de microscopie électronique. Matthieu Kneveler mérite aussi d'être remercié, il a, au cours de son stage de licence au GEMPPM, très efficacement contribué à l'avancement de ce travail.

Un grand merci à toute l'équipe "spaghetti" du GPM2, Marc Fivel et David Rodney qui ont eu la patience nécessaire pour m'initier à ce monde obscur qu'est la programmation.

Je tiens à remercier les équipes dans les différents laboratoires qui m'ont accueilli au cours de ce travail : Christian Graillat au LCCP qui ma initié à la synthèse des latex ; le groupe de László Forró à l'EPFL et notamment Edina Couteau et Arnaud Margrez pour leur aide précieuse dans la synthèse des nanotubes de carbone ; enfin, Laurent Heux, Marie-France Marais et Isabelle Paintrand du CERMAV qui m'ont chaleureusement accueilli et épaulé dans l'élaboration et la caractérisation des fibrilles de cellulose.

Cette thèse s'est inscrite dans plusieurs programmes de recherche qui ont donné lieu à des réunions, conférences ou workshops réguliers et d'une grande richesse. Je tiens à remercier chaleureusement les organisateurs et membres de ces programmes : le GDRE "Science and applications of the nanotubes – NANO-E" ; le programme thématique région Rhône-Alpes "Propriétés des matériaux composites à renforts enchevêtrés" ; et le "European CNT-network".

Merci aux secrétaires du GEMPPM pour leur bonne humeur et leur efficacité : Antonia qui a su m'insérer dans l'emploi du temps du grand chef et Concetta grâce à qui j'ai pu voyager à travers l'Europe.

Je n'oublie pas mes compagnons de galère, ce fut un régal de partager les creux et les bosses avec eux (surtout les bosses...), un grand merci à eux : Renaud, co-bureau inoubliable avec qui l'expression "péter les plombs" prend tout son sens ; Steph, sur qui on peut compter... en particulier pour se marrer ; Louise-Anne, non le rock n'est pas mort !; Elodie et Emilie.

Enfin, parce qu'il n'y a pas que la science dans la vie, je remercie aussi, mes compagnons de théâtre et de terrain en France ou ailleurs, en particulier "the Antigone team", ainsi que mes parents, toujours présents et ma sœur Elise, coloc d'exception pendant ces trois années. Ils m'ont supporté dans tous les sens du terme et m'ont permis de m'évader quand j'étais trop tendu du nanotube...

Sommaire

Introduction Générale _____ 9

Partie 1

Etude Bibliographique _____ 15

1 Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts fibreux 17

1.1 Généralités _____	17
1.2 Les renforts cellulosiques _____	18
1.2.1 Généralités _____	18
1.2.2 Hiérarchie de structure dans la cellulose native _____	19
1.2.3 Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose _____	20
1.3 Les nanofibres rigides comme renfort de matrices polymères _____	21
1.3.1 Le concept de percolation _____	21
1.3.2 Application aux propriétés mécaniques _____	22
1.3.2 Propriétés de transport électrique et percolation dans les systèmes biphasés _____	25
1.4 Conclusion _____	26

2 Les nanorenforts flexibles _____ 27

2.1 Les nanofibrilles de cellulose _____	27
2.2 Les nanotubes de carbone _____	28
2.2.1 Les formes allotropiques du carbone _____	28
2.2.2 Structure et synthèse des nanotubes de carbone _____	29
2.2.2.1 Structure _____	29
2.2.2.2 Méthodes de synthèse _____	31
2.2.3 Propriétés _____	32
2.2.3.1 Propriétés mécaniques _____	32
2.2.3.2 Propriétés électriques _____	34
2.2.4 Les nanotubes de carbone utilisés comme renfort dans les matrices polymères _____	35
2.3 Conclusion _____	37

3 Approches de modélisation sur les réseaux fibreux _____ 39

3.1 De la fibre droite vers la fibre tortueuse _____	39
3.2 Structures enchevêtrées et percolation _____	40
3.3 Application aux propriétés électriques _____	43
3.4 Modélisation des propriétés mécaniques d'assemblages de fibres _____	44
3.5 Conclusion _____	45

4 Conclusion de la première partie _____ 46

Partie 2

Techniques Expérimentales	47
1 La spectroscopie mécanique	49
2 Essais mécaniques aux grandes déformations	51
3 Caractérisation électrique	52
3.1 Mesures diélectriques	52
3.2 Mesures couplées sous grandes déformations	52
4. La calorimétrie différentielle à balayage	54
5 Caractérisation morphologique	54
5.1 Microscopie électronique à transmission	54
5.2 Microscopie électronique à balayage environnementale	54
5.3 Diffraction des rayons X aux grands angles	56

Partie 3

Les Matériaux : Mise en Œuvre et Caractérisation	57
1 Les nanofibrilles de cellulose	59
1.1 Mise en œuvre	59
1.2 Caractérisation	60
2 Les nanotubes de carbone multiparois	63
2.1 Synthèse par CVD	63
2.2 Caractérisation	64
2.3 Dispersion dans l'eau	66
2.3.1 Choix du tensioactif	67
2.3.2 Préparation et stabilité des suspensions colloïdales	68
3 La matrice	71
3.1 Préparation du latex	71
3.2 Température de transition vitreuse des copolymères styrène-acrylate de butyle	73
4 Mise en œuvre et caractérisation préliminaire des composites	74
4.1 Méthodes de mise en œuvre	74
4.1.1 Les films "évaporés" (E)	74
4.1.2 Les films "lyophilisés pressés" (FP)	75
4.2 Caractérisation préliminaire des matériaux mis en œuvre	76
4.2.1 Morphologie des films	76
4.2.2 Etude structurale par diffraction des rayons X aux grands angles	78
4.2.3 Température de transition vitreuse	81

5 Conclusion	85
---------------------	-----------

Partie 4

Résultats et Discussion	87
--------------------------------	-----------

Introduction générale	89
------------------------------	-----------

Article I	93
------------------	-----------

Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions.

<i>Abstract</i>	93
1 <i>Introduction</i>	94
2 <i>Experimental</i>	95
2.1 Characterization	95
2.2 Materials	96
Cellulose nanofibrils	96
Multi-walled carbon nanotubes	97
The latex matrix	98
Composite processing	98
3 <i>Results and discussion</i>	99
3.1 Microstructural characterization	99
3.2 Glass transition temperature	100
3.3 Viscoelastic behavior	100
DMA results	100
Mechanical modeling	104
3.4 Electrical properties	108
4 <i>Conclusion</i>	111

Article II	115
-------------------	------------

Carbon nanotube filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in 3-D entangled fibrous networks.

<i>Abstract</i>	115
1 <i>Introduction</i>	116
2 <i>Computational procedure</i>	118
2.1 Fiber generation	118
2.2 Network construction	120
3 <i>Results and discussion</i>	123
3.1 Percolation in entangled fibrous networks	123
3.2 Electrical modeling results: comparison with experimental data	126
A simple lattice percolation behavior	130
Discussion on a continuum percolation effect	131
4 <i>Conclusion</i>	132

Article III _____ 137

Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites.

<i>Abstract</i> _____	137
1 <i>Introduction</i> _____	138
2 <i>Experimental</i> _____	139
2.1 <i>Materials</i> _____	139
The nanofillers _____	139
Composite processing _____	140
2.2 <i>Methods</i> _____	141
3 <i>Results and discussion</i> _____	142
3.1 <i>Tensile tests</i> _____	142
3.2 <i>Swelling experiments</i> _____	147
3.3 <i>Cyclic tensile tests</i> _____	149
3.4 <i>In-situ electrical measurements</i> _____	152
4 <i>Concluding remarks</i> _____	155

Conclusion Générale _____ 157

1 Bilan des principaux résultats _____ 159

2 Perspectives _____ 162

Annexes _____ 165

Annexe 1 _____ 167

Essais de traction cycliques

Annexe 2 _____ 170

WAXS in-situ : mise en évidence de l'alignement des nanotubes au cours d'un essai de traction

Annexe 3 _____ 172

DSC des tensioactifs utilisés

Annexe 4 _____ 174

Nano-tomographie sous MET : observation tridimensionnelle d'un nanotube de carbone

Références Bibliographiques _____ 177

Introduction Générale

On désigne par nanocomposites les matériaux biphasés constitués d'une matrice dans laquelle sont dispersées des particules nanométriques. Leur particularité, comparées aux matériaux composites classiques, est de présenter une interface importante (de l'ordre de $10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Depuis une dizaine d'années, plusieurs études menées en collaboration entre trois laboratoires de la région Rhône-Alpes : le GEMPPM (Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, Lyon), le GPM2 (laboratoire de Génie Physique et Mécanique des Matériaux, Grenoble) et le CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, Grenoble) se sont intéressées aux matériaux nanocomposites à matrice polymère souple et charges rigides. En menant de front des études expérimentales et des approches de modélisation discrète, elles ont permis de mieux comprendre les liens existant entre la microstructure et les propriétés macroscopiques des nanocomposites. L'influence de plusieurs paramètres essentiels a notamment été analysée : la géométrie des charges (plaquettes [1], sphères [2, 3] ou fibres droites [4-7]) ; la nature des interactions existant entre charges ; ou encore la qualité de l'interface charge-matrice.

Depuis plusieurs années, le CERMAV s'intéresse à la mise en œuvre de nano-objets cellulotiques (nanofibrilles, monocristaux...) élaborés à partir d'animaux marins tels que les tuniciers, ou à partir d'espèces végétales (betteraves, coton...). En particulier, les monocristaux de cellulose (ou « whiskers ») de tuniciers ont largement été étudiés comme renfort dans les études citées précédemment. Ils constituent, en effet, des objets modèles de type fibres droites avec un facteur de forme élevé (de l'ordre de 100) et une section latérale de dimensions nanométriques (environ 15 nm de largeur). Dans sa thèse V. Favier [4] a mis en évidence le pouvoir exceptionnellement renforçant de ces whiskers qui, lorsque le procédé de mise en œuvre le permet, forment un réseau rigide (lié par des liaisons hydrogène) particulièrement efficace, notamment à des températures supérieures à la température de transition vitreuse de la matrice (le poly(styrène-co-acrylate de butyle)). Les propriétés électriques en lien avec la microstructure de ce type de nanocharges rigides rendues conductrices et dispersées dans la même matrice ont par la suite aussi été étudiées [5].

Les nanofibrilles de cellulose sont, quant à elles, des objets à géométrie plus complexe que les whiskers. En effet, de par leur facteur de forme particulièrement élevé et leur structure semi-cristalline, elles possèdent de bonnes propriétés de flexibilité. Leur utilisation comme renfort dans les matériaux nanocomposites constituent alors la suite logique de cette étude menée par ailleurs sur les nanocomposites à renforts fibreux. De plus, sont apparus récemment de nouveaux nano-objets : les nanotubes de carbone. Leur synthèse étant de mieux en mieux maîtrisée, il est à l'heure actuelle possible d'obtenir des nanotubes de bonne qualité, à très haut facteur de forme et en grande quantité. Durant ces dix dernières années, il a été montré de manière théorique et expérimentale les propriétés mécaniques et électriques intrinsèques exceptionnelles de ces objets. Les nanotubes de carbone sont donc de nouveaux candidats au renforcement de matériaux nanocomposites à matrice polymère.

De même que pour les nanofibrilles de cellulose, le facteur de forme élevé des nanotubes leur confère de bonnes propriétés de flexibilité. Dispersés dans une matrice polymère, de tels nano-objets flexibles peuvent donc créer une structure de type enchevêtré. C'est autour de cette problématique des effets d'enchevêtrements des fibres sur les propriétés des composites que s'est constituée cette thèse, notamment dans le cadre d'un programme thématique région Rhône-Alpes sur les "propriétés des matériaux composites à renforts enchevêtrés" créé en 2003.

L'objectif de ce travail est donc d'analyser les propriétés mécaniques et électriques de matériaux nanocomposites à matrice polymère renforcée par des nanocharges à haut facteur de forme. Il s'agit d'étudier l'effet des différents paramètres qui les caractérisent : les enchevêtrements, les propriétés des charges et la nature des interactions charge-charge.

Pour mieux comprendre les mécanismes de renforcement de ce type de nanocomposites, dans les domaines linéaire et non-linéaire, et apprécier l'effet des interactions entre charges, on peut comparer des systèmes contenant deux types de charges de taille équivalente : soit des nanotubes de carbone, soit des nanofibrilles de cellulose. De plus, en utilisant deux procédés d'élaboration différents pour la mise en œuvre de ces matériaux, nous pourrions modifier les enchevêtrements entre nanocharges. Cette étape nécessitera un travail de mise au point du procédé. L'utilisation d'une matrice poly(styrène-co-acrylate de butyle) sous forme de particules en suspension dans l'eau (un latex) rend possible une mise en œuvre par voie aqueuse. Les nanofibrilles de cellulose issues de la betterave étant obtenues sous forme de suspensions aqueuses stables, l'optimisation du procédé résidera essentiellement en l'optimisation de la mise en suspension des nanotubes de carbone par l'utilisation d'un tensioactif. Un fois les matériaux composites mis en œuvre, leur microstructure sera caractérisée par différentes méthodes (ESEM, MET, WAXS...). Ensuite, les matériaux seront étudiés par analyse mécanique dynamique. Les propriétés mesurées seront alors comparées à celles prédites par différents modèles mécaniques décrivant les matériaux composites à renfort fibreux prenant en compte ou pas d'éventuelles interactions entre fibres. Le comportement mécanique aux grandes déformations sera ensuite étudié. Enfin, dans le cas particulier des matériaux à renfort nanotubes de carbone, nous chercherons à mesurer puis à modéliser les propriétés électriques macroscopiques.

Le présent manuscrit s'articule autour de cette démarche. La première partie fait un point bibliographique, d'une part, sur les connaissances acquises à ce jour sur les nano-objets cellulosiques et les nanotubes de carbone ; et d'autre part sur les études antérieures utilisant ce type de renfort dans des matrices polymères, l'accent étant mis sur les précédentes collaborations entre les trois laboratoires impliqués dans ce travail : le GPM2, le GEMPPM et le CERMAV. Cette première partie se termine par une présentation des principaux modèles existant sur les matériaux à structure fibreuse. La seconde partie rappelle les différentes méthodes expérimentales utilisées pour caractériser les matériaux nanocomposites. La troisième partie est consacrée à la synthèse et à

la mise en œuvre des matériaux étudiés et présente les caractérisations préliminaires de ces matériaux. Enfin, la quatrième partie présente et discute les résultats obtenus. Cette dernière est écrite sous la forme de trois articles en anglais¹. Le premier article est consacré au comportement mécanique des nanocomposites dans le domaine linéaire ainsi qu'à leurs propriétés électriques. Les résultats expérimentaux sont comparés à une approche de champ moyen ainsi qu'à un modèle prenant en compte la création d'un réseau rigide percolant de nanocharges au sein du composite. Le deuxième article présente une approche de modélisation basée sur la discrétisation de fibres flexibles dans un volume qui permet de simuler les propriétés électriques et la percolation dans de telles structures. Les résultats calculés sont ensuite comparés aux données expérimentales. Les effets du facteur de forme et de la tortuosité des fibres ainsi que ceux des propriétés de contacts entre fibres sont notamment étudiés. Enfin, le troisième article se consacre au comportement en traction des matériaux composites. Des mesures de gonflement ainsi qu'une analyse in-situ des propriétés électriques y sont aussi discutées.

Afin d'alléger la lecture du manuscrit, plusieurs points sont détaillés en annexe. L'annexe 1 rassemble les courbes obtenues lors des essais de tractions cycliques dont les valeurs de module d'Young sont présentées dans l'article III. L'annexe 2 présente des essais de diffraction des rayons X in-situ qui montre l'alignement des nanotubes de carbone lors de l'étirement des composites. L'annexe 3 détaille les résultats de mesures en DSC obtenus pour les deux types de surfactants utilisés lors de l'élaboration de la matrice latex et lors de la mise en suspension des nanotubes. Enfin, l'annexe 4 présente les résultats d'une étude préliminaire permettant une observation 3-D des nanotubes de carbone.

¹ Ce choix a des conséquences sur l'organisation du chapitre, même si nous nous sommes efforcés de les articuler comme l'auraient été trois parties rédigées en français. Les figures, les équations et les tableaux sont référencés de la même manière que dans les chapitres précédents ; de plus, les références bibliographiques renvoient à la partie « Références Bibliographiques » du manuscrit où tous les auteurs cités sont répertoriés. Ces aménagements ont pour but d'établir une continuité dans la lecture du manuscrit. Ils seront bien évidemment modifiés lors de l'envoi des articles aux journaux concernés.

Partie 1

Etude Bibliographique

-
- 1 Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts fibreux**
 - 1.1 Généralités
 - 1.2 Les renforts cellulosiques
 - 1.2.1 *Généralités*
 - 1.2.2 *Hiérarchie de structure dans la cellulose native*
 - 1.2.3 *Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose*
 - 1.3 Les nanofibres rigides comme renfort de matrices polymères
 - 1.3.1 *Le concept de percolation*
 - 1.3.2 *Application aux propriétés mécaniques*
 - 1.3.3 *Propriétés de transport électrique et percolation dans les systèmes biphasés*
 - 1.4 Conclusion
 - 2 Les nanorenforts flexibles**
 - 2.1 Les nanofibrilles de cellulose
 - 2.2 Les nanotubes de carbone
 - 2.2.1 *Les formes allotropiques du carbone*
 - 2.2.2 *Structure et synthèse des nanotubes de carbone*
 - 2.2.3 *Propriétés*
 - 2.2.4 *Les nanotubes de carbone utilisés comme renfort dans les matrices polymères*
 - 2.3 Conclusion
 - 3 Approches de modélisation sur les réseaux fibreux**
 - 3.1 De la fibre droite vers la fibre tortueuse
 - 3.2 Structures enchevêtrées et percolation
 - 3.3 Application aux propriétés électriques
 - 3.4 Modélisation des propriétés mécaniques d'assemblages de fibres
 - 3.5 Conclusion
 - 4 Conclusion de la première partie**
-

Ce chapitre fait un point bibliographique des connaissances nécessaires à la compréhension de ce travail. Nous rappellerons dans un premier temps le contexte de cette étude et notamment quelques résultats antérieurs sur des systèmes nanocomposites. Un second chapitre présentera les principales caractéristiques des deux types de nanocharges utilisées comme renfort dans nos composites - les nanofibrilles de cellulose et les nanotubes de carbone - et fera une synthèse bibliographique sur leur utilisation dans les nanocomposites polymères. Enfin, une dernière partie sera consacrée aux différentes approches de modélisation utilisées pour décrire les propriétés de ce type de structures enchevêtrées.

1 Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts fibreux

1.1 Généralités

Les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases dont l'une en générale est une phase continue et représente la matrice, et l'(les) autre(s) constitue(nt) les charges dispersées à l'intérieur de cette matrice. La taille de ces charges va définir le type de composite : micro, nano... Le rôle de cette seconde phase est soit d'améliorer la ténacité du matériau (seconde phase moins rigide que la matrice), soit d'apporter un renforcement mécanique (charges plus rigides que la matrice). Dans ce chapitre nous nous focaliserons sur les matériaux composites à matrice polymère souple et charges rigides.

Selon la forme des charges on peut aussi distinguer différentes classes de matériaux composites : les matériaux composites à renforts particuliers, ceux à renforts fibreux et les composites stratifiés composés d'un empilement de matériaux différents. Les propriétés du matériau composite dépendent fortement du choix des charges (taille, forme, propriétés intrinsèques) et de sa mise en œuvre, cette dernière conditionnant la dispersion et l'orientation des charges ².

Depuis une dizaine d'années, une vaste étude sur les nanocomposites à matrice polymère et renforts rigides se poursuit dans le cadre d'une collaboration entre plusieurs laboratoires de la région Rhône-Alpes : le GEMPPM (Groupe d'Etude de Métallurgie Physique et de Physique des Matériaux, Lyon), le GPM2 (laboratoire de Génie Physi-

² Les termes charge et renfort seront employés indifféremment dans le cas particulier des nanocomposites à matrice souple et charges de type fibres rigides utilisées pour apporter un renforcement mécanique.

que et Mécanique des Matériaux, Grenoble) et le CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, Grenoble). En travaillant sur trois axes essentiels : l'élaboration, la caractérisation et la modélisation, plusieurs études se sont intéressées aux relations microstructure-propriétés macroscopiques dans ce type de matériaux nanocomposites. Plusieurs formes de renforts ont été étudiées : sphérique, lamellaire ou fibreux avec différents types de traitements de surface afin d'analyser également l'influence respective des interactions charge-charge et charge-matrice [1-7]. Tous ces résultats sont résumés dans les références [8, 9]. Ils mettent notamment en évidence l'intérêt particulier de l'utilisation de nanocristaux de cellulose comme renfort dans les matrices polymères ainsi que l'importance du phénomène de percolation dans ce type de matériaux et l'influence des interactions entre charges sur leurs propriétés macroscopiques. Avant d'introduire les nanorenforts flexibles, nous ferons dans ce chapitre la synthèse des principaux résultats obtenus pour les nanocomposites renforcés par des nanofibres rigides.

1.2 Les renforts cellulosiques

1.2.1 Généralités

La cellulose est un biopolymère semi-cristallin très abondant sur terre qui forme le squelette rigide d'une grande variété d'espèces dont les végétaux, certaines algues, quelques champignons et les amibes. On la retrouve également dans le monde animal et plus particulièrement dans l'enveloppe externe d'animaux marins (les tuniciers).

La cellulose est un homopolymère linéaire formé de résidus D-glucopyranose rattachés par une liaison glycosidique $\beta(1\rightarrow4)$ (cf : Figure 1.1.1). Son degré de polymérisation dépasse plusieurs milliers. La cellulose appartient à la famille des polysaccharides et présente une très forte densité de groupes hydroxyles (OH). Ces derniers forment des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'origine de la rigidité de la chaîne et des liaisons hydrogène intermoléculaires favorisant l'état solide ordonné de la cellulose.

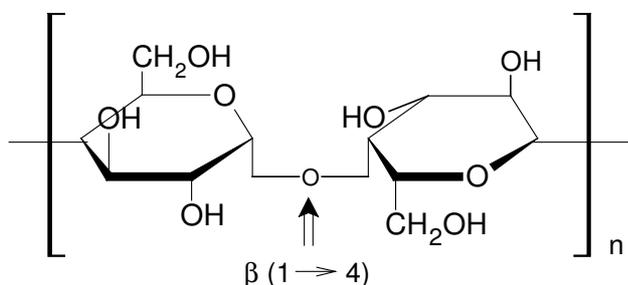


Figure 1.1.1 Structure chimique de la cellulose.

1.2.2 Hiérarchie de structure dans la cellulose native

La cellulose se présente sous forme de longues chaînes biosynthétisées et cristallisées simultanément, parallèles entre elles et assemblées en nanofibrilles [10, 11]. L'arrangement de ces nanofibrilles dépend fortement de leur origine [12]. Dans le cas des végétaux, les nanofibrilles sont associées entre elles pour constituer les parois cellulaires [13]. Ces dernières sont faites d'un enchevêtrement de nanofibrilles de cellulose incluses dans une matrice amorphe d'hémicellulose, de pectine, de lignine et de protéines (cf : Figure 1.1.2).

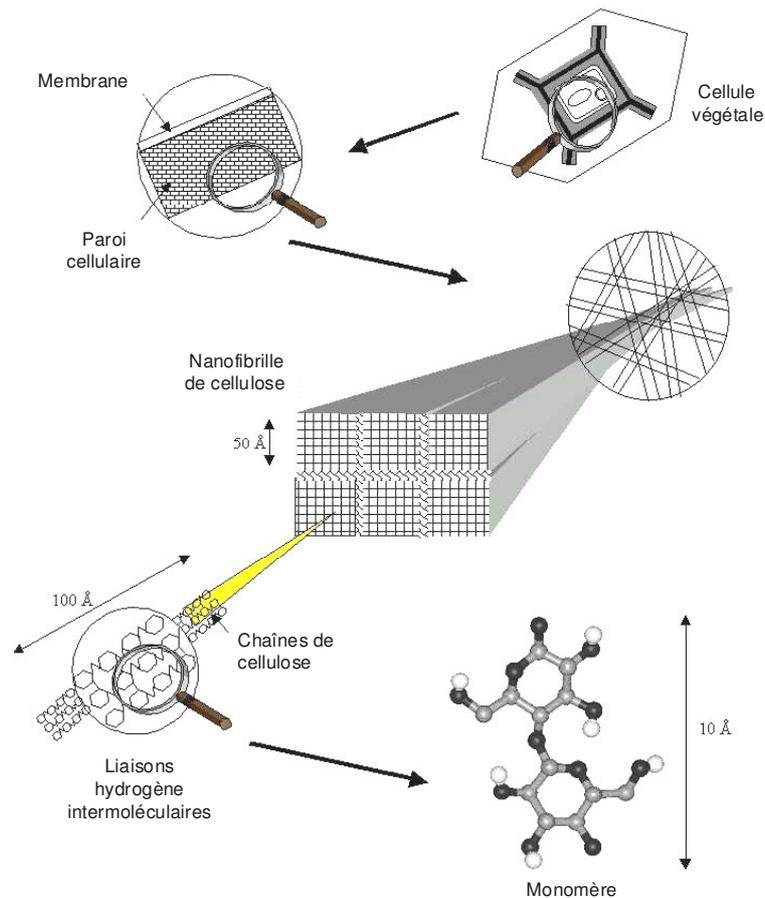


Figure 1.1.2 Représentation schématique de la hiérarchie de structure à laquelle participe la molécule de cellulose native dans les parois de cellules végétales [14].

La cellulose native ou cellulose I adopte une organisation plus ou moins cristalline suivant son origine. On rencontre dans la nature deux types de phases cellulosiques cristallines, la cellulose I_α et la cellulose I_β ; elles peuvent coexister suivant l'organisme qui les a synthétisées [15-20]. La phase I_α se trouve principalement dans les organismes primitifs, comme certaines algues ou bactéries. La phase I_β est majoritaire dans les végétaux supérieurs et pratiquement pure dans l'enveloppe des tuniciers [19]. Les deux phases I_α et I_β ont pu être indexées par l'enregistrement séparé des clichés de diffraction des électrons [17]. La phase I_α est caractérisée par une maille triclinique

avec pour motif une seule chaîne alors que la maille de la phase I_β est monoclinique avec un motif constitué de deux chaînes (cf : Figure 1.1.3). Pour les deux phases, l'axe c est à la fois l'axe des chaînes et l'axe des nanofibrilles de cellulose.

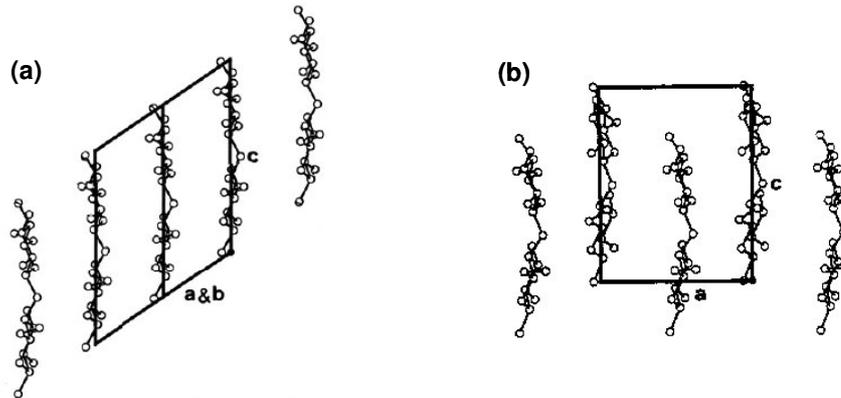


Figure 1.1.3 Vue du plan [110] des mailles (a) triclinique de la cellulose I_α et (b) monoclinique de la cellulose I_β [17].

1.2.3 Propriétés mécaniques des nanocristaux de cellulose

Les liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires gouvernent les propriétés mécaniques et la stabilité thermique de la cellulose cristalline. Dans le cristal de cellulose, les chaînes macromoléculaires sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires suivant l'axe a , formant ainsi un feuillet. Ces feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van der Waals selon l'axe b [21]. La cellulose cristalline est donc un matériau présentant une forte anisotropie dans le plan (ab) perpendiculaire à l'axe c , axe des chaînes (cf :Figure 1.1.4).

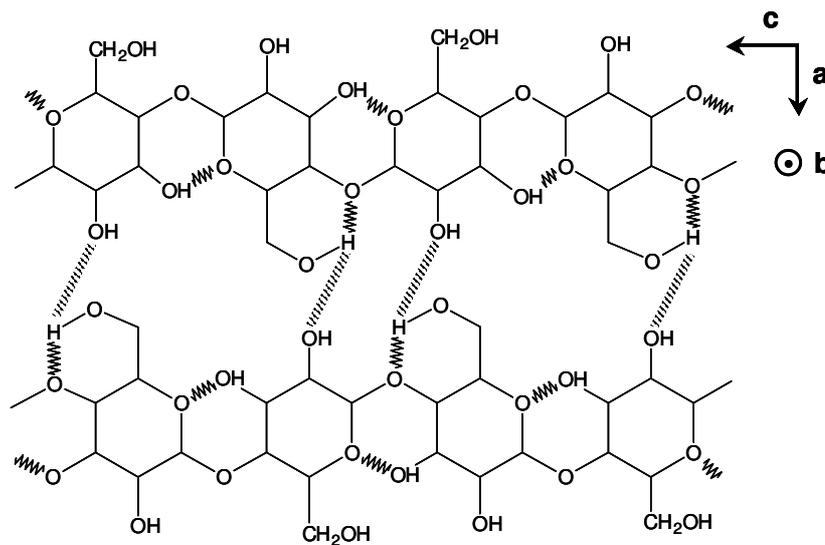


Figure 1.1.4 Représentation schématique des liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires dans la cellulose native.

De nombreux auteurs ont cherché à déterminer les constantes élastiques de la cellulose cristalline soit de manière expérimentale, soit par simulation. Ainsi, le module d'Young dans l'axe des chaînes (axe c) des cristaux de cellulose (autrement appelés whiskers de cellulose de par leur forme allongée et droite) a été estimé par diffraction des rayons X entre 120 et 138 GPa selon les auteurs [22-24]. Cette technique consiste à mesurer, par diffraction des rayons X, les déformations du réseau cristallin de la cellulose lorsqu'une contrainte est appliquée selon un axe privilégié ; elle suppose l'application d'une contrainte homogène à un échantillon fortement orienté. La modélisation moléculaire a également permis un calcul théorique de cette valeur. En prenant en compte la présence de liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires, Kroon-Batenbur et al. [25] et Tashiro et Kobayashi [26] calculent respectivement des valeurs de 136 et 167 GPa pour la cellulose native. En négligeant les liaisons hydrogène, ces mêmes auteurs calculent des valeurs de module de 89 et 70 GPa respectivement. Les calculs théoriques conduisent donc à des valeurs de module pour le monocristal de cellulose du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, les calculs faisant l'hypothèse de l'existence de liaisons hydrogène étant les plus convaincants. Tashiro et Kobayashi [26] et à nouveau Tashiro [27] ont également estimé l'anisotropie des propriétés mécaniques dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. Le module d'Young est estimé à 54 GPa suivant l'axe a , le long duquel s'établissent des liaisons hydrogène intermoléculaires. Le long de l'axe b , où seules existent des interactions de Van der Waals, il est estimé à 15 GPa.

1.3 Les nanofibres rigides comme renfort de matrices polymères

1.3.1 Le concept de percolation

Le terme percolation (du latin "percolare", filtrer) a été introduit en 1957 par deux mathématiciens qui étudiaient le problème du passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ce terme est utilisé aujourd'hui pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de propagation dans un système aléatoire partiellement connecté. Pour définir simplement la percolation, on peut imaginer un réseau (cubique, hexagonal ou autre) dont on remplit les nœuds (percolation de sites) ou les liaisons (percolation de liens) avec des objets selon une probabilité p . A partir d'une certaine probabilité p_c , appelée seuil de percolation, on pourra parcourir le réseau d'un bout à l'autre (quelle que soit sa taille) en suivant un chemin continu. La valeur de ce seuil de percolation dépend des caractéristiques topologiques du réseau considéré.

La description d'un réseau percolant nécessite la définition des termes amas isolé et amas infini (constitué d'un squelette de liens indispensables à la percolation et de bras morts) comme illustré sur la Figure 1.1.5. La percolation correspond en fait à l'apparition du premier amas infini.

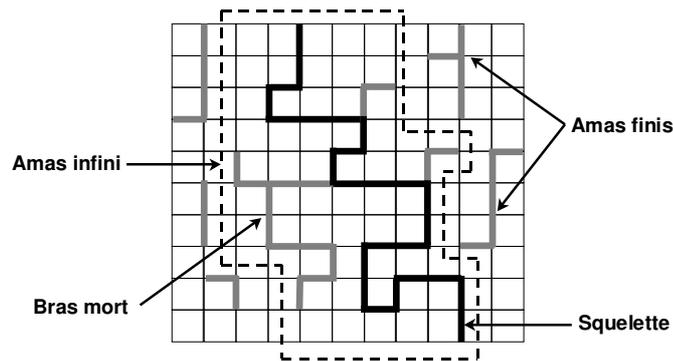


Figure 1.1.5 Illustration de la percolation de barres sur un réseau carré.

Au-delà du seuil de percolation, certaines grandeurs caractéristiques vont suivre des lois puissances comme par exemple la probabilité qu'un site (ou qu'un lien) appartienne à l'amas infini $P(p)$, la longueur de corrélation $\zeta(p)$ (que l'on peut définir comme étant la taille typique des trous dans l'amas infini, là où se logent les amas finis) ou encore la taille moyenne des amas $S(p)$. Les valeurs des exposants de ces lois puissances sont dites "universelles", elles ne dépendent que de la dimension de l'espace considéré. Elles sont rappelées dans le Tableau 1.1.1.

Grandeur	Loi	Exposant - 2D	Exposant - 3D
Probabilité d'appartenir à l'amas ∞	$P(p) = (p-p_c)^\beta$	$\beta = 5/36$	$\beta = 0.44$
Taille moyenne des amas	$S(p) = p-p_c ^{-\gamma}$	$\gamma = 43/18$	$\gamma = 1.8$
Longueur de corrélation	$\zeta(p) = p-p_c ^{-\nu}$	$\nu = 4/3$	$\nu = 0.88$

Tableau 1.1.1 Valeurs des exposants critiques de percolation pour certaines propriétés géométriques [28].

La théorie statistique de la percolation est avant tout une loi géométrique mais elle a pu être utilisée dans de nombreux domaines scientifiques [28]. Elle a ainsi été employée pour décrire la percolation d'objets dispersés en surface ou en volume ; puis de manière abusive (on ne raisonne plus en terme de probabilité), pour rendre compte de l'évolution de certaines propriétés : conductivité électrique, transition sol-gel, propagation des incendies de forêts... Dans le paragraphe qui suit, nous allons voir comment elle peut être appliquée aux propriétés électrique et mécanique des matériaux composites.

1.3.2 Application aux propriétés mécaniques

Dans sa thèse, V. Favier [4] développe de nouveaux matériaux nanocomposites obtenus à partir de latex filmogènes de P(S-ABu) et de whiskers de cellulose. Ces whiskers sont des nanocristaux de cellulose (tels que définis précédemment) issus des tuniciers. Ils ont un aspect de bâtonnets droits avec un facteur de forme d'environ 100 (rapport longueur sur diamètre). Les nanorenforts à haut facteur de forme présentent de nombreux intérêts, ils vont d'une part, développer une surface de contact importante avec la

matrice pour des fractions volumiques faibles ; ils seront donc d'autant plus efficaces pour le renforcement mécanique. D'autre part, le seuil de percolation est inversement proportionnel au facteur de forme (cf : Chapitre 3.3 de cette partie) donc pour des facteurs de forme élevés, la percolation apparaît pour des fractions volumiques faibles.

D'autres thèses ont ensuite suivi portant sur le même type de renforts dispersés dans des matrices différentes et avec des procédés d'élaboration divers [5-7]. Ces études ont mis en évidence le rôle primordial que jouent les interactions entre nanofibres renforçantes sur les propriétés mécaniques des matériaux composites.

V. Favier a comparé deux types de nanocomposites de même composition mais qui diffèrent par leur procédé de mise en forme : l'un est évaporé puis filmifié en étuve, l'autre subit une mise en forme sans eau (lyophilisation/pressage à chaud). La Figure 1.1.6 rappelle les principaux résultats de caractérisation mécanique de cette étude obtenus à $T > T_g$, quand la matrice est à l'état caoutchoutique.

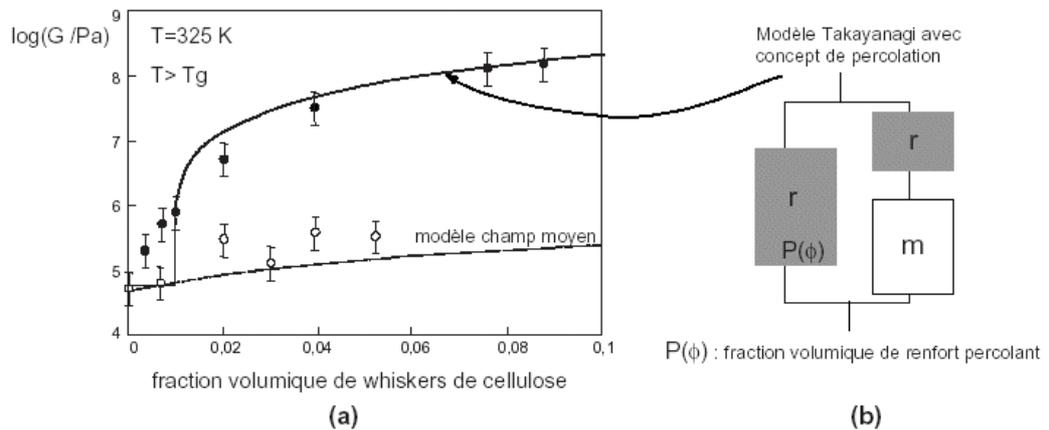


Figure 1.1.6 (a) Evolution du module de cisaillement des composites évaporés (●) et lyophilisés/pressés (○) en fonction de la fraction volumique de whiskers de cellulose [4]. (b) Modèle série-parallèle de Takayanagi adapté au concept de percolation [29].

Il a été mis en évidence qu'une mise en forme par évaporation permet la création de liaisons hydrogène fortes entre les whiskers de cellulose. Ces liaisons sont dues au nombreux groupements OH qui existent à la surface des cristaux de cellulose (cf : chapitre 1.2 de cette partie). On remarque sur la Figure 1.1.6 (a) que dans le cas de ces renforts "liés" le module de cisaillement suit une loi de type percolation. Ce comportement peut être modélisé par un modèle série-parallèle de Takayanagi élargi par Ouali [29] puis par Kolařík [30] avec un concept de percolation. Pour une distribution aléatoire de particules, la théorie de la percolation nous donne la fraction volumique P de renfort percolant, appelée également densité de l'amas infini. P s'exprime en fonction de la fraction volumique ψ de renfort :

$$P(\psi) = 0 \quad \psi < \psi_c$$

$$P(\psi) = \left(\frac{\psi - \psi_c}{1 - \psi_c} \right)^b \quad \psi \geq \psi_c \quad 1-1-1$$

où $b = 1.8$ [30] et ψ_c est le seuil de percolation. Dans son étude sur les gels [31], De Gennes justifie cette valeur de l'exposant b élevée (supérieure à β du Tableau 1.1.1) par le fait que les bras morts ne participent pas à la transmission des efforts et que seul le squelette (ou "épine dorsale") de l'amas percolant est efficace mécaniquement.

Le modèle suppose ensuite une phase rigide r correspondant aux renforts percolants en parallèle avec la phase souple matrice, m , en série avec les renforts non-percolants (cf : Figure 1.1.6 (b)). Le module de cisaillement G du composite peut alors être estimé sans paramètre ajustable par :

$$G = \frac{(1 - 2P(\psi) + P(\psi)\psi)G_s G_r + (1 - \psi)P(\psi)G_r^2}{(1 - \psi)G_r + (\psi - P(\psi))G_s} \quad 1-1-2$$

où G_r et G_s sont respectivement les modules de cisaillement de la phase rigide (le réseau percolant de whiskers) et de la phase souple (la matrice).

Ce modèle rend bien compte du renforcement mécanique observé au dessus du seuil de percolation (trouvé égal à 1% en volume) dans le cas des matériaux évaporés sur la Figure 1.1.6 (a). Dans ce cas, il existe des liaisons fortes aux contacts entre charges, donc transfert des efforts et création d'un réseau rigide percolant de whiskers de cellulose au sein de la matrice souple.

Parallèlement, on remarque aussi sur la Figure 1.1.6 que la mise en œuvre par lyophilisation/pressage limite fortement la création de ces liaisons fortes. En effet, le niveau de renforcement mécanique est plus faible et ne suit pas le même type de loi. Dans ce dernier cas, il peut être modélisé par une approche de champ moyen classique type Halpin-Kardos [32] supposant des fibres droites, isolées les unes des autres, sans aucune interaction.

Le modèle série-pallèle avec concept de percolation peut aussi être utilisé pour décrire les matériaux à microstructure co-continue comme les mélange de polymère [30, 33, 34]. Toutes ces études confirment que percolation mécanique et géométrique coïncident quand il existe des interactions fortes entre particules de renfort. Dans ce cas, les méthodes classiques d'homogénéisation de type champ moyen ne sont plus adaptées.

Les différents travaux cités précédemment se sont aussi intéressés aux propriétés de ces matériaux nanocomposites aux grandes déformations ; des essais de traction simples et cycliques ont notamment été réalisés. Il a ainsi été mis en évidence que la présence d'un réseau de whiskers rigide au sein de la matrice souple, dans le cas des matériaux évaporés, induit, parallèlement au renforcement mécanique, une diminution de la déformation à rupture du matériau nanocomposite. Les matériaux passent d'un comportement type élastomère (matrice pure) à un comportement plastique (avec un maximum de contrainte). Les essais cycliques montrent aussi que la présence des nanocristaux de cellulose induit un endommagement de la matrice. Cette diminution de la résistance à l'étirement est moindre dans le cas des matériaux lyophilisés qui ne présentent pas de réseau percolant en leur sein. Ces observations, associées à des mesures de gonflement, tendent à prouver que la force des interactions existant entre le renfort et la matrice est aussi influencée par le procédé de mise en œuvre et qu'elle

et la matrice est aussi influencée par le procédé de mise en œuvre et qu'elle joue un rôle primordial sur les propriétés aux grandes déformations des composites.

1.3.2 Propriétés de transport électrique et percolation dans les systèmes biphasés

Dans le cas des matériaux composites consistant en un mélange isolant-conducteur électrique, la théorie de la percolation peut être appliquée à la conductivité électrique du matériau. Dès 1971, Last et Thouless [35] observent que l'évolution de la conductivité d'une feuille de graphite perforée aléatoirement, en fonction de la concentration en trous suit une loi de percolation 2D. Par la suite Kirkpatrick [36] a montré que dans ce type de matériaux binaires, l'évolution de la conductivité avec la fraction volumique de liens actifs (ou liens conducteurs) peut être modélisée en remplaçant ces liens actifs par des résistances. Son modèle conduit alors à une loi puissance pour la conductivité électrique :

$$\text{Pour } p > p_c \quad \sigma = \sigma_0 (p-p_c)^t \quad 1-1-3$$

où p est la probabilité qu'un lien soit conducteur, p_c sa valeur au seuil de percolation et σ_0 correspond à la conductivité macroscopique des charges. Les calculs numériques s'accordent sur les valeurs de l'exposant critique qui caractérise la conductivité $t \approx 1.3$ en 2D et $t \approx 1.7-2$ en 3D [36-38]. On remarque ici encore que $t > \beta$, l'évolution de la conductivité est donc beaucoup plus lente que celle de l'amas percolant, un très grand nombre de liens (bras morts) appartenant à l'amas percolant ne sont donc pas utiles au transport. Il existe, malgré tout, un certain nombre d'études (expérimentales et numériques) pour lesquels l'exposant critique de conductivité est significativement éloignée de sa valeur "universelle" [39-43]. Nous reviendrons par ailleurs sur ces études et présenterons en particulier la théorie de percolation continue qui considère une distribution des valeurs de conductivité de chaque lien et explique cet écart de la valeur de l'exposant t . Bien que généralement qualifié comme tel, l'exposant critique t ne peut donc pas être considéré comme universel.

Dans sa thèse, L. Flandin [5] a utilisé les mêmes whiskers de cellulose que V. Favier qu'il a rendus conducteurs électriques en les recouvrant de polypyrrole, un polymère conducteur. La Figure 1.1.7 rappelle les résultats obtenus dans cette thèse concernant la conductivité électrique des composites en fonction de la fraction volumique de whiskers. On remarque qu'une loi puissance au-dessus du seuil de percolation rend bien compte de l'évolution de la conductivité. Cette loi est ajustée avec un seuil de percolation de $3 \pm 0.5 \%$ (valeur supérieure à celle trouvée par Favier [4], mais dans ce cas, les whiskers sont recouverts d'une couche de polypyrrole et ont donc un facteur de forme plus petit, de l'ordre de 30) et un exposant critique $t = 3 \pm 0.2$ (valeur qui illustre parfaitement la discussion entamée précédemment sur la non-universalité des exposants critiques de conductivité).

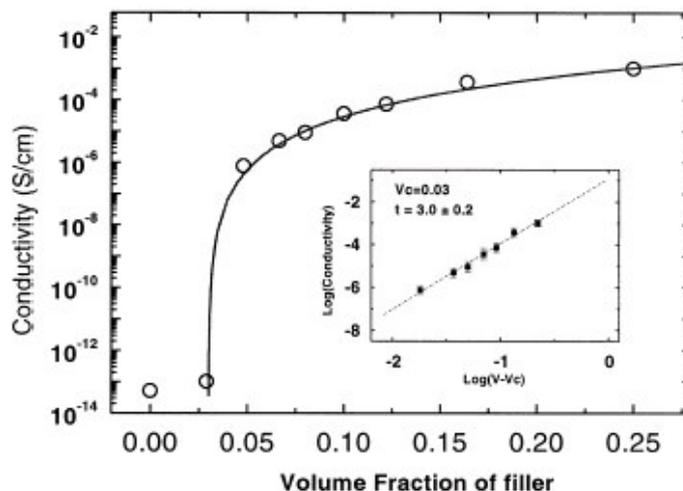


Figure 1.1.7 Conductivité électrique en courant continu en fonction du taux de whiskers de cellulose et comparaison avec les prédictions de la théorie statistique de la percolation [44].

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre a rappelé les résultats précédents portant sur les nanocomposites à matrice polymère souple et renforts sous forme de fibres droites rigides, les whiskers de cellulose. Ce type de charges à facteur de forme élevé (autour de 100) permet un seuil de percolation géométrique faible (de l'ordre de 1% vol.). Quand des interactions fortes (liaisons hydrogène) peuvent exister entre les charges, cette percolation est décelable sur les propriétés mécaniques des matériaux composites et se traduit par une augmentation significative du module élastique (au détriment de la déformation à rupture). De manière similaire, si ces charges ont de bonnes propriétés de conduction électrique, un comportement de type percolation électrique peut être mis en évidence. L'importance du facteur de forme des charges, de la nature des interactions entre charges et de la dispersion de ces charges sur les propriétés macroscopiques (mécaniques et électriques) des matériaux composites a été bien appréhendée par les approches de modélisation développées à l'issue de ces études expérimentales [45, 46].

Récemment, un nouveau type de nano-objets est apparu avec les nanotubes de carbone et l'individualisation des nanofibrilles de cellulose. Comparativement au whiskers de cellulose, ces objets ont la forme de nanofibres à très haut facteur de forme (plusieurs milliers) et présentent par conséquent de bonnes propriétés de flexibilité. Ces nanocharges présentent aussi des propriétés intrinsèques intéressantes et sont donc tout naturellement étudiées comme renfort dans des matrices polymères.

Le chapitre suivant présente les principales caractéristiques de ces nanorenforts flexibles et fait un état de l'art de leur application comme matériaux de structure.

2 Les nanorenforts flexibles

2.1 Les nanofibrilles de cellulose

Comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, la cellulose native se présente, dans le monde végétal, sous forme de nanofibrilles semi-cristallines. L'assemblage des parties cristallines de la cellulose au sein des nanofibrilles fait depuis longtemps l'objet de controverses. Des études de microscopie électronique à transmission [47] tendent à prouver que la nanofibrille est l'élément cristallin de base de la cellulose native. Les zones cristallines sont reliées dans la longueur par des zones amorphes responsables du clivage des nanofibrilles en nanocristaux plus courts (les whiskers de cellulose présentés précédemment) lors de leur hydrolyse acide [4]. L'essentiel de la phase amorphe de la nanofibrille de cellulose a cependant pour origine les chaînes de surface, dites paracristallines. Le taux de phase amorphe est d'autant plus grand que les nanofibrilles sont fines.

La largeur des nanofibrilles peut varier de 20 - 30 Å dans les parois des cellules végétales, à 300 Å chez certaines algues. Toutefois, une distribution en largeur existe au sein d'un même substrat [48]. Leur longueur (plusieurs micromètres) reste cependant toujours beaucoup plus importante que leur largeur. La forme de la section des nanofibrilles est aussi variable suivant leur origine ; alors que les nanofibrilles de certaines algues ont des sections carrées, celles de tuniciers sont plutôt de forme parallépipédique.

La cellulose fibrillaire n'étant pas purement cristalline et possédant des défauts de structure, ses propriétés mécaniques intrinsèques sont inférieures à celles du monocristal de cellulose. Récemment, Eichhorn et Young ont mesuré le module d'Young de différentes fibrilles de cellulose en suivant le décalage du pic de la cellulose en spectroscopie Raman au cours de sa déformation [49]. Un module longitudinal de 25 GPa est mesuré pour des nanofibrilles faiblement cristalline (48%) ; pour des fibres de lin ayant un taux de cristallinité plus élevé (autour de 64%) la même technique donne un module de 36 GPa [50].

Enfin, plusieurs auteurs ont caractérisé mécaniquement des films de cellulose nanofibrillaire sans orientation privilégiée. Pour un film de nanofibrilles de cellulose bactérienne, la valeur expérimentale du module d'Young est de l'ordre de 15 GPa [51, 52]. Dufresne et al. mesurent un module autour de 3 GPa dans un film de nanofibrilles de cellulose issues de pulpe de betteraves à sucre [53]. Remarquons que ces valeurs mesurées sont très inférieures aux valeurs du module de la nanofibrille isolée et sollicitée selon son axe principal. En effet, dans le cas du film de nanofibrilles, les liaisons sollicitées sont aussi bien les liaisons hydrogène inter et intra-moléculaires de la nanofibrille que les liaisons hydrogène qui se créent entre les nanofibrilles et qui assurent la

cohésion de l'ensemble comme dans une feuille de papier. Dans ce type de matériaux cellulosiques, les caractéristiques de la cellulose qui les constituent (forme, taille, cristallinité...) ainsi que la force des liaisons entre fibres sont des paramètres qui vont évidemment fortement conditionner les propriétés mécaniques du matériau. Cependant, la tortuosité et le degré d'enchevêtrement (nombre de contacts entre fibrilles) de telles structures semblent aussi jouer un rôle sur les propriétés mécaniques. Ces derniers paramètres ne sont toutefois que très rarement discutés dans les différentes études présentées.

Ses bonnes propriétés mécaniques associées à son faible coût, sa biodégradabilité et sa densité relativement peu élevée ($d=1.58$) font de la cellulose fibrillaire une nouvelle alternative comme renfort dans la préparation de matériaux composites. Cependant, très peu d'études existent portant sur des matériaux nanocomposites constitués d'une matrice polymère dans laquelle est dispersée de la cellulose à l'état nanofibrillaire (on peut citer l'article de Dufresne et Vignon [54] sur des nanofibrilles dispersées dans une matrice d'amidon plastifié). La plus grande partie des travaux portant sur les composites à renfort cellulosique utilisent en fait des fibres de cellulose de taille micro- voire millimétrique [55, 56]. Ces fibres naturelles présentent plusieurs inconvénients comparées à la cellulose nanofibrillaire, elles possèdent en particulier plus de défauts structuraux qui vont éloigner d'autant plus leur module intrinsèque de celui du cristal de cellulose. Il est aussi difficile d'obtenir un bon niveau de renforcement mécanique pour de faibles fractions volumiques de fibres ; en effet, la création de contacts entre fibres (et donc la possibilité d'interactions fortes entre fibres) est favorisée par la faible taille des fibres.

2.2 Les nanotubes de carbone

Depuis une dizaine d'années, de nouveaux objets nanométriques présentant eux aussi une structure de type fibres longues tortueuses ont inspiré de nombreux travaux sur les nanocomposites à matrice polymère : les nanotubes de carbone. Après avoir rappelé la structure et les propriétés des nanotubes de carbone, le présent chapitre présente les enjeux et les perspectives de ces objets comme nouveau type de renfort.

2.2.1 Les formes allotropiques du carbone

Le carbone est l'un des éléments les plus abondants sur terre. On peut le rencontrer sous différentes formes allotropiques dont les plus connues sont le graphite et le diamant liées à ses deux hybridations sp^2 et sp^3 . Or depuis 1985 et les travaux de Kroto et al. [57] de nouvelles formes carbonées sont apparues avec les fullerènes. Nous présentons dans ce paragraphe les principales caractéristiques de ces trois formes du carbone élémentaire (représentées sur la Figure 1.2.1).

- (a) Le graphite : Le graphite est un minéral noir de densité 2.22 et de structure cristalline lamellaire à symétrie hexagonale. Les plans, dits plans graphènes, sont empilés suivant le mode ABAB, avec une distance inter-plans de 3.35 Å (le graphite existe aussi en symétrie rhomboédrique avec des empilement ABCABC). Les interactions entre plans sont des forces de Van de Waals, relativement faibles, qui font que les plans de graphènes peuvent glisser facilement les uns par rapport aux autres et confèrent au solide ses propriétés de friabilité. Le graphite est un bon conducteur électrique, tous les carbones sont hybridés sp^2 , autorisant ainsi la délocalisation des électrons π et la conduction électrique au sein d'un plan.
- (b) Le diamant : Comme le graphite, le diamant est une forme cristalline naturelle du carbone mais beaucoup plus dense (3.51). Il est caractérisé par une maille cubique face centrée ayant deux atomes de carbone dans sa maille élémentaire.
- (c) Les fullerènes : Si le nombre d'atomes de carbone est inférieur à quelques centaines, le nombre de liaisons pendantes sur les bords du plan graphène devient élevé et la forme thermodynamiquement stable du carbone sera alors une structure fermée, il s'agit des fullerènes de formule brute C_{2n} . Avec 12 pentagones et 20 hexagones on peut former le fameux C_{60} , ou buckminsterfullerène, du nom de l'architecte Richard Buckminster Fuller (1895-1983) connu pour les dômes géodésiques qu'il a bâtis.

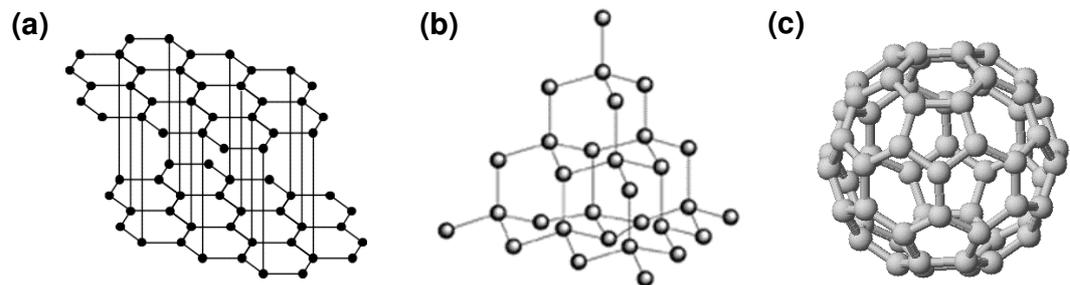


Figure 1.2.1 Les différentes formes allotropiques du carbone : (a) le graphite, (b) le diamant et (c) le C_{60} .

En coupant en deux parties égales un C_{60} et en ajoutant un grand nombre d'atomes de carbone pour refermer la structure, on obtient un fullerène très allongé : le nanotube de carbone.

2.2.2 Structure et synthèse des nanotubes de carbone

2.2.2.1 Structure

De manière schématique, un nanotube de carbone peut être décrit comme un plan graphène enroulé sur lui-même. La façon dont cet enroulement est réalisé peut être caractérisé par deux entiers (n,m) dits indices de chiralité. En partant d'un point O quelconque de la surface du nanotube et en faisant le tour de celui-ci dans un plan perpendiculaire à son axe, on obtient le vecteur chiral $\overrightarrow{OM} = \vec{c}_h$ (cf : Figure 1.2.2). Les

indices (n,m) représentent alors les entiers permettant de décomposer ce vecteur dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) du plan graphène :

$$\vec{c}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \tag{1-2-1}$$

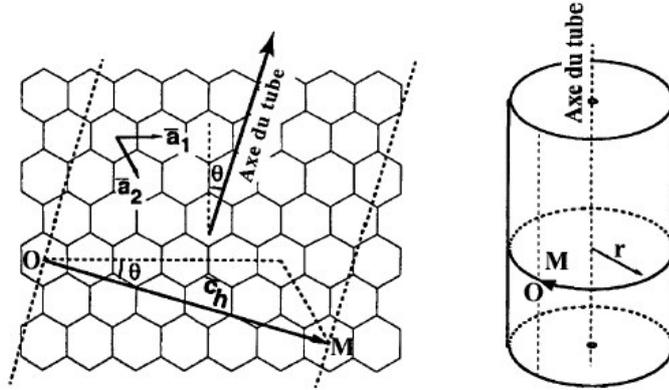


Figure 1.2.2 Représentation du vecteur chirale \vec{c}_h définissant l'enroulement du plan graphène autour de l'axe du nanotube de chiralité (n,m) .

L'angle θ , angle entre \vec{c}_h et \vec{a}_1 , est appelé angle de chiralité et caractérise l'hélicité du nanotube ; il est compris entre 0° et 30° . On peut définir les deux principales caractéristiques d'un nanotube ainsi [58] :

$$\Rightarrow \text{Son hélicité : } \theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m+2n}\right) \tag{1-2-2}$$

$$\Rightarrow \text{Son diamètre : } D = a_{CC} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \tag{1-2-3}$$

(a_{CC} est la longueur des liaisons C — C dans les nanotubes soit 1.42 \AA)

Nous avons défini la partie cylindrique des nanotubes. Leur fermeture est possible par l'introduction de pentagones. Comme dans le cas des fullerènes, il suffit de six pentagones pour obtenir une courbure sphérique. La position des pentagones peut varier d'un tube à l'autre et détermine la forme de l'extrémité du tube (sphérique, polygonale ou conique).

Le nanotube ainsi réalisé est constitué d'une seule paroi de graphène, on parle alors de nanotube monoparoi (SWNT pour Single-Walled NanoTube sur la Figure 1.2.3). Les nanotubes monoparois furent découverts indépendamment par Ijima et al. [59] et Bethune et al. [60] en 1993. Leur diamètre peut varier de 1 à 5 nm et leur longueur peut dépasser le μm suivant la méthode de synthèse. L'existence d'interactions type Van der Waals entre les parois des SWNT fait qu'ils ont en général tendance à s'agglomérer en faisceaux de nanotubes appelés fagots. Ces fagots sont constitués d'une vingtaine à une centaine de tubes organisés selon un arrangement triangulaire dans la section [61, 62].

Auparavant, Iijima fait état en 1991 [63] de structures tubulaires carbonées, composées de plusieurs parois, en observant en microscopie électronique à transmission les suies issues de synthèse de fullerènes par arc électrique. Ces structures sont appelées aujourd'hui des nanotubes multiparois (MWNT pour Multi-Walled NanoTube) et consistent en plusieurs nanotubes de carbone concentriques n'ayant pas la même chiralité (cf Figure 1.2.3), créant ainsi une structure turbostratique [64-66] (on désigne par graphite turbostratique un empilement désordonné de plans graphènes). Du fait de cette structure, la distance entre les différentes parois des MWNTs est de 3.44 \AA [67] ce qui est légèrement supérieur à la distance inter-plans dans le graphite (3.35 \AA). Les nanotubes multiparois peuvent posséder 2 à une centaine de parois, c'est-à-dire un diamètre externe variant de 2 à 100 nm.

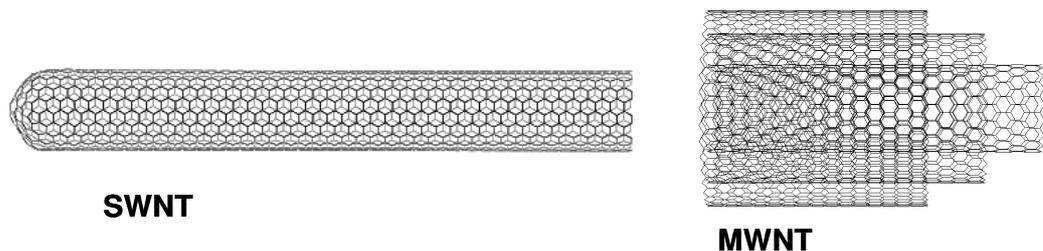


Figure 1.2.3 Structure de nanotubes de carbone monoparoi (SWNT) et multiparoi (MWNT).

Dans la réalité, les nanotubes, qu'il s'agisse des SWNTs ou des MWNTs, comportent des défauts de structure. Ces défauts sont en fait des cycles non hexagonaux dans le réseau de graphène qui peuvent être des pentagones ou des heptagones introduisant respectivement des courbures positives ou négatives sur la surface du tube. La combinaison de ces défauts notamment par paires pentagone-heptagone (appelées défauts de Stone-Wales [68]) sur un tube peut induire un grand nombre de géométries particulières [69] ; ils peuvent par exemple expliquer les variations de chiralité le long d'un tube ou encore la forme torsadée de certains nanotubes multiparois.

2.2.2.2 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multiparois. Beaucoup d'entre elles sont basées sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte telles que la synthèse par arc électrique ou par ablation laser mais les méthodes de production par voie chimique prennent aujourd'hui de plus en plus d'importance. Bien que toutes différentes, ces méthodes présentent des éléments en commun : une source de carbone (solide, gazeuse ou même liquide), des températures élevées (de 700 à 3000 °C), une atmosphère inerte et un ou des catalyseur(s) métallique(s) (les plus utilisés étant les métaux de transition Fe, Co, Ni...). Nous présentons rapidement ici le principe des trois principales méthodes utilisées.

⇒ Synthèse par arc électrique : Cette méthode consiste en la création d'une décharge électrique entre deux électrodes de graphite sous atmosphère inerte. Les températures atteintes entre ces deux électrodes sont très hautes et entraînent la sublimation du graphite. Les particules de catalyseur ont été introduites dans un trou au

milieu de l'anode. On retrouve un dépôt en forme de collerette autour de l'anode, ce dépôt est riche en SWNTs [59, 62]. Lorsque l'on utilise des électrodes en graphite pur, on obtient un dépôt contenant des MWNTs. La nature et la concentration des catalyseurs, la nature et la pression du gaz, le courant ou encore la géométrie du réacteur sont des paramètres qui vont influencer la quantité et la qualité des nanotubes obtenus [70, 71].

- ⇒ Synthèse par ablation laser : Cette méthode permet de mettre en évidence l'existence de fullerènes en 1985 [57]. Une pastille de graphite est placée à l'intérieur d'un tube à température contrôlée et sous atmosphère inerte. La pastille est sublimée par un laser pulsé et focalisé. Le carbone vaporisé va réagir et se déposer sur un collecteur en cuivre. L'utilisation d'une simple pastille de graphite permet la synthèse de MWNTs, l'insertion d'une faible quantité de catalyseur dans la pastille permet d'obtenir des SWNTs [61]. Ici aussi la quantité et la qualité des échantillons dépendent des paramètres d'élaboration.
- ⇒ Synthèse par décomposition catalytique : Cette méthode consiste à faire passer dans un four sous pression atmosphérique un flux de précurseurs carbonés gazeux (mélange hydrocarbures et gaz porteur) sur un support solide (céramique par exemple) contenant des particules de catalyseurs. Selon le temps de décomposition, la nature et la forme du catalyseur (notamment sa répartition sur le support), on peut obtenir des nanotubes mono ou multiparois plus ou moins longs, avec plus ou moins de défauts, courbés et enchevêtrés ou bien droits et alignés [72-74].

Ces différentes méthodes permettent de synthétiser des nanotubes de carbone en plus ou moins grande quantité. Le produit brut de synthèse n'est cependant pas complètement pur, on y trouve des nanotubes accompagnés de différentes phases carbonées (carbone amorphe ou en oignons) et /ou des particules de catalyseurs (qui peuvent être recouvertes de feuillets graphitiques). La production des nanotubes est donc obligatoirement suivie d'une étape de purification. Là encore, il existe plusieurs méthodes pour la purification des nanotubes de carbone : les méthodes physiques comme l'utilisation de tensioactifs [75] ou la microfiltration [76], ou les méthodes chimiques reposant le plus souvent sur des traitements à l'acide [77-79].

2.2.3 Propriétés

2.2.3.1 Propriétés mécaniques

La force des liaisons C — C confère aux nanotubes de carbone des propriétés mécaniques remarquables. Plusieurs études théoriques ont été menées afin de calculer les propriétés mécaniques des nanotubes. Des calculs *ab initio*, de dynamique moléculaire ou de mécanique des milieux continus ont prédit des modules d'Young longitudinaux variant de 0.7 à 5.5 TPa [80-83] pour des nanotubes de carbone monoparois. Etant donnée la structure creuse des SWNTs et le caractère mono-atomique de leur paroi, la définition du module d'Young de tels objets n'est pas si évidente. Dans les nombreux

travaux expérimentaux caractérisant mécaniquement les nanotubes, les formules employées pour calculer ces propriétés sont celles de la mécanique classique et notamment celles de la théorie des poutres. La validité de l'approche continue dans le cas des nanotubes a été discutée par Govindjee et Sackman [84]. Cette étude montre que plus le nombre de parois des nanotubes est faible, plus le module est surévalué. Une méthode de calcul de l'erreur commise est proposée.

Il existe à ce sujet plusieurs travaux de thèse et articles de revue récents faisant la liste des résultats expérimentaux les plus intéressants publiés dans les dix dernières années [58, 85, 86]. En s'en inspirant, le Tableau 1.2.1 fait ici un bref résumé des principaux résultats de la littérature.

Type de nanotubes	Essai mécanique	Propriétés mécaniques mesurées	Références
SWNTs (ablation laser)	Amplitude des vibrations thermiques sous MET	$E = 1.25 \text{ TPa}$	[87]
MWNTs (arc électrique)	Flexion 3 points par AFM	$E = (0.8 \pm 0.4) \text{ TPa}$	[88]
MWNTs (arc électrique)	Traction uniaxiale entre pointes AFM sous MEB	$0.27 < E < 0.95 \text{ TPa}$ $11 < \sigma_R < 63 \text{ GPa}$ $\epsilon_R = 12\%$	[89]
MWNTs (arc électrique)	Traction uniaxiale et flexion par micromachine sous MET	$E = (0.91 \pm 0.18) \text{ TPa}$ $\sigma_R = (150 \pm 45) \text{ GPa}$ $\epsilon_R \approx 3.5\%$	[90]

Tableau 1.2.1 Résultats expérimentaux issus de la littérature pour les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone : E , module d'Young longitudinal ; σ_R , contrainte à rupture et ϵ_R , déformation à rupture.

Bien que les valeurs expérimentales du module d'Young des nanotubes issues de la littérature soient très disperses, elles sont cependant du même ordre de grandeur (celui du module d'Young tangentiel d'un feuillet de graphène, 1TPa) et sont proches de celles prévues par les calculs théoriques.

Les nanotubes de carbone sont en général synthétisés avec des facteurs de forme élevés, leur conférant ainsi de bonnes propriétés de flexibilité. Poncharal et al. [91] ont montré par des expériences de flexion, induite par un champ électrique, sous MET qu'un nanotube multiparois de diamètre 20 nm peut se courber jusqu'à atteindre un rayon de courbure de 80 nm sans dépasser sa limite élastique. Si le champ est coupé, le nanotube revient à sa configuration droite originale et il ne reste aucune déformation. Cette étude montre aussi que le module d'Young d'un MWNT déterminé à partir de ces essais de flexion est d'autant plus faible que son diamètre est grand. Les auteurs expliquent ce phénomène original par l'apparition d'ondulations sur la surface en compression du tube courbé ; ces ondulations représentant un mode de flexion énergétiquement plus favorable que le mode "uniforme", du moins pour les tubes à gros diamètres.

Récemment, une étude a montré, par des expériences de traction uniaxiale sous AFM, que les nanotubes monoparois ont un comportement élastique linéaire jusqu'à un taux de déformation assez élevé, entre 5 et 10% et qu'au-delà ils présentent un régime plastique [92]. La déformation plastique des nanotubes peut s'expliquer par la formation de défauts de Stone-Wales (paires pentagone-heptagone) à leur surface [93, 94]. Dans le cas particulier de la déformation d'un nanotube multiparois, des phénomènes de télescopage des tubes peuvent intervenir mettant en jeu les interactions de Van der Waals qui existent entre les différentes parois du tube [95].

Les nanotubes de carbone présentent donc des propriétés mécaniques intrinsèques très intéressantes. Leur grande élasticité associée à leur forme effilée a ainsi inspiré leur application comme pointes plus précises et plus résistantes pour la microscopie à champ proche [96]. Les nanotubes font aussi l'objet de diverses études visant à les utiliser comme renfort dans des matériaux nanocomposites à matrice polymère. Le paragraphe 2.2.4 suivant de cette étude bibliographique fera un aperçu bibliographique de ces études les plus récentes.

2.2.3.2 Propriétés électriques

Outre leurs propriétés mécaniques intéressantes, les nanotubes de carbone présentent aussi des propriétés de conduction électrique particulières. En effet il a été établi qu'un nanotube monoparois d'indices de chiralité (n,m) peut être soit métallique si $n-m$ est multiple de 3, soit semi-conducteur dans le cas contraire [97]. La conductivité électrique d'un nanotube monoparois à température ambiante a été estimée entre 10^6 S.m^{-1} pour le fagot de nanotubes isolé et $1.7.10^4 \text{ S.m}^{-1}$ pour un mat pressé de fagots enchevêtrés [98, 99]. Concernant les nanotubes multiparois, en étudiant les propriétés électriques de MWNTs isolés en fonction de la température, Kaneto et al. montrent qu'ils peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs et qu'ils ont une conductivité moyenne entre 10^5 et 2.10^5 S.m^{-1} [100]. D'autres mesures faites sous microscope à force atomique en mode électrostatique ont donné pour la conductivité d'un MWNT une valeur de $1.5.10^6 \text{ S.m}^{-1}$ [101]. De par les difficultés techniques (notamment les problèmes liés aux contacts électriques) que représente la mesure de la conductivité électrique d'un nanotube de carbone, les valeurs obtenues sont assez dispersées.

Les propriétés électroniques intéressantes des nanotubes en ont fait une nouvelle alternative pour les composants électroniques. On peut par exemple envisager, en assemblant des tubes d'indices (n,m) différents, de réaliser des composants électroniques de taille nanométrique [102]. Plusieurs autres applications des nanotubes de carbone utilisant leurs propriétés électroniques ont été imaginées : les nanotubes peuvent être utilisés par exemple comme émetteurs d'électrons pour les écrans plats à effet de champs [103, 104] ; comme détecteurs chimiques en phase liquide [105] ou gazeuse [106]; ou encore comme convertisseurs d'énergie électrique en énergie mécanique dans des systèmes actionneurs [107].

Dispersés dans une matrice polymère, les nanotubes de carbone peuvent aussi donner lieu à un phénomène de percolation électrique. Les résultats de la littérature

concernant le seuil de percolation et les niveaux de conductivité électrique de tels matériaux composites sont très disparates et s'avèrent être particulièrement dépendants de la nature des nanotubes, de leur traitement de surface et de la qualité de leur dispersion [108-111].

2.2.4 Les nanotubes de carbone utilisés comme renfort dans les matrices polymères

Nous avons vu que les nanotubes de carbone sont de nouvelles formes carbonées qui présentent des propriétés mécaniques, électriques mais aussi thermiques [112] et optiques (propriétés d'émission de champ), remarquables. Ces nouveaux objets ont donc suscité un vif intérêt et de nombreux travaux essayant de mettre à profit ces propriétés dans diverses applications sont publiés chaque année. Les articles étudiant les nanotubes comme renfort dans les composites polymères sont notamment très nombreux. Loin de vouloir en faire une liste exhaustive, nous allons dans ce paragraphe faire un point sur les résultats publiés qui nous semblent les plus intéressants au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

Tous ces travaux utilisent différents types de matrice avec différents procédés de mise en forme et de dispersion des tubes. Les procédés d'élaboration des matériaux composites peuvent être organisés en 3 grandes classes : l'élaboration par voie solvant (le polymère et les charges sont respectivement dissout et dispersées dans le même solvant) ; par mélange direct (les charges sont mélangées directement à la résine avant l'ajout du durcisseur ou au polymère fondu) ; ou par polymérisation in-situ (les charges sont dispersées dans le monomère avant la réaction de polymérisation). La dispersion des nanocharges nécessite en général l'emploi d'ultrasons plus ou moins puissants.

Une grande partie de ces études s'est intéressée aux matrices de type résine époxyde [113-118]. Renforcés par des MWNTs, ces matériaux présentent, à l'état vitreux ($T < T_g$) un renforcement mécanique qui se traduit par une augmentation du module d'élasticité. Ce renforcement qui peut paraître important (de l'ordre de 20% pour 0.5-2 % vol. de MWNTs relativement à la matrice pure) est le résultat d'un fort couplage mécanique entre matrice et nanotubes. Des études récentes montrent que l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice époxy s'accompagne en générale d'une augmentation de la température de transition vitreuse, T_g , du polymère [119, 120]. Cette augmentation de T_g dépend du traitement de surface des tubes et résulte d'une augmentation du degré de réticulation de la résine qui se traduit par une augmentation de ses propriétés mécaniques notamment dans le plateau caoutchoutique, quand $T > T_g$. Le renforcement mécanique mesuré dans ce type d'étude peut donc être aussi le résultat du rôle d'accélérateur de la réticulation que peuvent jouer les nanotubes sur les matrices époxy. Pour parvenir à identifier et à comprendre le rôle que joue chacun des différents paramètres dans ce type de structures (morphologie, dispersion, interface...), une matrice de type résine thermodurcissable ne semble pas être le candidat modèle. En effet, la présence des nanotubes peut potentiellement modifier les propriétés intrinsèques de la matrice et il est très complexe (aussi bien expérimentalement que par des

approches de modélisation) de décorrélérer cet effet de l'effet de l'incorporation des charges rigides.

Dans une matrice polymère semi-cristalline, les nanotubes peuvent jouer un rôle d'agent nucléant et entraîner une modification de la cristallinité de la matrice. Un fort couplage mécanique est alors développé entre les nanotubes et la matrice via la phase cristalline ; il se traduit inmanquablement par une augmentation de module [121]. Bien que cet effet conduisent à des propriétés mécaniques intéressantes des matériaux nanocomposites, l'interprétation des résultats est, une fois encore, rendue difficile par l'influence que peuvent avoir les nanotubes sur les propriétés intrinsèques de ce type de matrices. Par conséquent, nous ne parlerons pas dans le présent chapitre des nanocomposites à matrice semi-cristalline,

Concernant l'utilisation de matrice de type thermoplastique amorphe, la plupart des résultats de la littérature porte sur des matériaux nanocomposites à l'état vitreux ($T < T_g$) [122-126]. Bien que le contraste de module entre la matrice (qui a un module d'Young de l'ordre du GPa en dessous de T_g) et le renfort (de l'ordre du TPa pour les nanotubes) soit tout de même important dans cette gamme de température, les résultats rapportés dans la littérature ne mettent en évidence qu'un faible renforcement mécanique pour ce type de matrices. La flexibilité élevée des nanotubes et l'aspect courbé qu'ils présentent au sein de la matrice sont sans doute à l'origine de ce faible renforcement. Une discussion basée sur des approches de modélisation et portant sur l'influence que peut avoir cette structure tortueuse des tubes sur leur module effectif de renfort dans une matrice vitreuse sera menée dans le troisième chapitre de cette étude bibliographique.

Rares sont les articles traitant du renforcement mécanique des nanotubes sur une matrice caoutchoutique ; c'est pourtant dans ce dernier cas que l'on peut s'attendre à observer les renforcements mécaniques les plus importants et à mettre en évidence les effets collectifs des nanotubes (en particulier les effets d'enchevêtrements entre tubes). On peut néanmoins citer les travaux de Fisher et al. [127] qui s'intéressent aux propriétés viscoélastiques de composites polycarbonate/MWNTs. Les auteurs mettent en avant une importante augmentation du module d'élasticité à $T > T_g$, qu'ils expliquent par des régions de mobilité moléculaire réduite au voisinage des nanotubes, mises en évidence par une augmentation de la contribution des longs temps de relaxation pour les matériaux composites. López-Manchado et al. [128] observent aussi un renforcement mécanique sur le plateau caoutchoutique de composites SWNTs/caoutchouc naturel accompagné d'une augmentation de T_g , là encore interprétée par une diminution de la mobilité des chaînes de polymère au voisinage des charges. Cette publication fait aussi une comparaison intéressante entre l'efficacité des noirs de carbone et celle des SWNTs comme agent de renfort dans le caoutchouc naturel. Aucune différence notable n'est observée entre les deux types de charge aussi bien au niveau de l'augmentation de module que de la modification de T_g .

Certains auteurs ont utilisé des modèles de champs moyen pour rendre compte du renfort mécanique dans des composites polymère/MWNTs. On peut utiliser par exemple le modèle de Tsai-Pagano [129] qui considère une répartition aléatoire de fibres

droites dans le plan. Dans le cas d'une matrice polystyrène Qian et al. [124] ajustent leurs valeurs expérimentales à ce modèle avec un module longitudinal équivalent pour les nanotubes de 450 GPa alors que pour une matrice polyimide Ogasawara et al. [130] utilisent une valeur de 20 GPa. Ces valeurs sont largement inférieures à celle du module longitudinal du nanotube isolé. La discussion est alors faite sur la qualité de l'interface entre matrice et nanotubes. Beaucoup de travaux portent effectivement sur les méthodes permettant d'améliorer cette interface, par fonctionnalisation chimique entre autres [131, 132]. L'aspect tortueux des tubes est aussi un paramètre essentiel responsable d'un module effectif de renfort plus faible que le module longitudinal du nanotube. En ce sens, plusieurs études récentes essayent d'élaborer des composites anisotropes à nanotubes alignés et droits [133-136], structure qui permettrait théoriquement des effets de renforts mécaniques différents et sans doute plus marqués que pour les structures isotropes enchevêtrées.

Force est de constater que les études rapportées précédemment ne justifient pas encore le fort engouement suscité par les nanotubes de carbone dans la communauté des matériaux nanocomposites. Bien que la démonstration de leurs propriétés intrinsèques hors du commun ne soit plus à faire, les nanotubes de carbone n'ont pas encore réellement fait leur preuve comme renfort mécanique dans les matrices polymères et ne se révèlent pas plus efficaces que d'autres charges plus classiques et moins coûteuses (noir de carbone, whiskers de cellulose...). Malgré les nombreuses études expérimentales récentes rapportant les propriétés de composites polymère/nanotubes de carbone, les paramètres régissant les propriétés de ce genre de systèmes ne sont, à l'heure actuelle, pas complètement identifiés.

2.3 Conclusion

Les nanorenforts flexibles demeurent aujourd'hui un enjeu scientifique. La majorité des travaux présentés considèrent ces nanorenforts à haut facteur de forme pris individuellement, peu de discussions sont faites en considérant leur comportement collectif. Les liens existant entre leur propriété de flexibilité, la nature de leurs interactions et leurs propriétés intrinsèques, et les propriétés macroscopiques des matériaux composites qu'ils constituent restent à comprendre. Cette compréhension ne peut être détachée d'une étude rigoureuse de ce type de matériaux incluant l'élaboration de matériaux modèles, leurs caractérisations morphologique, mécanique et électrique complètes ; le tout étant inévitablement associé à une approche de modélisation prenant en compte la microstructure. Les valeurs des propriétés intrinsèques de ces renforts apparaissent, de plus, au vu de la littérature, très disparates. Dans l'optique d'une telle approche, la question se pose alors de savoir quel paramètre intégrer dans le modèle.

Pour terminer cette étude bibliographique, nous allons donc, dans un dernier chapitre, présenter les différents modèles qui existent et qui portent sur les matériaux à structure fibreuse.

3 Approches de modélisation sur les réseaux fibreux

3.1 De la fibre droite vers la fibre tortueuse

Les approches micromécaniques classiques (homogénéisation par calculs de champ moyen) permettant de modéliser le renforcement mécanique dans les matériaux composites considèrent des charges isolées avec une géométrie simple : sphères, disques, ellipses ou fibres droites [137]. Quand les charges ont un facteur de forme particulièrement élevé et présentent par conséquent de bonnes propriétés de flexibilité, il est apparu indispensable de prendre en compte l'aspect courbé des charges dans la modélisation mécanique. Il existe plusieurs approches théoriques portant sur l'évaluation du module élastique effectif de nanotubes de carbone isolés dans une matrice. Dans leurs travaux, Fisher et al. [138] considèrent un nanotube (approximé par un cylindre solide à section circulaire) infiniment long dont la tortuosité est supposée sinusoïdale, $y = a \cdot \cos(2\pi z/\lambda)$ sur la Figure 1.3.1 (a), isolé dans une matrice. Le module du volume ainsi considéré est calculé par éléments finis en associant à chaque phase un comportement élastique linéaire isotrope. Les auteurs proposent ensuite, en appliquant une loi des mélanges classique, de remonter au module élastique effectif du nanotube, E_{ERM} , représentant, en fait, le module d'une inclusion droite qui, sous sollicitation identique, donnerait la même réponse mécanique du volume considéré. L'évolution de ce module effectif en fonction du facteur de tortuosité pour différents contrastes de modules entre matrice et tube est représentée sur la Figure 1.3.1 (b). On retrouve bien entendu le module du nanotube pour une tortuosité nulle, le module effectif décroît ensuite rapidement quand la tortuosité augmente ; ce comportement est d'autant moins prononcé que le rapport $E_{ratio} = E_{NT} / E_{matrice}$ est faible. Enfin, les auteurs mettent en avant la possibilité de tenir compte de la tortuosité des nanotubes en intégrant ces valeurs de E_{ERM} dans les approches micromécaniques traditionnelles (le modèle de Mori-Tanaka qui fait un calcul d'homogénéisation de particules isolées dans un volume est par exemple utilisé dans l'article).

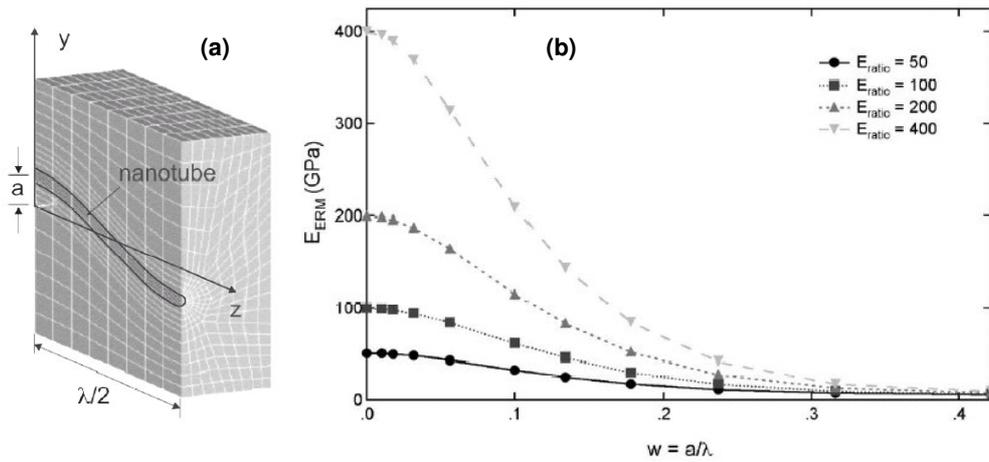


Figure 1.3.1 (a) Représentation du volume élémentaire pour le calcul par éléments finis. (b) Module effectif du nanotube (E_{ERM}) en fonction du facteur de tortuosité (a/λ) pour différents rapports de modules des phases, $E_{ratio} = E_{NT} / E_{matrice}$ (avec $E_{matrice} = 1$ GPa) d'après [138].

Shi et al. [139] observent aussi par un calcul analytique une forte décroissance du module effectif du nanotube avec sa tortuosité. Dans cet article, la tortuosité est simulée par une forme en ressort hélicoïdal du nanotube.

L'aspect courbé et tortueux du nanotube lui confère, lorsqu'il est dispersé dans une matrice polymère, des propriétés mécaniques effectives plus faibles que celles du nanotube droit. Nous nous sommes intéressés précédemment à des études considérant les nanotubes isolés les uns des autres dans une matrice. Les résultats présentés, ne tiennent par conséquent pas compte de l'effet d'interactions entre tubes et d'éventuels effets de structure et d'enchevêtrement. Il paraît cependant indispensable de prendre en compte ces paramètres lors de l'emploi de telles nanocharges longues et flexibles comme renfort dans des matériaux composites.

3.2 Structures enchevêtrées et percolation

Au début des années 1980, le problème de percolation dans un réseau tridimensionnel de bâtonnets rigides a inspiré de nombreux travaux. Balberg et al. [140] conjecturent que le seuil de percolation, p_c , est inversement proportionnel au volume exclu par l'objet considéré, V_{ex} :

$$p_c = \frac{N_c}{V} \propto \frac{1}{V_{ex}} \quad 1-3-1$$

où N_c représente le nombre de bâtonnets au seuil de percolation et V , le volume considéré. Le volume exclu d'un objet est défini comme le volume autour de cet objet auquel le centre d'un objet similaire ne peut pas appartenir si on veut éviter l'interpénétration des objets [141]. Dans le cas d'un bâtonnet ayant la forme d'un cylindre de

longueur L et de rayon R avec des extrémités hémisphériques le volume exclu est donné par :

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R} \right) + \frac{3}{8\pi} \langle \sin(\gamma) \rangle \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right] \quad 1-3-2$$

$\langle \sin(\gamma) \rangle$ est la valeur moyenne de $\sin(\gamma)$, γ étant l'angle entre deux bâtonnets positionnés aléatoirement (pour une orientation isotrope de bâtonnets, $\langle \sin(\gamma) \rangle = \pi/4$). Il a été montré par Bug et al. que la proportionnalité dans l'équation 1-3-2 devient une égalité pour des bâtonnets très minces ($R/L \rightarrow 0$) [142].

Une étude statistique (dite simulation de Monte Carlo), consistant en un tirage aléatoire de bâtonnets dans un volume, a été menée par Balberg et al. [143] pour déterminer le seuil de percolation et le comparer au modèle analytique précédent. Les bâtonnets sont générés à partir de leurs coordonnées polaires θ et φ ayant une distribution uniforme sur les intervalles $[-\pi/2, \pi/2]$ et $[0, 2\pi]$ respectivement. Néda et al. [144] soulignent qu'une erreur est commise dans cet article lors du tirage aléatoire isotrope des bâtonnets. En effet, une distribution aléatoire suppose que l'extrémité d'un bâtonnet, si on suppose l'autre extrémité fixée en un point, peut de manière isoprobable se trouver en n'importe quel point de la surface de la sphère de rayon L , longueur du bâtonnet. Néda et al. montrent qu'une telle distribution ne peut être obtenue qu'en utilisant une distribution pondérée de l'angle θ , ce qui est réalisé immédiatement en distribuant uniformément la valeur $\sin(\theta)$ et non plus la valeur de θ directement. La comparaison des valeurs du seuil de percolation trouvées par Balberg et al. avec celles données par le modèle analytique est donc largement faussée. La validité de la règle du volume exclu est donc finalement validée par Néda et al. [144]. Favier et al. [45] ont ensuite calculé par ce genre d'approche Monte Carlo l'évolution du seuil de percolation en fonction du facteur de forme des bâtonnets, f ($f = L/d$), sur des réseaux 3D. Les résultats de ces simulations sont présentés sur la Figure 1.3.2. On observe que le seuil de percolation diminue rapidement quand le facteur de forme des bâtonnets augmente. Les résultats calculés en 3D dans cet article s'accordent parfaitement avec l'équation de Nan qui donne l'évolution du seuil de percolation en fonction du facteur de forme pour $f \gg 1$ [145] :

$$\psi_c = \frac{0.7}{f} \quad 1-3-3$$

La Figure 1.3.2 fait aussi la comparaison entre les simulations précédentes et la théorie du volume exclu, et semble confirmer la validité de cette théorie pour les facteurs de formes élevés.

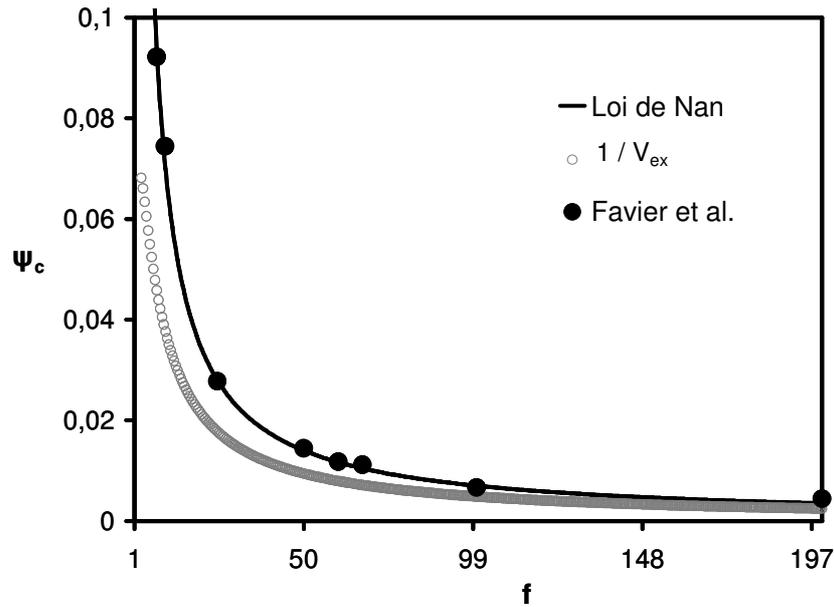


Figure 1.3.2 Evolution du seuil de percolation ψ_c (exprimé en fraction volumique) en fonction du facteur de forme f des fibres. Comparaison des valeurs déterminées à partir de la loi de Nan [145], de la théorie du volume exclu [140] et des résultats de simulations de structures de fibres droites aléatoirement réparties obtenus par Favier et al. [45].

Une dernière étude a mis en évidence l'influence de la courbure des fibres sur le seuil de percolation dans des réseaux bidimensionnels de fibres [146]. La Figure 1.3.3 présente les résultats obtenus dans cet article pour des fibres ayant une forme sinusoïdale, leur longueur est constante et les auteurs font varier leur ratio de courbure moyen τ . Ce ratio est défini comme étant le rapport entre la longueur moyenne de fibre entre deux contacts consécutifs et la distance entre ces deux contacts (cf : Figure 1.3.3 (a)). Ces résultats mettent en évidence la forte influence de la courbure des fibres sur le seuil de percolation 2D. Les auteurs mettent en avant que le fait d'augmenter la courbure des fibres va fortement diminuer la probabilité d'intersection entre deux fibres.

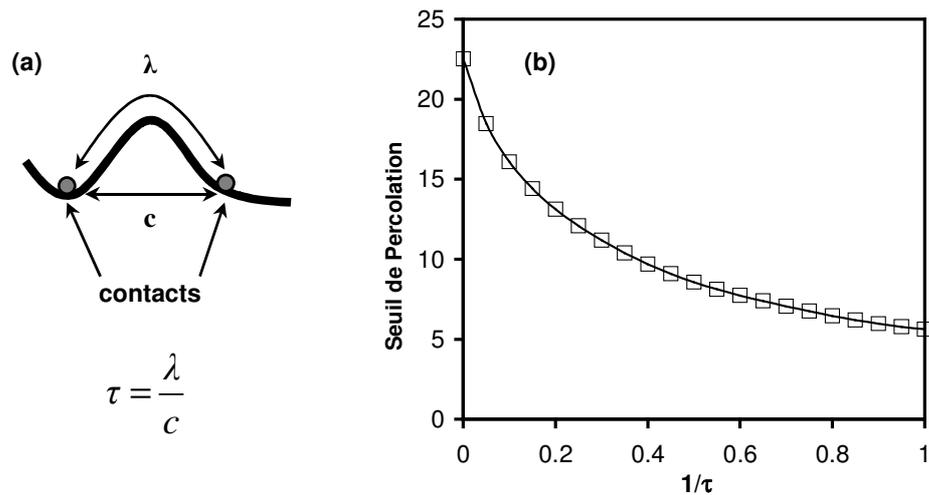


Figure 1.3.3 (a) Définition du ratio de courbure τ entre deux contacts d'une fibre. (b) Evolution du seuil de percolation 2D en fonction de la courbure des fibres d'après [146].

3.3 Application aux propriétés électriques

Plusieurs études récentes ont été consacrées à la modélisation du lien entre percolation et propriétés électriques de structures fibreuses. En 1999, Flandin et al. [46] ont modélisé les propriétés électriques en courant alternatif de nanocomposites polymère/whiskers de cellulose conducteurs (présentés dans le paragraphe 1.3.2 de cette partie). Ce modèle génère un circuit équivalent de type RC à partir d'une distribution aléatoire de bâtonnets en 3D. L'évolution de la conductivité électrique complexe en fonction de la fréquence du champ électrique est ainsi simulée pour différentes fractions volumiques de whiskers. Les auteurs montrent que les valeurs de conductivité et le seuil de percolation déterminés par ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

L'apparition des nanotubes de carbone avec leurs propriétés électriques intéressantes, puis leur utilisation dans les matériaux composites a aussi inspiré différentes approches de modélisation électrique. Cheng et al. [147] construisent par exemple un réseau de résistances équivalent à une dispersion 2D de nanotubes et mettent en évidence l'effet du facteur de forme et de l'alignement des tubes sur les valeurs de la conductivité en courant continu et sur le seuil de percolation. Dernièrement, Grujicic et al. [148] montrent par un modèle similaire de type RC en 3D, que l'arrangement en fagots des SWNTs (considérés comme droits) conduit à une augmentation du seuil de percolation ; les niveaux de conductivité calculés sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour une dispersion de SWNTs sans prise en compte des interactions entre tubes.

3.4 Modélisation des propriétés mécaniques d'assemblages de fibres

Les premiers modèles analytiques décrivant les réseaux de fibres traitent de la modélisation de feuilles de papier. Nous recommandons la thèse de S. Heyden [149] qui fait un rappel historique des principaux modèles qui existent concernant ces réseaux de fibres cellulosiques. La feuille de papier y est considérée comme un réseau 2D de fibres courbées unidimensionnelles ayant un comportement linéaire élastique, les contacts entre fibres sont supposés parfaits. En faisant une hypothèse de déformation uniforme (le déplacement de chaque nœud ou point de contact du réseau est régi par le champ moyen de déformation), les constantes élastiques de la feuille peuvent être déterminées. Elles sont reliées à plusieurs paramètres : les propriétés élastiques de la fibre, le rapport entre la densité de la feuille et la densité de la fibre, et diverses propriétés géométriques du réseau (longueur de segments de fibre, épaisseur de la fibre...). Ces modèles considèrent des fibres très longues qui traversent la surface considérée ; les premiers supposaient des contraintes uniquement selon l'axe de la fibre, ils ont ensuite été améliorés par la prise en compte des sollicitations en flexion puis en cisaillement de la fibre et en considérant l'influence des propriétés de contact.

Berhan et al. [150] se sont récemment inspirés de ces modèles classiques pour décrire les propriétés des feuilles de nanotubes de carbone en les considérant comme des réseaux de fibres 1D droites et infiniment longues. Les propriétés mécaniques de la feuille sont calculées en considérant un réseau de poutre et en modélisant les contacts par des ressorts de flexion. Bien que les valeurs de module calculées soient largement supérieures aux valeurs expérimentales, l'accent est mis par les auteurs sur l'importance du contact (plusieurs calculs sont faits avec des valeurs de raideur de contact différentes) sur les propriétés de la feuille. De façon identique, la même équipe s'est aussi intéressée à l'influence de la courbure des fibres sur les propriétés de la feuille [151] et a montré la rapide décroissance du module de la feuille avec la courbure des fibres.

Plusieurs modèles ont considéré un empilement 3D de fibres et ont calculé, en prenant en compte essentiellement la flexion des fibres, leurs propriétés mécaniques en compression. En 1998, Toll généralise ces modèles et met en évidence que tous les enchevêtrements de fibres en compression uniaxiale présentent un régime élastique non-linéaire caractérisé par une relation entre pression et fraction volumique suivant une loi puissance avec un exposant n [152] :

$$P = kE(\phi^n - \phi_0^n) \quad 1-3-4$$

où P est la pression, E est le module élastique des fibres, ϕ est la fraction volumique de fibres et ϕ_0 est la fraction volumique critique en dessous de laquelle P est nulle ; k est une constante adimensionnelle. Quand les fibres sont orientées aléatoirement en 3D, Toll montre que $n = 3$ et qu'on retrouve donc des modèles plus anciens comme le modèle de Van Wyk, détaillé dans [85]. Dans le cas d'un arrangement bidimensionnel des fibres, un exposant $n = 5$ est trouvé. Les exposants relevés expérimentalement pour des

faisceaux de fibres alignées sont compris entre 7 et 15.5. Toll fait aussi remarquer que la pression commence à apparaître (quand $\phi \geq \phi_0$) pour un nombre moyen de contacts par fibre constant, indépendant du facteur de forme de la fibre et égal à 8.

Baudequin et al. [153] se sont par la suite intéressés au comportement en compression de réseaux de fibres de verre peu denses. Ils expliquent le comportement élastique non-linéaire de ce type de structures par le réarrangement des fibres et l'augmentation du nombre de contacts entre fibres au fur et à mesure de la compression. Le modèle proposé par les auteurs suppose que la distance entre contacts varie lors de la compression et que la déformation des fibres se fait uniquement en flexion (leur compression et leur élongation sont ignorées) selon une loi d'élasticité linéaire. En introduisant cette statistique des contacts le modèle aboutit à une relation entre la contrainte et la déformation globales du volume considéré, de type : $\sigma \propto (\varepsilon^* - \varepsilon)^{-3/2}$ où ε^* est une caractéristique intrinsèque au matériau. Les résultats expérimentaux paraissent suivre parfaitement le modèle pour des déformations supérieures à 60%.

3.5 Conclusion

L'étude théorique des réseaux fibreux continue aujourd'hui de faire l'objet de nombreux travaux. Les approches les plus abouties portent sur des réseaux de fibres droites et rigides ; la percolation dans ce type de structures, ainsi que leurs propriétés mécaniques et électriques ont pu ainsi être modélisées de manière précise.

Des fibres très longues et facilement flexibles donnent lieu à des structures enchevêtrées, plus complexes que celles dues à des dispersions de fibres droites. La modélisation de telles structures demeure à l'heure actuelle incomplète. Récemment, plusieurs articles se sont intéressés à ce type de fibres assemblées en réseaux 2D, et ont modélisé leurs propriétés mécaniques et la percolation. Des paramètres pertinents dans ce type de structures semblent se dégager de ces études préliminaires. L'efficacité du contact entre fibres semble notamment être un des paramètres qui gouvernent les propriétés macroscopiques de la structure. La courbure des fibres est aussi une caractéristique essentielle de ce type de matériau, elle conditionne les propriétés mécaniques du segment de fibre sollicité entre deux contacts.

4 Conclusion de la première partie

Les nanofibrilles de cellulose et les nanotubes de carbone sont des objets nanométriques ayant un facteur de forme très élevé qui peuvent par conséquent présenter une forme courbée et tortueuse à l'équilibre. Ils suscitent à l'heure actuelle une production scientifique active. Les propriétés mécaniques et électriques intrinsèques de ces objets ont été largement caractérisées et modélisées et présentent un grand intérêt dans l'optique de leur utilisation comme renfort dans les matériaux composites. La compréhension des liens existant entre la microstructure complexe de tels matériaux et leurs propriétés macroscopiques demeure un défi. L'étude de nanocomposites à matrice polymère dans laquelle sont dispersées de telles nanocharges est une suite logique des études précédentes portant sur des nanocharges sphériques ou sous forme de fibres droites.

Un protocole permettant l'individualisation de nanofibrilles de cellulose a été mis en place et optimisé au CERMAV [48]. Elles sont obtenues en suspension aqueuse stable ; cela permet lorsque la matrice est également produite en suspension (matrice latex), une mise en œuvre des composites par voie aqueuse. Les nanotubes peuvent aussi être dispersés dans l'eau sans modification de leur structure, par simple voie physico-chimique. La comparaison entre ces nanofibrilles de cellulose et les nanotubes de carbone multiparois, objets comparables en terme de forme, comme renfort dans une matrice polymère permet l'étude de l'influence des propriétés intrinsèques des nanocharges et de la nature des interactions charge-charge (création de liaisons hydrogène entre les nanofibrilles, interactions faibles dans le cas des MWNTs), sur les propriétés macroscopiques du matériau nanocomposite. On pourra ainsi comparer les propriétés mécaniques et électriques observées expérimentalement avec celles prédites par certains modèles existants ou par de nouvelles approches développées pour ce type de microstructure.

Partie 2

Techniques Expérimentales

-
- 1 La spectroscopie mécanique**
 - 2 Essais mécaniques aux grandes déformations**
 - 3 Caractérisation électrique**
 - 3.1 Mesures diélectriques
 - 3.2 Mesures couplées sous grandes déformations
 - 4 La calorimétrie différentielle à balayage**
 - 5 Caractérisation morphologique**
 - 5.1 Microscopie électronique à transmission
 - 5.2 Microscopie électronique à balayage environnementale
 - 5.3 Diffraction des rayons X aux grands angles
-

Nous présentons dans ce chapitre, les principales techniques expérimentales utilisées pour notre étude des matériaux nanocomposites.

1 La spectroscopie mécanique

La spectroscopie mécanique (ou analyse mécanique dynamique) permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau par la mesure de son module dynamique en fonction de la température (on parle alors de mesures isochrones) ou de la fréquence de sollicitation (mesures isothermes). L'échantillon est sollicité par l'application d'une contrainte ou d'une déformation sinusoïdale ³ :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t) \text{ ou } \varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad 2-1-1$$

Il en résulte, en régime linéaire, une déformation ou une contrainte également sinusoïdale et déphasée d'un angle δ :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t - \delta) \text{ ou } \sigma^* = \sigma_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad 2-1-2$$

Les sollicitations sont en général de très faible amplitude (entre 10^{-4} et 10^{-6}) de façon à rester dans le domaine linéaire.

On peut ainsi mesurer le module dynamique complexe G^* qui s'exprime par le rapport σ^*/ε^* :

$$G^* = G' + iG'' \quad 2-1-3$$

On peut donc écrire :

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos\delta \text{ et } G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin\delta \quad 2-1-4$$

$\tan(\delta)$ est appelé coefficient de frottement intérieur et représente la proportion d'énergie dissipée sous forme de chaleur dans un échantillon par rapport à l'énergie élastique mise en jeu au cours du cycle. Les variations du module complexe G^* et de $\tan(\delta)$, en fonction de la température ou de la fréquence, permettent d'identifier les relaxations associées aux divers degrés de liberté des chaînes macromoléculaires.

Nous avons utilisé le spectromètre mécanique mis au point au G.E.M.P.P.M. de l'INSA de Lyon [154, 155]. Il s'agit d'un pendule de torsion fonctionnant en régime harmonique forcé, à des fréquences comprises entre 10^{-5} et 5 Hz. Il se compose d'une partie mécanique et d'une partie électronique. Toutes les mesures ont été effectuées à une fréquence de 0.1 Hz (mesures isochrones) sur une rampe de température allant de 17 K à 500 K à 1 K/minute.

³ Contraintes et déformations seront désignées de manière générale par les lettres σ et ε , bien que pour des sollicitations de type torsion ou cisaillement, l'usage veuille qu'on utilise les lettres γ et τ .

La partie mécanique est représentée sur la Figure 2.1.1. Le couple de torsion est créé par l'interaction entre l'aimant et les bobines d'Helmholtz parcourues par un courant sinusoïdal. Il est transmis par l'intermédiaire d'une tige verticale fortement rigide à l'extrémité supérieure de l'échantillon. La déformation angulaire Θ^* de très faible amplitude ($\approx 1^\circ$) est mesurée par un système optique de diode laser et de cible réfléchissante. L'échantillon est placé dans un four thermorégulé lui-même immergé dans l'azote liquide.

La partie électronique interfacée à un ordinateur permet le pilotage de l'expérience. Il est possible de travailler en contrainte imposée ou en déformation imposée ; dans ce dernier cas, l'électronique asservit la déformation.

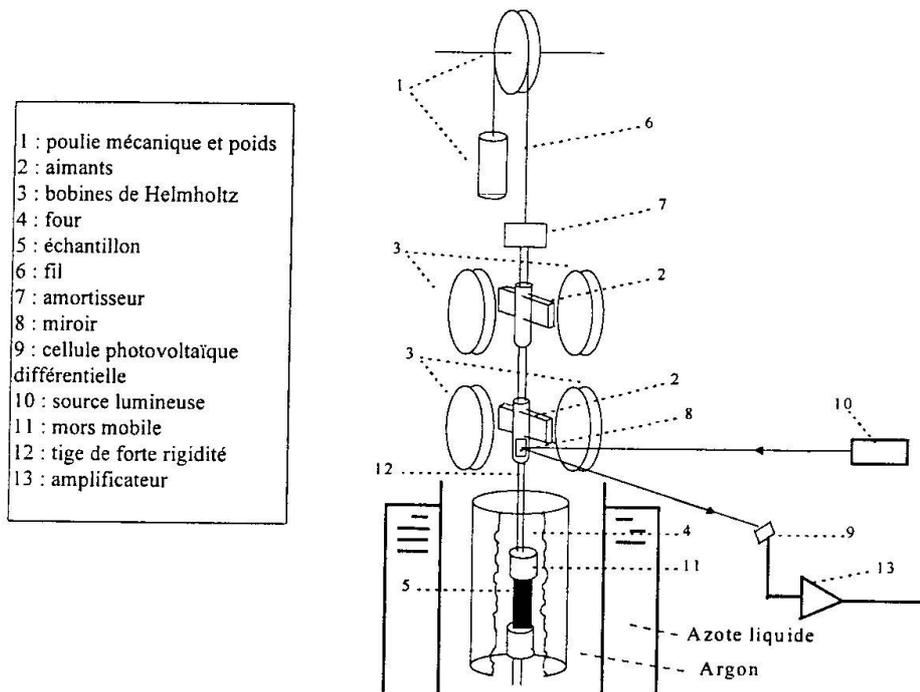


Figure 2.1.1 Schéma de principe du pendule de torsion.

Les échantillons testés sont des parallélépipèdes rectangles dont les dimensions sont les suivantes :

$$9 \text{ mm} < L < 12 \text{ mm}$$

$$2 \text{ mm} < l < 3 \text{ mm}$$

$$0.5 \text{ mm} < e < 1 \text{ mm}$$

e , l , L sont respectivement l'épaisseur, la largeur et la longueur de l'échantillon.

Le module de cisaillement dynamique G^* est calculé de la façon suivante :

$$G^* = \frac{I \Gamma^*}{f \Theta^*} \quad 2-1-5$$

Γ^* est le couple de torsion, Θ^* est la déformation angulaire de l'échantillon. f est un facteur de forme qui s'écrit pour les échantillons de forme parallélépipédique :

$$f = \frac{\beta \cdot e^3 \cdot l}{L} \quad 2-1-6$$

β varie en fonction du rapport e/l .

2 Essais mécaniques aux grandes déformations

Des essais de traction ont été effectués à $T > T_g$ sur un appareil de traction type MTS 1/ME. La fixation de l'échantillon s'effectue à l'aide de mors pneumatiques. La force est mesurée par une cellule de 100 N. Cette machine est équipée d'une étuve thermorégulée permettant d'effectuer des essais à des températures supérieures à la température ambiante. La géométrie et les dimensions des éprouvettes de traction sont représentées sur la Figure 2.2.1, les têtes de l'éprouvette sont serrées entre deux mors pneumatiques.

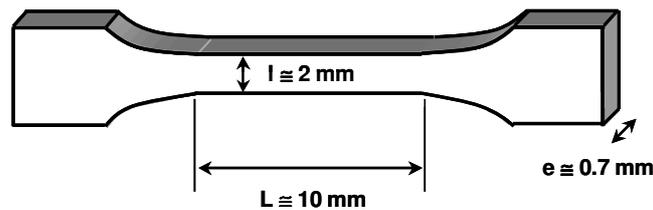


Figure 2.2.1 Géométrie et dimension d'une éprouvette de traction.

Les essais sont réalisés à vitesse de traverse constante. L'appareil donne accès à la force F exercée sur l'échantillon en fonction de son allongement ΔL . Les résultats peuvent alors être exprimés en fonction de la déformation vraie ε_v et de la contrainte vraie σ_v ou bien de la contrainte nominale σ_n et de la déformation nominale ε_n . Contrairement aux valeurs nominales, les valeurs vraies tiennent compte de la diminution de section de l'éprouvette au cours de l'essai. Ces valeurs sont calculées à partir des formules suivantes :

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} \text{ et } \sigma_n = \frac{F}{S_0} \quad 2-2-1$$

$$\varepsilon_v = \ln\left(\frac{L_0 + \Delta L}{L_0}\right) \text{ et } \sigma_v = \frac{F}{S} \quad 2-2-2$$

S_0 et L_0 représentent la section et la longueur initiales de l'éprouvette. S est la section instantanée de l'éprouvette, pour la déterminer nous avons supposé la conservation du volume de l'échantillon, c'est-à-dire :

$$V = V_0 = L_0 S_0 = L S \quad 2-2-3$$

3 Caractérisation électrique

3.1 Mesures diélectriques

Les mesures de conductivité ont été réalisées à température ambiante sur une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10^6 Hz avec un système Solartron composé d'un analyseur de réponse en fréquence et d'une interface diélectrique avec un module de référence.

Les éprouvettes sont des parallélépipèdes (dimensions : $4 \times 0.7 \times 15$ mm³) dont les extrémités ont été recouvertes par de la laque d'argent pour améliorer le contact avec les électrodes (pinces crocodiles). Afin de diminuer le bruit sur les mesures, l'ensemble du montage (échantillon et électrodes) est placé dans une cage de Faraday reliée à la masse de l'analyseur en fréquence.

Une tension sinusoïdale est appliquée :

$$U^* = U_0 \exp(i\omega t) \quad 2-3-1$$

Il en résulte un courant sinusoïdal déphasé d'un angle δ :

$$I^* = I_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad 2-3-2$$

La conductivité électrique complexe est donnée par :

$$\sigma^* = \frac{I^*}{U^*} = \sigma' + i\sigma'' \quad 2-3-3$$

On a donc accès aux parties réelles et imaginaires de la conductivité :

$$\sigma' = (I_0/U_0) \cos \delta \text{ et } \sigma'' = (I_0/U_0) \sin \delta \quad 2-3-4$$

3.2 Mesures couplées sous grandes déformations

Les propriétés électriques d'un matériau composite à matrice polymère (isolante) renforcée par des charges conductrices sont intimement liées à sa microstructure. Afin de pouvoir mesurer l'évolution de la conductivité liée à la modification de cette microstructure sous grandes déformations un dispositif expérimental a été mis au point. Ce dispositif est largement inspiré de celui mis en place par L. Flandin au cours de sa thèse [5]. Un échantillon est placé dans une machine de traction (MTS) et isolé électriquement du reste de la machine. Pour cela nous avons inséré entre les mors et l'échantillon un matériau isolant (PVC), les mors utilisés ici sont des mors vissés avec une vis isolante (en Nylon). Parallèlement, les deux extrémités de l'échantillon sont recouvertes de laque d'argent et connectées au spectromètre diélectrique décrit précédemment. Les éprouvettes sont de forme parallélépipédique et de dimensions : $4 \times 0.7 \times 15$ mm³.

La Figure 2.3.1 représente schématiquement le montage réalisé. Le principe de l'acquisition est le suivant : on enregistre en fonction du temps l'allongement ΔL et la force F exercée sur l'échantillon, d'une part, et son impédance complexe Z^* , d'autre part. La qualité des résultats obtenus est significativement améliorée quand l'ensemble échantillon et électrodes est entouré d'un tube conducteur relié à la masse de l'analyseur en fréquence, on diminue ainsi le bruit sur les mesures d'impédances.

L'objectif final est de connaître la contrainte et la conductivité complexe en fonction de la déformation. Comme pour le calcul de la contrainte et de la déformation, la conductivité électrique est déterminée en faisant l'hypothèse de conservation du volume :

$$\sigma^* = Y^* \frac{L}{e.l} = Y^* \frac{L^2}{V_0} \quad 2-3-5$$

où L , l et e sont respectivement la longueur, la largeur et l'épaisseur instantanées de l'éprouvette; V_0 est son volume initial et Y^* l'admittance complexe ($Y^* = (Z^*)^{-1}$).

La vitesse de traction est constante durant les essais et a été choisie comme un bon compromis entre une vitesse trop grande qui limiterait le nombre d'acquisitions électriques et une vitesse plus faible qui permettrait une recouvrance importante du matériau durant l'essai.

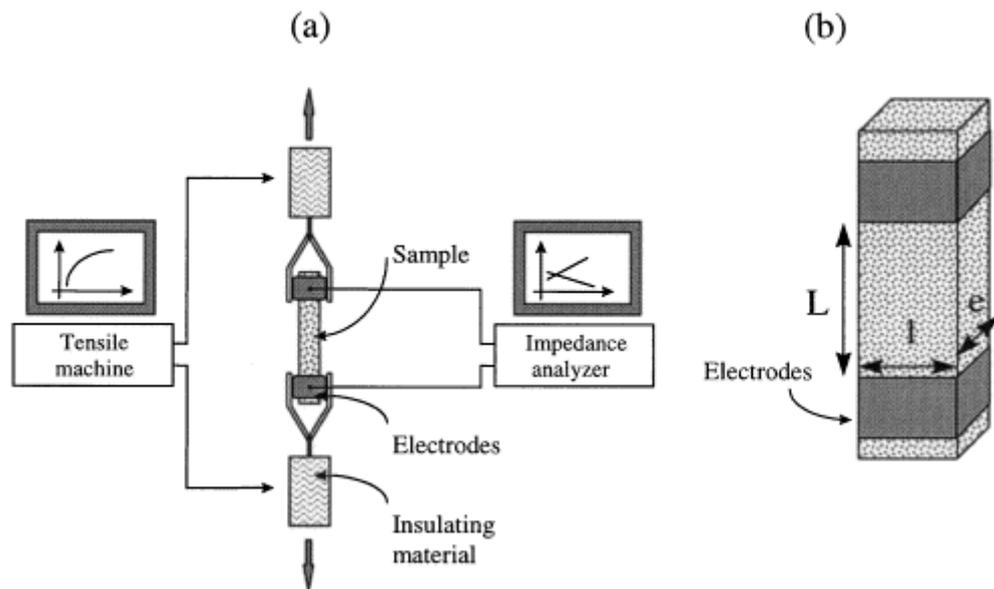


Figure 2.3.1 Représentation schématique de l'appareillage (a) ainsi que de la disposition des électrodes sur l'échantillon (b) [44].

4. La calorimétrie différentielle à balayage

La mesure de la capacité calorifique à pression constante C_p en fonction de la température permet de caractériser les changements d'état physique affectant l'échantillon, en particulier la transition vitreuse dans le cas des polymères amorphes et la fusion des zones cristallines pour les polymères semi-cristallins.

Tous les essais ont été réalisés sur des échantillons de masse comprise entre 10 et 20 mg, et pour une vitesse de balayage valant $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. La mention de la température de transition vitreuse dans le texte, T_g , fera en fait référence à la température T_{g2} , point d'inflexion du spectre de DSC. Par ailleurs, la variation reportée de la capacité calorifique, ΔC_p , est toujours ramenée à la masse effective de polymère testé (c'est-à-dire corrigée de la masse de particules inorganiques dans le cas de polymères chargés).

5 Caractérisation morphologique

5.1 Microscopie électronique à transmission

La morphologie des nanocharges étudiées ainsi que la microstructure des matériaux nanocomposites (état de dispersion des renforts nanométriques au sein de la matrice) ont été observées en microscopie électronique à transmission (MET) conventionnelle.

Une goutte de suspension diluée de nanorenforts a été déposée sur une grille de microscopie en cuivre recouverte d'une couche de carbone amorphe à trous. Une fois que toute la phase liquide (eau ou éthanol) est évaporée, la grille est ensuite observée à température ambiante avec un microscope électronique à transmission JEOL 200CX pour les observations à faible grossissement, et un JEOL 2010FEG pour les observations à haute résolution.

Pour l'observation des matériaux nanocomposites, des coupes ont été réalisées par cryo-ultramicrotomie avec un Ultracut Reichert S équipé d'un couteau diamant. La température de l'échantillon est réglée à -20°C et la vitesse de déplacement du couteau est de $4\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Les lames minces (d'épaisseur caractéristique 60 nm) sont ensuite récupérées sur des grilles de microscopie en cuivre.

5.2 Microscopie électronique à balayage environnementale

La microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM, pour environmental scanning electron microscopy) s'appuie principalement sur deux innovations techniques [156] :

⇒ L'utilisation d'un système de pompage différentiel entre la colonne du microscope, qui reste dans un bon vide, et la chambre d'observation. Cela permet

d'imager des échantillons dans un environnement gazeux contrôlé, avec une pression pouvant atteindre 1330 Pa.

⇒ La mise au point d'un nouveau type de détecteur, le GSED (gaseous secondary electron detector) fonctionnant grâce à une amplification du signal électronique par le gaz présent dans la chambre du microscope. Il permet de détecter des électrons secondaires émis par l'échantillon sous une pression partielle de 13 à 1330 Pa.

L'ESEM offre ainsi plusieurs avantages par rapport aux techniques classiques de microscopie à balayage. En effet, l'interaction des électrons émis par l'échantillon avec le gaz de la chambre présente un effet secondaire intéressant : les ions positifs formés vont venir compenser les charges négatives qui peuvent s'accumuler à la surface des échantillons isolants. Il est alors possible d'observer en ESEM des échantillons isolants sans métallisation préalable (méthode contraignante qui peut fausser les observations). Une telle technique permet aussi d'observer des échantillons hydratés. En effet, en refroidissant légèrement l'échantillon par une platine Peltier, il est possible de rester pendant l'observation au dessus de la pression de vapeur saturante de l'eau (environ 800 Pa à 3°C).

L'ESEM a aussi été utilisé dans un nouveau mode d'imagerie, le wet STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) ou STEM hydraté, développé par A. Bogner dans le cadre de sa thèse et qui permet d'observer des suspensions aqueuses en transmission [157] ; le principe de ce montage est présenté sur la Figure 2.5.1.

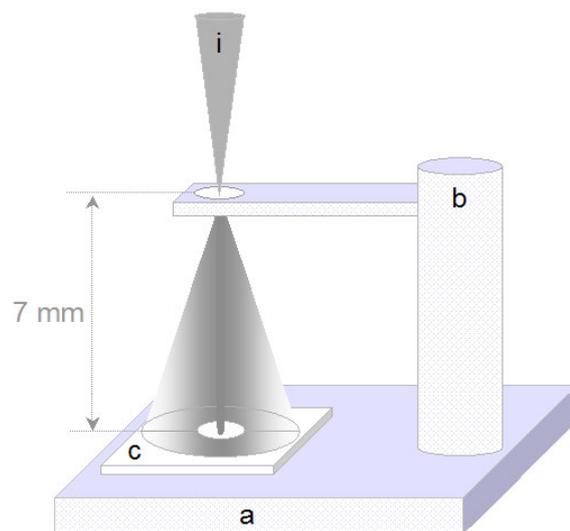


Figure 2.5.1 Représentation schématique du montage wet STEM : a) platine Peltier; b) porte-échantillon; c) détecteur annulaire; i) faisceau convergent incident [157].

Une goutte de suspension est déposée sur une grille de microscopie de carbone à trous maintenue au dessus du détecteur par un porte-échantillon et fixée sur la platine Peltier. Lors de l'observation, le faisceau d'électrons incident arrive sur la grille. Le

détecteur dipolaire permet de recueillir une image en transmission, en champ sombre de type annulaire, en occultant le faisceau transmis et en travaillant uniquement avec les faisceaux diffusés. Le contrôle de la température et de la pression dans l'enceinte permet tout d'abord d'évaporer jusqu'à une épaisseur de liquide adéquate pour obtenir une image en transmission, puis de trouver un équilibre stable pour maintenir l'échantillon en phase liquide.

L'image ainsi obtenue donne une information en volume, permettant même l'observation d'objets totalement inclus dans la phase liquide. Les images réalisées par cette technique seront par la suite présentées en négatif de façon à augmenter le contraste obtenu en mode champ sombre.

5.3 Diffraction des rayons X aux grands angles

La diffraction des rayons X aux grands angles ou WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) est utilisée afin de caractériser les différentes phases cristallines présentes dans un matériau. L'équipement utilisé est un montage de diffraction en transmission comme représenté sur la Figure 2.5.2 (a).

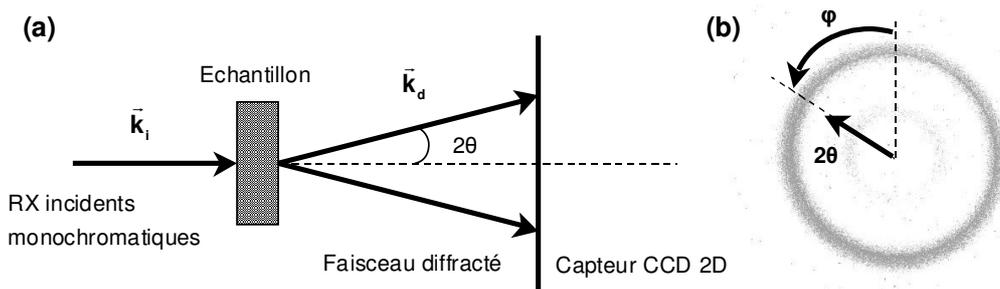


Figure 2.5.2 (a) Schéma du montage de diffraction des rayons X en transmission et (b) Exemple de spectre 2D de diffraction X.

La diffraction se produit lorsque la condition de Bragg est réalisée. Pour un rayon incident de longueur d'onde λ cette condition répond à :

$$2.d.\sin\theta = k.\lambda \quad 2-5-1$$

avec k le nombre d'onde (entier) et d l'espacement des plans réticulaires appartenant à une même famille. L'évolution de l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ permet d'identifier les différentes familles de plans cristallins des constituants du système étudié.

Les clichés de diffraction ont été acquis avec un rayonnement X issu d'une source à anode de cuivre ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Le signal diffracté est collecté sur caméra CCD ; on obtient ainsi une image 2D ($2\theta, \varphi$) de l'intensité diffractée (Figure 2.5.2 (b)). L'angle azimutal φ est pris à partir de la verticale.

Partie 3

Les Matériaux : Mise en Œuvre et Caractérisation

- 1 Les nanofibrilles de cellulose**
 - 1.1 Mise en œuvre
 - 1.2 Caractérisation
 - 2 Les nanotubes de carbone multiparois**
 - 2.1 Synthèse par CVD
 - 2.2 Caractérisation
 - 2.3 Dispersion dans l'eau
 - 2.3.1 *Choix du tensioactif*
 - 2.3.2 *Préparation et stabilité des suspensions colloïdales*
 - 3 La matrice**
 - 3.1 Préparation du latex
 - 3.2 Température de transition vitreuse des copolymères styrène-acrylate de butyle
 - 4 Mise en œuvre et caractérisation préliminaire des composites**
 - 4.1 Méthodes de mise en œuvre
 - 4.1.1 *Les matériaux "évaporés" (E)*
 - 4.1.2 *Les matériaux "lyophilisés pressés" (FP)*
 - 4.2 Caractérisation préliminaire des matériaux mis en œuvre
 - 4.2.1 *Morphologie des films*
 - 4.2.2 *Etude structurale par diffraction des rayons X aux grands angles*
 - 4.2.3 *Température de transition vitreuse*
 - 5 Conclusion**
-

L'objectif de ce chapitre est de présenter les matériaux élaborés dans ce travail. Les différentes étapes de la préparation des nanofibrilles de cellulose et des nanotubes de carbone multiparois, les caractéristiques du latex poly(styrène-acrylate de butyle) utilisé et les procédés de mise en œuvre des matériaux composites sont décrits. Les résultats des caractérisations préliminaires (morphologie, mesures de densité et de température de transition vitreuse) de ces matériaux sont aussi présentés.

1 Les nanofibrilles de cellulose

1.1 Mise en œuvre

La cellulose utilisée au cours de ce travail est une cellulose d'origine végétale, extraite des parois cellulaires issues de betteraves sucrières. Dans ces parois, les nanofibrilles sont plus ou moins entrelacées et associées à d'autres substances (hémicelluloses, pectines, matières minérales, protéines, lignine...). L'extraction des nanofibrilles de cellulose a été réalisée au CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales) avec l'aide de M.F. Marais, le protocole expérimental utilisé se réfère aux travaux antérieurs de Dinand et al. [158] et se décompose en quatre étapes :

- ⇒ Mixage et Tamisage de la pulpe : 1 kg de pulpe humide de betteraves, résidu industriel, est mixé pendant 10 min en ajoutant au volume de pâte le double d'eau distillée. La pâte obtenue est ensuite lavée et filtrée sur un tamis de 63 μm .
- ⇒ Extraction à la soude : Deux traitements successifs à la soude sont effectués. Chaque traitement consiste en un maintien à 80°C pendant deux heures sous agitation d'un mélange de 600 g de pulpe et 2 L de solution de soude (NaOH) à 2%. La pulpe est ensuite lavée et filtrée à l'eau distillée sur une toile de 100 μm .
- ⇒ Blanchiment : Un mélange constitué de 300 g de pulpe, 200 mL de solution de chlorite de sodium (NaClO_2) à 1.7 %, 200 mL de solution tampon acétique, et 600 mL d'eau distillée, est agité à 70°C pendant deux heures. Le traitement est effectué deux fois. On finit chaque traitement par un lavage abondant sur une toile de 100 μm .
- ⇒ Homogénéisation : Une fois blanchie, la pulpe est mixée pendant 5-6 minutes en rajoutant la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une pulpe à 2 % en masse de matière sèche. La pulpe obtenue est divisée en 4 lots, chaque lot est passé pendant 50 minutes dans un homogénéisateur mécanique (Manton-Gaulin) dont la pression est maintenue entre 300 et 400 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$.

La Figure 3.1.1 résume ces différentes étapes et précise les produits et les résidus obtenus à l'issue de chacune d'entre elles. Les masses, pourcentages massiques de ma-

tière sèche et pH de la pâte après chaque étape (lavage compris) sont aussi donnés à titre indicatif.

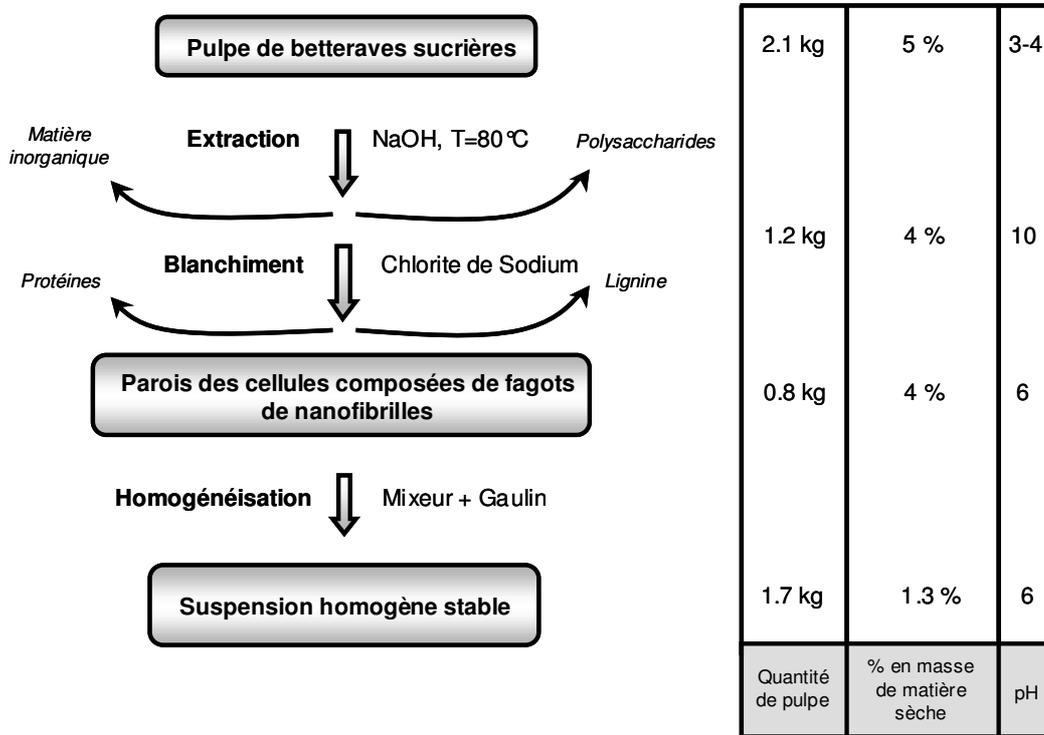


Figure 3.1.1 Protocole expérimental suivi pour l'extraction des nanofibrilles de cellulose à partir de pulpe de betteraves sucrières.

1.2 Caractérisation

Le protocole présenté précédemment permet d'obtenir à partir des parois de cellules végétales, une suspension aqueuse homogène contenant 1.3 % en masse de nanofibrilles de cellulose individualisées. Les images de la Figure 3.1.2 réalisées en microscopie environnementale à balayage (ESEM) en transmission (en mode wet STEM avant évaporation de l'eau) nous permettent d'apprécier l'homogénéité et la bonne dispersion des nanofibrilles dans la suspension obtenue.

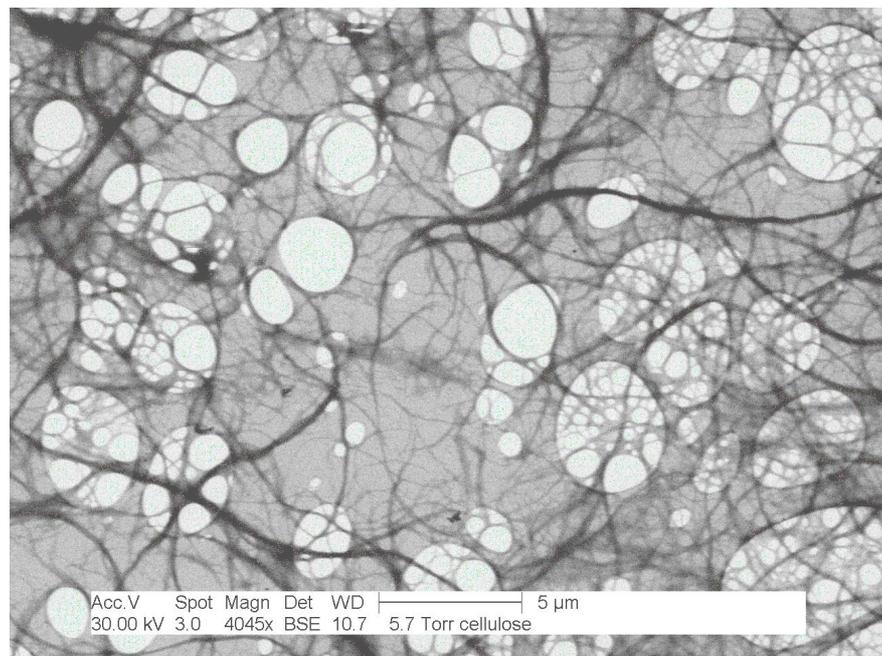
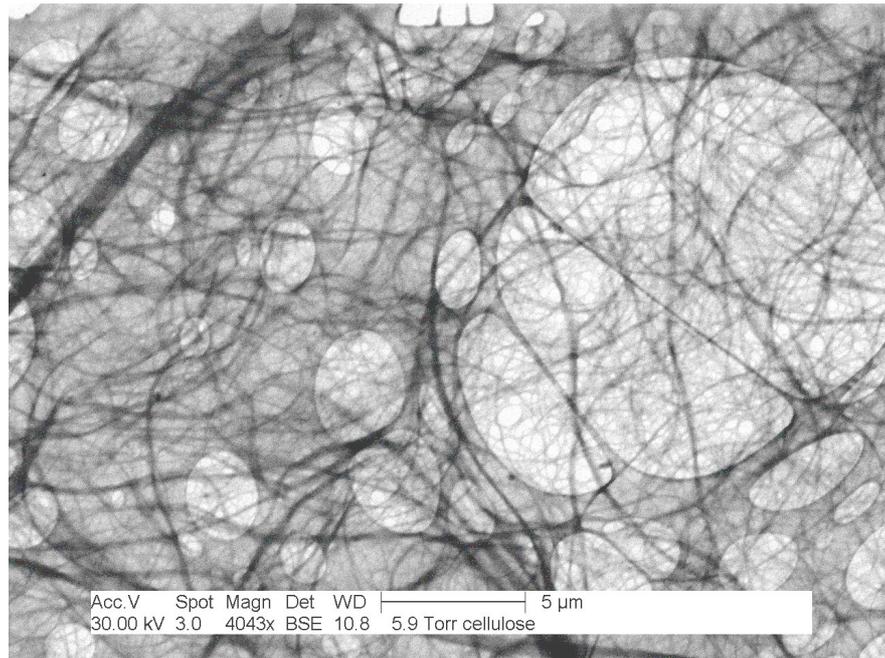


Figure 3.1.2 Observation en ESEM, mode transmission, d'une goutte de suspension aqueuse de nanofibrilles de cellulose diluée (A) et très diluée (B) déposée sur une grille de microscopie recouverte d'une couche de carbone amorphe trouée. (A. Bogner)

Les matériaux polymères en général et la cellulose en particulier sont très sensibles au faisceau d'électrons et peuvent se dégrader très rapidement pendant les observations en microscopie électronique. En conséquence, il est impossible de faire des observations pour des forts grossissements, les réglages du microscope demandant plus de temps avec un faisceau d'électrons très focalisé. Une analyse quantitative de la taille des nanofibrilles est difficile à mettre en place sur ce type d'images. On peut ce-

pendant observer sur la Figure 3.1.2 la grande disparité de taille des objets. Ils paraissent particulièrement longs (leur longueur dépasse en général la largeur de la micrographie) mais leur diamètre est très variable. Comme l'a souligné E. Dinand dans sa thèse [48], les nanofibrilles peuvent s'arranger en faisceaux (regroupant de quelques dizaines à la centaine de nanofibrilles) et c'est en fait la distribution de diamètre de ces faisceaux qui est observée. E. Dinand estime, par analyse d'images en microscopie électronique à transmission (MET), la longueur moyenne de ces objets entre 5 et 7 μm et leur diamètre moyen entre 20 et 30 nm. Pour ce grossissement, il est assez difficile de distinguer une nanofibrille isolée (de quelques nanomètres de diamètre).

La diffraction des rayons X permet de caractériser la phase cristalline d'un échantillon. On peut obtenir un film de cellulose en laissant sécher un volume de suspension aqueuse préparée par la méthode décrite précédemment. Les rayons X diffractés par ce film donnent le cliché présenté sur la Figure 3.1.3 (a). C'est un cliché de type poudre fait de cercles concentriques qui résultent de la diffraction d'une distribution aléatoire de cristaux. Ceci indique une absence d'orientation des nanofibrilles dans le film.

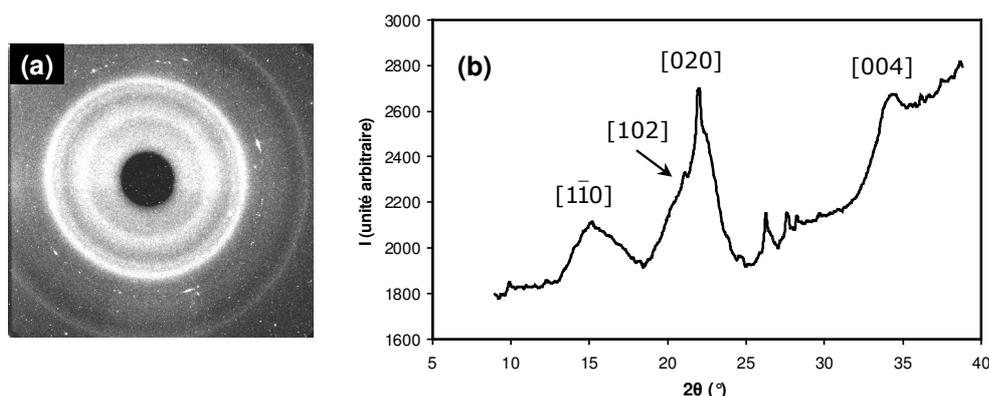


Figure 3.1.3 (a) Cliché de diffraction des RX d'un film de nanofibrilles de cellulose et (b) Diffractogramme correspondant.

La Figure 3.1.3 (b) présente le diffractogramme correspondant au cliché de diffraction 2D des nanofibrilles (intégration du cliché sur toute la gamme d'angle azimutal, $\varphi : 0 \rightarrow 360^\circ$). Le diagramme est composé de 3 anneaux centraux calibrés (formule 2-5-1) à 6 \AA , 4 \AA et 4.4 \AA correspondants respectivement aux plans équatoriaux principaux indexés $[1\bar{1}0]$ $[020]$ et aux plans inclinés par rapport à l'axe de la nanofibrille $[102]$ dans la maille monoclinique à deux chaînes définie par Sugiyama et al. [17] pour la cellulose I_β . On a un autre anneau externe à 2.58 \AA qui correspond aux plans méridiens $[004]$. Le diffractogramme ne présente pas des raies fines et bien définies car la cellulose étudiée n'est pas purement cristalline. En effet, contrairement aux whiskers de cellulose, les nanofibrilles possèdent une phase amorphe dont la contribution en diffraction des rayons X sous forme d'un fond continu (appelé halo amorphe) va s'ajouter aux pics de la phase cristalline.

2 Les nanotubes de carbone multiparois

2.1 Synthèse par CVD

Les nanotubes de carbone multiparois (MWNTs) utilisés au cours de ce travail ont été synthétisés par CVD (Décomposition Chimique en phase Vapeur) à l'IPMC (Institut de Physique de la Matière Complexe) de l'EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) avec l'aide d'E. Couteau et A. Magrez. Le protocole utilisé est décrit par Couteau et al. dans la référence [73]. Le catalyseur utilisé pour la synthèse est composé de Fe(III) + Co (II) supporté sur CaCO_3 et la source de carbone (gazeuse) est de l'acétylène (C_2H_2). Le catalyseur a été préparé en mélangeant en quantités stœchiométriques des sels de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ et de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et du CaCO_3 dans de l'eau distillée, le tout étant réglé à 70°C sous agitation. La poudre de catalyseur supporté obtenue après séchage de la suspension est ensuite introduite dans un four à 720°C et maintenue pendant 40 minutes sous un flux d'acétylène et d'azote (cf : Figure 3.2.1).

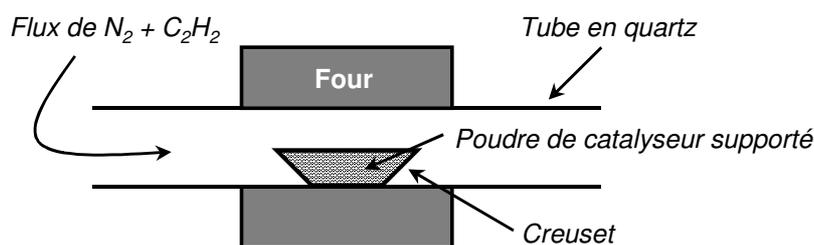


Figure 3.2.1 Dispositif expérimental pour la décomposition catalytique d'acétylène.

Le produit obtenu contient 40 % en masse de nanotubes multiparois, le reste étant constitué du catalyseur, du support et de diverses formes carbonées (carbone amorphe, oignons de graphite...). La purification du produit se fait par un traitement de 3 heures dans une solution d'acide nitrique (HNO_3) suivi de plusieurs lavages à l'eau. La poudre finale est séchée et présente une pureté d'environ 95 % en masse. Les analyses de perte d'énergie des rayons X (EDX) menées par Couteau et al. montrent que cette étape de purification permet l'élimination d'une grande partie du catalyseur métallique. On peut observer, en effet, sur la Figure 3.2.2 une nette diminution des pics du Fe (K_α à 6.4 eV et K_β à 7.06 eV) et du Co (K_α à 6.93 eV et K_β à 7.65 eV) après la purification.

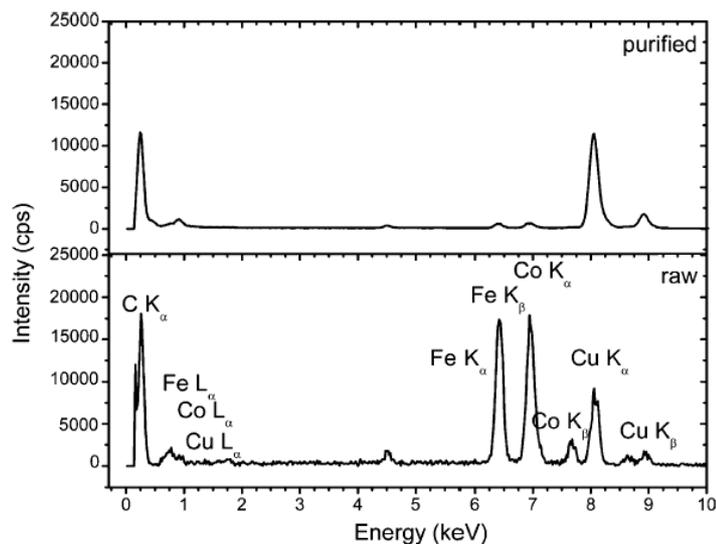


Figure 3.2.2 Spectre EDX de nanotubes de carbone multiparois avant (raw) et après (purified) purification d'après [73]. Le pic du Cu est dû à la grille de microscopie en cuivre utilisée pour le dépôt des nanotubes.

2.2 Caractérisation

La Figure 3.2.3 (A) présente une observation en microscopie électronique en transmission (MET) des nanotubes multiparois ainsi synthétisés. Les nanotubes apparaissent très longs avec des diamètres assez dispersés. Les images (B) et (C) de la même figure sont des détails de nanotubes observés en MET haute résolution, on peut y observer les différents feuillets (plans graphitiques) du nanotube possédant peu de défauts structuraux et la forme fermée et sphérique de l'extrémité d'un nanotube. Les quelques traces de catalyseur métallique qui peuvent être observées dans l'échantillon sont en fait des particules de catalyseur encapsulées à l'intérieur des nanotubes au cours de la synthèse et qui n'ont donc pas pu être éliminées par le traitement à l'acide.

Une étude systématique à partir de ce type d'images MET a permis d'évaluer la distribution du diamètre des MWNTs. La Figure 3.2.4 présente cette distribution pondérée pour une analyse faite sur 500 tubes. La population de diamètres s'étend entre 8 et 105 nm avec une valeur moyenne de 32 nm. Les nanotubes sont aussi très longs et il est par conséquent difficile de suivre un nanotube d'une extrémité à l'autre. Cependant, une étude menée sur des images MET réalisées à des grossissements plus faibles nous a permis d'estimer, sur une cinquantaine d'objets, une longueur moyenne pour les nanotubes de 8 μm . Le facteur de forme moyen des nanotubes de carbone multiparois peut donc être estimé aux alentours de 240 ± 70 .

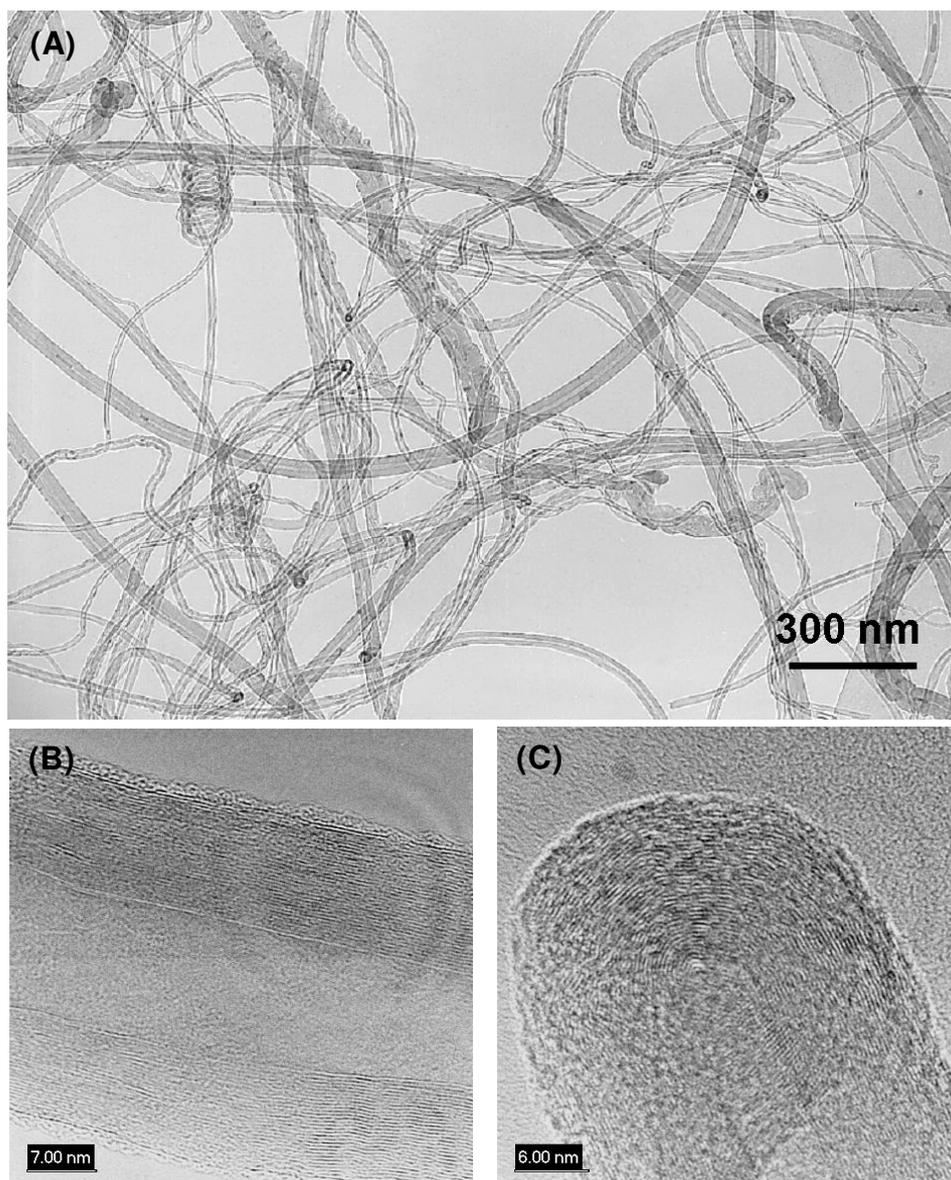


Figure 3.2.3 Images des nanotubes de carbone multiparois synthétisés par CVD en MET classique (A) et détail d'un nanotube (B) et de l'extrémité d'un nanotube (C) en MET haute résolution. (K. Masenelli-Varlot)

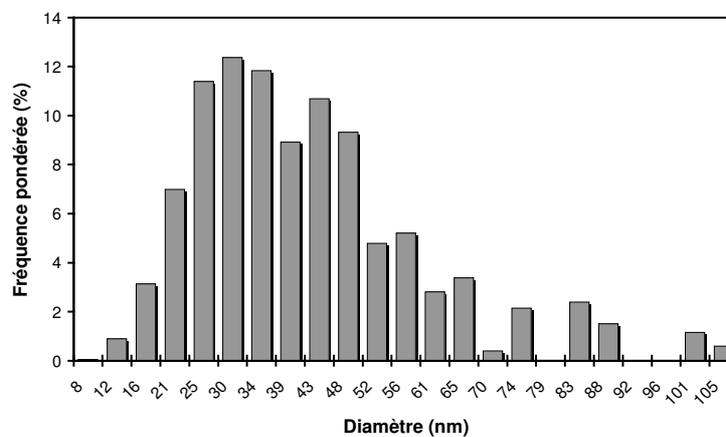


Figure 3.2.4 Distribution du diamètre des nanotubes de carbone multiparois.

La masse volumique des nanotubes de carbone multiparois, ρ_{NT} , peut être estimée simplement à partir de la masse volumique du graphite, $\rho_{graphite} = 2.2 \text{ g.cm}^{-3}$, et en considérant le volume de matière graphitique dans un nanotube :

$$\rho_{NT} = \rho_{graphite} \left(\frac{D_{ext}^2 - D_{int}^2}{D_{ext}^2} \right) \quad 3-2-1$$

D_{ext} et D_{int} sont respectivement les diamètres intérieurs et extérieurs du nanotube. Un calcul avec des valeurs moyennes de 32 nm et 10 nm pour D_{ext} et D_{int} (cf : Figure 3.2.3 (B)) donne $\rho_{NT} = 2 \text{ g.cm}^{-3}$.

Les résultats de diffraction de rayons X pour la poudre de nanotubes sont représentés sur la Figure 3.2.5. Le spectre de diffraction ne comporte qu'un seul pic pour $2\theta = 26^\circ$, qui correspond à la distance inter-feuillet des nanotubes multiparois de 3.42 \AA (indexé comme étant le pic [002]). Cette valeur "élevée" de distance inter-réticulaire, comparée à celle du graphite qui vaut 3.35 \AA , est liée à la structure turbostratique des nanotubes [65-67].

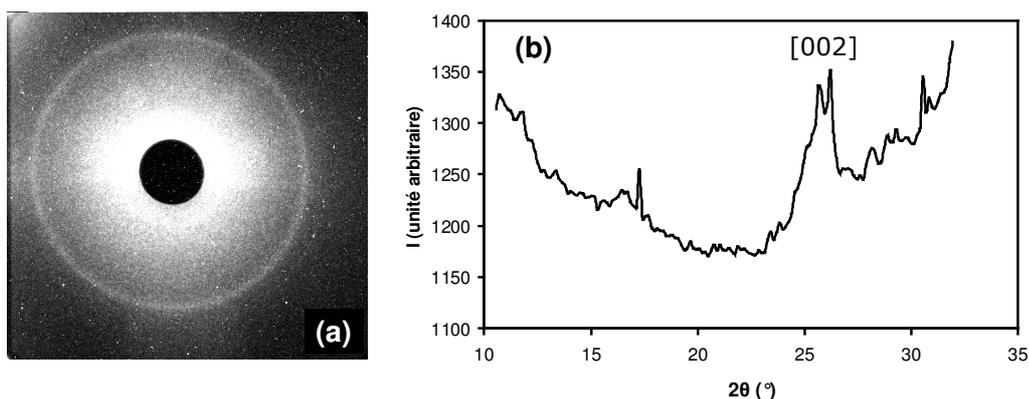


Figure 3.2.5 (a) Cliché de diffraction des RX de la poudre de nanotubes de carbone multiparois et (b) Diffractogramme correspondant.

2.3 Dispersion dans l'eau

La méthode de mise en œuvre des matériaux nanocomposites retenue dans cette étude nécessite la dispersion des nanocharges dans l'eau. Nous avons vu précédemment que l'élaboration des nanofibrilles de cellulose (matériau très hydrophile) aboutit à une suspension aqueuse stable. Le carbone étant un matériau hydrophobe, la dispersion des nanotubes dans l'eau est une étape cruciale. Plusieurs travaux portent sur la dispersion des nanotubes de carbone dans des fluides par le biais de deux méthodes principales : la fonctionnalisation chimique des nanotubes [159, 160] et l'utilisation de tensioactifs [161-164]. C'est cette dernière méthode physico-chimique que nous avons utilisée pour la dispersion et la stabilisation des nanotubes dans l'eau.

2.3.1 Choix du tensioactif

Pour les considérations générales concernant les tensioactifs, nous nous sommes reportés au livre de L.L. Shramm [165]. Les tensioactifs (ou surfactants) sont des molécules dites amphiphiles ; cela signifie qu'elles comportent au moins deux entités aux comportements opposés vis à vis d'un solvant donné. D'une manière générale, une molécule de tensioactif est constituée de :

- ⇒ Une tête polaire hydrophile : Chargée ou non, elle favorise la dissolution de la molécule dans les solvants comme l'eau ou le glycérol. L'interaction solvant/tête hydrophile est de nature électrostatique.
- ⇒ Une queue hydrophobe : Formée de chaînes ou cycles hydrocarbonés, elle est lipophile donc hydrophobe. Les interactions queue lipophile/solvant sont faibles (type force de dispersion de London).

On distingue quatre classes de tensioactifs selon la nature de la tête polaire : cationiques, anioniques, amphotères ou non ioniques. Le tensioactif utilisé ici est un tensioactif anionique, le sodium dodécyle benzène sulfonate (SDBS) de formule chimique $C_{18}H_{29}SO_3Na$ et dont la structure chimique est représentée sur la Figure 3.2.6.

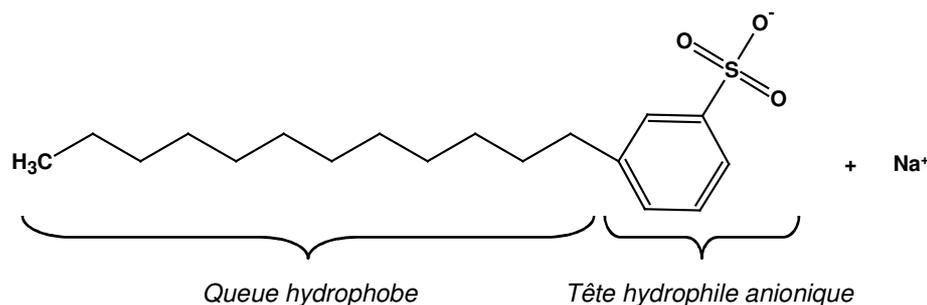


Figure 3.2.6 Représentation de la structure chimique du sodium dodécyle benzène sulfonate (SDBS) en solution aqueuse.

Quand on introduit des molécules de tensioactif dans de l'eau, leur queue hydrophobe aura tendance à fuir la solution ; elles se placent spontanément à l'interface (surface de l'eau) qui lui procure un espace disponible. Mais très vite, quand la concentration en surfactant dépasse une valeur critique, dite CMC (pour concentration micellaire critique), la surface libre n'est plus capable d'accueillir de nouvelles molécules ; l'interface se sature, les nouvelles molécules ont alors tendance à former des micelles au sein de la solution (de forme sphérique, cylindrique ou bien de ruban) plutôt qu'un film monomoléculaire (cf : illustrations de la Figure 3.2.7). Cette modification dans l'assemblage des molécules de tensioactif se traduit par un changement de pente dans l'évolution des propriétés physico-chimiques (entre autres : la conductivité électrique et la tension de surface) de la solution en fonction de la concentration en surfactant. La CMC du SDBS a été mesurée par l'intermédiaire de la conductivité électrique (cf : Figure 3.2.7) et vaut 0.96 g.L^{-1} . Il aurait été particulièrement intéressant de déterminer la valeur de cette CMC en présence des nanotubes de carbone afin d'évaluer la quantité

de SDBS adsorbée à la surface des nanotubes. Cependant la détermination de la CMC par mesure de la conductivité électrique est faussée par la présence des nanotubes, eux-mêmes très conducteurs.

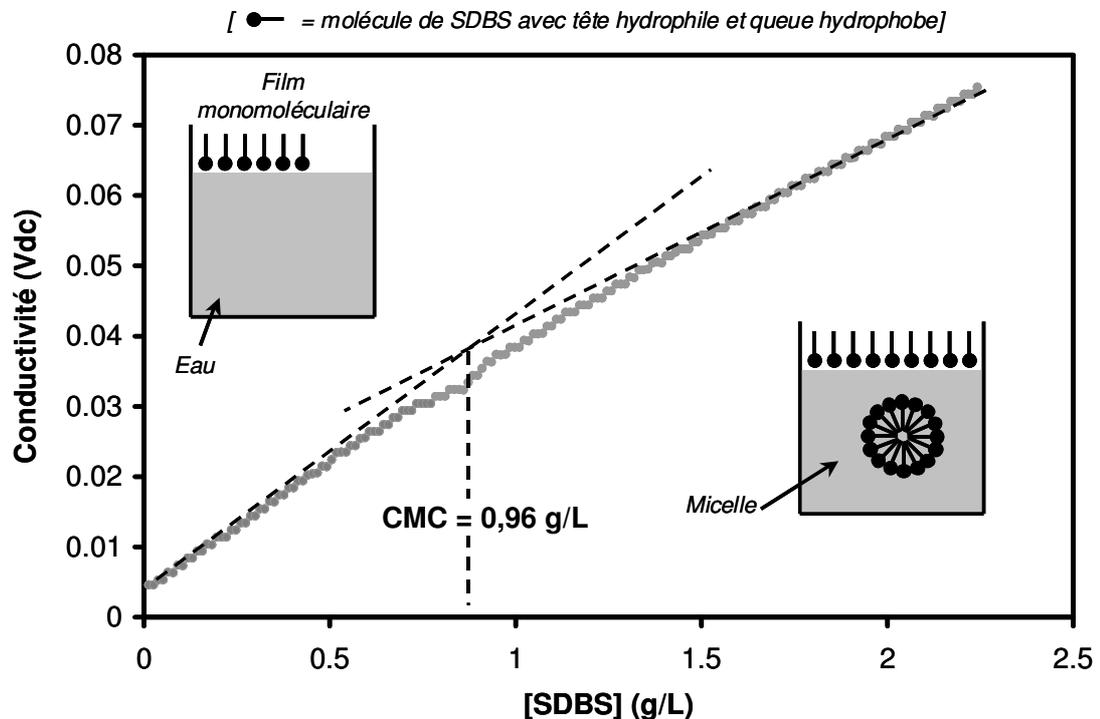


Figure 3.2.7 Evolution de la conductivité électrique d'une solution aqueuse de SDBS en fonction de la concentration en SDBS. L'assemblage des molécules de tensioactif est schématisé pour des concentrations supérieures et inférieures à la CMC.

2.3.2 Préparation et stabilité des suspensions colloïdales

Pour que des particules soient considérées comme colloïdales, elles doivent avoir des dimensions très grandes devant les dimensions moléculaires du milieu dispersant (dans notre cas l'eau) afin que celui-ci puisse être considéré comme un continuum. Ces particules doivent être stables vis à vis de la sédimentation, cela entraîne que l'agitation Brownienne des particules (provoquée par l'agitation thermique des molécules de fluide qui entrent en collision avec les particules) soit prépondérante devant les forces de gravité auxquelles elles sont soumises. Ainsi, elles diffusent mais ne décantent pas dans le milieu dispersant. D'autre part, il peut exister des forces d'interactions importantes entre deux particules proches ; elles peuvent alors s'attirer fortement et s'agréger pour diminuer leur énergie de surface. Ces agrégats forment des particules plus grosses qui sédimentent facilement du fait de leur force de pesanteur plus importante (proportionnelle au volume). Le rôle du tensioactif, présent à la surface des particules, est d'abaisser l'énergie d'interface eau/particule pour éviter cette agrégation. Le système est alors dans un état d'équilibre métastable qui dépend de la qualité d'adsorption du tensioactif à la surface des particules.

Poulin et al. [163] ont montré qu'il était possible d'obtenir des suspensions aqueuses de nanotubes stables en utilisant un surfactant anionique tel que le SDS (sodium dodécyle sulfonate de structure chimique similaire à celle du SDBS sans le cycle aromatique). Dans ce cas, la stabilisation est dite électrostatique et est due à la répulsion électrostatique qui existe entre les ions du tensioactif et les contre-ions du milieu. La mise en suspension des nanotubes de carbone nécessite en général l'emploi d'ultrasons très puissants (sonication) permettant l'individualisation des tubes en cassant les agrégats et l'adsorption du tensioactif sur leur surface. Les concentrations en nanotubes et en tensioactif sont des paramètres à optimiser pour obtenir des suspensions stables. Poulin et al. construisent un diagramme de phase nanotube/SDS dans l'eau et montrent de manière qualitative (en microscopie optique) que si la quantité de tensioactif est trop faible, on a agrégation car il n'existe pas de répulsion électrostatique assez efficace. D'autre part, si le tensioactif est en excès, des micelles apparaissent dans la suspension et entraînent l'agrégation des nanotubes (la pression osmotique des micelles autour des tubes crée une attraction entre les tubes). Enfin, la concentration en nanotubes ne doit pas être trop importante pour éviter que les nanotubes soient trop proches les uns des autres et s'agrègent.

Dans notre cas, les quantités de nanotubes et de SDBS ont été optimisées de manière qualitative afin d'obtenir des suspensions stables sur au moins trois semaines de décantation (c'est à dire aucun agrégat sédimenté visible à l'œil). Le Tableau 3.2.1 résume les différents paramètres utilisés pour la préparation de ces suspensions. Des suspensions stables sont obtenues après 10 minutes de sonication (emploi d'une sonde à ultrasons de 13 mm à 20 kHz et à une puissance d'environ 25 W pour un volume de 20 mL). On peut observer sur la Figure 3.2.8 prise en ESEM mode wet STEM, des nanotubes de carbone dispersés dans ces suspensions aqueuses. Le faible nombre d'agrégats observés laisse supposer une bonne qualité de la dispersion des nanotubes dans ces suspensions.

Concentration en nanotubes dans l'eau	Concentration en SDBS dans l'eau	$m_{\text{MWNTs}}/m_{\text{SDBS}}$ (en g/g)	Nombre de molécule de SDBS par unité de surface de nanotubes
5 g.L ⁻¹	1.2 g.L ⁻¹	5	6 molécules / nm ²

Tableau 3.2.1 Composition des suspensions aqueuses de nanotubes de carbone multiparois utilisées pour l'élaboration des matériaux nanocomposites. Des suspensions stables sont obtenues après 10 minutes de sonication.

Le calcul du ratio du nombre de molécules de SDBS par surface de nanotubes disponible a été fait en considérant des nanotubes ayant un diamètre moyen de 32 nm. La concentration en SDBS étant supérieure à la CMC, il s'établit un équilibre dans la suspension entre les molécules de tensioactif adsorbées à la surface des nanotubes et les molécules en solution aqueuse. Il est en réalité difficile d'estimer le nombre de ces molécules adsorbées et en solution.

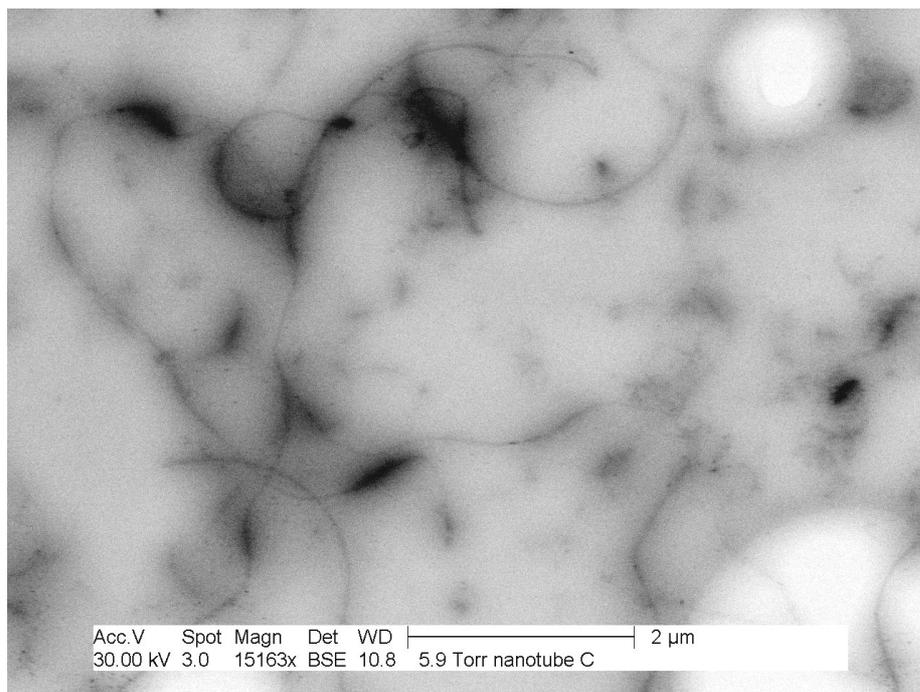


Figure 3.2.8 Observation en ESEM, mode transmission, d'une goutte de suspension aqueuse de nanotubes de carbone multiparois déposée sur une grille de microscopie recouverte d'une couche de carbone amorphe trouée. (A. Bogner)

3 La matrice

3.1 Préparation du latex

Les latex sont des dispersions colloïdales de particules sphériques de polymère dans l'eau. Ces particules, de taille submicronique, sont classiquement stabilisées par des molécules tensioactives adsorbées à leur surface, qui les empêchent de s'agréger. Le latex utilisé pour la mise en œuvre des nanocomposites de cette étude a été préparé en collaboration avec C. Graillat au LCPP (Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation) de CPE Lyon (école supérieure de Chimie Physique Electronique) selon un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion. La structure chimique du polymère synthétisé est représentée sur la Figure 3.3.1, c'est un copolymère statistique poly(styrène-acrylate de butyle) ou P(S-ABu) dont la composition est 35 % de styrène et 65 % d'acrylate de butyle.

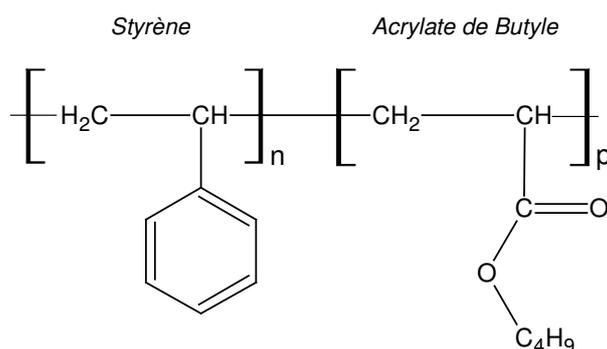


Figure 3.3.1 Représentation du poly(styrène-acrylate de butyle) statistique.

L'émulsion initiale est constituée des monomères dispersés dans de l'eau contenant un mélange de tensioactifs anionique ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{SO}_3\text{Na}$) et non-ionique ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{H}_2\text{O})_{19}\text{H}$) au dessus de la concentration micellaire critique. Au début du processus, les monomères se distribuent sous trois phases différentes : sous forme de gouttelettes stabilisées par le tensioactif ; à l'intérieur des micelles formées par le tensioactif ; et dissous dans l'eau (en principe faiblement). La dispersion est agitée et portée à la température de polymérisation, 343 K. Pour faire démarrer la réaction, un amorceur (le persulfate d'ammonium) est introduit dans l'eau. Le procédé est ensuite "semi continu", c'est-à-dire que les monomères sont additionnés sans interruption au mélange initial tout au long de la réaction. Un tel procédé évite la dérive de composition due aux différentes constantes cinétiques des monomères. La polymérisation se déroule alors en trois étapes :

- ⇒ La nucléation (micellaire) : Le monomère présent dans les micelles capte des radicaux de la phase aqueuse et polymérise. Les micelles non-activées libèrent du tensioactif qui permet la stabilisation des particules primaires nucléées. Cette étape fixe le nombre de particules finales.
- ⇒ La croissance : La taille des particules augmente par diffusion du monomère présent dans les gouttelettes vers les particules et par capture des oligoradicaux (chaînes courtes constituées d'un radical et de quelques unités de monomères). Durant cette phase, la vitesse de polymérisation est constante.
- ⇒ La terminaison : Les gouttelettes de monomère ont disparu, seul le monomère présent dans les particules continue de polymériser, la vitesse de polymérisation diminue. La polymérisation atteint 100% de conversion lorsque tout le monomère a réagi.

Le latex obtenu a un taux de solide de 43 % en masse. La taille des particules a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière et vaut (145 ± 10) nm. La Figure 3.3.2 montre une photo prise en ESEM du latex synthétisé, on peut y observer les particules sphériques de polymère empilées de manière compacte après évaporation d'une partie de l'eau. Les zones plus sombres sont dues à une plus grande quantité d'eau.

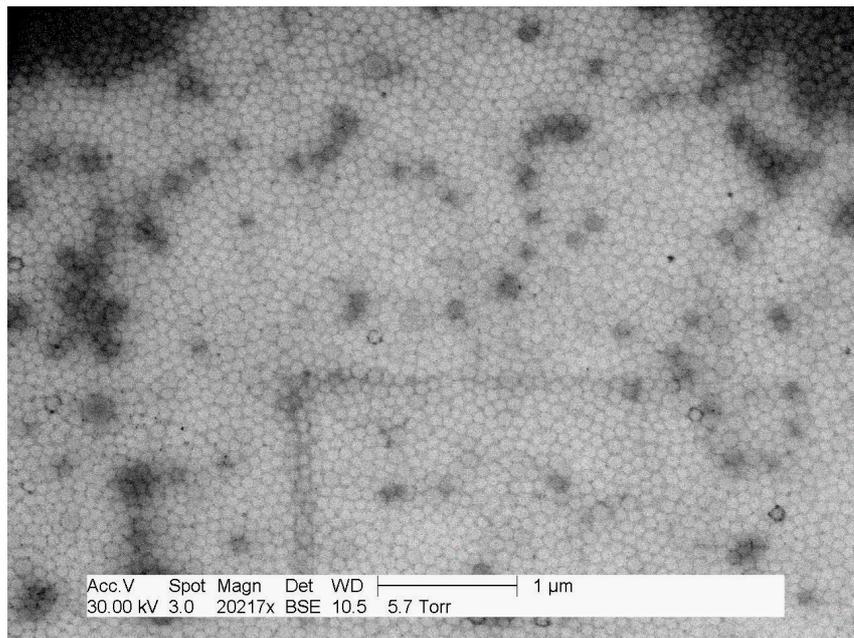


Figure 3.3.2 Observation en ESEM, mode transmission, d'une goutte de latex de poly(styrène-acrylate de butyle) statistique. (A. Bogner)

3.2 Température de transition vitreuse des copolymères styrène-acrylate de butyle

La température de transition vitreuse du copolymère varie suivant les proportions de styrène et d'acrylate de butyle. Ainsi Schlund et al. [166] ont observé en analyse mécanique dynamique un déplacement régulier en température des courbes du module réel E' et de la tangente de l'angle de perte δ avec l'évolution de la composition des échantillons.

Les proportions 35/65 styrène/acrylate de butyle ont été choisies de manière à obtenir une transition vitreuse T_g du copolymère inférieure à la température ambiante. La filmification du latex est ainsi facilitée et les essais mécaniques sous grandes déformations à l'état caoutchoutique peuvent être effectués sans avoir à chauffer l'échantillon. La température de transition vitreuse du copolymère, mesurée par calorimétrie différentielle, est de 266 K.

4 Mise en œuvre et caractérisation préliminaire des composites

4.1 Méthodes de mise en œuvre

Les matériaux composites préparés se présentent sous forme de films de latex renforcés par différentes fractions volumiques de renfort. Les concentrations maximales de renfort sont de 6 % vol. pour la cellulose et de 3 % vol. pour les nanotubes.

La première étape du procédé de mise en œuvre consiste à mélanger mécaniquement les deux suspensions aqueuses, l'une étant le latex contenant les billes de polymère, l'autre contenant soit les nanofibrilles de cellulose, soit les nanotubes de carbone. Deux voies différentes ont ensuite été utilisées pour l'élaboration des films nanocomposites au cours desquelles les billes de polymères vont coalescer et interdiffuser pour donner un film homogène.

4.1.1 Les films "évaporés" (E)

Le mélange est coulé dans un moule revêtu de Téflon® afin de permettre un décollage facile des films qui présentent un fort pouvoir d'adhésion. La filmification se fait ensuite dans une étuve à une température environ 35 °C au dessus de la température de transition vitreuse du copolymère. Cette étape cruciale de filmification des latex est détaillée dans l'article de Steward [167], elle peut généralement être décrite en trois étapes principales, illustrées sur la Figure 3.4.1 (a) :

- (1) La concentration : Il y a évaporation de l'eau et le latex se concentre jusqu'à former un empilement compact de sphères. Une observation de cette étape est faite en ESEM sur la Figure 3.3.2. On considère classiquement qu'à la fin de cette étape, le taux de solide dans la suspension est d'environ 64 % (pour des sphères monodisperses). La vitesse d'évaporation est quasi constante tout au long de cette étape, ce qui explique la linéarité sur la Figure 3.4.1 (b) représentant l'évolution de la masse du latex au cours du temps de filmification.
- (2) La déformation des particules : Les particules se déforment pour former un réseau dense, de compacité proche de 1, pendant que l'eau résiduelle s'évapore avec une vitesse d'évaporation qui diminue.
- (3) L'interdiffusion des macromolécules : Les chaînes de polymère diffusent à travers les espaces interparticulaires. Cette étape conduit à une diminution de la perméabilité du film et à une augmentation de ses propriétés mécaniques.

Cette vision est simplifiée et il existe encore de nombreuses questions sur la filmification qui restent hors du cadre de ce travail.

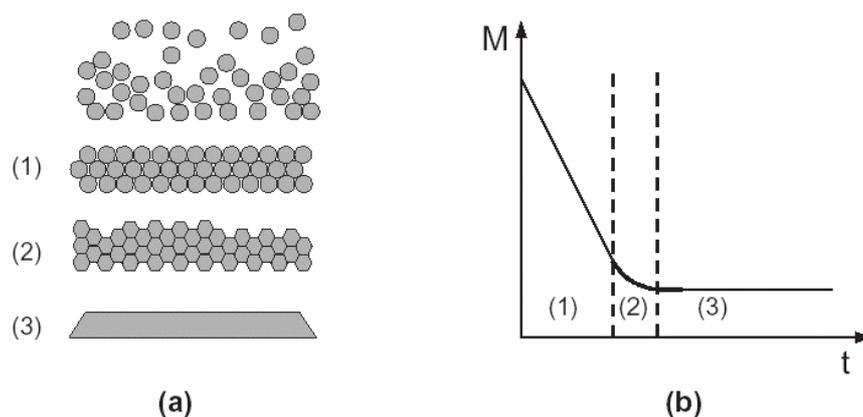


Figure 3.4.1 (a) Schématisation des étapes de filmification : (1) concentration puis mise en contact, (2) compaction et (3) interdiffusion des chaînes macromoléculaires. (b) Evolution de la masse du latex en fonction du temps de filmification d'après [2].

L'étape de la filmification pose plusieurs problèmes. Elle doit être lente afin d'éviter un séchage uniquement en surface. Dans notre protocole, un taux de solide maximal pour le mélange déposé dans le moule d'environ 25 % en masse a été établi. Au-delà, le mélange est trop visqueux et empêche l'échappement des bulles d'air. La mise en forme du film doit donc se faire avec un taux d'humidité proche de 100 %. Pour cela, on dépose sur le moule un couvercle de manière à ne laisser que de petites ouvertures par lesquelles l'eau peut s'évaporer [4]. Après une semaine de séchage, on obtient des films de 0.5-0.7 mm d'épaisseur (contrôlée par le taux de solide et le volume initial), appelés "Evaporés" (E).

4.1.2 Les films "lyophilisés pressés" (FP)

Une autre solution pour évacuer l'eau consiste à lyophiliser le mélange aqueux (latex + suspension de nanofibres). Le principe repose sur la sublimation de l'eau. On plonge le moule contenant le mélange dans l'azote liquide pour transformer l'eau en glace. On place ensuite le récipient sous vide. La sublimation consomme beaucoup d'énergie, ce qui permet de maintenir le récipient à une température inférieure à 0 °C.

A l'issue de la lyophilisation, on obtient une poudre compacte et souple, étant donnée la température de transition vitreuse de la matrice. Cette poudre est ensuite directement pressée entre deux plaques en Téflon® et à l'intérieur d'une piscine en Téflon® elle aussi. Afin d'atteindre l'équilibre thermique, l'ensemble "plaques-piscine-matériau" est gardé entre les deux plaques de la presse chauffante, réglées à 100 °C, pendant 45 minutes sans appliquer aucune pression. Puis on maintient ce système sous une pression de 1 MPa pendant 5 minutes avant de démouler le film. Les films obtenus ont une épaisseur d'environ 0.7 mm (épaisseur de la piscine) et seront appelés "lyophilisés pressés" (FP pour Freeze-dried and Pressed).

4.2 Caractérisation préliminaire des matériaux mis en oeuvre

4.2.1 Morphologie des films

La densité par rapport à l'eau des matériaux nanocomposites élaborés a été mesurée. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3.4.2 et montrent que l'évolution de la densité des matériaux composites en fonction de la fraction volumique de renfort est, aux incertitudes de mesures près, en accord avec la valeur prévue par une loi des mélanges. Cette observation tend à prouver que les matériaux élaborés ne possèdent pas ou peu de bulles et ce, quel que soit le type de renfort et le procédé de mise en oeuvre.

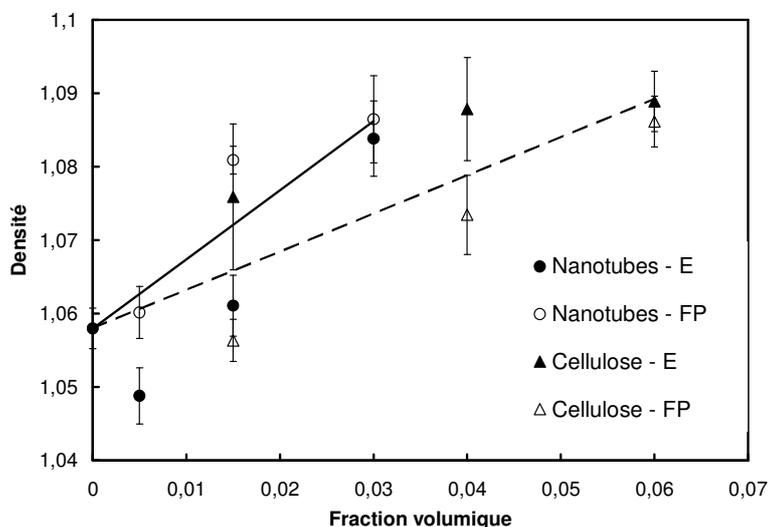


Figure 3.4.2 Densité des matériaux composites en fonction de la fraction volumique de renfort. Les droites en trait plein et en pointillés représentent l'évolution de la densité calculée à partir d'une loi des mélanges pour les renforts nanotubes de carbone et nanofibrilles de cellulose respectivement.

La surface des films (face supérieure, en contact avec l'air pour les films évaporés) a été observée en microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM). Pour les matériaux renforcés par les nanotubes de carbone, on peut observer à faible grossissement sur la Figure 3.4.3 une surface légèrement irrégulière présentant peu de trous pour les matériaux E. La surface des composites FP apparaît plus lisse mais peut présenter quelques aspérités à l'issue du pressage à chaud. Outre une information topologique, le fort contraste de charges entre les nanotubes (très conducteurs) et la matrice (isolante) donne une information en volume et permet d'apprécier la bonne dispersion des nanotubes sur ce type d'images. En effet, les nanotubes situés sous la surface du film apparaissent enchevêtrés et sans agrégats.

Le même type d'observations a été réalisé pour les matériaux renforcés par des nanofibrilles de cellulose. La Figure 3.4.4 montre, là encore, une surface plus plane

pour les matériaux pressés mais pour les deux types de composites aucun trou ou forte irrégularité n'est observé. La cellulose ne conduisant pas les électrons, les nanofibrilles situées à l'intérieur du matériau n'apparaissent pas sur ce type d'imagerie.

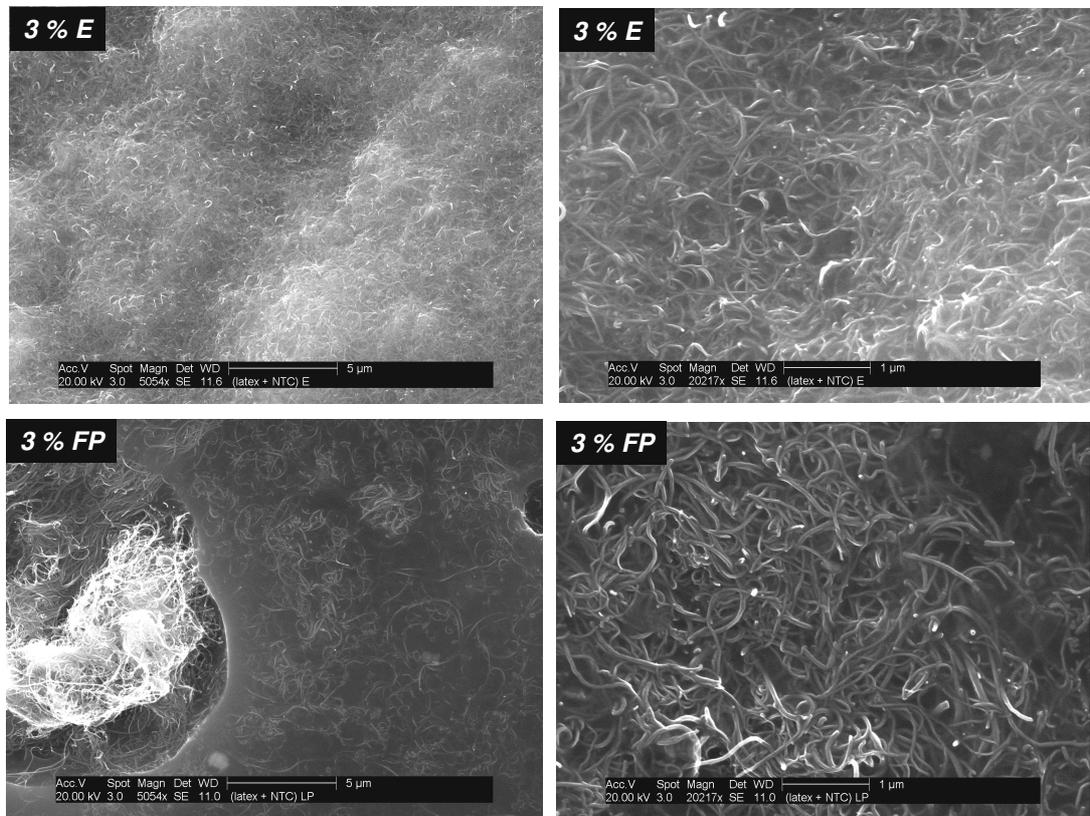


Figure 3.4.3 Observations en ESEM de la face supérieure des films composites renforcés à 3 % vol. de nanotubes de carbone E et FP. (A. Bogner)

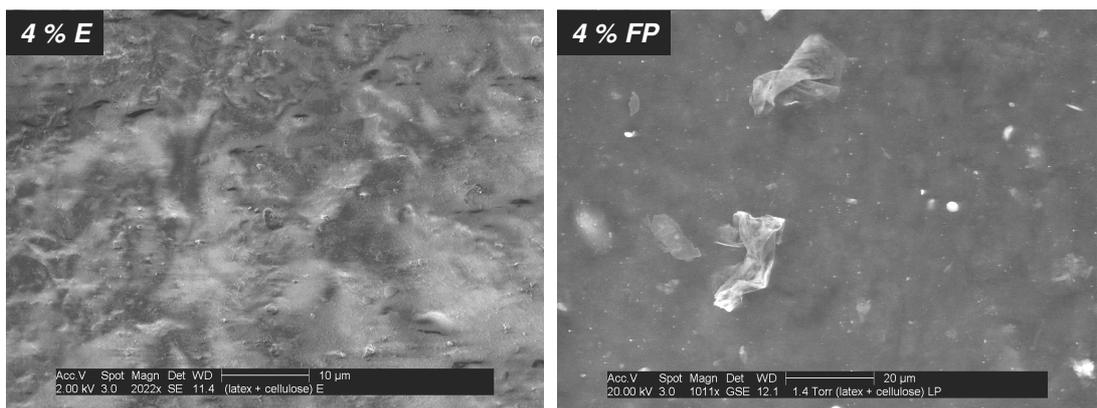


Figure 3.4.4 Observations en ESEM de la face supérieure des films composites renforcés à 4 % vol. de nanofibrilles de cellulose E et FP. (A. Bogner)

4.2.2 Etude structurale par diffraction des rayons X aux grands angles

La microstructure des matériaux nanocomposites a été étudiée par des expériences de diffraction des rayons X. Afin de mettre en évidence une éventuelle anisotropie de répartition des nanocharges dans ces composites, deux mesures différentes ont été réalisées sur chaque matériau, le film étant orienté perpendiculairement ou parallèlement au faisceau incident de rayons X (plusieurs échantillons sont en fait empilés les uns sur les autres pour cette dernière configuration).

Les clichés obtenus pour la matrice P(S-ABu) pure et les nanocomposites contenant 3 % vol. de nanotubes de carbone E et FP sont présentés sur la Figure 3.4.5. On peut y observer que les clichés correspondant aux matériaux composites sont en fait la superposition du cliché de la matrice seule avec celui obtenu pour les nanotubes de carbone multiparois (Figure 3.2.5). Aucune différence n'est observée entre les deux types de clichés, perpendiculaire ou parallèle. L'intégration du pic [002] des nanotubes ($2\theta = 26^\circ$) sur ces clichés montre en effet que l'intensité de ce pic est constante avec l'angle azimutal φ . Jin et al. [134] ont montré que lorsque les MWNTs sont alignés dans un composite (par élongation mécanique), cette intensité n'est plus constante avec φ , mais est concentrée en deux tâches situées perpendiculairement à l'axe d'alignement des tubes (la diffractions des tubes apparaissant perpendiculairement aux feuillets et donc à leur axe). Aucun alignement des nanotubes n'est donc mis en évidence ici, aussi bien dans le plan du film que dans sa section (des mesures de WAXS sur un échantillon étiré, présentées dans l'annexe 2, ont mis en évidence l'alignement des nanotubes dans le composite déformé). La répartition des nanotubes de carbone au sein des matériaux nanocomposites élaborés à partir des deux types de procédés d'élaboration peut donc être considérée comme isotrope.

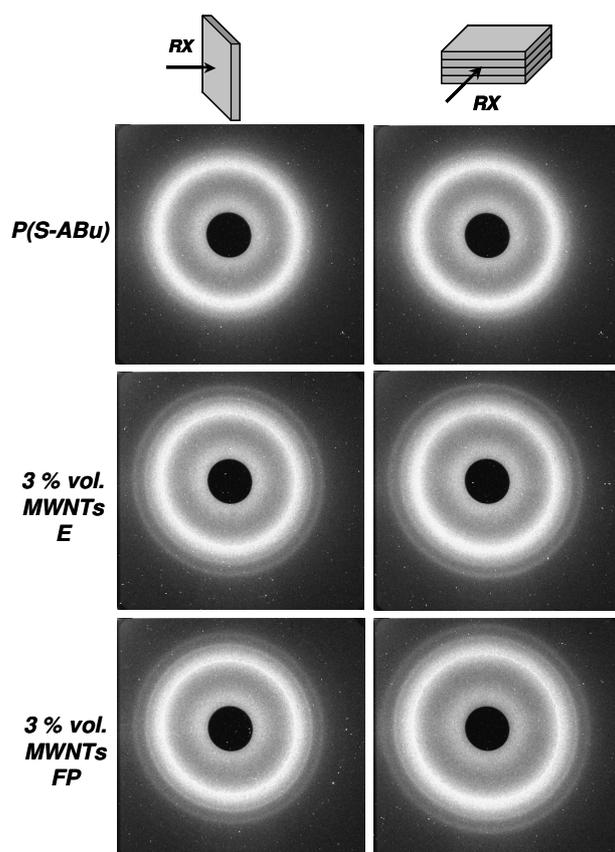


Figure 3.4.5 Clichés de diffraction des rayons X obtenus pour la matrice P(S-ABu) et les nanocomposites renforcés par 3 % vol. de MWNTs E et FP, les films étant orientés soit perpendiculairement (clichés de gauche), soit parallèlement (clichés de droite) au faisceau.

Les clichés obtenus pour les matériaux renforcés par 6% vol. de nanofibrilles de cellulose sont présentés sur la Figure 3.4.6. Le signal de la matrice seule (présenté sur la Figure 3.4.5) se situe dans la même gamme d'angles de diffraction, θ , que celui de la cellulose (Figure 3.1.3). Il est donc difficile de distinguer les deux contributions sur les clichés correspondant aux matériaux composites. On peut cependant observer sur la Figure 3.4.6 un renforcement aux pôles de l'intensité diffractée lorsque le film nanocomposite est parallèle au faisceau de rayons X. La Figure 3.4.7 montre l'évolution de l'intensité diffractée pour ces matériaux en fonction de l'angle azimutal φ pour la zone externe du cliché de diffraction. L'intégration a été réalisée pour un angle de diffraction valant $2\theta = (22 \pm 2)^\circ$, c'est-à-dire autour du pic [020] de la cellulose. Lorsque les films sont perpendiculaires au faisceau, les deux types de matériaux E et FP donnent la même intensité à peu près constante avec φ . Par contre, lorsque les films sont parallèles au faisceau, on voit distinctement apparaître deux bosses à $\varphi \approx 0^\circ$ et $\varphi \approx 180^\circ$. Le pic [020] de la cellulose correspond à une diffraction selon l'axe b des cristaux de cellulose, c'est-à-dire perpendiculaire à l'axe des chaînes c , donc perpendiculaire à l'axe des fibrilles. Le renforcement aux pôles observé dans la section des films composites traduit donc un alignement des nanofibrilles dans le plan du film. Le même type d'anisotropie avait précédemment été mis en évidence par V. Favier [4] pour la répartition des whiskers de cellulose dans une matrice P(S-ABu). La répartition des nanofi-

brilles n'est donc pas parfaitement isotrope mais plutôt isotrope transverse. Une analyse quantitative de cette anisotropie est rendue difficile par la superposition des signaux de la matrice et des nanofibrilles. Au vu de la différence sur la hauteur des bosses de la Figure 3.4.7, on peut néanmoins noter que cette anisotropie apparaît plus marquée dans les matériaux E que dans les matériaux FP. On peut imaginer que la forte variation de volume qui se produit au cours de la lente évaporation dans le procédé E laisse plus de temps aux nanofibrilles pour se réorganiser et s'aligner dans le plan du film qu'au cours du pressage à chaud du procédé FP.

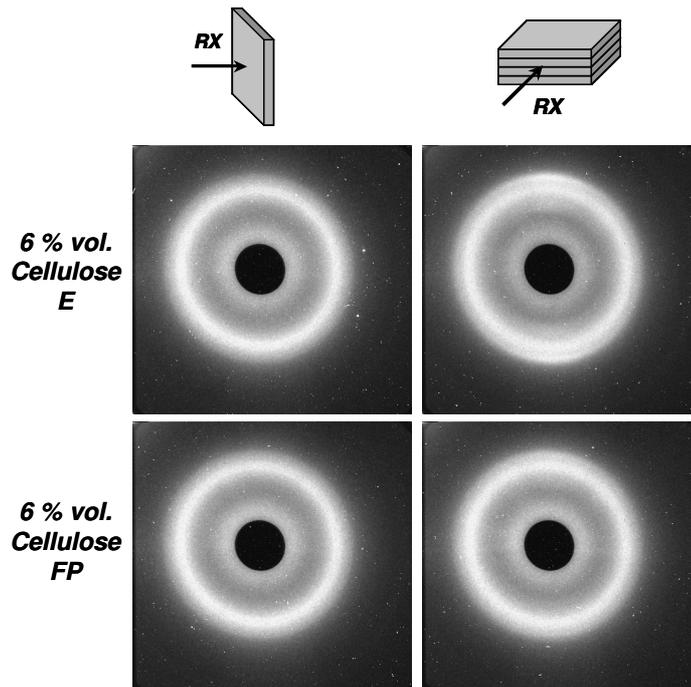


Figure 3.4.6 Clichés de diffraction des rayons X obtenus pour les nanocomposites renforcés par 6 % vol. de nanofibrilles de cellulose E et FP, les films étant orientés soit perpendiculairement (clichés de gauche), soit parallèlement (clichés de droite) au faisceau.

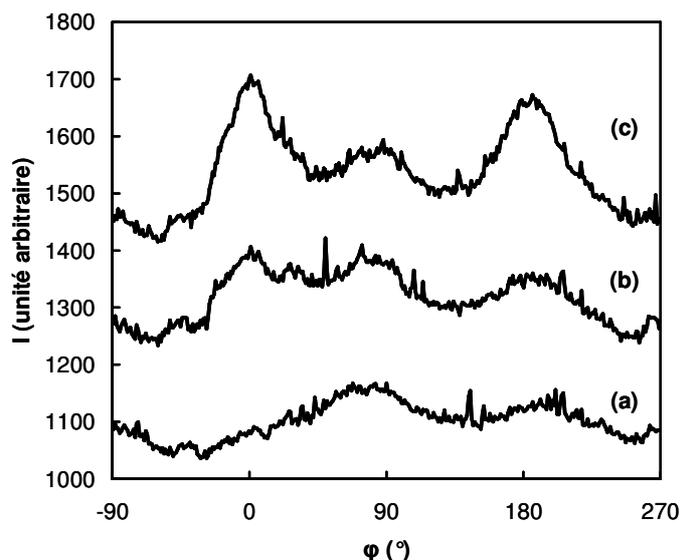


Figure 3.4.7 Evolution de l'intensité diffractée à $2\theta = (22 \pm 2)^\circ$ en fonction de l'angle azimutal φ (0° correspond à la verticale) pour les nanocomposites renforcés à 6 % vol. de nanofibrilles de cellulose dans la configuration perpendiculaire pour les systèmes E et FP (a) et dans la configuration parallèle pour les systèmes FP (b) et E (c).

Contrairement aux nanofibrilles, aucune anisotropie n'a été observée pour les nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone sont très longs et donc très flexibles, ils demeurent très tortueux et enchevêtrés au sein des composites (cf :Figure 3.4.3). Les fortes interactions existant entre les nanofibrilles de cellulose font qu'elles ont tendance à s'organiser en fagots plus gros et donc moins flexibles. Le fait qu'aucune anisotropie n'est observée pour les nanotubes est sans doute le résultat de cette différence de tortuosité. En effet, des objets très tortueux s'aligneront moins facilement et diffracteront donc dans toutes les directions.

4.2.3 Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse, T_g , des matériaux a été analysée en DSC. Sur la Figure 3.4.8 est représentée l'évolution de T_g avec la fraction volumique de renfort. On peut en premier lieu remarquer que les valeurs de T_g pour les matériaux FP sont systématiquement de 3 K à 5 K plus basses que celles des matériaux E et ce, même pour le P(S-ABu) non chargé. Le P(S-ABu) élaboré par lyophilisation-pressage est donc plus "plastifié" que celui préparé par évaporation.

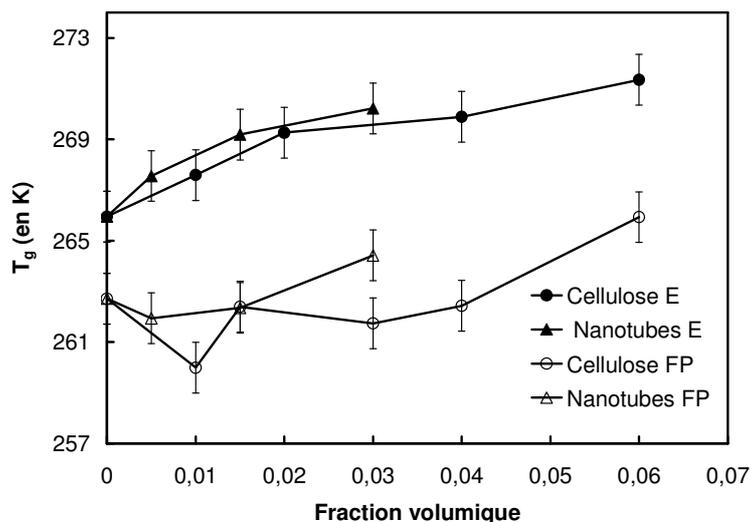


Figure 3.4.8 Evolution de la température de transition vitreuse des matériaux composites mesurée par DSC en fonction de la fraction volumique de renfort.

Pour essayer de comprendre cette différence entre les matériaux E et FP, il est intéressant de se demander ce que deviennent les molécules de tensioactif lors de la mise en œuvre des matériaux. En effet, les molécules de tensioactif, molécules à faible masse moléculaire, peuvent avoir un effet plastifiant sur le P(S-ABu). Les suspensions utilisées pour l'élaboration des matériaux nanocomposites sont des suspensions pour lesquelles le tensioactif est adsorbé physiquement à la surface des particules (nanocharges ou particules sphériques de polymère). La répartition du tensioactif dans ce type d'émulsion puis au sein des matériaux filmifiés est beaucoup plus problématique que pour des suspensions dans lesquelles le tensioactif est greffé aux particules par des liaisons covalentes [168]. En effet, dans ces colloïdes, les molécules de tensioactif adsorbées physiquement à la surface des particules peuvent se détacher de cette surface pour se mettre en solution dans la phase aqueuse. L'équilibre adsorption-désorption peut être déplacé par différents facteurs (la concentration en particules, la température, la concentration en électrolyte, le pH...) et conduire à la floculation du latex. Lors de la filmification de ces suspensions, cinq devenir du tensioactif dans le film sont envisageables [167] : il peut être solubilisé par le polymère, rester à la surface des particules, se ségréger et former des îlots, diffuser vers l'interface polymère-support ou encore migrer à l'interface polymère-air. La répartition des molécules de tensioactif dans les matériaux filmifiés dépend des mécanismes de séchage. Les facteurs gouvernant ces mécanismes sont à l'heure actuelle peu connus. La composition chimique du polymère [169], la nature du support, le mode de stabilisation ou la qualité d'adsorption du tensioactif [170, 171] ont cependant été évoqués comme étant des paramètres influençant la répartition du tensioactif au cours de la filmification.

Lam et al. [168] ont étudié par des observations en AFM (microscopie à force atomique) la filmification d'un latex styrene-acrylate de butyle (en proportion 49.5 % - 49.5 %) utilisant du SDS (sodium dodécyle sulfonate) comme surfactant. Les auteurs

observent une ségrégation du SDS à la surface du film où celui-ci cristallise et forme une phase continue et lisse. Lorsque le SDS est éliminé par rinçage à l'eau, le film présente une surface rugueuse due à un mauvais empilement des particules de latex causé par la migration du tensioactif. Au cours d'une mise en œuvre par lyophilisation puis pressage (matériaux FP), la formation du film se fait beaucoup plus rapidement que lors d'une filmification classique par évaporation. La ségrégation du tensioactif va donc être limitée par un tel procédé, la quantité de tensioactif résiduel présent au sein du matériau (sous forme d'agrégats, adsorbée à la surface des particules ou bien solubilisée dans le polymère) sera donc plus importante. Les valeurs de T_g plus faibles pour les matériaux FP sur la Figure 3.4.8 pourraient donc être le résultat de la plastification du P(S-ABu) par une quantité plus importante de SDBS résiduel solubilisé. Les résultats d'analyse mécanique dynamique présentés sur la Figure 3.4.9 mettent en évidence cet effet plastifiant. On observe que pour le latex P(S-ABu) lyophilisé pressé, la relaxation principale se produit à une température plus faible que celle du matériau évaporé. Cette relaxation principale est associée à la température de transition vitreuse du matériau et se traduit par une chute de plusieurs ordres de grandeur du module G' et par un maximum de $\tan(\delta)$. La température de relaxation principale, T_a , est définie comme étant la température pour laquelle le maximum de $\tan(\delta)$ est atteint. Ce maximum apparaît à 277 K pour le matériau LP contre 281 K pour le matériau E. On retrouve le décalage de 4 K observé en DSC entre les deux matériaux.

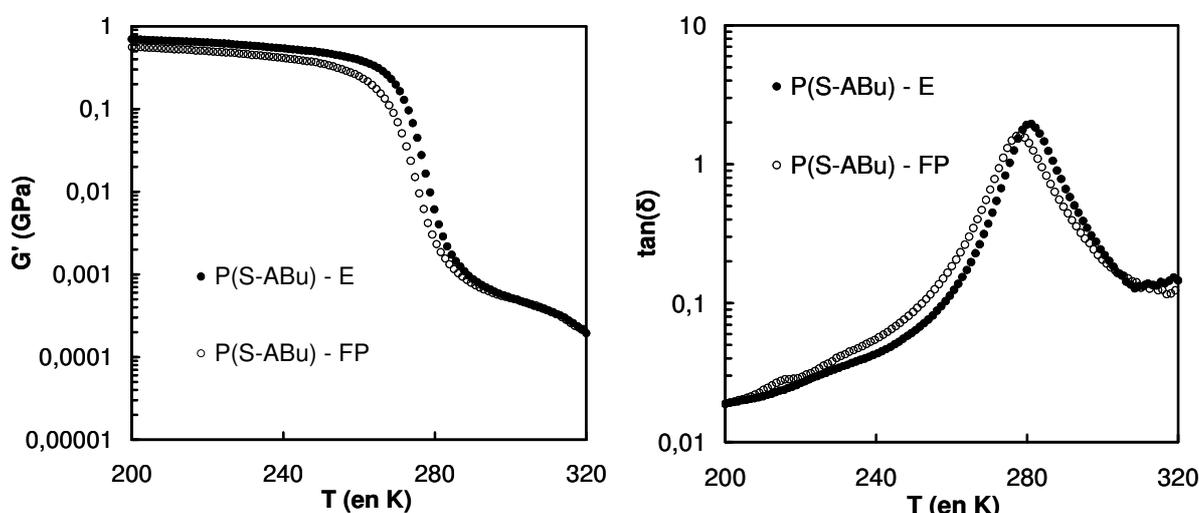


Figure 3.4.9 Analyse mécanique dynamique sur les films de P(S-ABu) E et FP : Evolution du module de conservation G' et du facteur de perte $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

La présence de nanocharges au sein du matériau va aussi sensiblement influencer cette répartition du tensioactif. On peut observer sur la Figure 3.4.8 une légère augmentation de la T_g avec la fraction volumique de renfort pour les deux systèmes E et FP et les deux types de renfort. Lors de la formation du film, le tensioactif peut

s'adsorber à la surface des nanocharges. Ces molécules adsorbées n'ayant pas d'effet plastifiant sur la matrice, le matériau peut alors être moins plastifié (et présenter une T_g plus élevée) s'il contient des charges.

5 Conclusion

Après avoir synthétisé et caractérisé chacun des constituants (matrice et renfort), nous avons mis en œuvre, par deux protocoles différents, des matériaux nanocomposites à matrice P(S-ABu) renforcée par des nanofibrilles de cellulose ou des nanotubes de carbone multiparois. Des matériaux denses présentant apparemment une bonne dispersion des nanocharges (isotrope dans les cas des MWNTs et légèrement isotrope transverse pour les nanofibrilles de cellulose) ont été obtenus. Une étude par calorimétrie différentielle à balayage a mis en évidence l'influence du protocole d'élaboration sur la température de transition vitreuse des matériaux. Les matériaux lyophilisés pressés (FP) ont des T_g plus faibles que les matériaux évaporés (E). Une hypothèse a été émise pour expliquer cette observation. Bien que le problème de la migration du surfactant lors de la filmification d'un latex reste irrésolu à l'heure actuelle, on peut supposer, au vu des résultats de la littérature, que les matériaux FP contiennent plus de tensioactif résiduel que les matériaux E pour lesquels il peut y avoir ségrégation et migration du tensioactif. Ce tensioactif résiduel peut alors soit être solubilisé dans le polymère soit constituer une seconde phase. Par souci de clarté, tous les résultats expérimentaux qui suivront seront donc présentés en fonction de la température normalisée par rapport à la température de relaxation principale, T_a .

Partie 4

Résultats et Discussion

Introduction générale

Ce chapitre est présenté sous la forme de trois articles. Le premier article a pour objet les propriétés viscoélastiques et électriques des matériaux nanocomposites mis en oeuvre. Le second présente une approche de modélisation développée afin de générer des structures de fibres enchevêtrées et de modéliser leur conductivité électrique. Le troisième article porte sur l'analyse des propriétés de nos matériaux aux grandes déformations.

Ces articles en anglais ont été rédigés en lieu et place de trois chapitres en français. Nous nous sommes efforcés de les rédiger comme l'auraient été ces trois chapitres. Cependant, la rédaction d'un manuscrit de thèse sous forme d'articles entraîne d'inévitables répétitions de certains paragraphes. Afin d'éviter au lecteur, la relecture de points déjà détaillés dans une partie précédente, ces paragraphes seront mis en italiques dans les articles qui suivent.

Article I

Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions.

Abstract

1 Introduction

2 Experimental

2.1 Characterization

2.2 Materials

Cellulose nanofibrils

Multi-walled carbon nanotubes

The latex matrix

Composite processing

3 Results and discussion

3.1 Microstructural characterization

3.2 Glass transition temperature

3.3 Viscoelastic behavior

DMA results

Mechanical modeling

3.4 Electrical properties

4 Conclusion

Ce premier article présente la mise en œuvre et la caractérisation microstructurale de nos matériaux nanocomposites et discute les effets de renforcement mécanique mesurés avec différentes fractions volumiques de nanofibres. Les résultats sont comparés à différentes prédictions théoriques. Dans le cas des matériaux renforcés par des nanotubes de carbone, les propriétés électriques des composites sont aussi analysées. L'hypothèse du rôle joué par le procédé d'élaboration sur la création d'enchevêtrements entre nanofibres et sur les propriétés (mécaniques ou électriques) des contacts entre nanofibres est avancée.

Article I

Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions.

Keywords: carbon nanotubes; cellulose nanofibrils; polymer; nanocomposites; mechanical properties; electrical properties; percolation

Abstract

Two different types of high aspect ratio flexible nanofibers, cellulose nanofibrils and carbon nanotubes, were dispersed in an amorphous thermoplastic polymer matrix. The mechanical and (in the case of carbon nanotubes filled composites) electrical properties of these composites were investigated. Dynamic mechanical analysis highlighted the influence of entanglements between fibers and of fiber/fiber contact properties on the composite mechanical reinforcement in the rubbery state. In the case of cellulose filled nanocomposites a large mechanical reinforcement effect was observed. This effect was explained by the formation of a rigid nanofibril network linked by strong hydrogen bonds. The formation of this network was assumed to be governed by a percolation mechanism. Conversely, when such bonds between cellulose fibrils were prevented by the process, a lower mechanical reinforcement is observed and can be modeled by a classical mean field approach. On the other hand, both types of compos-

ites filled with carbon nanotubes (where no strong interactions are possible) highlighted the fact that entanglements are responsible for a strong increase in thermo-mechanical stability but do not influence the mechanical reinforcement. However, carbon nanotubes are good conductive objects and for such nanocomposites, electrical percolation properties were found. The influence of the process on these electrical properties was highlighted and discussed in term of modification of tube-tube contact electrical properties.

1 Introduction

Made up of nanometric particles (nanofillers) dispersed in a polymer matrix, nanocomposite materials have been widely studied since the earliest years of the polymer industry. The mechanical reinforcement effect of these nanofillers were soon highlighted. In the particular case of polymer reinforced with rigid nanofillers, various parameters seem to be of importance in characterizing the fillers: geometrical factors such as the shape, the size, and the aspect ratio; intrinsic mechanical characteristics such as the modulus or the flexibility; surface properties such as specific surface area and surface treatment [8]. The type of polymer matrix used and the possible effects of nanofillers on its microstructure (crystallinity...) and its intrinsic properties is also an essential parameter ruling the composite properties. The fundamental understanding of the relations between the microstructure and the mechanical properties of nanocomposites is thus strongly made easier by using simple amorphous thermoplastic matrices.

High aspect ratio fillers are of particular interest because of their elevated specific surface area. In the case of fibrous nanofillers, previous experimental and theoretical studies have essentially focused on rod-like nanofibers (cf: the work of Favier et al. on cellulose whiskers as fillers in a polymer matrix [45, 172]). However, very high aspect ratio nanofibers display good flexibility properties. Dispersed in polymer matrices they will thus create a complex entangled microstructure. The influence of the entanglement rate, the tortuosity of the fillers, their intrinsic properties and the filler-filler interactions on the composite macroscopical properties is not completely understood yet. The need for experimental study and theoretical modeling of model systems have motivated the present work.

In order to understand the effect of interactions between nanofibers, two different types of flexible nanofibers were used: cellulose nanofibrils and carbon nanotubes. Moreover, by using two different processing conditions, entanglements and contacts between nanofibers could be modified.

The cellulose is a semi-crystalline biopolymer, naturally synthesized as nanofibrils, which constitute the rigid skeleton of numerous species such as plants, some alga or mushrooms and amoebae [11-13]. Eichhorn and Young [49] have measured by in-situ Raman spectroscopy a value of 25 GPa for the longitudinal Young's modulus of cellulose fibrils. Despite their interesting mechanical properties and the progress made for their extraction and their individualization from natural materials [158], cellulose nanofibrils were, up to now, poorly studied as fillers in polymer matrices [54].

Concerning carbon nanotubes, papers related to their use in nanocomposite materials are more and more numerous since their discovery by Ijima in 1991 [63]. Even if experimental studies [90, 173, 174] and theoretical modeling [82, 93, 94] have demonstrated high Young's modulus (of the order of magnitude of 1 TPa) and stiffness of carbon nanotubes, their real efficiency as a means to increase the mechanical reinforcement in polymer matrices is still an open question as suggested by the diversity of the results found in the literature [123, 126, 175-177]. In addition to their outstanding mechanical properties, carbon nanotubes are good electrical conductive objects [100]. Dispersed in an insulating matrix, they allow the material to be conductive above a certain nanotube content, called the electrical percolation threshold; but, here again, results in the literature are very dispersed [110, 111, 178, 179].

The aim of this study was thus to check the efficiency of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) as fillers in a soft thermoplastic matrix and to compare it with that of cellulose nanofibrils. In order to realize this study, model systems were elaborated and tested. Stable suspensions of MWNTs and nanofibrils were, first, mixed with an aqueous emulsion of polymer particles, i.e. a latex. In order to produce composite films, two different processing conditions were then used. We report here dynamic mechanical analysis measurements and electrical characterization of these materials.

2 Experimental

2.1 Characterization

A drop of diluted suspension of MWNTs in ethanol or cellulose nanofibrils in water was deposited on amorphous carbon-coated TEM grids and then observed at room temperature using a JEOL 200CX transmission electron microscope (TEM).

In order to check the nanocomposites homogeneity (i.e. the dispersion of the nanofillers in the matrix), conventional TEM observations were also performed on composite materials. The samples were cut by cryo-ultramicrotomy using a Ultracut Reichert S. The temperature of the sample was set to $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the speed of the glass knife

was 4 mm.s^{-1} . The thin sections of about 60 nm thick were dry-collected and were placed on a 400-mesh copper grid.

Differential scanning calorimetry (DSC) analysis was performed on a Perkin Elmer Pyris Diamond apparatus with a heating rate of 10 K/min. The glass transition temperature, T_g , mentioned in the text refers to the temperature of the inflexion point on DSC data.

For the mechanical characterization, dynamic mechanical analysis (DMA) measurements were performed in torsion mode at a fixed frequency (0.1 Hz) from 200 K to 450 K with a heating rate of 1 K/min. The storage (G') and the loss (G'') moduli of the complex shear modulus (G^*) and the loss factor $\tan(\delta)$ (G''/G') were measured as a function of temperature. Sample dimensions were about $10 \times 3 \times 0.6 \text{ mm}^3$. The main relaxation temperature T_a is defined as the temperature where the maximum of $\tan(\delta)$ is reached.

Electrical conductivity measurements were carried out. Parallelepipedic samples (around $5 \times 15 \times 0.7 \text{ mm}^3$) were coated at their ends with a silver paint to ensure a good electrical contact with the electrodes. AC complex electrical conductivity measurements were performed at room temperature for several frequencies ranging from 10 mHz to 1 MHz using a Solartron 1226 bridge with a low applied field of about 1 V.cm^{-1} . The complex admittance Y^* was recorded versus time. From this admittance, the complex conductivity σ_e^* can be deduced.

2.2 Materials

Cellulose nanofibrils

These were obtained from sugar beet pulp at the CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, CNRS, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex, France). The chemical treatment used is described by Dinand et al. [158]. This treatment allows to obtain a final aqueous suspension of cellulose nanofibrils which does not sediment or flocculate. A TEM observation of this cellulosic fibrils is presented in Figure 4.1.1. Because of cellulose degradation under the electron beam, TEM high magnification observations and thus the observation of individual nanofibrils are really difficult to run. Nevertheless, one can observe in Figure 4.1.1 that cellulose nanofibrils are arranged in bundles of 10-50 nm width.

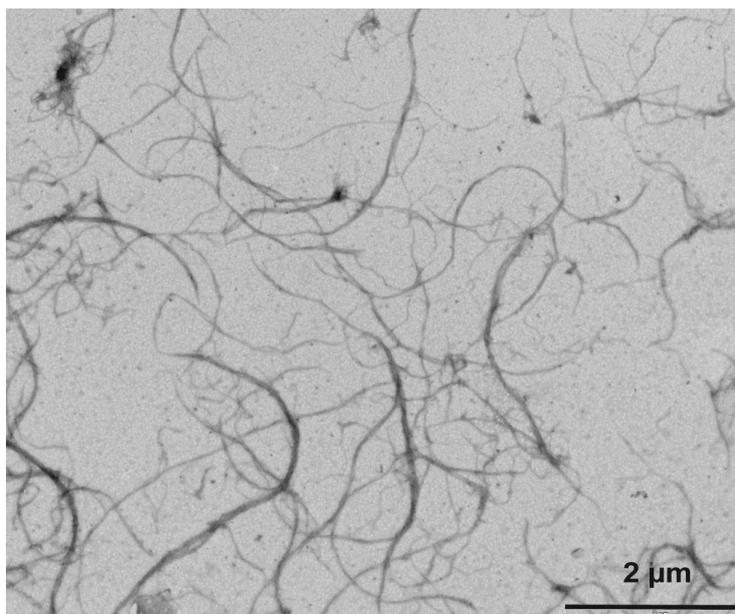


Figure 4.1.1 TEM observation of cellulose nanofibrils extracted from sugar beet. (I. Paintrand)

Multi-walled carbon nanotubes

These were synthesized at EPFL (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) from the catalytic decomposition of acetylene at 720 °C on supported cobalt/iron catalyst as already described [73]. For purification, raw MWNTs sample was sonicated in 30% HNO₃ for three hours then filtered and washed with distilled water and finally dried at 120 °C. As shown in Figure 4.1.2, the purified multi-walled carbon nanotubes used in this study are pure, very long (mean length around 8 μm), flexible and entangled. Cou-teau and co-workers [73] previously showed by EDX (energy dispersive X-ray) analysis that with this purification process the Fe (K_α 6.4 eV and K_β 7.06 eV) and Co (K_α 6.93 eV and K_β 7.65 eV) peaks are drastically reduced in the purified sample. This means that the metallic catalysts are mainly removed by the purification step. Image analysis made on several TEM pictures gives a diameter distribution between 8 nm and 105 nm with a mean value around 32 nm.

The purified nanotubes were then dispersed in a distilled water solution of 1.2 g.L⁻¹ sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS: C₁₈H₂₉SO₃Na) surfactant using a sonication step for ten minutes with 20 mL suspension volumes, using a Branson Sonifier with a 13 mm probe tip at 20 KHz and a power source of 25 W. Several weight ratios of nanotubes to surfactant were investigated for solution stability and an optimum ratio of five (5:1) was chosen to obtain an aqueous suspension stable for at least three weeks. This weight ratio corresponds to 6 surfactant molecules per nm² of available nanotube surface (calculation made with an average tube diameter of 32 nm), or in other words a surface available for each molecule of 14 Å², which seems reasonable. The quality and the homogeneity of this MWNTs aqueous suspension was established by new environmental scanning electron microscopy observations. Bogner et al. [157] have developed a new device which allowed the observation of aqueous dispersion in transmis-

sion. Latex and carbon nanotubes dispersion previously mentioned were observed and found to present a good state of dispersion without aggregates.

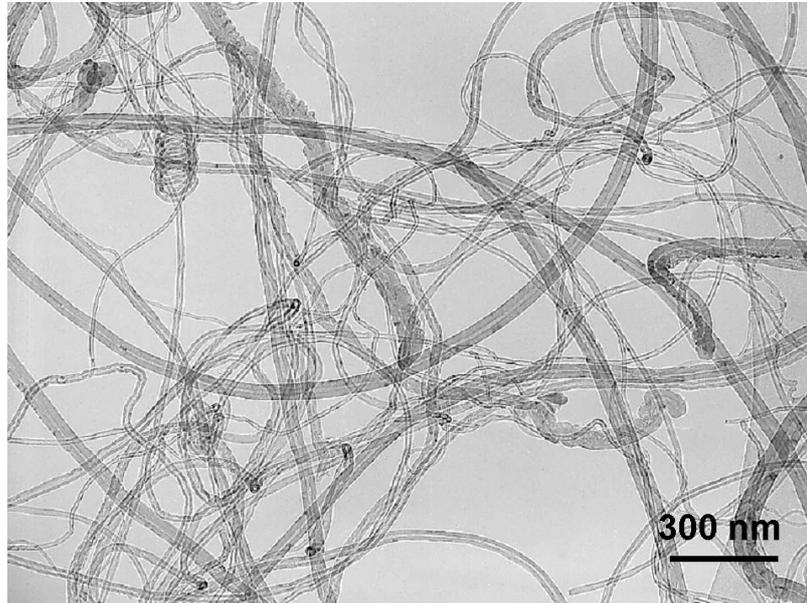


Figure 4.1.2 TEM observation of multi-walled carbon nanotubes after purification in nitric acid.

The latex matrix

This was prepared by emulsion copolymerization of styrene (35 wt%) and butyl acrylate (65 wt%) at the LCPP (Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, UMR CNRS 140 - CPE Lyon, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, France). The polymerization occurs in a miscellar aqueous solution of a surfactant mixture: an anionic ($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3Na$) and a non-ionic ($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{19}H$). A surfactant-stabilized aqueous suspension of poly(styrene-co-butyl acrylate) (P(S-BuA)) is obtained containing 43 wt% of spherical polymer particles with an average diameter of (145 ± 11) nm (determined by light scattering). The glass transition temperature of P(S-BuA) was determined by differential scanning calorimetry and found to be 266 K.

Composite processing

The latex was first stirred with the stable aqueous suspensions of nanofillers. Two conditions were then used for the composite processing. The mixture was either cast in an aluminum mold with a teflon coating and put in a drying oven at 35 °C under vacuum for five days to allow slow water evaporation and film formation (i.e. polymer particles coalescence). So-called evaporated films (or materials E) were obtained. For the second way used to elaborate composites, the mixture was first freeze-dried to allow water sublimation, a compact soft powder was obtained. This powder was then pressed at 100 °C for 5 minutes under 1 MPa after 45 minutes of thermal stabilization

without pressure. This second type of nanocomposite materials is referred as FP materials.

Samples reinforced with nanofillers contents of up to 6 vol% for cellulosic nanofibrils and up to 3 vol% for MWNTs fillers, were processed.

3 Results and discussion

3.1 Microstructural characterization

The good level of dispersion of nanofillers within the P(S-BuA) matrix can be seen on Figure 4.1.3 which shows an example of TEM observations on composites. Indeed, no aggregate can be observed and both nanotubes and nanofibrils seem to be isolated and homogeneously distributed. It is noteworthy to note that on a composite microsections, nano-fibers seem to be shorter and less entangled than what they are really in the corresponding macroscopic sample, because of the small observed thickness.

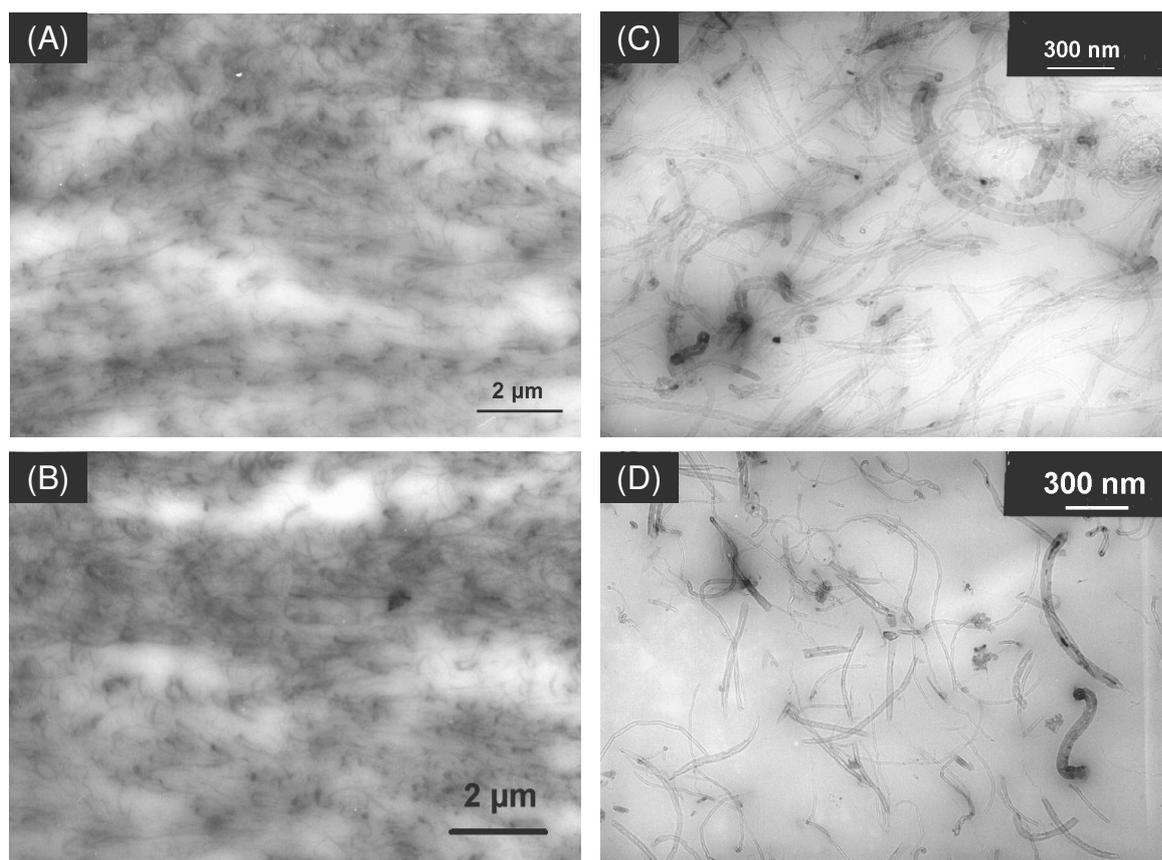


Figure 4.1.3 Low magnification TEM micrographs of microsections from a P(S-BuA) film filled with 4 vol% of cellulose nanofibrils E (A) or FP (B), and with 3 vol% of MWNTs E (C) or FP (D).

3.2 Glass transition temperature

DSC analysis highlighted the influence of processing conditions and filler content on the P(S-BuA) glass transition temperature, T_g . Indeed, FP materials systematically present T_g about 4 K lower than those of E materials. As an example, the pure P(S-BuA) matrix has a T_g of 266 K when evaporated and of 262 K when freeze-dried. This observation suggested a strong influence of the processing on the surfactant organization within the polymer. Indeed, the surfactant used here is known to have a plasticizing effect on latex films. After the latex film formation by slow evaporation, the surfactant molecules can be either solubilized in the polymer, dispersed as aggregates within the film, or segregated at the film surface or at the film-substrate interface [167]. The freeze-drying step followed by hot-pressing could strongly limit the eventual segregation and migration of surfactant molecules. Thus, the residual amount of surfactant in the film would be higher. A higher amount of surfactant solubilized in the polymer would lead to a lower T_g because of the plasticizing effect. Moreover, the presence of nanofillers in the latex may modify the equilibrium established between surfactant molecules solubilized in the matrix and those segregated or adsorbed on filler surface. Indeed, for each process and for both kind of fillers, T_g increases with the filler volume fraction. Nowadays, this problem of surfactant arrangement in latex films is still the object of numerous scientific publications [168, 169, 171] and is far from being completely understood. In the continuation of the present paper, in order to be free of this problem in the analysis of the results, the latter will be presented as a function of the ratio T/T_α , with T_α the main relaxation temperature.

3.3 Viscoelastic behavior

DMA results

The storage modulus G' (which is indicative of the elastic behavior of the polymer) determined by DMA measurements for the pure P(S-BuA) matrix and related composite materials filled with 1.5 and 3 vol% of carbon nanotubes are plotted versus the normalized temperature in Figure 4.1.4. The unfilled P(S-BuA) matrix displays classical behavior of amorphous thermoplastic polymer; well below T_α (281 K for the E matrix), the polymer is in the glassy state with a modulus roughly constant (around 1GPa). When T_α is reached, a strong decrease of the elastic shear modulus (by more than 3 decades) occurs, corresponding to a peak of the loss factor $\tan(\delta)$. Above T_α the material is in the rubbery state until it starts to flow (here at around 350 K) and to behave as a viscous fluid, then the experimental apparatus fails.

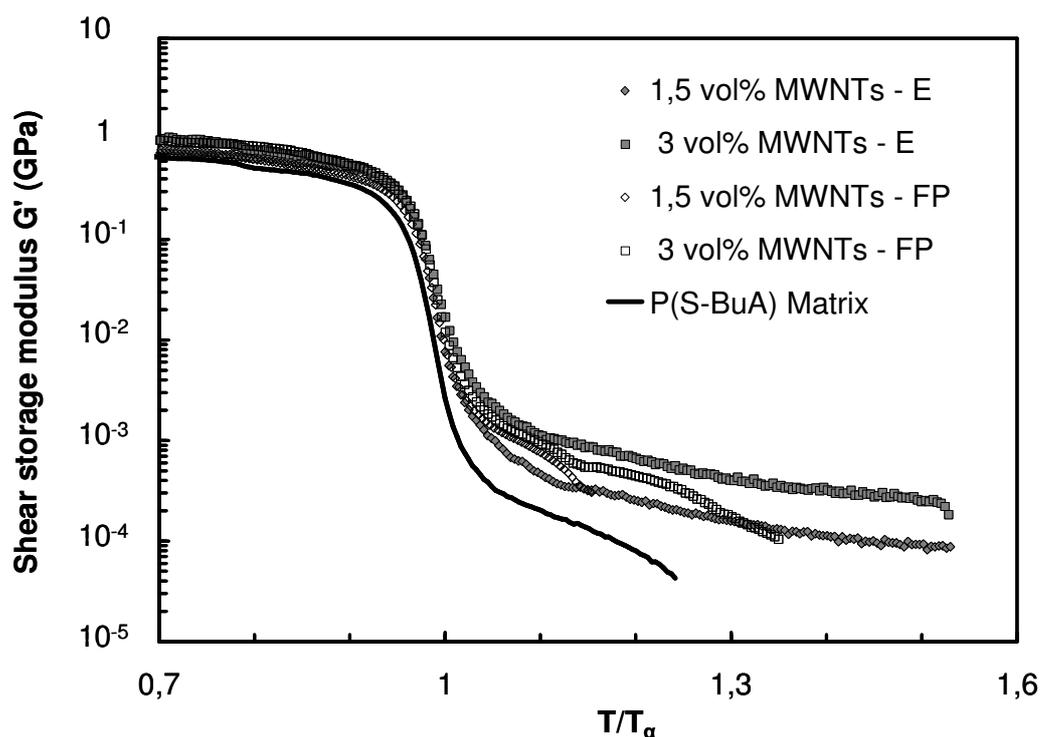


Figure 4.1.4 Storage shear modulus G' as a function of normalized temperature for the unfilled P(S-BuA) matrix and related composites filled with multi-walled carbon nanotubes.

When this matrix is filled with MWNTs, and whatever the processing conditions used, a mechanical reinforcement effect is observed, increasing with the nanotube content. Below T_α , the increase in the modulus with nanotube content is moderate but the nanotubes efficiency above T_α is higher. Moreover, both 1.5 and 3 vol% MWNTs filled E systems display a large rubbery plateau where the modulus is almost constant with the temperature. This strong increase in composite thermo-mechanical stability cannot be only understood by interactions between the polymer chains and the nanotube surface, but the formation of a percolating entangled nanotube network within the material has to be taken into account. Entanglements between tubes explain the elastic modulus measured in this large temperature range (where the pure matrix behaves as a viscous fluid). The Figure 4.1.5 shows the difference between a simple contact and an entangled contact between two fibers. Entanglements within a fibrous structure are indeed responsible for the elastic response of this structure (like in glass wool for example).

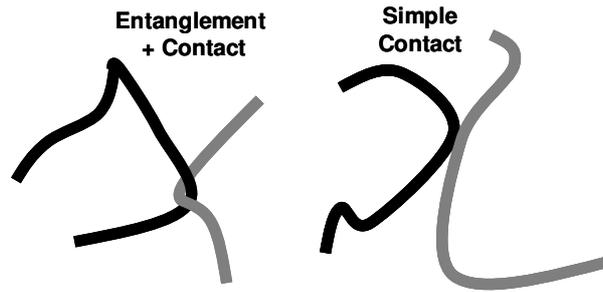


Figure 4.1.5 Representation of an entanglement leading to a contact between two fibers; and of a simple fiber/fiber contact.

FP composites with the same nanotube contents do not display such a strong increase in flow temperature. Indeed, nearly the same mechanical reinforcement is measured but the FP materials rapidly flow. A scheme is proposed in Figure 4.1.6 to explain this effect of processing conditions on thermo-mechanical results. During the slow evaporation, because of Brownian motions in the suspension (whose viscosity remains low, up to the end of the process when the particle concentration becomes very high), the rearrangement of the nanofibers is possible. The resulting structure (after the coalescence of polymer particles) is completely relaxed and entanglements between the long and flexible nanofibers are then created. Conversely, during the FP process, the particle arrangement in the suspension is first frozen, and then, during the hot-pressing, because of the melted polymer viscosity, the nanofiber rearrangements are strongly limited. In the resulting structure, the nanofibers are more isolated from each other (cf: Figure 4.1.6), fiber/fiber contacts are mainly simple contacts, and very few entanglements are created. This latter FP microstructure will lead to a weak thermo-mechanical stability. Indeed, when the polymer is viscous, as only few entanglements exist between nanotubes, the composite flow (at a lightly higher temperature because of interactions between polymer chains and nanotubes).

However, entanglements between nanotubes appear to have a low effect on the mechanical reinforcement. Thus, the increase in modulus is mainly due to stress transfer between matrix and nanotubes.

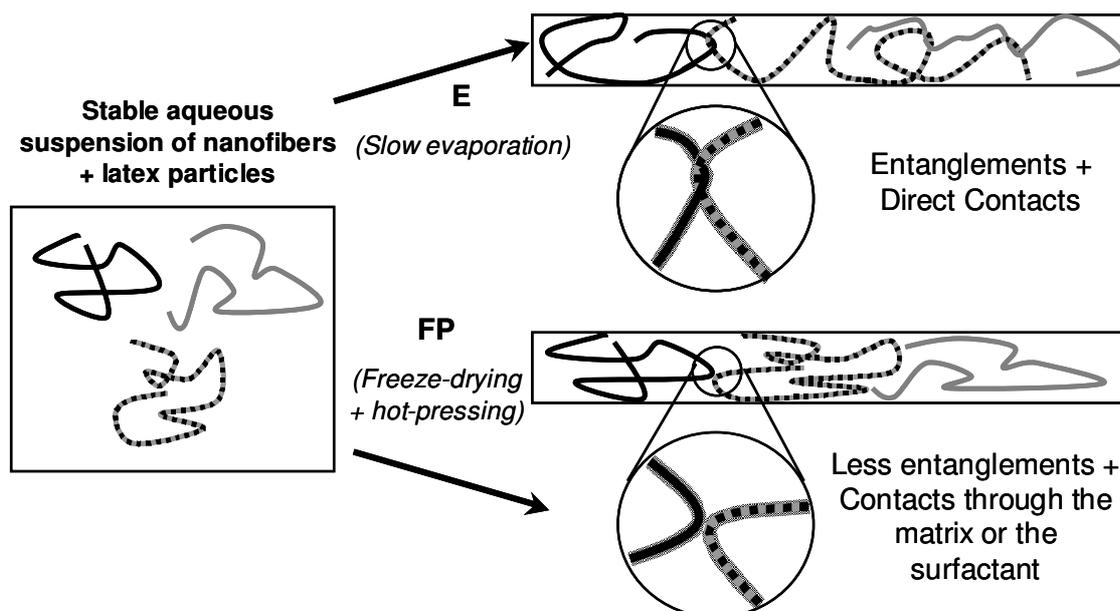


Figure 4.1.6 Schematic representation of the possible influence of processing conditions on entanglements and contacts between nanofibers.

Figure 4.1.7 presents DMA results obtained on cellulose nanofibrils filled composites. Here again, an increase of the flow temperature is observed in both E and FP materials. This delay of the material flowing is due to the interactions between the polymer chains and the nanofibrils surface. For E materials, the slope value (in absolute value) of the rubber plateau is slightly lower for the composites than for the unfilled matrix. This can be explained by an increasing contrast between the fibrils and the matrix modulus when the matrix modulus decreases. Indeed, this contrast is known to have a great influence on the reinforcement effect of the fillers. For E composites, the modulus in the rubbery state appears constant with the temperature for nanofibril content higher or equal to 3 vol%. As supposed previously for MWNTs filled composites, such a long plateau results from a percolating filler network formed within the matrix. Nevertheless, the level of this modulus plateau is strongly higher for E cellulose filled composites than for E MWNTs filled ones with the same filler contents. This means that the rigidity of the nanofibril network is higher than that of the nanotube network. The rigidity of this cellulosic network is actually due to the strong hydrogen bonds which can be created between nanofibrils because of the high number of hydroxyl groups on their surface [172]. Up to the degradation of the cellulose (which occurs for a temperature around 500 K), the composite modulus is governed by this network rigidity. Thus, in this case, the mechanical reinforcement observed here is more the result of strong links between nanofibers than an entanglement effect.

Conversely, compared to E materials, cellulose filled FP materials present a mechanical reinforcement less important and the difference between the slopes on the rubbery plateau is smaller for such materials. This excludes the presence of this rigid nanofibril network in such materials. Thus, the FP process not only prevents entangle-

ments creation between nanofibers (scheme proposed in Figure 4.1.6) but also, the fiber/fiber contacts created during this process cannot be considered as direct contacts but are made through a certain amount of polymer matrix (or maybe surfactant in the case of nanotube fillers). This observation is confirmed by the previous results of Favier et al. [172] which established the fact that the freeze-drying process prevents or, at least, limit the creation of hydrogen bonds between cellulose nanofillers. Consequently, the modulus of the FP composites is thus only due to stress transfer between the matrix and the nanofibrils and decreases with the temperature.

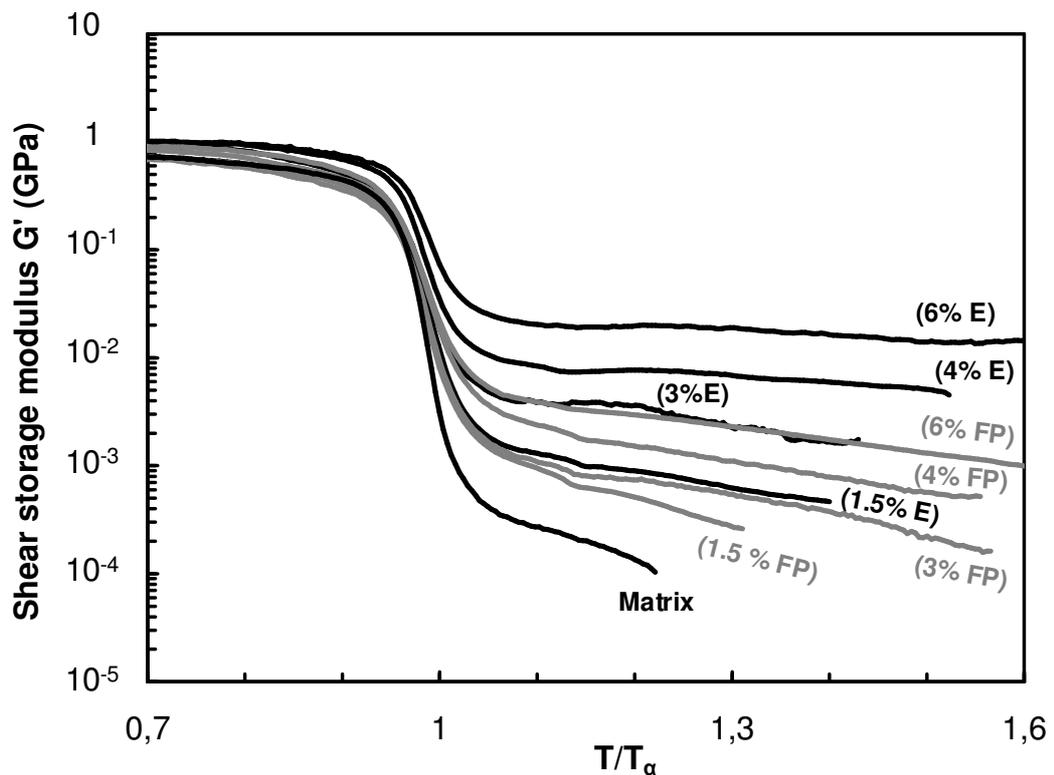


Figure 4.1.7 Storage shear modulus G' as a function of normalized temperature for the unfilled P(S-BuA) matrix and related composites filled with cellulose nanofibrils. Black lines and gray lines are for E and FP materials respectively. Cellulose contents are given in volume percentage.

Mechanical modeling

Various models exist for the mechanical properties of heterogeneous materials. The Halpin-Kardos model [32] is a mean field approach for isotropic stiff straight fiber composites. This approach uses the Halpin-Tsai semi-empirical equation [180] that describes the modulus of an aligned short-fiber composite, M_c , by:

$$\frac{M_c}{M_m} = \frac{1 + \zeta \eta \psi}{1 - \eta \psi} \tag{4-1-1}$$

where η is given by:

$$\eta = \frac{(M_f/M_m) - 1}{(M_f/M_m) + \zeta} \quad 4-1-2$$

where ψ is the volume fraction of fibers, M_f the fibers modulus, M_m the matrix modulus and ζ is a factor that depends on the shape of the filler particle and on the type of modulus M to be calculated. The ply shear modulus G can be predicted with ζ equal to 1, the longitudinal modulus E_{11} with ζ equal to $2L/d$ (L and d are the fiber length and diameter respectively) and the in-plane moduli E_{22} or E_{33} with ζ equal to 2 [181]. As shown by Van Es [182], the laminate theory can be used to calculate the isotropic three-dimensional modulus, as follows:

$$E_{3D} = 0.184E_{//} + 0.816E_{\perp} \quad 4-1-3$$

where $E_{//}$ and E_{\perp} are respectively the parallel and perpendicular moduli calculated for a unidirectional fiber ply (given by the Halpin-Tsai formula 4-1-1).

In order to fit equation 4-1-3 to the experimental data for cellulose filled composites in the rubbery state, we used for the fibers a longitudinal modulus E_{f11} equal to 30 GPa and transversal moduli E_{f22} and E_{f33} equal to 15 GPa. These values were taken from the literature on cellulose fibrils [56]. In the rubbery state, the fiber aspect ratio is the main parameter influencing the reinforcement level. To well fit the modulus of the cellulose filled composites above T_{α} , an aspect ratio (ratio of the length to the diameter of the fiber) of 312 is used. Even if high resolution electron microscopy on cellulosic objects is impossible, this aspect ratio value seems to be reasonable and is comparable to the estimation made by E. Dinand [48]. Figure 4.1.8 shows the result of this model compared to the experimental data when the composites are in the rubbery state ($T/T_{\alpha} = 1.15$) for different fiber contents. It can be observed that the mechanical reinforcement for cellulose filled FP materials can be well modeled by the isotropic Halpin-Tsai calculation. Indeed such a model takes into account the modulus of each phase, as well as the geometry of the particles, but the particles are assumed to have no interaction among each other. This is consistent with the assumption of no strong hydrogen bonds between nanofibrils in FP materials. And, as expected, the mechanical reinforcement for E cellulose filled materials cannot be described by this mean field approach because of the presence of these strong filler-filler interactions.

In order to understand this underestimation, it is worth considering the effect of this nanofibrils rigid network. An approach, called the mechanical percolation model, consists in the series-parallel model of Tagayanagi extended by Ouali et al. [183] and then by Kolařík [30] and Favier et al. [172] with a percolation concept. In this model, the composite is described by a parallel mechanical coupling of a rigid phase, made of a theoretical volume fraction of fiber network, and a soft one, made of the matrix reinforced with the fibers out of the network (i.e. dead branches and isolated aggregates). The network volume fraction is calculated from the percolation theory [28]. In the case

of randomly distributed objects, the volume fraction P of percolated structure depends on the total volume fraction of objects, ψ , and is given by:

$$\begin{aligned}
 P(\psi) &= 0 && \text{for } \psi < \psi_c \\
 P(\psi) &= \left(\frac{\psi - \psi_c}{1 - \psi_c} \right)^b && \text{for } \psi \geq \psi_c
 \end{aligned}
 \tag{4-1-4}$$

with ψ_c , the percolation threshold and b , the critical exponent. As assumed by De Gennes [31], the dead branches do not participate actively in stress transmission. An account of only the backbone of the structure requires a value of b close to 1.8. The percolation threshold can be approximated to 0.23 vol% by using the law established by Nan [145] for straight rods, with an aspect ratio of 312 randomly dispersed in 3D. The shear modulus, G , of the composite is then given by:

$$G = \frac{(1 - 2P(\psi) + P(\psi)\psi)G_s G_r + (1 - \psi)P(\psi)G_r^2}{(1 - \psi)G_r + (\psi - P(\psi))G_s}
 \tag{4-1-5}$$

where G_r and G_s are respectively the shear moduli of the reinforcing phase (fiber percolating network) and the soft one (the matrix). The modulus of the cellulose network, which obviously differs from that of isolated nanofibrils, can be estimated by measuring the elastic properties of a film made only of cellulose nanofibrils. The Young's modulus E_r was experimentally measured in tension and found to be 5 GPa. This value is close to the one reported by Dufresne et al. [53] (3 GPa on average) for sheets prepared from sugar beet cellulose. Assuming that the mechanical properties of nanofibrils sheets are isotropic, the shear modulus G_r can be calculated from E_r by taking a Poisson's ratio generally used for stiff systems ($\nu = 0.3$):

$$G_r = \frac{E_r}{2(1 + \nu)}
 \tag{4-1-6}$$

The shear modulus values G' obtained from this percolation approach are found in Figure 4.1.8 to be in good agreement with the mechanical measurements for E cellulose filled composites. For nanofibril volume fraction ψ lower than the percolation threshold ψ_c , nanofibrils get connected in small isolated aggregates, so that $P(\psi) = 0$ and the model is reduced to a series model which implies a low mechanical reinforcement. As soon as $\psi > \psi_c$, an "infinite" cluster begins to merge, a connected rigid cellulose network is formed within the matrix, resulting in a jump of nanocomposite shear modulus.

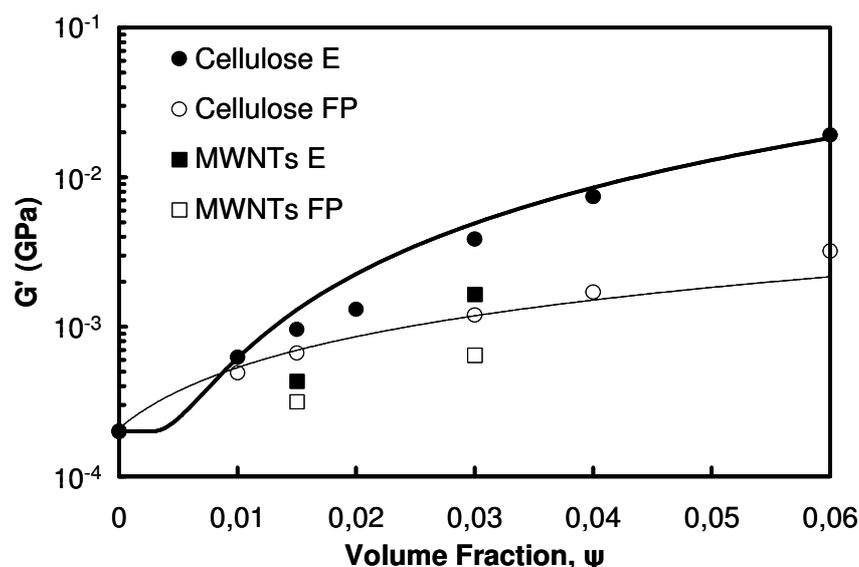


Figure 4.1.8 Evolution of the nanocomposite shear storage modulus at $T/T_g = 1.15$ with the filler content. Comparison with the one predicted by the mechanical percolation approach (—) and the one predicted by the mean field approach (---).

Shear modulus values for MWNTs filled composites are also plotted in Figure 4.1.8. These values appear very close to those of FP cellulose filled composites. Consequently, the mean field calculation seems adapted for MWNTs filled composites. As already mentioned before, no strong interactions are possible between carbon nanotubes, and thus a mechanical percolation phenomenon cannot occur. For instance, to model the modulus of the 3 vol% MWNTs filled E material in the glassy state, a filler longitudinal modulus of 300 GPa is required in the mean field isotropic calculation (equation 4-1-3), almost independently on the aspect ratio. However, with the same fiber longitudinal modulus and an aspect ratio of 300, the mechanical reinforcement in the rubbery state is fitted. This value for the MWNTs longitudinal Young's modulus is lower than what is found in the literature (Demczyk and co-workers found for example by bending tests a longitudinal modulus of 910 GPa for MWNTs [90]). As it can be observed on Figure 4.1.3, the carbon nanotubes remain curved and entangled within the composite. Fisher et al. [138] have shown by finite element calculation that the effective modulus of the tubes in composite materials is lower than their real longitudinal modulus and depends on their aspect ratio and their waviness ratio.

However, the mean field approach alone cannot explain the fact that the nanotubes delay the flow of the material. Such a model does not take into account the mechanical interactions between fibers. Thus, the effect of entanglements between tubes is not taken into account.

In the case of conductive fillers, such as MWNTs, the investigation of the composite electrical percolation is of interest and could give information on the tube/tube contact properties in E and FP materials.

3.4 Electrical properties

Figure 4.1.9 shows the evolution of the real part of the electrical conductivity with the frequency for carbon nanotubes filled materials. The P(S-BuA) matrix displays a classical dielectric material behavior, with an electrical conductivity increasing with the frequency for high values of frequency (> 1 Hz). For the evaporated composite filled with 0.2 vol% the same type of behavior can be observed with a conductivity level higher than for the matrix and a dependency of the conductivity with the frequency which appears later (for $f > 10^4$ Hz). This composite displays a capacitive behavior which corresponds to a conductive filler/polymer composite really close to the percolation threshold. For higher nanotube contents (0.5 and 3 vol%), the composites electrical behavior is completely different, the conductivity is much higher (28 S.m^{-1} for 3 vol% of MWNTs) and remains constant with the frequency: the materials exhibit purely real resistivity. In this case, the material is above the percolation threshold; there is a connective network of nanotubes within the matrix. The same type of results was obtained in the same range of conductivity value by Sandler et al. [111] for epoxy/nanotubes composites or Benoit et al. [178] on PMMA/nanotubes composites. For FP materials, electrical conductivity level is systematically lower than for E materials and this transition from a capacitive behavior towards a resistive behavior appears for higher nanotube volume fraction. Indeed, the FP composite filled with 0.5 vol% of MWNTs displays a dielectric behavior really close to that of the pure matrix whereas the E one already displays high conductivity level with a resistive behavior.

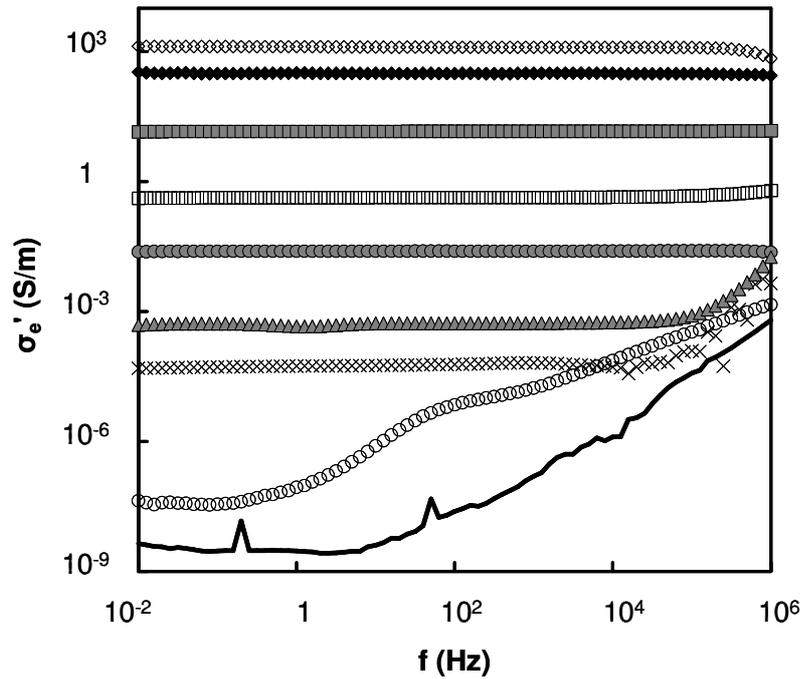


Figure 4.1.9 Frequency dependence of the real part of the conductivity at room temperature for pure P(S-BuA) matrix (—), composites filled with 0.2 vol% (\blacktriangle), 0.5 vol% (\bullet) and 3 vol% (\blacksquare) of MWNTs either E (gray filled symbols) or FP (unfilled symbols). Results for the SDBS surfactant (\times), the SDBS/MWNTs film (\blacklozenge) and the pure MWNTs (\blacklozenge) are also plotted.

The real part of the AC conductivity values at 1 Hz as a function of the nanotube content are plotted in Figure 4.1.10. Statistical percolation theory [28, 36] predicts a power law dependence for the conductivity above the percolation threshold:

$$\sigma_e \propto \left(\frac{\psi - \psi_c}{1 - \psi_c} \right)^t \quad 4-1-7$$

where ψ is the MWNTs volume fraction, ψ_c the percolation threshold and t is the critical exponent for the conductivity. By using a linear fit on the log-log curve plotting the conductivity as a function of the reduced volume fraction $(\psi - \psi_c)/(1 - \psi_c)$, as shown in Figure 4.1.10 inset, the exponent t was found to be 1.7 and 3.9 for E and FP materials respectively. Percolation thresholds ψ_c were adjusted to the values which give the best linear regression for ψ close to ψ_c . Thresholds of 0.18 vol% and 0.45 vol% were found for E and FP composites respectively.

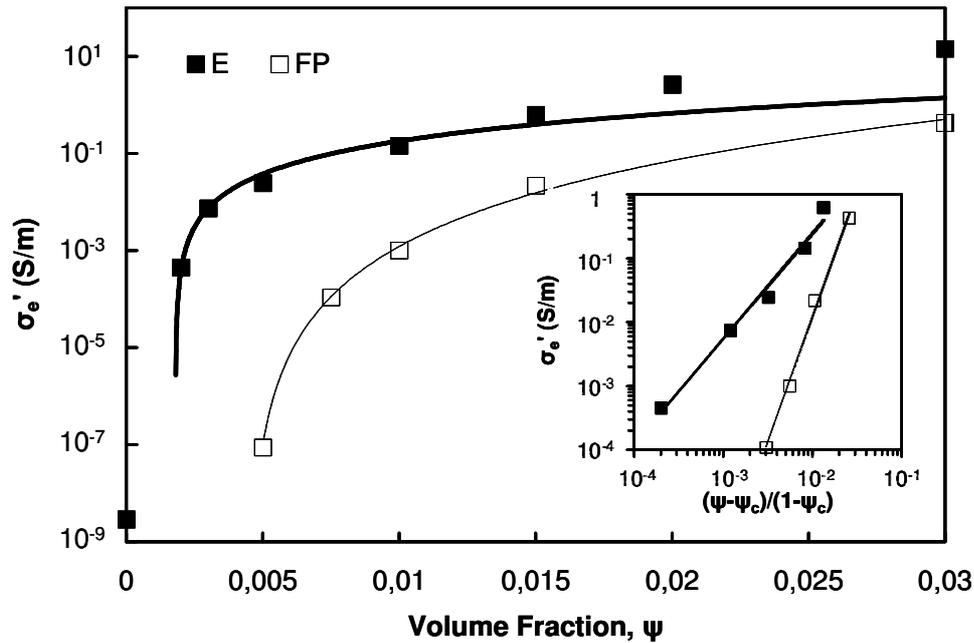


Figure 4.1.10 Real part of the AC electrical conductivity at 1 Hz for different nano-tube contents in evaporated materials (E) and freeze-dried and pressed materials (FP). Comparison with predictions of statistical percolation theory (solid lines).

E materials present a classical percolation behavior of a system composed of high aspect ratio conductive fillers well-dispersed in an insulating matrix. Different numerical approaches found the same range for the critical exponent in conductivity of binary systems, between 1.7 and 2 in 3D [36-38]. Thus, the value of t obtained on E materials is consistent with this "universal" value. Low percolation thresholds were also found in other carbon nanotubes/polymer composites by Sandler et al. [111], Benoit et al. [178] or Regev et al. [179]. It confirms the good dispersion of very high aspect ratio conductive nanotubes in the polymer matrix. Indeed, as discussed by Nan [145], the percolation threshold is inversely proportional to the aspect ratio of the dispersed objects.

However, several numerical and experimental studies discussed the universality of the percolation critical exponent for conductivity properties [39-42]. Such theoretical studies demonstrated that in binary systems a distribution of the contact conductivity depending on the volume fraction of fillers (Balberg used tunneling conductance for example [41]) systematically leads to a critical exponent higher than the "universal" one. The lower conductivity level and the elevated value of t obtained for FP materials suggest that the freeze-drying process leads to a weaker electrical contacts efficiency between carbon nanotubes. Indeed, as it was assumed previously with cellulose nanofibrils, the FP process leads to indirect contacts between nanotubes through matrix or surfactant, i.e. less conductive contacts. As supposed previously to explain DSC results, the FP process can certainly lead to a higher surfactant content in the composites. A part of this surfactant can be adsorbed on nanotube surface and is responsible for a

weaker tube/tube contact electrical conductivity. Figure 4.1.9 highlights the influence of this surfactant (SDBS) on the contact conductivity. Indeed, 2 films made of carbon nanotubes without polymer matrix were processed: one made by evaporation of raw MWNTs dispersed in ethanol, and the other from aqueous dispersion of MWNTs with SDBS. Both films are highly conductive but the use of surfactant (which has an intermediate conductivity between that of the matrix and that of pure MWNTs as shown in Figure 4.1.9) induces a weaker conductivity level (1300 S.m^{-1} for pure MWNTs and 330 S.m^{-1} MWNTs with SDBS). This is the result of the presence of surfactant at the contacts between nanotubes.

Moreover, in the FP systems, this contact conductivity may evolve with the nanotube volume fraction. Indeed, as discussed previously, the structure after the FP process is not relaxed, and the higher the nanotube content, the more constrained contacts between tubes. The contact electrical efficiency may thus increase with the nanotube content. Percolation theory was fitted for FP materials by using a percolation threshold more than two times higher than for E materials. Usually, the increase in percolation threshold is related to changes in the microstructure. This is consistent with the assumption made in Figure 4.1.6. Indeed, the FP process leads to a nanotube structure which is not completely relaxed, thus they could remain more tortuous than in the E composites. Such nanotubes with higher tortuosity can be compared to equivalent fillers with a lower aspect ratio, inducing a higher percolation threshold. A discrete modeling approach taking into account the morphology of such nanotube filled nanocomposites and the electrical properties of the tubes themselves and of the tube-tube contacts were developed to discuss this influence of the processing conditions on the electrical percolation. This study will be presented in a future article.

4 Conclusion

High aspect ratio nanofibers/P(S-BuA) composites were elaborated with two different processing conditions. Such fillers present good flexibility properties that can induce the formation of an entangled fiber network within the composite above a critical fibers volume fraction (which can be interpreted as a geometrical percolation threshold). By studying two different types of nano-fillers with two processing routes, this work highlighted two essential effects on such entangled structures: the influence of fiber entanglements on composite thermo-mechanical behavior and the importance of fiber/fiber contact efficiency on the composite macroscopic properties. Different assumptions were made to explain the influence of processing conditions on composite electrical and mechanical properties in the rubbery state. We summarized them here for the four different systems in descending order of the resulting mechanical reinforcement:

- i. E cellulose filled composites: Formation of a rigid nanofibril network linked by strong hydrogen bonds. Such contacts, where stress transfer is possible, lead to the

- highest mechanical reinforcement (with a mechanical percolation phenomenon) coupled to an increase in composites thermo-mechanical stability.
- ii. FP cellulose filled composites: The FP process prevents the creation of strong contacts between nanofibrils. A lower mechanical reinforcement is measured; the increase in modulus is only due to the stress transfer between the matrix and the fibrils (mechanical percolation with a strong increase of the modulus does not occur). Interactions between nanofibrils and polymer chains lead to an increase in the flow temperature.
 - iii. E MWNTs filled composites: The formation of an entangled network is responsible for the strong increase in thermo-mechanical stability (a large rubbery plateau is observed). As strong interactions between nanotubes are impossible, a relatively low mechanical reinforcement is obtained and is well described by a classical mean field approach. The existence of this percolating MWNT network is detectable via the material electrical properties where a percolation phenomenon is measured.
 - iv. FP MWNTs filled composites: The FP process prevents the entanglement formation between nanotubes. This implies a lower flow temperature of the composites but with almost the same mechanical reinforcement measured at room temperature (entanglements do not seem to play a role on mechanical reinforcement). Moreover, contact electrical properties are weaker (an assumption is made of a higher adsorbed surfactant amount in the case of freeze-dried materials) leading to changes in the electrical percolation.

As a conclusion, two main effects were differentiated in this study: the effect of fiber entanglements on thermo-mechanical properties and the effect of the contact strength on the mechanical reinforcement level.

Acknowledgements: The authors would like to thank C. Graillat (LCPP, CPE Lyon, France) for his help and his fruitful advises in latex synthesis as well as I. Paintrand and M-F Marais (CERMAV, Grenoble, France) for their help in cellulose processing and characterization. They also acknowledge K. Masenelli-Varlot (GEMPPM, INSA Lyon, France) for the preparation of TEM sample microsections; and E. Couteau and A. Magrez (IPCM, EPFL, Switzerland) for the preparation of carbon nanotubes. The work in Lausanne was supported by the Swiss National Science Foundation and its NCCR "Nanoscale Science". This work was performed in the frame of the European CNT-network and the GDRE n°2756 "Science and applications of the nanotubes – NANO-E".

Article II

Carbon nanotube filled
polymer composites.

Numerical simulation of
electrical conductivity in 3-D
entangled fibrous networks.

Abstract

1 Introduction

2 Computational procedure

2.2 Fiber generation

2.2 Network construction

3 Results and discussion

3.1 Percolation in entangled fibrous networks

3.2 Electrical modeling results: comparison with experimental data

A simple lattice percolation behavior

Discussion on a continuum percolation effect

4 Conclusion

Cet article présente une approche de modélisation basée sur la discrétisation de fibres dans un volume élémentaire représentatif. En prenant en compte la géométrie (facteur de forme et tortuosité) et la conductivité électrique intrinsèque des fibres, le modèle présenté permet, après avoir déterminé les contacts entre fibres, de calculer la conductivité électrique des structures enchevêtrées simulées. L'influence de la tortuosité des fibres et des propriétés électriques des contacts fibre/fibre sur le phénomène de percolation électrique dans ce type de structures est ainsi analysée. Enfin, les résultats expérimentaux obtenus précédemment [Article I] sont comparés aux résultats calculés et l'effet du procédé d'élaboration sur les propriétés électriques des contacts est discuté.

Article II

Carbon nanotube filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in 3-D entangled fibrous networks.

Keywords: electrical conductivity; 3-D numerical simulation; polymer; carbon nanotubes; nanocomposite materials; heterogeneous systems; percolation

Abstract

The relation between microstructure and electrical properties of insulating matrix reinforced by conductive flexible fibers is investigated using a discrete modeling approach. The DC conductivity was calculated for different fiber contents in 3-D structures. The influence of fiber tortuosity and aspect ratio on the percolation threshold was highlighted. The model was then adapted to nanocomposite materials composed of carbon nanotubes dispersed in a polymer matrix. Two different electrical behaviors were experimentally measured, depending on the composite processing conditions. The numerical simulations showed a classical lattice percolation for one type of materials whereas the other one is discussed in term of continuum percolation and, in this last case, a law is proposed to account for this effect.

1 Introduction

In the last decades, there has been a growing interest in electrical properties of heterogeneous materials made of conductive fillers dispersed in an insulating polymer matrix. Such systems undergo an insulator-conductor transition at a critical volume fraction of fillers, ψ_c . For random dispersion of particles with the same shape and size, the evolution of the material electrical conductivity, σ_e , with the fillers volume fraction ψ is known to be governed by a percolation law [28, 36], and ψ_c is then called the percolation threshold:

$$\sigma_e \propto \left(\frac{\psi - \psi_c}{1 - \psi_c} \right)^t \quad 4-2-1$$

where t is the critical exponent for the conductivity. Percolation is a statistical geometric theory which has established the universality of the exponents in the power law dependence of geometrical parameters [28]. Different numerical approaches found “universal” values for t between 1.7 and 2 for 3-D dispersions of objects [36-38]. This percolation behavior in electrical properties of heterogeneous systems is related to the appearance of a connected filler network within the matrix. Several experimental studies were in good agreement with equation 4-2-1 but the universality of the critical exponent t is still controversial in real systems. Indeed, non-universal values of t (higher than 2) have been frequently reported in experimental studies [42].

In recent years, the efficiency of carbon nanotubes (CNTs) as conductive fillers in polymer matrices has been actively studied [108, 110, 111, 178, 184]. Since their discovery in 1991 [63], numerical and experimental studies have demonstrated the outstanding mechanical and electrical properties of CNTs [58]. A longitudinal Young’s modulus of around 1 TPa was found, and an electrical conductivity between 10^4 and 10^6 S.m⁻¹, depending on the type of carbon nanotube (either single-walled, SWNT, or multi-walled, MWNT) [98-101]. Thus, used as fillers in polymeric matrices, such objects might be of interest. It exists many works in the literature dealing with this application of CNTs in nanocomposites. These results are very disparate and, depending on the processing method, or the nature of the polymer matrix, or the type of carbon nanotubes, percolation threshold between 0.0013 vol% and 4.2 vol% and a conductivity order of magnitude ranging from 10^{-5} to 10 S.m⁻¹ for the composites were found [111, 178, 179].

Up to now, most of the theoretical studies dealing with fibrous structures have considered rod-like fibers. Many parameters were found to strongly influence geometrical percolation properties in such systems: particle interaction, orientation or aspect ratio [45, 143-145]. Concerning the simulation of electrical properties of such conductor-insulator mixtures, since the pioneering work of Kirkpatrick in 1973 [36], several works were reported. Most of these models are based on the RC model (for Resistor-

Capacitor) which resolves an equivalent RC circuit created from a simulated microstructure. Flandin et al. [46] have developed this type of modeling for conductive coated stiff cellulose whiskers filled polymer and AC electrical properties were calculated. Later on, RC modeling were adapted for CNTs, by assuming their straight one-dimensional geometry. DC electrical properties were then simulated for 2-D [147] or 3-D [148] networks; and in this last case the effect of interactions (Van der Waals type) between SWNTs was investigated.

CNTs are generally synthesized with an extremely high length to diameter aspect ratio. Consequently, CNTs present good flexibility properties that can be responsible for the creation of an entangled CNT network within the matrix. Such a microstructure is more complex to model compared to straight fiber networks. The role of the fiber tortuosity and entanglement rate on the percolation and electrical behavior is still under investigation. Recently, Yi et al. [146] have shown by numerical calculation, the increase of the 2-D percolation threshold with fiber waviness (simulated by a sinusoidal shape of the fibers).

The work described in this paper deals with a 3-D numerical simulation of DC electrical properties of multi-walled carbon nanotubes/polymer nanocomposites. Such materials were previously studied [Article I]. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) observations have highlighted the good dispersion of MWNT within the matrix. MWNTs aspect ratio was estimated around 240 ± 70 by image analysis and they appeared curved and entangled in the materials as shown in Figure 4.2.1.

In the present study, the macroscopic properties of the composite were related to the filler position and geometry (aspect ratio and tortuosity). In a first step, the generation of the flexible fibers will be described and then, in a second step, the construction of the fiber network and the electrical modeling will be presented. Numerical results will be finally compared to experimental data.

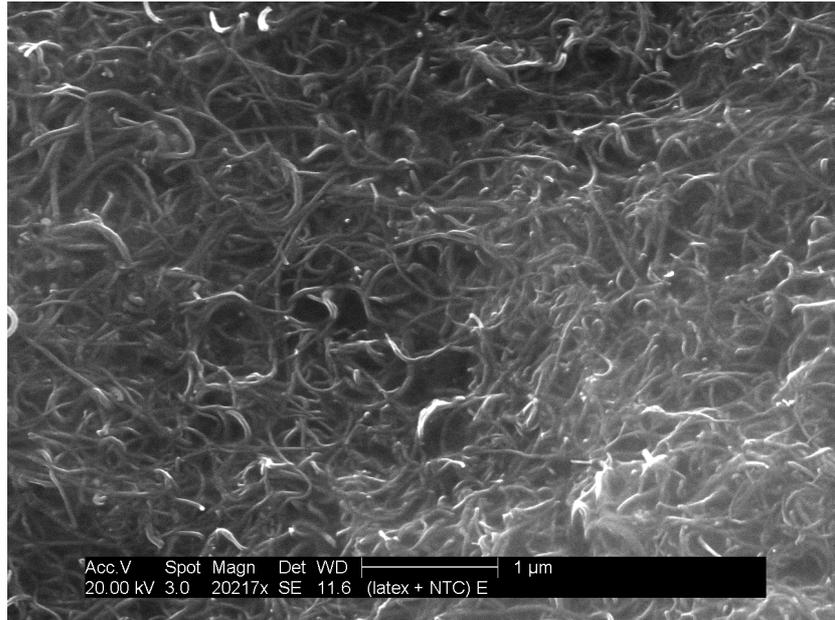


Figure 4.2.1 ESEM observation of a 3 vol% MWNTs filled polymer nanocomposite.

2 Computational procedure

The 3-D DC electrical properties were calculated in three steps: (i) the generation of the composite microstructure; (ii) the creation of an equivalent resistance network corresponding to this microstructure; and (iii) integration and calculation of this network in a FEM software.

2.1 Fiber generation

The first step is the generation of N_f curved fibers in a given volume. In order to represent non-straight fibers and to easily determine fiber-fiber intersections, a discretization method is used. Thus, each fiber is described by N elementary nodes (i.e. $N-1$ elementary segments). The first node is randomly generated in the considered volume. The position of the following node is then determined by two parameters: the angle θ_i and the segment length L (cf: Figure 4.2.2 (a) which shows the position of the node $i+1$ from the previous node i). In fact, as shown by Néda et al. [144], $\sin(\theta_i)$ is uniformly distributed between $-\sin(\theta_{max}/2)$ and $\sin(\theta_{max}/2)$ (and not θ_i between $-\theta_{max}/2$ and $\theta_{max}/2$) to obtain a complete isotropy of the generated segments orientation. Thus L and θ_{max} are parameters that will govern the length and the tortuosity of the fiber. Indeed with $\theta_{max} = 0^\circ$ a straight fiber is generated; and then, the higher θ_{max} , the lower the persistence length of the generated fiber (i.e. the higher its tortuosity).

From each elementary straight segment, a fiber elementary part is then defined between the two nodes by a Kochanek-Bartels curve [185]. On the i^{th} segment (refer-

enced in the following as the elementary fiber part I) in Figure 4.2.2 (b), the starting and the ending nodes, i and $i+1$, are given by the two position vectors $\vec{P}_i (x_i, y_i, z_i)$ and $\vec{P}_{i+1} (x_{i+1}, y_{i+1}, z_{i+1})$. The starting tangent \vec{T}_i and the ending tangent \vec{T}_{i+1} are defined by:

$$\vec{T}_i = \frac{1}{2}(\vec{P}_{i+1} - \vec{P}_{i-1}) \tag{4-2-2}$$

The curve between nodes i and $i+1$ is then defined by a cubic Hermite spline; the parametric equation of this curve which gives the evolution of the position vector between the starting and ending nodes is:

$$\vec{P}(t) = H_0(t)\vec{P}_i + H_1(t)\vec{T}_i + H_2(t)\vec{P}_{i+1} + H_3(t)\vec{T}_{i+1} \tag{4-2-3}$$

where the parameter $t \in [0, 1]$ and the four Hermite functions are given by:

$$\begin{aligned} H_0(t) &= 2t^3 - 3t^2 + 1 \\ H_1(t) &= t^3 - 2t^2 + t \\ H_2(t) &= -2t^3 + 3t^2 \\ H_3(t) &= t^3 - t^2 \end{aligned} \tag{4-2-4}$$

The two extremities of the curve obtained for $t = 0$ and $t = 1$ correspond to the nodes i and $i+1$ respectively. Each function $\vec{P}(t)$ is continuous and differentiable. As for each node i , the incoming and the outgoing tangents were chosen to have same length and direction (those of the vector \vec{T}_i defined in 4-2-2), the spline is said to have a C^1 continuity over all segments (over the whole fiber).

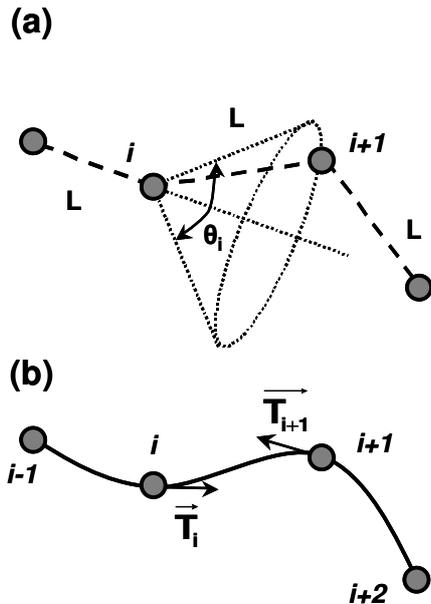


Figure 4.2.2 (a) Definition of the node $i+1$ position from the previous node i , and (b) shape of the generated Kochanek-Bartels curves between each node.

All fibers are generated with the same geometrical parameters: N , θ_{max} and L . The fiber length which can be approximated to $L_f = (N-1)L$ (cumulated straight segment length) was set to 0.4 (with a unit cell size of 1). The number of fibers generated in the cube $[0, 1] \times [0, 1] \times [0, 1]$ was adjusted to obtain the desired fiber volume fraction ψ . An example of the final microstructure for 175 fibers is displayed in Figure 4.2.3. Once the microstructure is set, the corresponding resistance network could be built.

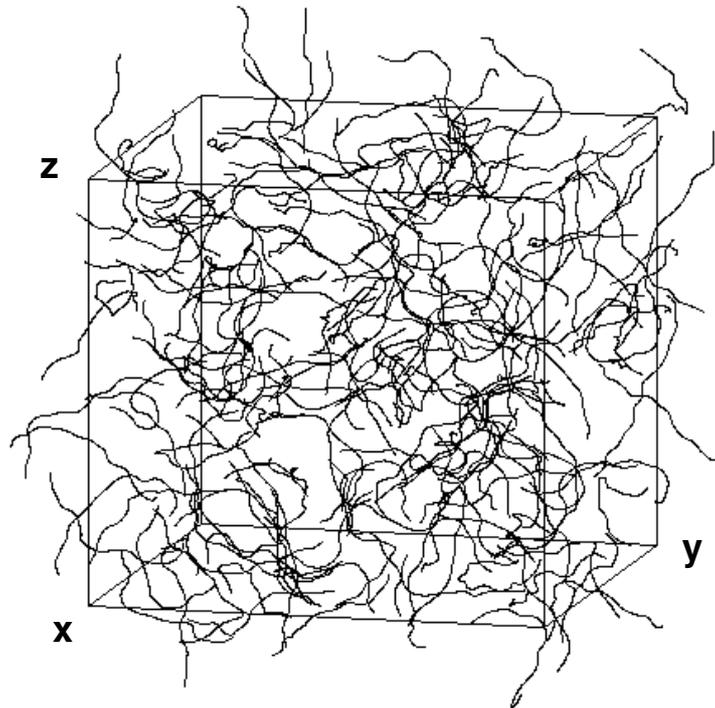


Figure 4.2.3 Example of a 3-D generated microstructure containing 175 fibers with $N = 17$ nodes per fiber and $\theta_{max} = 45^\circ$.

2.2 Equivalent network construction

The first step of the equivalent network construction consists, by giving a section to the generated fibers, in detecting the intersections between fibers. Indeed, fibers have been created without taking into account possible overlapping. Basically, the equivalent resistance network is then developed on the nodes corresponding to the fiber extremities and the nodes of a fiber where a contact with another fiber was determined. In Figure 4.2.4 (a) two fiber parts, I and J as defined previously, of two different fibers, F_1 and F_2 , are considered. Both fiber parts are themselves discretized in n nodes. The nodes position is given by equation 4-2-3 by taking $t = p/n$ or $t = q/n$ with the two integers p and $q \in [0, n]$ for fibers F_1 and F_2 respectively. The first nodes ($p = 0$ or $q = 0$) correspond to the nodes i and j respectively and the last nodes ($p = n$ and $q = n$) to the segments extremities $i+1$ and $j+1$ respectively. The distance l_c between each pair of

nodes from the two different fiber parts is then calculated. In first approximation, the fiber diameter, D , is defined as the distance between each nodes of a fiber elementary part and is given by $D = L/(n-1)$. Then, if $l_c < D$, a contact is established between the two nodes p and q of each fiber part I and J (see Figure 4.2.4 (a)). If at least one pair of nodes verifies the test, a contact is defined between the two fiber parts.

Thus, the fiber aspect ratio, ξ , can be approximated by:

$$\xi = \frac{L_f}{D} \cong (N-1)(n-1) \quad 4-2-5$$

The fiber volume fraction ψ in the considered unitary volume can be also calculated (the overlapping volume is neglected):

$$\psi = N_f SL \quad 4-2-6$$

where S is the fiber section given by:

$$S = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \quad 4-2-7$$

Finally, in Figure 4.2.4 (a), at the end of this contact determination process, only the coordinates of the nodes p , q and of the fiber extremities (for example, the node $i+1$ in Figure 4.2.4 (a) corresponding to the last node of the fiber F_1 , i.e. the node N) are memorized. Straight resistors are created between each pair of contact nodes and between two consecutive memorized nodes of the same fiber. Two different types of elements are then distinguished: fiber elements, E_f and contact elements, E_c . For each type of element an electrical conductivity is associated: σ_f , the fiber conductivity and σ_c , the contact conductivity.

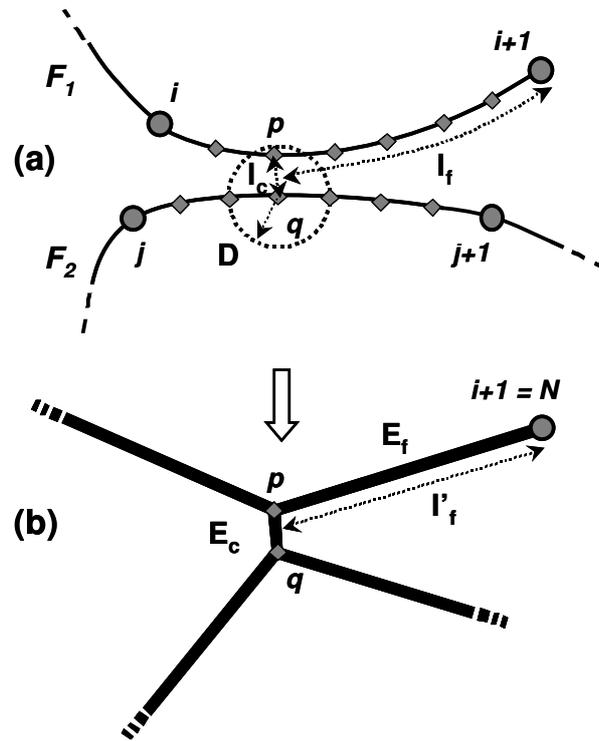


Figure 4.2.4 (a) Determination of a contact between the fiber elementary parts I and J of the two fibers F_1 and F_2 with $n = 8$, and (b) corresponding equivalent resistance network.

In Figure 4.2.5, an example of such an equivalent resistor network is represented. The resistors are represented by straight elements, it is just a topological representation and the real distance between each node is taken into account in the value of the element conductivity.

The final step of the electrical modeling is the integration of this network in the FE software Cast3m, developed by the CEA (France) [186]. In this software, each element is defined by two nodes, a section and a conductivity. For both types of elements, the section was taken equal to the fiber section S . The fiber element effective conductivity integrated in the software, σ'_f , was corrected by taking into account the difference between the fiber length in the original microstructure (l_f in Figure 4.2.4 (a)) and the length of the equivalent straight element (l'_f). For contact elements, the effective conductivity value, σ'_c , was calculated by assuming a contact length always equal to the fiber diameter; in this way, all the contact resistances have the same value, independently of the overlapping distance. Both element conductivity values are thus given by:

$$\sigma'_f = \sigma_f \frac{l'_f}{l_f} \text{ and } \sigma'_c = \sigma_c \frac{l_c}{D} \quad 4-2-8$$

Nevertheless, σ_c and σ_f will be taken as the model parameters for discussion in the following.

When the network is created in Cast3m, a potential difference is applied between two opposite faces of the considered cube $[0, 1] \times [0, 1] \times [0, 1]$. The effective conductivity of the assembly is then calculated. Isotropy was checked by calculating the conductivity along the three directions x , y and z and the average of these three values was considered as representative for the simulated elementary volume.

This model does not take into account any matrix conductivity. Indeed the equivalent resistors are generated in a perfect insulating medium (with a conductivity equal to zero); consequently, a non-zero calculated conductivity value means that the structure is percolating.

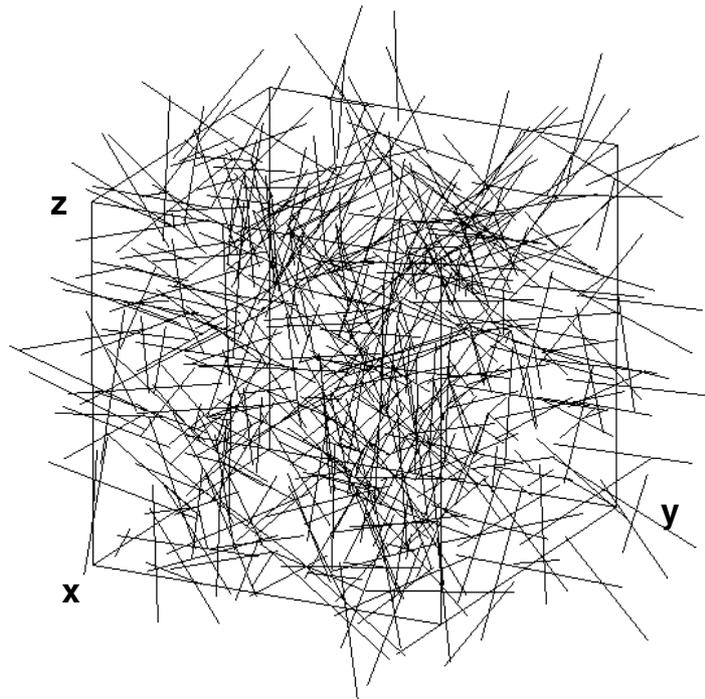


Figure 4.2.5 Equivalent resistor network of an entangled fibers microstructure.

3 Results and discussion

3.1 Percolation in entangled fibrous networks

The percolation threshold, ψ_c , in such simulated microstructure is defined as the fiber volume fraction where a conductivity value appears simultaneously in the three volume directions. Figure 4.2.6 presents the resulting percolation threshold, determined by dichotomy, as a function of the fiber aspect ratio for different fiber shape. To generate

the fibers, the number of discretized nodes per fiber elementary part, n , is chosen to be constant and thus, increasing the aspect ratio is equivalent to increasing the number of fiber elementary parts ($N-1$) and to decreasing the segment length L in order to keep the same final fiber length L_f .

As a reference, calculation has been made for straight fibers ($\theta_{max} = 0^\circ$) and a power law dependence (linear fit in the log-log scale of Figure 4.2.6) is found with an exponent around -1 as already established by Nan [145]. When the fiber tortuosity increases (by increasing θ_{max} to 90°), this exponent (the slope in Figure 4.2.6) decreases and the percolation threshold values are higher. The higher the fiber aspect ratio, the stronger the tortuosity effect on the percolation threshold.

These results are compared with those predicted by an analytical percolation model, the excluded volume theory. *This model assumed that the percolation threshold is inversely proportional to the object excluded volume V_{ex} [140, 141]:*

$$\psi_c \propto \frac{1}{V_{ex}} \quad 4-2-9$$

The excluded volume of an object is defined as the volume associated to that object which is not accessible by the center of mass of another identical object. For a straight cylinder of length L and radius R , capped at each end with a hemisphere, Balberg et al. calculated [140]:

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} R^3 \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{L}{R} \right) + \frac{3}{8\pi} \langle \sin(\gamma) \rangle \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right] \quad 4-2-10$$

where the term $\langle \sin(\gamma) \rangle$, the average value of $\sin(\gamma)$, describes the fiber alignment with γ being the angle between two fibers (for an isotropic distribution, $\langle \sin(\gamma) \rangle = \pi/4$). This model appears in Figure 4.2.6 to be in good agreement with the percolation threshold calculated for isotropic high aspect ratio straight fibers. Indeed, Bug et al. [142] have shown that for very thin rods ($R/L \rightarrow 0$), the proportionality in equation 4-2-9 becomes an equality. Nevertheless, when the fibers are curved, the percolation threshold is underestimated by this excluded volume theory. This can be understood by an effective excluded volume for a tortuous fiber lower than that of a straight fiber with the same length and aspect ratio. In another way, a tortuous high aspect ratio fiber can be considered as a filler with an effective aspect ratio ($\propto L/R$ in equation 4-2-10) lower than that of the same straight fiber, leading to a lower excluded volume and a higher percolation threshold.

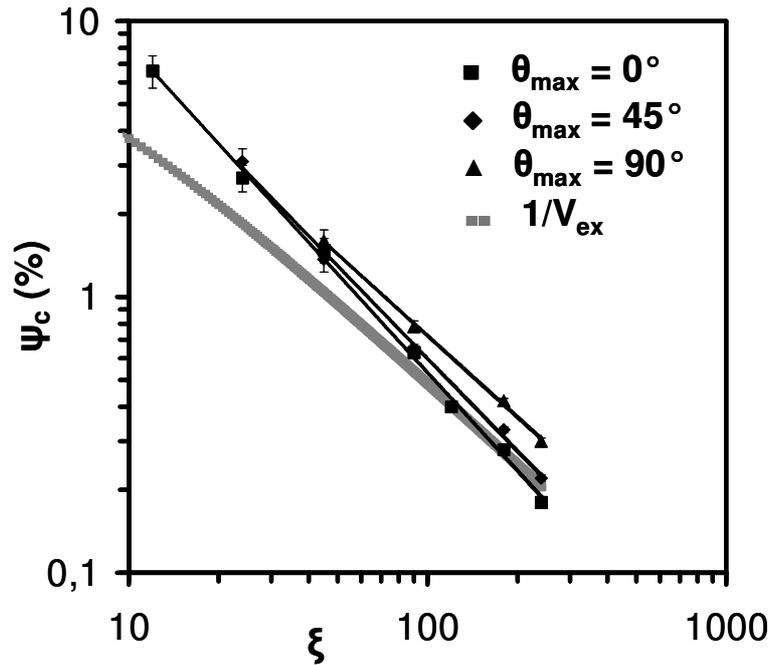


Figure 4.2.6 Simulated percolation threshold (in volume %) for straight and tortuous fibers vs. fiber aspect ratio. Comparison with the one predicted by the excluded volume theory.

Figure 4.2.7 emphasizes the influence of fiber tortuosity on the percolation threshold for fibers with aspect ratios of 90 and 240. For θ_{max} ranging from 0° to 180° , the percolation threshold is increasing from 0.63 to 0.91 vol% with a fiber aspect ratio $\zeta = 90$ and from 0.18 to 0.45 with $\zeta = 240$. These observations confirm the previous ones: with high aspect ratio fibers tortuosity has a stronger effect on the percolation threshold. Both curves on Figure 4.2.7 have the same S shape. In Figure 4.2.7, a correlation can be made between this evolution of ψ_c and the evolution of the fiber gyration radius, R_g (normalized to the fiber length L_f), with θ_{max} . As for polymeric chains, the fiber gyration radius is here defined as the length between the two extremities of the fiber. The decrease of this radius with the fiber tortuosity is that much important since the aspect ratio is high. This observation is related to the fact that the increase of the fiber aspect ratio is made by an increase of the number of fiber elementary parts, $N-1$, which consequently results in a higher global fiber tortuosity if $\theta_{max} \neq 0^\circ$. Indeed in real objects such as carbon nanotubes, the flexibility properties and the tortuous aspect of the objects are directly related to their very high aspect ratio. To sum up, as the fiber tortuosity increases, the average fiber gyration radius decreases leading to a smaller effective aspect ratio and an increase of the percolation threshold.

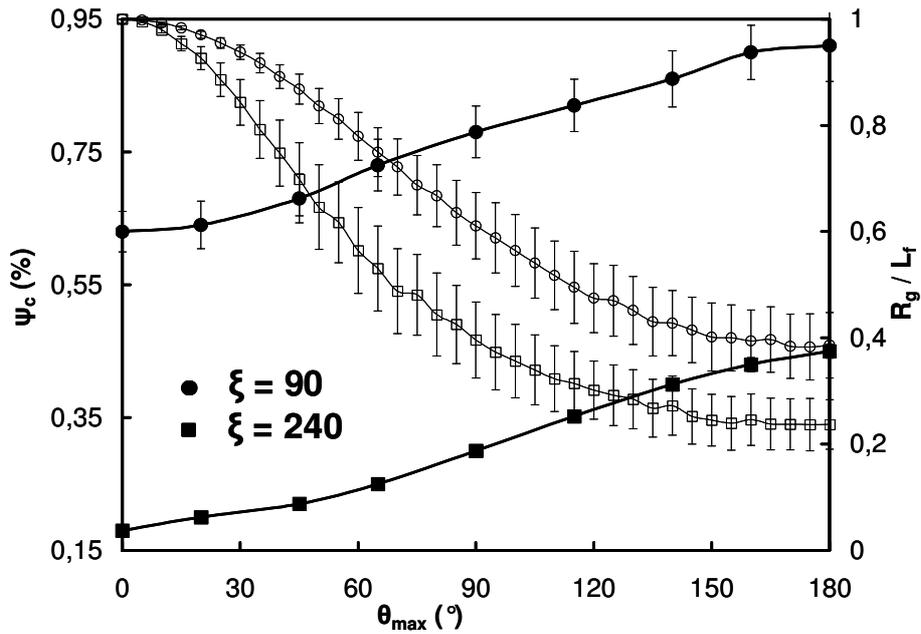


Figure 4.2.7 Evolution of the simulated percolation threshold (filled symbols) and the average fiber normalized gyration radius (unfilled symbols) with the fiber tortuosity, θ_{\max} , for fiber aspect ratio of 90 and 240.

3.2 Electrical modeling results: comparison with experimental data

As described previously [Article I], multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) with an average aspect ratio of 240 (determined by image analysis on TEM micrographs) were dispersed in a polymer matrix (poly(styrene-co-butyl acrylate)). These composites were prepared by mixing an aqueous suspension of polymer spherical particles (a latex) with an aqueous suspension of nanotubes stabilized with a surfactant. Two processing conditions were used: the mixture was either evaporated (materials E) or freeze-dried and pressed (materials FP). From ESEM observation of Figure 4.2.1 obtained from 3 vol% MWNTs filled E composite, one can notice a very good nanotube dispersion. Such a good state of dispersion was found for both types of materials. However, E and FP materials have shown a strong difference in their electrical properties. As shown in Figure 4.2.8 where a zoom of the experimental data is presented (not all of the experimental points are shown but the plotted power law fit takes into account all the data), FP materials present a lower conductivity level. Moreover, by fitting a percolation law (equation 4-2-1) a percolation threshold of 0.18 vol% and a critical exponent $t = 1.7$ were found for E materials whereas for FP materials a threshold of 0.45 vol% and $t = 3.9$ were determined (see Figure 4.2.8 (b)).

This previous study have also shown a higher thermo-mechanical stability for E composites than for FP ones. This difference was understood by assuming a lower nanotube entanglement rate in the FP materials. Nevertheless, differences in electrical

properties can be explained by a difference of tube/tube contact electrical properties between E and FP systems. An assumption was then made of a higher residual surfactant amount in the case of freeze-dried materials. The organization of this surfactant in the film is highly uncertain [167-169, 171]. One can suppose that a part will be dissolved in the polymer and an other part will be adsorbed on nanotubes surface. This adsorbed surfactant could strongly modify electrical properties of tube-tube contacts.

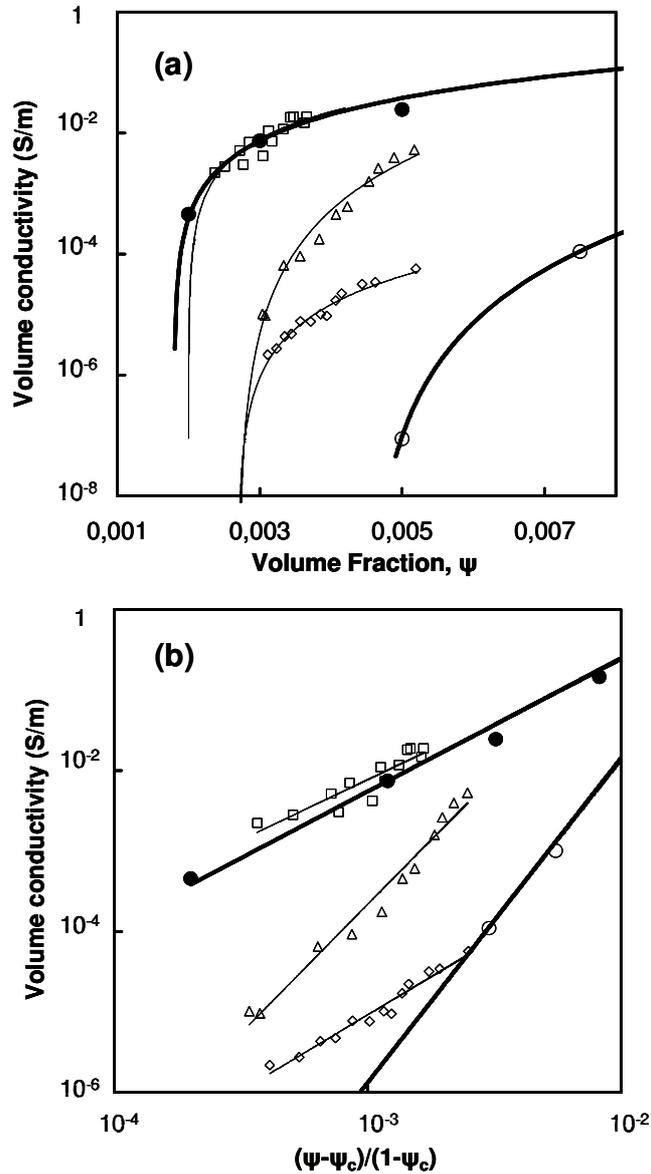


Figure 4.2.8 Volume electrical conductivity vs. (a) fiber volume fraction and (b) reduced fiber volume fraction for simulated microstructures with $\xi = 240$ and $\sigma_c = 10^1 \text{ S.m}^{-1}$ and $\theta_{\max} = 45^\circ$ (\square), $\sigma_c = 5.10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ and $\theta_{\max} = 90^\circ$ (\diamond), or $\sigma_c = s(\psi)$ and $\theta_{\max} = 90^\circ$ (Δ). Comparison with experimental data obtained for carbon nanotubes filled polymer composites E (\bullet) or FP (\circ). Comparison with the percolation theory (solid lines).

The higher percolation threshold found for FP materials (more than two times higher than for E materials) can be understood either by an increase of nanotube tortuosity (as shown by the previous simulation results, a high tube tortuosity ($\theta_{max} = 180^\circ$) could lead to a comparable percolation threshold); or by a larger number of aggregates within the composite at the end of this process.

As already said before the average nanotubes aspect ratio was set to be 240; this value was integrated in the model. Image analyses were then run on TEM (Transmission Electron Microscopy) composite pictures. In order to run such observations, thin composite microsections were cut by ultramicrotomy; Figure 4.2.9 (A) shows an example of such image for the 3 vol% of nanotubes filled E composite. The 2D apparent nanotube segment curvature radius distribution was then measured on this type of images as illustrated on Figure 4.2.9 (B). The resulting curvature radius distributions measured for E and FP systems are plotted in Figure 4.2.10. Distributions of (750 ± 500) nm and (410 ± 300) nm are found for E and FP materials respectively. Thus, carbon nanotubes remain more curved and tortuous in FP composites than in E ones. This is in agreement with what was assumed previously [Article I] concerning the fact that the residual stresses in FP systems are more important than in the relaxed entangled structure of E materials. Indeed, this more tortuous aspect of MWNTs in FP materials can result from an effect of compression at the contact between two non – entangled nanotubes.

The experimental curvature populations was then statistically compared to that measured on the projection of the simulated 3-D microstructure (simulation of TEM observation). The parameter θ_{max} was then adjusted to give two equivalent apparent curvature radius populations (statistical tests were made on the average value and on the variance between experimental and simulated populations); values of 45° and 90° were determined for E and FP materials respectively.

However, it is important to notice that TEM samples are very thin and MWNTs appear shorter and less entangled than what they really are in such observations. Thus, the model parameter, θ_{max} , was adjusted on small nanotube segments, and the number of segments per generated nanotube was then multiplied in order to obtain the desired aspect ratio.

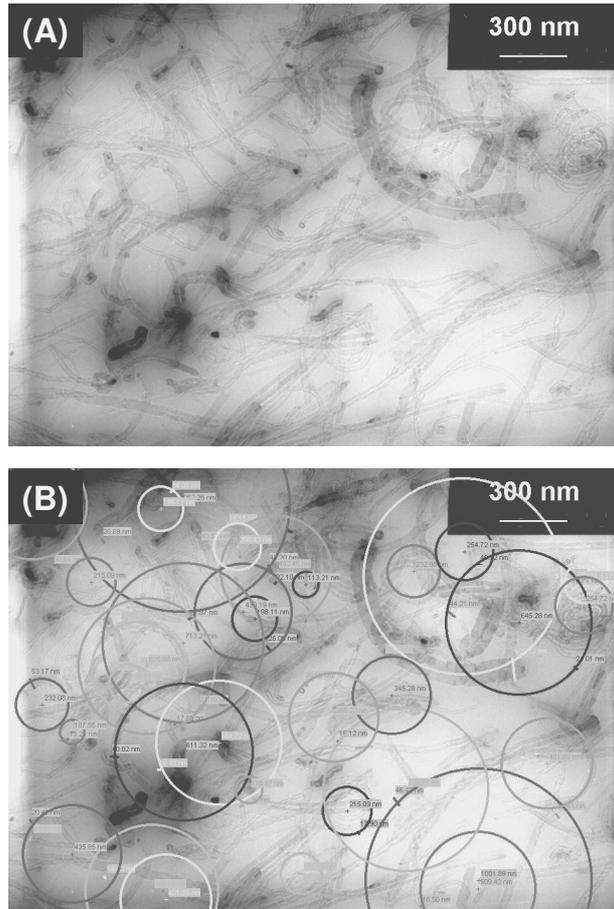


Figure 4.2.9 (A) TEM observation of the 3 vol% MWNTs filled E composite and (B) corresponding apparent 2D curvature radius measurements.

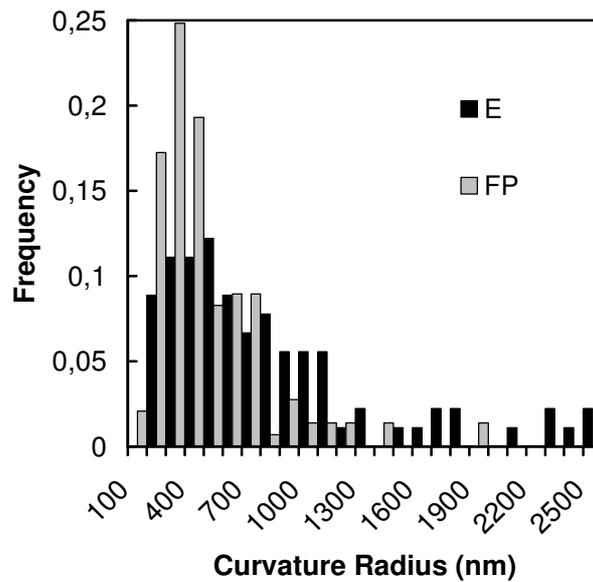


Figure 4.2.10 Measured distribution of nanotube apparent curvature radius in E and FP composites.

The modeling approach proposed in the present paper was then focused on a quantitative study of the influence of the contact electrical efficiency on the percolation behavior. The goal is to validate the hypothesis that the elaboration process strongly influence tube-tube contact properties in MWNTs / polymer nanocomposites.

The nanotube intrinsic longitudinal electrical conductivity was set to $\sigma_f = 10^4 \text{ S.m}^{-1}$, lowest value of those found in the literature [98-101].

A simple lattice percolation behavior

For E nanocomposites, the contact conductivity, σ_c , was adjusted in order to fit the composite electrical conductivity value. The variations of the calculated volume conductivity with σ_c were investigated for a simulated structure containing 0.3 vol% of nanotubes. These results are presented in Figure 4.2.11. One can observe a power law dependence (linear fit in the log-log scale of Figure 4.2.11) for low σ_c values, then, the volume conductivity begins to saturate when σ_c tends toward the value of σ_f . As shown in Figure 4.2.8 (a) the E composite filled with 0.3 vol% of MWNTs has an experimental conductivity of $7.5 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$. Such a conductivity value is reached in Figure 4.2.11 for $\sigma_c = 0.1 \text{ S.m}^{-1}$. This is equivalent to a contact resistance set to $6.1 \text{ k}\Omega$ by taking into account the dimensions of a contact element: a section equal to the tube section and the tube diameter as length.

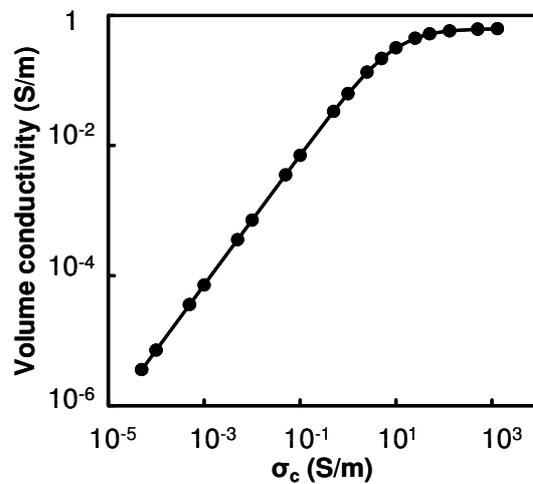


Figure 4.2.11 Evolution of the calculated volume electrical conductivity with the contact conductivity of a generated microstructure containing 0.3 vol% of fibers with an aspect ratio of 240 and $\theta_{\max} = 45^\circ$.

By using the parameter values previously adjusted for E composites, conductivity simulations were run for different fiber contents. As observed in Figure 4.2.8 (a), resulting conductivity level is in very good agreement with the experimental percolation law fit obtained for E nanocomposites. The percolation law of equation 4-2-1 was fitted for simulated data in Figure 4.2.8 (b), with a simulated percolation threshold found

to be $\psi_c = 0.2$ vol%, a critical exponent of 1.6 is determined. These values are consistent with those obtained for E materials.

To conclude, E composites present a classical percolation behavior. A simple modeling with contacts between fibers which can only be either conductive (with a weak contact resistance) or non-conductive, brings to the same critical exponent close to the “universal” one found to be between 1.7 and 2 [36-38]. An adjustment of the model morphological parameters based on TEM image analysis has allowed to simulate a percolation threshold consistent with the experimental one.

Discussion on a continuum percolation effect

To explain the less simple behavior of FP composites, the assumption was made that the surfactant would modify contact resistance. The conductivity of this surfactant was measured and found to be $\sigma_s = 5.10^{-5}$ S.m⁻¹. So, a first calculation was made by using this conductivity as contact conductivity and $\theta_{max} = 90^\circ$ as determined previously. Results of these simulations for different fiber contents are presented in Figure 4.2.8. First, one can note that there is actually an increase in the percolation threshold, as discussed above, but this increase is not as important as for experimental results. This very high percolation threshold obtained for FP materials cannot only be explained by an increase in nanotube tortuosity but also by a larger amount of nanotube aggregates formed during the process and which would lead to a lower effective volume fraction of dispersed MWNTs. Although it is difficult to quantify them (because of the small areas investigated in TEM), such aggregates can be observed in TEM and present a shape of spherical nanotube ball. Nevertheless, the same percolation exponent (1.6) as previously found is obtained with $\sigma_c = \sigma_s$, the conductivity being just translated to lower levels.

Many experimental studies report conductivity critical exponent values significantly higher than the “universal value”; for example, Heaney [42] found an exponent t around 3 in carbon black – insulating polymer composites; Rubin et al. [43] obtained an exponent close to 6.4 in the same type of materials with a different carbon black morphology. In 1979, Kogut and Straley [39] theoretically showed that it is possible to obtain non-universal exponent if the link conductivity value is taken from a diverging distribution. In 1985, Halperin et al. [40] used the same type of distribution to describe the links conductivity in a “Swiss-cheese” structure; the authors show that in this case, $t = t_{universal} + 1/2$. Balberg et al. [41] and later on, Rubin et al. [43] proposed a model based on interparticle tunneling conduction; this model implies a diverging resistance distribution between spherical particles governed by a Hertz law depending on the mean interparticle distance (which decreases with the particle content). Such theoretical approaches which assume a distribution of contact properties which vary with the volume fraction of dispersed objects are known as continuum percolation theories. They all lead to percolation critical exponents (for conductivity) higher than the universal value.

Thus, to model the high “non-universal” value obtained for t in FP composites, a function, s , is proposed in the present paper for the evolution of the fiber-fiber contact conductivity with the fiber volume fraction:

$$s(\psi) = \sigma_s + \frac{\sigma_{cE} - \sigma_s}{1 + e^{-a\psi + b}} \quad 4-2-11$$

where σ_{cE} is the contact conductivity determined previously for E composites and considered as the “best” nanotube contact conductivity.

The s function is a classical sigmoid function ranging from σ_s to σ_{cE} . The parameters a and b govern the inflexion point and the width of this inflexion of the sigmoid. Different values for these parameters were tested and the optimized values found to well-fit experimental data and used in the Figure 4.2.8 curves are $a = 900$ and $b = 10$. Consequently, the inflexion point is for $\psi = (1.1 \pm 0.5)$ vol%. By taking $\sigma_c = s(\psi)$, Figure 4.2.8 shows that the calculated conductivity are in the same range of order as measured conductivity for FP materials. Moreover, the percolation law is fitted in this case with $t \sim 3.6$, really close to the experimental one (the slopes in Figure 4.2.8 (b) are equivalent).

These observations suggest that in FP nanocomposites, the electrical contact between carbon nanotubes becomes more effective as the nanotubes volume fraction increases. For $\psi \leq 0.6$ vol%, i.e. very close to the percolation threshold, the contact conductivity is nearly the surfactant conductivity, σ_s ; then σ_c rapidly increases and for $\psi \geq 1.6$ vol%, saturates to the “best” contact conductivity. This would mean that for high nanotubes volume fraction the amount of surfactant at the contact between tubes is low and has a weak influence in contact conductivity. This is consistent with the assumption of constrained simple contacts in FP materials (versus entangled contacts in E materials). Indeed, the compression stresses at the contacts between tubes (resulting from the compression step of the process) increase with nanotube content in FP materials and lead to a decrease in surfactant amount at tube/tube contacts (and thus to an increase in contact conductivity).

4 Conclusion

A discrete approach to model electrical properties in 3-D fibrous networks has been proposed. This model takes into account the intrinsic electrical properties of the fibers and the geometrical characteristics of the fiber network.

Such a numerical simulation is a useful tool to understand the link between such fibrous microstructures and their electrical properties. Important parameters were highlighted such as fiber tortuosity and fiber-fiber contact conductivity and found to largely influence the percolation and the electrical conductivity in such structures.

The model morphological parameters were then adjusted to account for carbon nanotubes / polymer nanocomposite materials. A good agreement was found between the simulated and experimental percolation thresholds. With only one adjustable parameter, i.e. the contact resistance, the strong influence of the processing conditions on the composite conductivity level and on the percolation critical exponent (which was experimentally highlighted) was investigated with this modeling approach. In direct relation with the hypothesis that E materials are relaxed (no residual stresses) while in FP materials contact between nanotubes are constrained (compression step of the process); the assumption that the contact resistance decreases at increasing nanotube content in FP systems was made. A law was proposed for the evolution of the electrical contact conductivity with the fiber volume fraction to model the experimental “non-universal” percolation behavior observed for FP systems.

Article III

Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites.

Abstract

1 Introduction

2 Experimental

- 2.1 Materials
 - The nanofillers*
 - Composite processing*

- 2.2 Methods

3 Results and discussion

- 3.1 Tensile tests
- 3.2 Swelling experiments
- 3.3 Cyclic tensile tests
- 3.4 In-situ electrical measurements

4 Concluding remarks

Nous présentons dans ce dernier article, une étude du comportement mécanique aux grandes déformations des matériaux nanocomposites à l'état caoutchoutique. Les essais de traction (monotones ou cycliques) réalisés nous permettent d'émettre des hypothèses quant à l'effet des conditions d'élaboration sur les enchevêtrements entre nanofibres et sur les propriétés de contact entre fibres ; nous proposons aussi un scénario de l'évolution sous traction des différentes microstructures supposées. Ces hypothèses sont ensuite confrontées à des expériences de gonflement et des mesures de conductivité électrique in-situ lors d'un essai de traction, dans le cas des matériaux renforcés par des nanotubes de carbone. Les résultats expérimentaux obtenus apparaissent très cohérents avec les différents scénarii proposés.

Article III

Large deformation mechanical behavior of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites.

Keywords: carbon nanotubes; cellulose nanofibrils; polymer; nanocomposites; mechanical properties; electrical properties; damage

Abstract

In previous works, the processing of P(S-BuA) reinforced by high aspect ratio flexible nanofillers composites has been presented as well as their mechanical behavior in the linear domain and their electrical properties. The purpose of the present work is now to evaluate the large deformation behavior of such materials. Simple tensile tests or successive tensile tests are performed at room temperature, i.e. in the rubbery state. By studying two different types of fibers, namely cellulose nanofibrils and carbon nanotubes, with two processing routes, the role of entanglements and of interactions existing between the nanofillers - within the nanofiller network that can be formed in the material - on the composite properties is highlighted. For cellulosic nanofillers, strong bonds between fibers (hydrogen bonds) lead to a spectacular reinforcement effect combined with an important decrease of the composite ultimate strain and an irreversible damage of composite properties after first deformation (rigid network). On the

other hand, when such strong interactions between fillers are limited (soft entangled network or simple contacts between non-entangled fibers) the resulted reinforcement is less important and no decrease of the deformation at break is observed. For carbon nanotube fillers, the evolution of the filler network during tensile test is finally highlighted by in-situ electrical measurements. Processing conditions are found to strongly influence composite electrical properties (an assumption is made of changes in tube/tube entanglements and contact electrical characteristics). Thus the material electrical sensitivity during stretching is modified.

1 Introduction

Nanocomposites with an amorphous thermoplastic matrix reinforced by flexible nanofibers were recently synthesized [Article I]. Two types of nanofillers were studied: cellulose nanofibrils and multi-walled carbon nanotubes (MWNTs); both present a high aspect ratio (more than 200) resulting in good flexibility properties. Two processing routes were used to elaborate nanocomposite materials: an aqueous mixture of polymer latex and nanofiber suspension was either evaporated or freeze-dried and pressed. A dynamic mechanical analysis of these composites was previously performed [Article I]. In the case of cellulose filled nanocomposites a large mechanical reinforcement effect was observed. This effect was explained by the formation of a rigid nanofibril network linked by hydrogen bonds [172] and a mechanical percolation model was successfully used to take into account the presence of this rigid fiber network within the soft polymer matrix. Conversely, when such bonds between cellulose fibrils were prevented by the process, a lower mechanical reinforcement is observed and can be modeled by a classical mean field approach. On the other hand, both types of composites filled with carbon nanotubes (where no strong interactions are possible) highlighted the fact that entanglements are responsible for a strong increase in thermo-mechanical stability but do not influence the mechanical reinforcement. Thus, two main effects were differentiated: the effect of fiber entanglements on thermo-mechanical properties and the effect of the contact strength on the mechanical reinforcement level.

In the particular case of carbon nanotubes (which are good conductive objects [58]) filled materials, electrical properties were also investigated. The processing conditions were found to strongly influence the electrical efficiency of tube/tube contacts. Indeed, when the composites are prepared by the freeze-drying method, a lower conductivity level is measured, compared to that of the composites made by evaporation. A discrete modeling approach was proposed [Article II] to understand the influence of the tube/tube contact resistance on the composite electrical properties.

To fully understand the influence of fiber entanglements and fiber/fiber interactions on the filler network properties, more informations are needed. In order to study the damage of this fiber network in polymeric nanocomposites, large deformation

measurements at temperature above the polymer glass transition temperature are now of interest.

Thus, the purpose of the present work is the mechanical study of such nanocomposites in the non-linear domain. Classical tensile tests are performed above the glass transition temperature (T_g) of these composites. The role of the damage of a possible fiber network is discussed on successive tensile tests. The existence of this network and its interaction with the matrix are investigated by swelling experiments. For MWNTs filled materials, the AC electrical properties are measured in-situ during tensile test for different frequencies of the applied electrical field.

2 Experimental

2.1 Materials

The nanofillers

Cellulose nanofibrils were obtained from sugar beet pulp at the CERMAV (Centre de Recherche sur les Macromolécules Végétales, CNRS, B.P. 53, 38041 Grenoble Cedex, France). The chemical treatment used is described by Dinand et al. [158]. This treatment allows to obtain a final aqueous suspension of cellulose nanofibrils which does not sediment or flocculate. A TEM observation of these cellulosic fibrils is presented in Figure 4.3.1 (a). Because of cellulose degradation under the electronic beam, their TEM high magnification observations are really difficult to obtain. Nevertheless, one can observe in Figure 4.3.1 (a) that cellulose nanofibrils are arranged in bundles of 10-50 nm width.

MWNTs were synthesized at EPFL from the catalytic decomposition of acetylene at 720 °C on supported cobalt/iron catalyst as already described [73, 187]. For purification, raw MWNTs sample was sonicated in 30% HNO₃ for three hours then filtered and washed with distilled water and finally dried at 120 °C. As shown in Figure 4.3.1 (b), the purified multi-walled carbon nanotubes used in this study are very long (around 10 μm), flexible and entangled. Couteau and co-workers [73] previously showed by EDX (energy dispersive X-ray) analysis that with this purification process the Fe (K_α 6.4 eV and K_β 7.06 eV) and Co (K_α 6.93 eV and K_β 7.65 eV) peaks are drastically reduced in the purified sample. This means that the metallic catalysts are mainly removed by the purification step. Image analysis made on several TEM pictures gives a diameter distribution between 8 nm and 100 nm with a mean value around 32 nm.

The purified nanotubes were dispersed in a distilled water solution of 1.2 g.L⁻¹ sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS: C₁₈H₂₉SO₃Na) surfactant using a sonication step for five minutes with 20 mL suspension volumes, using a Branson Sonifier with a 13 mm probe tip at 20 kHz and a power source of 25 W. Several weight ratios of nano-

tubes to surfactant were investigated for solution stability and an optimum ratio of five (5:1) was chosen to obtain an aqueous suspension stable for at least three weeks.

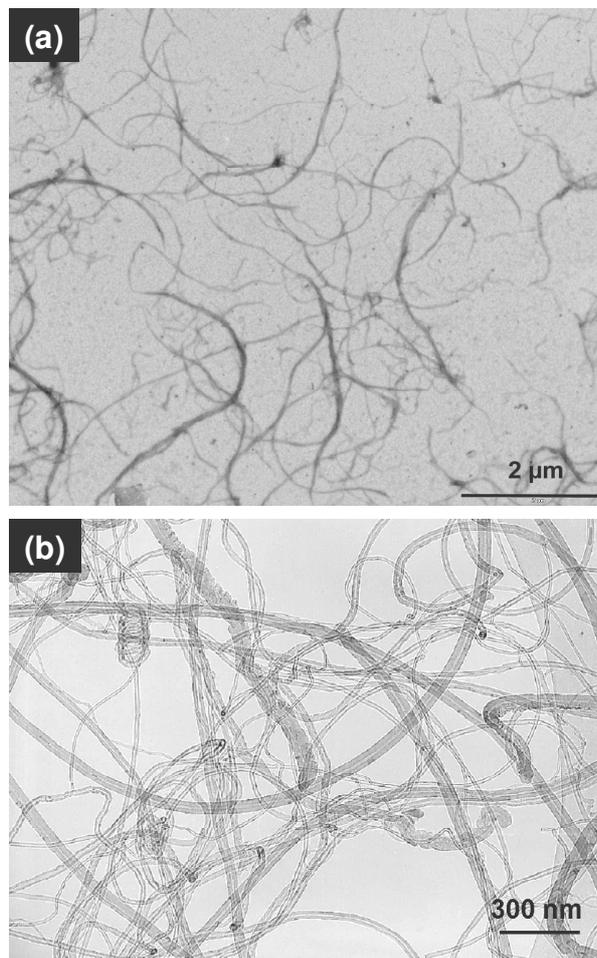


Figure 4.3.1 TEM observation of (a) cellulose nanofibrils extracted from sugar beet, and (b) purified multi-walled carbon nanotubes.

Composite processing

The latex was prepared by emulsion copolymerization of styrene (35 wt%) and butyl acrylate (65 wt%) using a semi-continuous feed process (LCPP, Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, UMR CNRS 140 - CPE Lyon, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, France). The polymerization occurs in a miscellar aqueous solution of a surfactant mixture: an anionic ($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3Na$) and a non-ionic ($C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_{19}H$). A surfactant-stabilized aqueous suspension of poly(styrene-co-butyl acrylate) (P(S-BuA)) is obtained containing 43 wt% of spherical polymer particles with an average diameter of 145 ± 10 nm (determined by light scattering). The glass transition temperature of P(S-BuA) was determined by differential scanning calorimetry (heating rate of 10 K/min) and found to be 266 K.

The latex was first stirred with the stable aqueous suspensions of nanofillers. Two processing conditions were then used to prepare the composites. The mixture was ei-

ther cast in an aluminum mold with a teflon coating and put in a drying oven at 308 K under vacuum for five days. The chosen temperature (about 40 K above the polymer glass transition temperature) allows the water evaporation and the film formation (i.e. polymer particles coalescence). So-called evaporated films (or materials E) were obtained. For the second route used to elaborate composites, the mixture was first freeze-dried to allow water sublimation, a compact soft powder was obtained. This powder was then pressed at 373 K for 5 minutes under 1 MPa after 45 minutes of thermal stabilization without pressure. This second type of nanocomposite materials is referred as FP materials. In both cases, the chosen parameters allow to obtain homogeneous composite samples and transparent pure P(S-BuA).

Samples reinforced with nanofillers contents of up to 6 vol% for cellulosic nanofibrils or up to 3 vol% for MWNTs fillers, were processed. The homogeneity of the nanofillers dispersion within the composites was checked by TEM observations on thin microsections [Article I]. A good dispersion of cellulose nanofibrils and MWNTs was found in all composites, either E or FP.

2.2 Methods

The non-linear mechanical behavior was analyzed via tensile tests. Measurements were performed on a MTS device (MTS 1/ME). A thermo-regulated chamber allowed to work in a temperature range from $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Constant cross head speeds were maintained with initial strain rate of 2.10^{-2} s^{-1} or $2.7.10^{-3}\text{ s}^{-1}$. True stress σ and true strain ε were given by the relationships:

$$\varepsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right) \text{ and } \sigma = \frac{FL}{S_0L_0} \quad 4-3-1$$

where L_0 was the initial sample length, L was the length during the test and S_0 the initial sample section (with the assumption of volume conservation).

Swelling experiments were run in order to evaluate the interactions between the fillers and the polymer matrix. Toluene was chosen because it is a good solvent of both polystyrene and poly(butyl acrylate). A parallelepipedic shaped sample of weight m_i (around 0.2 g) was immersed in toluene for 2 days. Once swollen, the sample was extracted (when possible), dried at $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1 day and weighted (weight m_d). The weight fraction G of residual gel in the composite after swelling is then given by:

$$G = \frac{m_d}{m_i} \left(\frac{1}{W} + 1 \right) - \frac{1}{W} \quad 4-3-2$$

where W is the ratio of the polymer weight to the filler weight for the composite sample.

In-situ electrical conductivity measurements were carried out during a tensile test, as already done for other conductive nanocomposites [44]. Parallelepipedic samples

(around $5 \times 15 \times 0.7 \text{ mm}^3$) were coated at their ends with a silver paint to ensure a good electrical contact. Electrodes and samples were carefully isolated from the tensile machine. Longitudinal AC complex electrical conductivity measurements were performed at ambient temperature for several frequencies ranging from 10 mHz to 1 MHz using a Solartron 1226 bridge with a low applied field of about 1 V/cm. The complex admittance Y^* was recorded versus time. From this admittance, the conductivity σ_e^* can be deduced following the equation:

$$\sigma_e^* = Y^* \frac{L}{W.T} = Y^* \frac{L^2}{V_0} \quad 4-3-3$$

with W , L and T the width, the length and the thickness of the sample during the test, and $V_0=L_0 \times T_0 \times W_0$ the sample initial volume. The conductivity in place of the admittance was chosen to be plot in results presentation because it is an intrinsic parameter that should remain constant without any changes in the arrangement of the conductive component, conversely to the admittance, which depends on the geometry variation of the samples. Note however that the equation (3) uses the assumption of a constant volume of the sample during stretching. This will be discussed below.

3 Results and discussion

3.1 Tensile tests

Monotonic tensile tests were performed on pure P(S-BuA) and related composites with a cellulose nanofibril content up to 6 vol%. The initial strain rate was 2.10^{-2} s^{-1} . The tests were performed at room temperature, that is around 30 K above T_g . The stress-strain curves are presented in Figure 4.3.2. The unfilled P(S-BuA) exhibits the typical behavior of amorphous thermoplastic above T_g i.e. a rubber-like non-linear elastic behavior, which is found independent on processing conditions. For such an amorphous polymer without cross-linking, no fracture is observed and the stress-strain curve continues until the flow of the sample. In the range of forces then measured, the apparatus failed and that is the reason why the curves in Figure 4.3.2 are stopped at $\epsilon = 2$. In the case of composites filled by 1.5 vol% of nanofibrils, the same kind of rubber-like behavior as in the matrix is observed but with higher stress level. Here again, this is independently on processing conditions. On the other hand, E composites filled with 3, 4 and 6 vol% of nanofibrils display a different behavior. Indeed, the 6 vol% filled material exhibits a pseudo-plastic behavior with a slope change in its stress-strain curve. The 3 and 4 vol% filled materials have an intermediate behavior. These composites present a fracture point with an ultimate strain quickly decreasing with the nanofibril content. Moreover, the Young's modulus (as determined from the initial slope of the curves) in these E systems is non-linearly increased by the nanofibril content; i.e. by about 150 times when only 6 vol% of nanofibrils is used, and by only 4 times when 1.5

vol% of nanofibrils is added. This discrepancy can be explained by the presence of strong interactions, through hydrogen bonds, between cellulose nanofibrils. Indeed, the mechanical reinforcement in E composites is strongly underestimated by a classical mean field approach such as the Halpin-Kardos equation which assumes that short fibers have no interaction with their neighbors [Article I]. As already observed by Favier et al. [172] and Hajji et al. [188] for nanocomposites with the same matrix reinforced by cellulose whiskers, cellulose nanofibers are organized in a rigid network linked by hydrogen bonds when filler content is above the percolation threshold. A mechanical approach based on percolation theory which takes into account a rigid filler network is needed to model this strong reinforcement effect. Therefore, the high Young's modulus and the lower ultimate strain of such composites is governed mainly by nanofibril strong interactions, i.e. by the rigid cellulose network formed within the soft matrix. The slope change observed in the stress-strain curves for composites containing 3, 4 or 6 vol% of nanofibrils is then related to the partial breakage of this network. Moreover, the addition of nanofillers seems to be responsible for a damage of the polymer matrix. Indeed, filled materials present a break point; the strain level at this point decreases while the cellulose content increases.

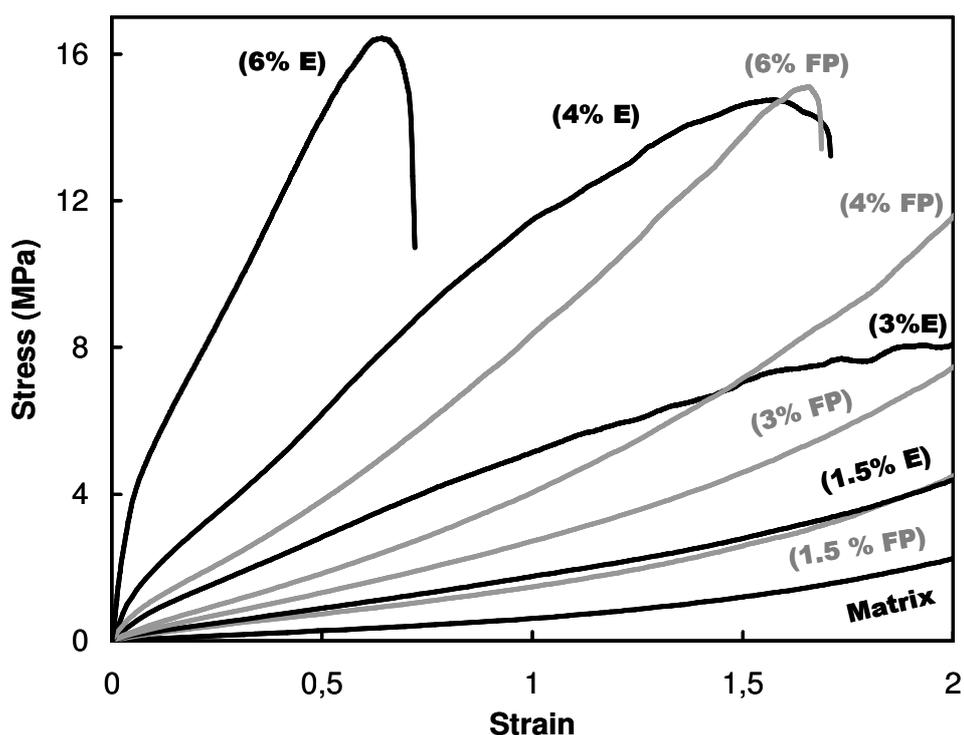


Figure 4.3.2 Tensile tests performed at room temperature with an initial strain rate of $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ on pure P(S-BuA) matrix and related cellulose filled composites either E (black lines) or FP (gray lines). The cellulose content is given in volume percentage.

Conversely, for high filler contents, FP composites exhibit a different mechanical behavior compared to the E ones. Previous works [172][Article I] have highlighted the fact that the freeze-drying process prevents, or at least strongly limits, the creation of strong hydrogen bonds between cellulose nanofibers. Consequently, FP materials present, in Figure 4.3.2, a mechanical behavior similar to that of the unfilled matrix but with higher stress levels. No decrease of the material ultimate strain is observed and the Halpin-Kardos model allowed to model the Young's modulus of these FP composites. This confirms that no rigid cellulose network is created within the matrix, because of the lack of strong interactions between cellulose nanofibrils. Note that the 6 vol% cellulose filled FP composite constitutes a particular case because of its mechanical behavior intermediate between the most rigid 6 vol% E materials and the pure matrix. For this high nanofibril content, some hydrogen bonds may even be created during the FP process.

Tensile tests results of MWNTs filled materials are plotted in Figure 4.3.3. These results are comparable to that previously described for FP cellulose filled composites. Indeed, due to their surface chemistry, carbon nanotubes cannot create strong links among each other. Thus, the same rubber-like behavior as the matrix is obtained for composites, with a mechanical reinforcement lower than for E cellulose filled composites and which can be modeled by a Halpin-Kardos calculation. Moreover, no difference can be observed in Figure 4.3.3 between E and FP material for both nanotube contents.

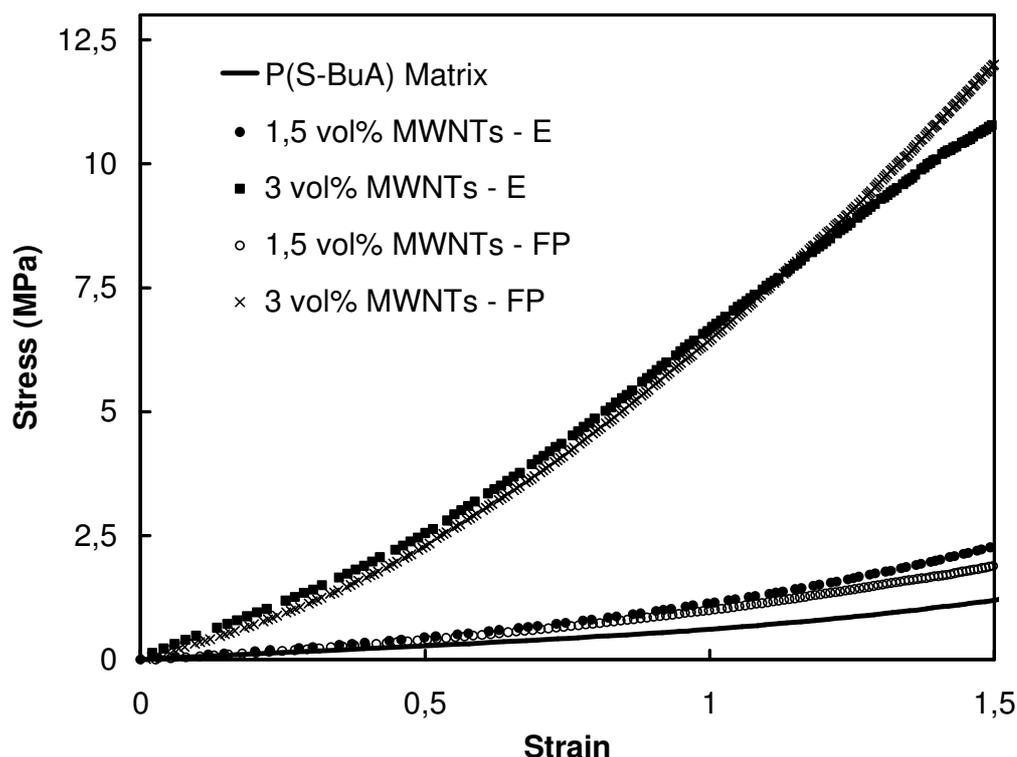


Figure 4.3.3 Tensile tests at room temperature for carbon nanotubes filled P(S-BuA) composites either E or FP, with an initial strain rate of $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Previous dynamic mechanical analysis (DMA) performed on such MWNT reinforced materials [Article I] have shown a weaker thermo-mechanical stability for FP materials. An assumption of a lower nanotube entanglement rate resulting from the FP process was then made to explain this difference. The presence of an entangled nanotube network (a soft network, without strong links) in E materials is responsible for the composite elastic modulus in high temperature range where the polymer matrix is viscous. During the FP process, nanotubes do not have time to reorganize and to create entanglements; they remain isolated from each other. However, the mechanical reinforcement at room temperature was found to be independent on these entanglements and to be only due to stress transfer. The tensile behavior at room temperature also appears independent on the process. At large deformation the mechanical properties of the soft entangled nanotube network are certainly negligible compared to the stress transfer resulting from interactions between nanotube surface and the polymer chains.

Figure 4.3.4 displays tensile tests performed on 3 vol% MWNTs filled composites E and FP at 373 K. For this high temperature, E and FP composites does not show the same behavior. In this range of temperature the P(S-BuA) matrix behaves as a viscous fluid. Nevertheless, composites still display an elastic response for this temperature. As discussed previously, this observation, which is in agreement with DMA data, can be explained by the presence of an entangled nanotube network in E materials. In FP ones, where the assumption of few nanotube entanglements was made, tube/tube inter-

actions may exist at the simple contact between tubes (through the polymer or maybe the surfactant) and can explain the existence of the composite mechanical response at such a high temperature. Nevertheless, at this temperature, the higher mechanical properties of tube/tube entangled contacts compared to simple contacts are highlighted by the higher Young's modulus and the higher yield strain and stress obtained for E materials.

For temperatures higher than 373 K, DMA results showed [Article I] that simple contacts between nanotubes (in FP systems) lead to the flow of the material and entangled contacts (E systems) are responsible for the material elastic properties.

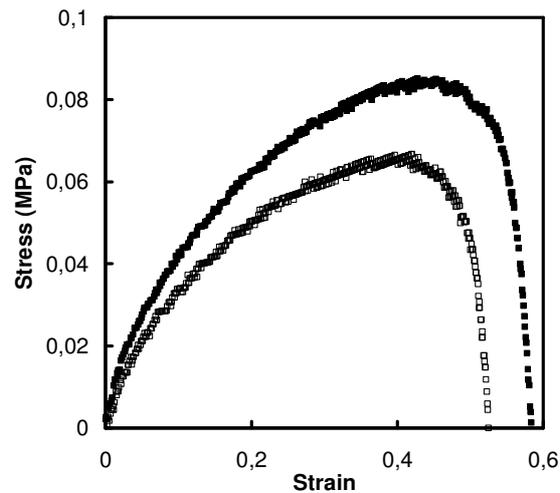


Figure 4.3.4 Tensile tests performed with an initial strain rate of $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at $T = 373 \text{ K}$ for P(S-BuA) composites filled with 3 vol% of MWNTs either E (■) or FP (□).

Figure 4.3.5 summarizes the assumption previously discussed concerning the influence of processing conditions on cellulose nanofibrils contact strength and on entanglements between carbon nanotubes.

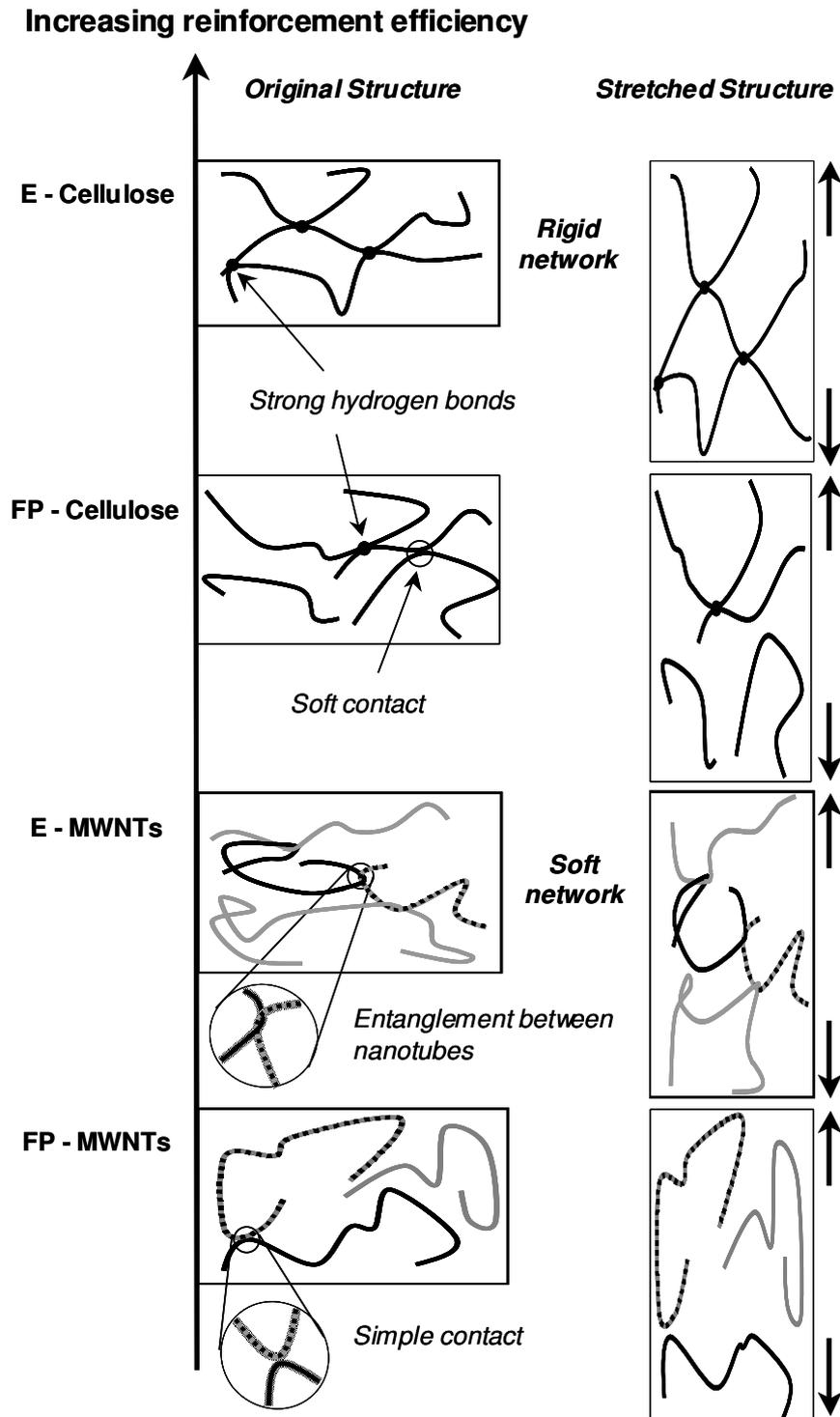


Figure 4.3.5 Schematic representation of the different structures before and after stretching for the flexible nanofiber filled polymer composites.

3.2 Swelling experiments

To check these assumptions, swelling experiments were performed on these nanocomposites. Figure 4.3.6 presents the gel fraction from swelling measurements for all com-

posite systems. The unfilled matrix is completely dissolved by the toluene and no residual gel is recovered at the end of the swelling experiment. Thus a gel fraction $G = 0$ means complete dissolution of the material. For cellulose filled E composites, this dissolution becomes partial ($G > 0$) even for small amount of nanofibrills added. The gel fraction increases with the filler content. One can observe differences with FP cellulose filled materials: firstly, the gel fraction is lower than for E materials; and with 4 and 6 vol% of cellulose, the FP composites are disintegrated after swelling whereas for the same cellulose contents the E composites keep their cohesion. Concerning MWNTs filled composites, all FP materials are completely dissolved in toluene; while only the 3 vol% reinforced E composite presents a residual gel fraction after swelling but with disintegration of the film.

The existence of a non-soluble gel fraction in toluene for some composites could be related to the presence of a nanofiller network. The fact that this non-soluble gel fraction can be disintegrated or not after swelling is the result of the cohesion of this network. Thus, for E cellulose filled composites, the presence of the rigid network is confirmed. Indeed, the solvent does not have any effect on the hydrogen bonds of the cellulose network and the sample is not disintegrated. When less strong interactions are created between the nanofibrils (FP cellulose filled composites), the polymer chains can more easily be disentangled and dissolved by the solvent. However, as assumed in Figure 4.3.5, some hydrogen bonds can be created during the FP process and are responsible for the non cohesive recovered gel fraction in such systems. In the case of MWNTs filled materials, the measured gel fraction in the 3 vol% filled materials reveals the presence of an entangled nanotube network. Nevertheless the poor mechanical properties of this network (in comparison with the rigid cellulose network) lead to the disintegration of the film after swelling. In the FP nanotube filled materials, where such an entangled network does not exist, interactions between nanotubes surface and polymer chains are not strong enough to prevent the polymer dissolution in the solvent.

To conclude, the swelling measurement are in very good agreement with the scheme proposed in Figure 4.3.5.

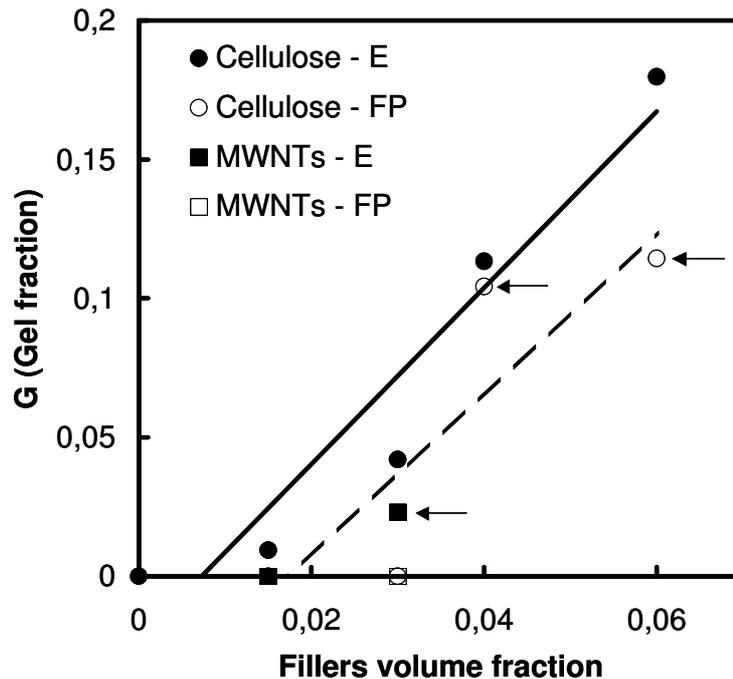


Figure 4.3.6 Gel fraction in composite materials as a function of filler content from swelling measurements. Points marked with an arrow are for non-cohesive samples.

3.3 Cyclic tensile tests

Successive tensile tests were performed at room temperature at the same strain rate ($2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) as simple tensile tests previously presented. The experiments consisted of loading the material up to a true deformation $\varepsilon_I = 0.25$ (test with a previous strain of 0). Then the material is slowly unloaded to a stress equal to 0, and then relaxed at room temperature during 45 minutes. This procedure was repeated three times with increasing ε_i by steps of 0.25 (test with previous deformation ε_{i-1}). For each tensile test the sample is considered as a new sample with new dimensions, even if a permanent strain remains. The values of the Young's modulus, E , measured from these successive tensile tests for E and FP composites filled with 1.5, 3 and 4 vol% of cellulose are plotted in Figure 4.3.7. No strong damage in the mechanical properties of the 1.5 vol% cellulose filled E composites is observed, the modulus appears constant whatever the previous strain. On the other hand, when 3 and 4 vol% of cellulose nanofibrils are added in E materials, the modulus strongly decreases with the previous strain. As supposed before, for these cellulose contents, a rigid nanofiller network is present within the composites. Such a network is broken at low strain level (Dufresne et al. [53] showed that the fracture of paper sheet made with the same sugar beet nanofibrils occurs at a strain of 0.1). Thus after the first test, the cellulose network is damaged in E composites, i.e. a large number of hydrogen bonds between fibrils are broken. This irreversible damage increases with the pre-strain value, and leads to a lower Young's modulus. It's interesting to notice that, for E composites, the last tensile test (pre-strain

of 0.75) gives modulus values in the same range of order as those of FP samples. Indeed, for FP systems, no rigid nanofibril network was expected, as previously highlighted. Thus, the Young's moduli are lower as previously observed in Figure 4.3.2. For low cellulose content, the modulus is constant with the pre-deformation, the mechanical reinforcement being only due to stress transfer, no damage of the filler/filler interactions is observed. Only the modulus of the 4 vol% filled material is strongly decreased by the pre-deformation. As observed before in swelling experiments, for high cellulose contents, some hydrogen bonds between neighbor fibers can certainly be created even during the FP process. These bonds are mainly broken after the first pre-deformation as shown by the weak difference in Young's modulus for the 3 last tensile tests on the 4 vol% cellulose filled FP composites.

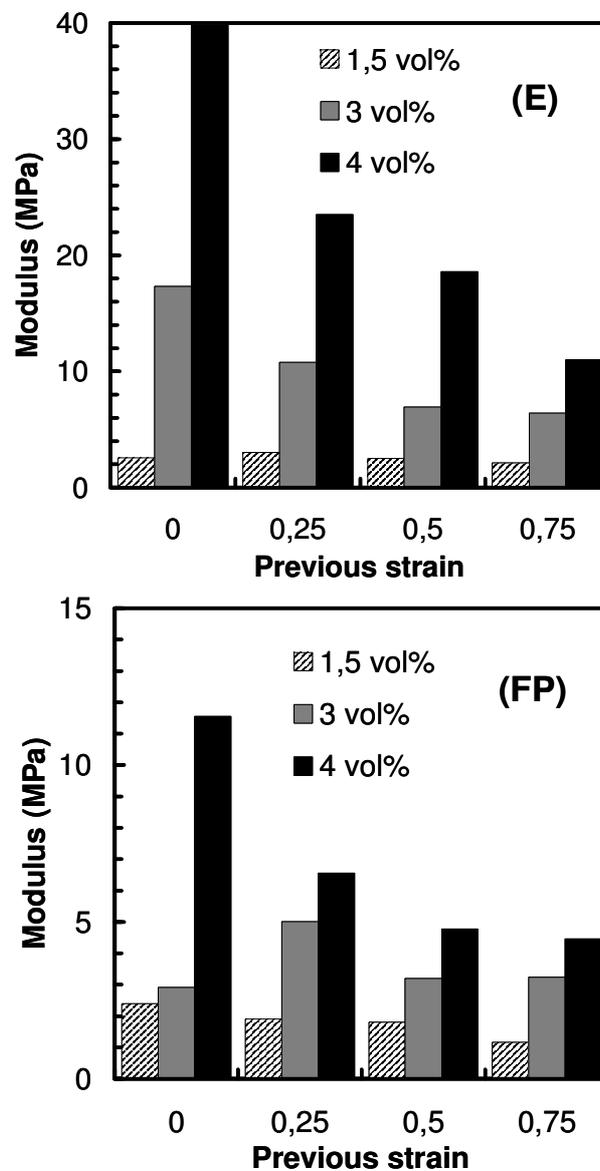


Figure 4.3.7 Evolution of the tensile Young's modulus with the previous strain for different cellulose nanofibril contents in nanocomposites either E or FP.

For MWNTs filled materials, the same modulus level is observed between E and FP composites in Figure 4.3.8. As no strong interactions are created between carbon nanotubes, the modulus of the composites is not influenced by the pre-strain value. Moreover, the difference in entanglement rate previously assumed (Figure 4.3.5) between E and FP materials does not have an influence on these results. Indeed, as for monotonic tensile tests, the nanotube entangled network might not be strong enough compared to the matrix modulus at room temperature to have an effect on the composite behavior. One can suppose that this network can be disentangled for a low applied stress.

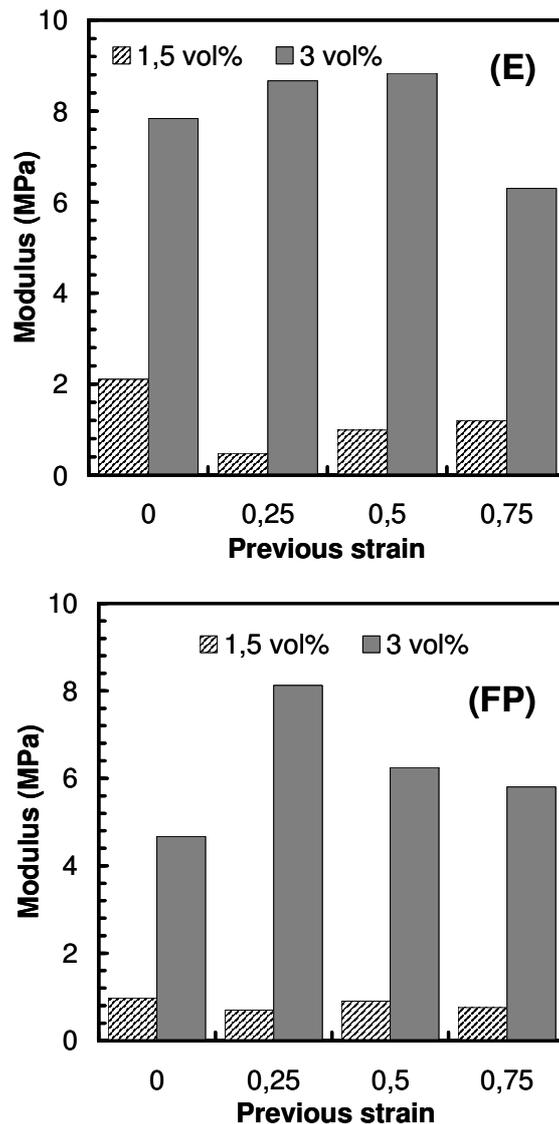


Figure 4.3.8 Evolution of the tensile Young's modulus with the previous strain for different carbon nanotube contents in nanocomposites either E or FP.

3.4 In-situ electrical measurements

As carbon nanotubes are good electrical conductive objects, the AC electrical conductivity for different frequencies of the 3 vol% MWNTs filled composites was followed during the tensile test in order to investigate the microstructural evolution in such materials. In order to measure enough points of conductivity during the deformation, these experiments were performed with a deformation rate (initial strain rate of $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) slower than that of tensile tests previously presented. The corresponding stress-strain curves and the evolution of the real and imaginary parts of the conductivity with the strain for these coupled measurements are presented on Figure 4.3.9 for E and FP composites. As already observed in Figure 4.3.3, almost no difference in mechanical behavior exists between E and FP composites. For this slow strain rate, the materials present a yield point for a true strain around 1. Note that the evolution of the electrical conductivity is calculated by assuming that the sample volume remains constant during the deformation. For high strain level, this assumption is questionable. However the calculation with a constant sample cross-section (i.e. with the assumption of the maximum increase of the sample volume during stretching) gives the same evolution of conductivity, only shifted toward lower deformation levels.

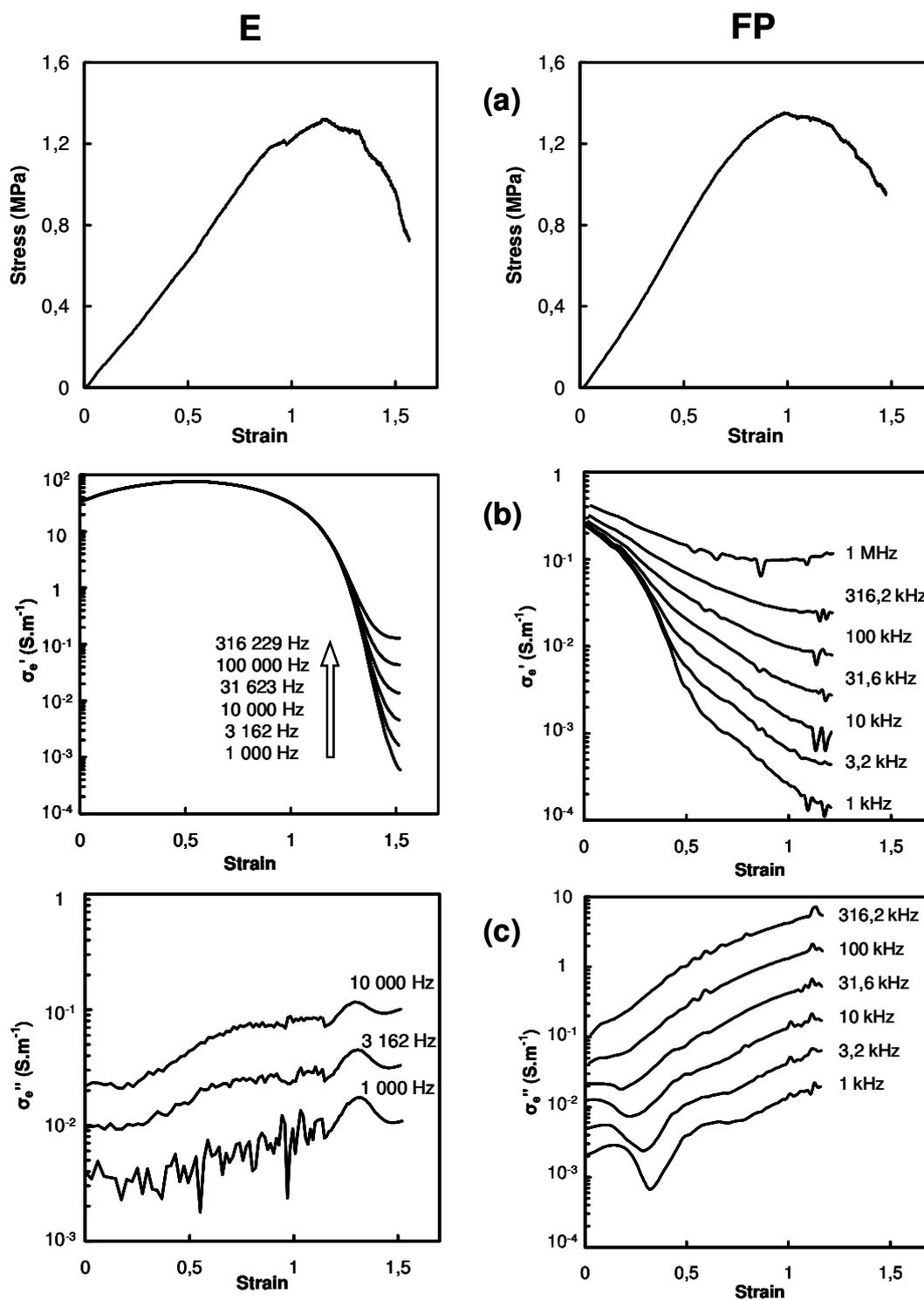


Figure 4.3.9 In-situ electrical measurements performed with an initial strain rate of $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at room temperature for P(S-BuA) composites filled with 3 vol% of MWNTs either E or FP. Evolution of the Stress (a), the real (b) and imaginary (c) part of the electrical conductivity at different frequencies with the true strain.

First, it can be observed in Figure 4.3.9 that the E composite remains conductive until a high strain level, $\varepsilon = 1.2$ (which corresponds to the yield point of the material as shown in Figure 4.3.9). Indeed, in this region, the real part of the conductivity is very

high, of an order of magnitude of 20 S.m^{-1} and independent of the frequency. This indicates a resistive behavior. As previously discussed for frequency dependence measurements on the unstrained samples [Article I], this high level of electrical conductivity combined with a resistive behavior is related to the presence of a carbon nanotube percolating network within the matrix. One can observe a small increase in the real conductivity at the beginning of the deformation that can be due to a rearrangement of the nanotubes which in turn leads to an increase of contact nodes between neighboring nanotubes. After reaching a maximum, the real conductivity slowly decreases with increasing strain while the imaginary part increases, up to the yield point of the material. At this deformation level, σ_e' begins to strongly decrease and becomes dependent on the frequency whereas σ_e'' passes through a peak which is indicative of a damage in the percolating network. Indeed, this peak of σ_e'' corresponds to a maximal capacitive effect in the composite, the nanotubes are then not in resistive contact any more, but form capacitances between them. At higher deformation levels, the material is damaged, i.e. the connective network of nanotubes responsible for electrical percolation is broken., as shown by the dielectric behavior of the material in the same conductivity range of order as the pure P(S-BuA) matrix.

Although their tensile mechanical behavior appeared similar at room temperature, E and FP composites display strong differences in their electrical properties. First, in Figure 4.3.9 (b), one can observe that the unstrained FP composite presents a lower conductivity than the E one with the same MWNTs content (35 S.m^{-1} for the E composite versus 0.3 S.m^{-1} for the FP). Moreover, the unstrained FP composite has a capacitive behavior, as shown by the small increase of σ_e' with the frequency, whereas the E composite is completely resistive. This lower conductivity level obtained for FP materials suggests that the freeze-drying process leads to weaker electrical contacts efficiency between carbon nanotubes. This could be the result of a higher residual surfactant amount in the case of freeze-dried materials. Indeed, the organization of this surfactant in the film is highly uncertain [167-169, 171]. One can suppose that a part is dissolved in the polymer and another part is adsorbed on nanotubes surface. The FP process may prevent exudation of surfactant (as occurs during the slow evaporation) and may lead to a higher amount of surfactant adsorbed on nanotube surface. This adsorbed surfactant could strongly modify properties of tube-tube contacts.

When this 3 vol% of MWNTs filled FP composite is stretched, σ_e' rapidly decreases and a very small peak of σ_e'' appears at low deformation. Then, for deformations higher than 0.5, the dielectric behavior of the matrix is found. By comparison with the mechanical behavior of this FP composite plotted in Figure 4.3.9, this earlier damage of electrical properties cannot be related, in that case, to the damage of the composite microstructure. Indeed for the E material, the drastic decrease of electrical properties can be related to the disentanglement of the MWNTs percolating network within the material. As very few entanglements are assumed in FP materials (cf: Figure 4.3.5), the electrical properties begin to decrease since the beginning of the deformation and the material displays weak electrical properties (corresponding to those of the pure matrix) for low strain values. Moreover no increase in conductivity is observed

for the first deformation levels, as for the E composite, which is consistent with less entanglements and no nanotube rearrangement in FP materials.

4 Concluding remarks

The mechanical behavior under large deformation of poly(styrene-co-butyl acrylate) reinforced by high aspect ratio flexible nanofibers was studied. By studying two different types of fibers with two processing routes, E or FP, two main effects were highlighted: the role of the interactions existing at contacts between nanofibers and the influence of fiber entanglements. Different assumptions were made and found consistent with the experimental results.

A high reinforcement effect is achieved for cellulose filled E materials, suggesting the presence of a rigid cellulose nanofibril network, linked by strong hydrogen bonds, within the material. The formation of such a network is possible only above the nanofibril percolation threshold (which can be very low as suggested by the high nanofibrils aspect ratio) but is detectable by tensile test for cellulose content higher than 1.5 vol%. Beyond this filler content, the strength of the contacts between nanofibrils (and thus, the rigidity of the nanofibril network) governs the composite mechanical behavior. Indeed, an important decrease of the composite ultimate strain is observed for high cellulose contents. This network is irreversibly damaged for low strain level, inducing a strong decrease in the composites mechanical properties after pre-deformation.

When such strong interactions between fillers are limited by the processing conditions (FP systems with cellulosic fillers), the resulting reinforcement effect is less important but no decrease of the ultimate strain is observed. Indeed, in that case, composite irreversible damage is not observed after a pre-deformation. The material behaves as a more classical composite filled with high aspect ratio fibers isolated from each other. The mechanical reinforcement is due to stress transfer from the matrix through the fillers.

With carbon nanotubes as fillers, the role of entanglements between nanofibers was investigated. Indeed, no strong interactions are possible between MWNTs. The FP process was assumed to prevent entanglement formation between MWNTs to explain experimental differences between E and FP materials. The soft entangled nanotube network (in E systems) was found to have an influence on the composite tensile behavior only at high temperatures. Such a soft network is efficient for mechanical reinforcement when the polymer matrix is highly viscous. At room temperature, the mechanical reinforcement can be modeled by a classical mean field approach and is

equivalent whatever the processing conditions (i.e. whatever the nanotube entanglement rate).

Nevertheless, for such conductive nanofibers like carbon nanotubes, an experimental device was developed to follow the composites AC electrical properties during the tensile tests. The electrical conductivity level of conductive fillers/insulating matrix composites is mainly influenced by the filler/filler contact properties. The efficiency of the tube/tube electrical contacts was found to be largely better in E materials. Moreover, the entangled structure of E materials brings to a wide deformation range where the material remains highly conductive. The decrease of the electrical properties is related to the disentanglement of the carbon nanotube percolating network. Conversely, for FP systems where electrical contact properties are weaker and where very few entanglements are created between nanotubes, the material loses its electrical “sensitivity” for lower deformation levels, i.e. its electrical properties rapidly decrease (down to those of the pure matrix) with the strain.

Conclusion Générale

1 Bilan des principaux résultats

Nous nous sommes efforcés au cours de ce travail d'établir une méthodologie permettant de comprendre le comportement des matériaux nanocomposites mis en œuvre à partir de la connaissance des propriétés de leurs constituants et de leur microstructure. Nous avons par conséquent analysé l'influence de la microstructure ainsi que de la nature des interactions existant entre les charges sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites.

Dans un premier temps nous nous sommes attachés à optimiser le procédé de mise en œuvre des matériaux composites et à caractériser leur morphologie. Deux procédés différents ont été utilisés : l'évaporation (matériaux E) et la lyophilisation suivie d'un pressage à chaud (matériaux FP). Une bonne qualité de la dispersion des nanocharges (nanofibrilles de cellulose ou nanotubes de carbone, MWNTs) dans la matrice P(S-ABu) a été mise en évidence. De par leur facteur de forme élevé, les deux types de nanocharges utilisées dans cette étude sont très flexibles. Elles sont donc susceptibles d'être à l'origine d'une structure particulière dite "enchevêtrée" au sein des nanocomposites qu'elles constituent. Nous avons par conséquent été confrontés au cours de ce travail, d'une part, à la difficulté (voire à l'impossibilité) technique de caractériser et observer ces enchevêtrements entre nanofibres et, d'autre part, à toute la complexité que représente la définition d'un enchevêtrement entre deux fibres. Cependant, des techniques de caractérisation classiques pour les matériaux polymères (spectroscopies mécanique et diélectrique, mesures de gonflement...) nous ont permis de différencier l'effet des enchevêtrements entre les fibres et l'effet des contacts entre fibres (ces derniers pouvant être rigides ou pas s'il existe des interactions fortes entre fibres ; et peuvent avoir une résistance électrique qui varie selon le procédé dans le cas de fibres conductrices) sur les propriétés macroscopiques des matériaux nanocomposites.

L'analyse des propriétés mécaniques dans le domaine linéaire a montré la forte influence de ces enchevêtrements et de la force de ces interactions entre nanofibres sur le renforcement qu'elles apportent dans le domaine caoutchoutique. La Figure 5.1.1 compare les propriétés mécaniques mesurées par DMA (analyse mécanique dynamique) sur les différents nanocomposites renforcés à 3 % vol de nanofibres.

Les nanotubes de carbone présentent, de plus, une conductivité électrique élevée. Des mesures électriques ont donc été effectuées et mises en relation directe avec la microstructure des matériaux et les propriétés de contact entre nanotubes. Dans cette optique, une approche de modélisation a été développée. Cette approche simple basée sur la discrétisation de fibres flexibles dans un volume représentatif s'est révélée particulièrement efficace pour décrire les courbes de "percolation électrique" expérimentales. L'influence de la tortuosité des fibres sur le seuil de percolation ainsi que l'effet des propriétés électriques des contacts entre ces fibres sur l'exposant critique ont notam-

ment été mis en évidence. L'influence des conditions d'élaboration sur la tortuosité des tubes et la qualité des contacts entre tubes a pu ainsi être déterminée.

Nous avons dégagé de ces premiers résultats différentes hypothèses quant à la nature des interactions entre nanofibres et leur taux d'enchevêtrements en fonction du type de charges et des conditions d'élaboration. Nous les résumons ici par ordre décroissant du renforcement mécanique mesuré sur les systèmes composites :

- (a) Cellulose E : Des liaisons hydrogènes se créent entre les fagots ramifiés de nanofibrilles et donnent lieu à des contacts rigides. Quand la structure est percolante (cas du matériau à 3 % vol. de la Figure 5.1.1), un renfort mécanique élevé est mesuré. Au-delà de la température de transition vitreuse de la matrice, le module du composite est quasi constant avec la température (jusqu'à la dégradation de la cellulose) et est dû au réseau rigide de nanofibrilles qui s'est formé au sein du matériau.
- (b) Cellulose FP : Le procédé FP isole les structures cellulosiques ramifiées les unes des autres. Il y a moins de contacts et donc peu de liaisons fortes entre elles. Le renfort mécanique est ici simplement dû au transfert de contraintes de la matrice vers les nanofibrilles, il n'y a plus de percolation mécanique. Les interactions entre la matrice et les nanofibrilles permettent de retarder l'écoulement du matériau (température pour laquelle le module G' chute sur la Figure 5.1.1).
- (c) Nanotubes E : Les nanotubes ont le temps de se réorganiser lors de la lente évaporation. Il existe une structure de nanotubes enchevêtrés au sein du matériau qui se traduit par un long plateau caoutchoutique. Le niveau de renfort mécanique n'est, par contre, pas sensible à ces enchevêtrements et peut être modélisé par une approche classique de champ moyen. Le réseau de nanotubes est décelable sur les propriétés électriques des composites, le phénomène de percolation est mis en évidence.
- (d) Nanotubes FP : L'enchevêtrement des nanotubes est limité lors du procédé. Le renforcement mécanique à température ambiante dépendant seulement du transfert de contrainte n'en est pas affecté, par contre le matériau s'écoule pour une température beaucoup plus faible. Les contacts entre tubes sont moins conducteurs, on peut supposer une quantité de tensioactif plus importante à la surface des tubes (celui-ci pouvant plus difficilement exsuder du matériau que lors de l'évaporation). De plus, ces contacts pouvant être considérés comme contraints (contrairement aux structures E qui ont le temps de relaxer), l'augmentation de leur conductivité avec la fraction volumique de nanotubes (les contacts sont d'autant plus contraints, donc d'autant plus conducteurs, qu'il y a de nanotubes) peut expliquer le phénomène de percolation particulier observé sur les propriétés électriques (caractérisé par un exposant critique anormalement élevé).

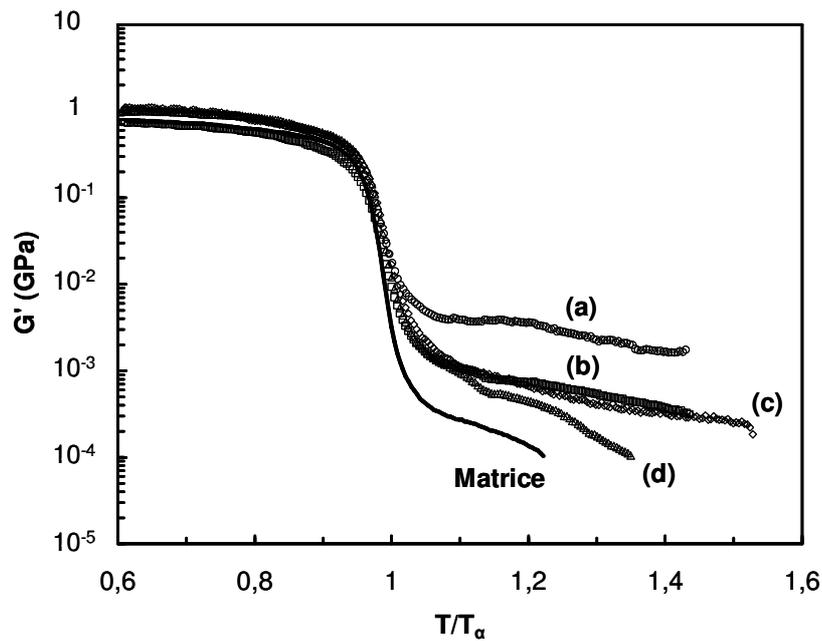


Figure 5.1.1 Evolution du module de conservation en cisaillement avec la température normalisée pour la matrice pure et les composites renforcés à 3 % vol. de nanofibrilles de cellulose E (a) et FP (b) et de nanotubes de carbone E (c) et FP (d).

Dans un dernier temps, les propriétés aux grandes déformations dans le domaine caoutchoutique de ces nanocomposites ont montré une augmentation importante du niveau de contrainte avec le taux de renfort. L'existence d'un réseau percolant enchevêtré de nanocharges au sein des matériaux E a été mise en évidence par des mesures de gonflement. Par contre, le comportement en traction semble être gouverné plus par la force des interactions entre nanofibres que par le taux d'enchevêtrements. Des contacts rigides entre nanofibres (cas des systèmes E avec cellulose) conduisent à un comportement de type "pseudo-plastique" avec une déformation à la rupture qui décroît et une contrainte maximale qui augmente avec le taux de renfort. Inversement, l'absence d'interactions entre nanofibres (cas des systèmes FP avec cellulose et des deux systèmes, E et FP, avec nanotubes) donne lieu à un comportement en traction de type élastomère, similaire à celui de la matrice pure.

Enfin, nous avons mis en place un dispositif expérimental qui permet de suivre les propriétés diélectriques des matériaux renforcés par des MWNTs in-situ, lors d'un essai de traction. Ces mesures ont montré que les matériaux E conservent un comportement résistif (conductivité indépendante de la fréquence) et un niveau de conductivité élevé sur une gamme étendue de déformation. Au contraire, outre leur niveau de conductivité plus faible et leur comportement plus capacitif (fonction de la fréquence) dus aux faibles propriétés électriques des contacts tube/tube dans ce type de systèmes, les matériaux FP ont des propriétés électriques qui sont rapidement détériorées lors de la déformation. Ce passage d'un comportement résistif vers un comportement capacitif

(équivalent à celui de la matrice pure) pour des faibles déformations est sans doute le résultat du faible nombre d'enchevêtrements entre les nanotubes à l'issue du procédé FP.

2 Perspectives

Plusieurs travaux pourraient être envisagés à la suite de cette étude :

⇒ Caractérisation structurale :

L'étude des "nanostructures" reste un enjeu particulièrement important dans le domaine des matériaux nanocomposites. L'annexe 4 montre les résultats d'une étude préliminaire menée en collaboration avec *FEI COMPANYTM* sur la nano-tomographie sous microscope électronique à transmission. De telles images laissent espérer qu'il sera possible, d'ici peu, d'obtenir des images tridimensionnelles de nanotubes de carbone enchevêtrés au sein d'une matrice polymère. Ces observations permettraient de caractériser la dispersion des nanotubes et de mieux apprécier leur tortuosité et leurs enchevêtrements.

Au cours de ce travail, nous avons émis plusieurs hypothèses concernant le devenir des molécules de tensioactif lors de la formation des films nanocomposites afin d'expliquer l'influence qu'ont les conditions d'élaboration sur les propriétés des matériaux (notamment sur les contacts fibre/fibre et sur la plastification). Les études trouvées dans la littérature ne permettant pas, à l'heure actuelle, de répondre à toutes les questions qui se posent sur la filmification des latex, on peut alors envisager une étude sous ESEM (microscope électronique à balayage environnemental) qui permettrait de suivre in-situ cette filmification des mélanges latex/nanocharges pour mieux comprendre les phénomènes qui y sont mis en jeu.

Enfin, une étude de diffraction des rayons X in-situ lors d'un essai de traction (cf : annexe 2) constituerait une analyse complémentaire indispensable pour mieux comprendre l'évolution de la microstructure de ces matériaux au cours de leur déformation ; elle permettrait, de plus, de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse faite sur la différence d'enchevêtrements entre les systèmes E et FP. Dans le cas des renforts nanotubes de carbone, de telles mesures pourraient être directement reliées aux mesures électriques couplées.

⇒ Développement d'un outil de modélisation :

Dans cette étude, une approche de modélisation a été développée pour simuler des microstructures enchevêtrées et calculer leur conductivité électrique. Afin de mieux comprendre l'effet de ce type de structures sur les propriétés mécaniques des composites, plusieurs études débutent au GPM2 et visent à mettre au point un modèle mécanique prenant en compte les propriétés intrinsèques des fibres et les interactions entre fi-

bres. Une approche de type discrète, inspirée de la dynamique moléculaire, conduit à des temps de calcul rédhibitoires, d'autres méthodes devront être développées.

⇒ Fonctionnalisation des nanotubes de carbone :

Il a été montré au cours de ce travail le rôle primordial que jouent les interactions entre nanofibres sur le comportement mécanique des composites qu'elles constituent. Il est possible à l'heure actuelle de modifier les propriétés de surface des nanotubes de carbone par des réactions chimiques de fonctionnalisation. Il serait alors intéressant de créer, via des groupes chimiques greffés à leur surface, des interactions fortes entre nanotubes afin que ceux-ci constituent un réseau rigide au sein du matériau (comparable à celui formé par les nanofibrilles de cellulose), et d'analyser les propriétés mécaniques du composite ainsi constitué (et pourquoi ne pas se laisser aller à imaginer qu'il serait alors possible de mettre à contribution le fameux TPa tant annoncé des nanotubes de carbone...).

Annexes

Annexe 1

Essais de traction cycliques

Des essais de traction cycliques ont été réalisés sur les matériaux nanocomposites afin de discuter l'éventuel endommagement du réseau de fibres présent au sein de ces matériaux. Les modules d'Young mesurés pour chaque cycle ont été présentés dans l'article III de la partie « Résultats et discussion » du présent manuscrit. Nous présentons dans cette annexe les courbes complètes de ces essais cycliques pour les échantillons les plus représentatifs.

Ces essais de traction successifs ont été effectués à température ambiante à une vitesse de déformation initiale de 2.10^{-2} s^{-1} . Ce type d'essais consiste à déformer l'échantillon jusqu'à une valeur de déformation vraie de $\varepsilon_l = 0.25$, puis à le décharger lentement jusqu'à atteindre une valeur de contrainte nulle. L'échantillon est ensuite démonté de la machine d'essai et laissé relaxer à température ambiante pendant 45 minutes. Cette procédure est ensuite répétée trois fois en augmentant à chaque passage la déformation maximale, ε_i , de 0.25. Pour chaque passage, l'échantillon est considéré comme étant un nouvel échantillon, avec de nouvelles dimensions s'il existe une déformation permanente à l'issue des passages précédents.

La Figure 6.1.1 présente les résultats ainsi obtenus pour la matrice P(S-ABu) non-chargée (les pas de déformation ne sont pas, dans ce cas-là, de 0.25 mais de 0.5). Les quatre passages sont parfaitement superposables et s'inscrivent dans la courbe contrainte-déformation globale de l'essai de traction monotone. Aucun endommagement de la matrice pure n'est donc mis en évidence.

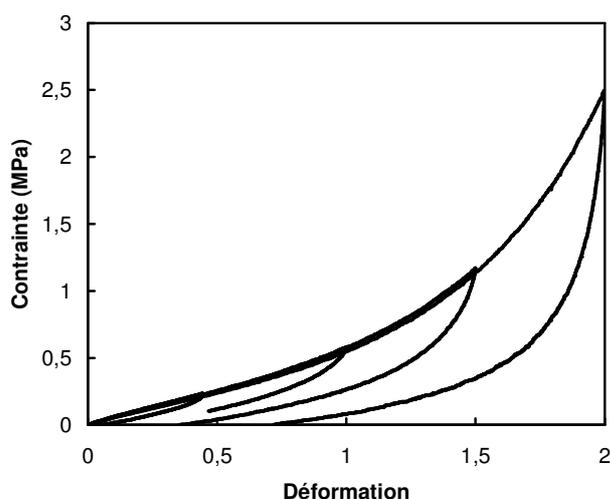


Figure 6.1.1 Essais de traction cycliques pour la matrice P(S-ABu) non-chargée.

Sur la Figure 6.1.2, on peut observer les résultats obtenus pour les nanocomposites renforcés à 3 % vol. de MWNTs E et FP. Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'article III, les modules d'Young pour chacun des cycles sont les mêmes. On peut cependant observer une différence entre les matériaux E et FP. Le retour en déformation est difficilement mesurable pour le matériau E (retour en déformation plus lent que la vitesse de traverse) alors que la courbe est complète pour le matériaux FP. De plus, ce dernier semble plus s'endommager que le matériau E au vu de la diminution des niveaux de contraintes atteints à chaque cycle.

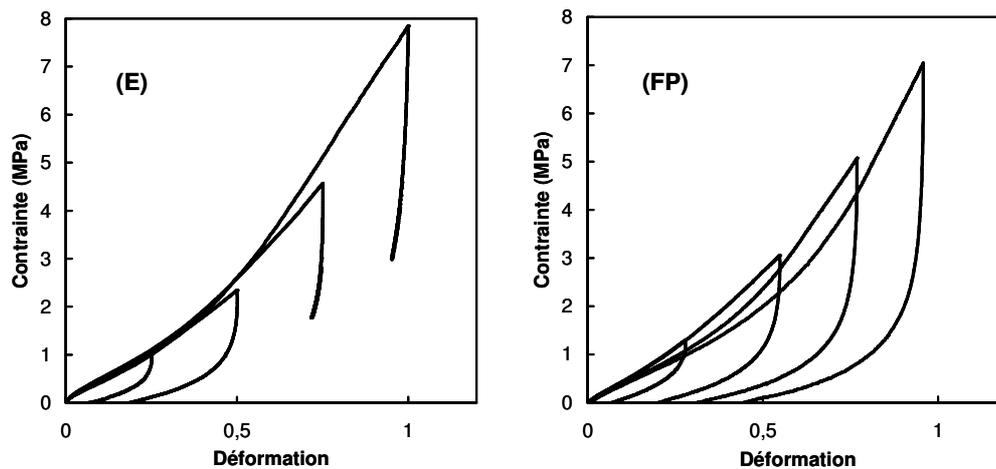


Figure 6.1.2 Essais de traction cycliques pour les matériaux renforcés à 3 % vol. de nanotubes de carbone E et FP.

Pour finir, nous présentons sur la Figure 6.1.3 les essais cycliques effectués sur les matériaux à 4 % vol. de nanofibrilles de cellulose E et FP. On peut remarquer le fort endommagement du matériau E : la pente initiale diminue très fortement à chaque nouveau cycle. Ce phénomène a été précédemment interprété comme le résultat de l'endommagement irréversible du réseau rigide de nanofibrilles qui se forme au sein du matériau. Cet endommagement existe mais à un degré moindre pour le matériau FP ; ceci est la conséquence du faible nombre de liens forts créés entre les nanofibrilles au cours du procédé FP. Un autre phénomène est intéressant à remarquer sur ces essais : à chaque nouveau cycle, quand la déformation maximale du cycle précédent est atteinte, on retrouve le même niveau de contrainte.

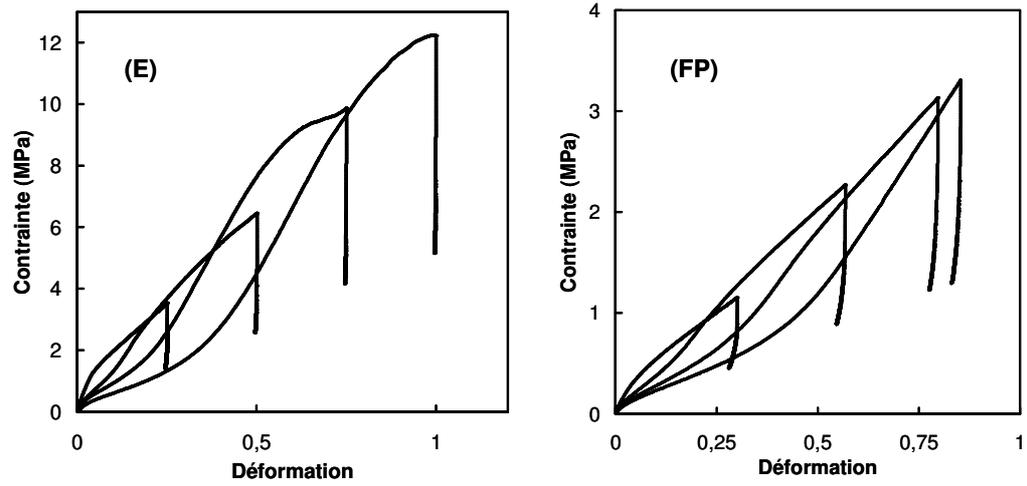


Figure 6.1.3 Essais de traction cycliques pour les matériaux renforcés à 4 % vol. de nanofibrilles de cellulose E et FP.

Annexe 2

WAXS in-situ : mise en évidence de l'alignement des nanotubes au cours d'un essai de traction

Des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées sur le composite E renforcé à 3 % vol. de nanotubes de carbone ; l'échantillon étant non-déformé (cf : Partie 3) ou bien maintenu à un allongement nominal de 375 % (correspondant à une déformation vraie de 1.32). Dans chaque cas, le faisceau de rayons X est orienté perpendiculairement au plan du film composite.

La Figure 6.2.1 montre les deux clichés de diffraction ainsi obtenus. La cliché du matériau non-déformé montre l'isotropie de la distribution des nanotubes dans le plan du film. Par contre, sur le cliché obtenu pour l'échantillon étiré de 375 %, on peut remarquer que l'anneau extérieur qui correspond à la diffraction des nanotubes de carbone multi-parois, n'a plus une intensité homogène sur tout son périmètre, mais que celle-ci semble plus importante aux deux pôles Nord et Sud. Si on analyse l'intensité diffractée par les nanotubes (anneau externe pour $2\theta \sim 26^\circ$) en fonction de l'angle azimutal (voir Figure 6.2.2), on remarque qu'effectivement, lorsque le matériau est étiré, l'intensité n'est plus constante avec l'angle azimutal mais, que deux bosses sont clairement distinguées à $\varphi \sim 0^\circ$ et $\varphi \sim 180^\circ$. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Jin et al. [134] et mettent en évidence un alignement des tubes dans le sens d'allongement du composite (les deux bosses apparaissent perpendiculairement à l'axe de traction et l'on sait que les nanotubes diffractent perpendiculairement à leur axe).

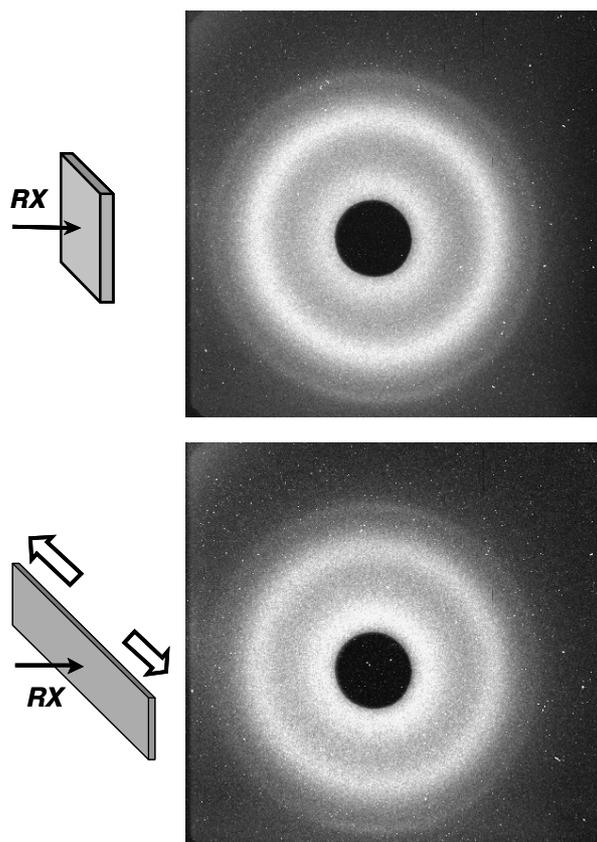


Figure 6.2.1 Clichés de diffraction des rayons X obtenus pour le nanocomposite E renforcé à 3 % vol. de MWNTs avant déformation (cliché du haut) et pour un allongement maintenu de 375 % (cliché du bas). Le faisceau incident de rayons X est orienté perpendiculairement au film.

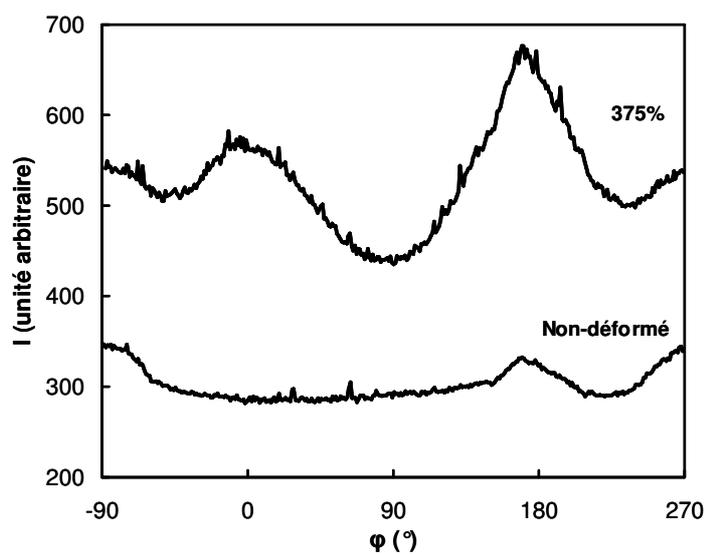


Figure 6.2.2 Evolution de l'intensité diffractée à $2\theta = (26 \pm 2)^\circ$ en fonction de l'angle azimutal ϕ (0° correspondant à la verticale) pour un échantillon E à 3 % vol. de MWNTs non-déformé et allongé de 375 %.

Annexe 3

DSC des tensioactifs utilisés

Nous présentons dans cette annexe les résultats obtenus par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), pour une vitesse de balayage de 10°C/min ; sur les deux types de tensioactifs utilisés dans notre étude.

Sur Figure 6.3.1, on peut observer les résultats de DSC obtenus pour le sodium dodécyl benzène sulfonate (SDBS), tensioactif utilisé pour disperser les nanotubes de carbone dans l'eau. Le SDBS présente une transition vitreuse autour de 309 K.

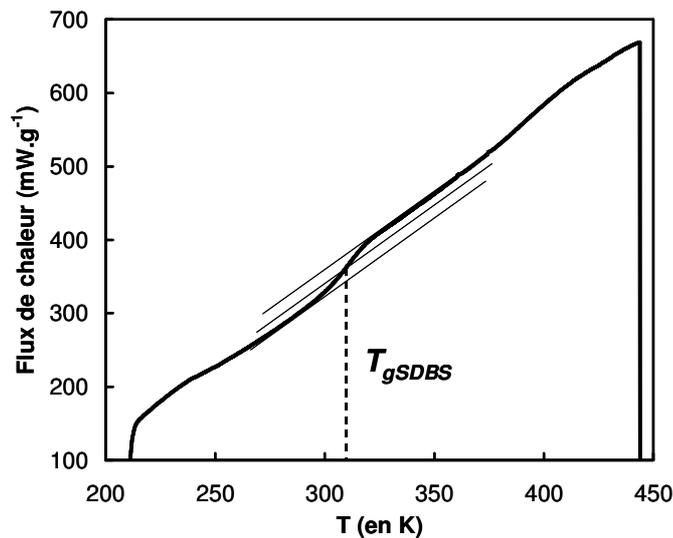


Figure 6.3.1 DSC du Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate (SDBS).

La Figure 6.3.2 présente les résultats du sodium dodécyl sulfonate (SDS), un des deux surfactants utilisés pour la synthèse du latex de P(S-ABu). Ce tensioactif présente une température de fusion mesurée à 359 K.

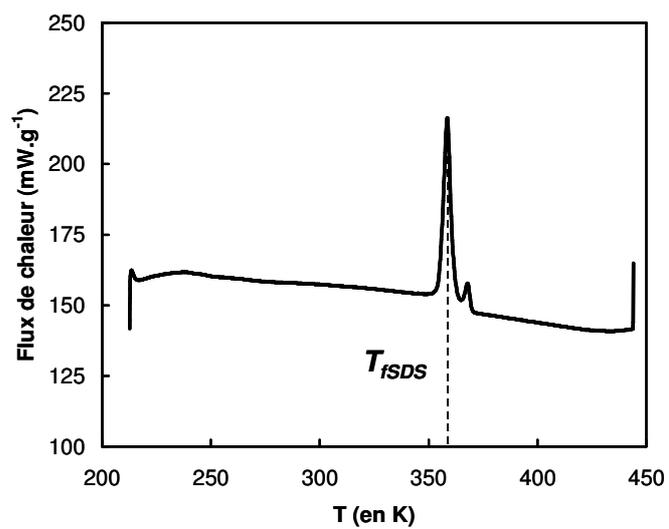


Figure 6.3.2 DSC du Sodium Dodécyl Sulfonate (SDS).

Annexe 4

Nano-tomographie sous MET : observation tridimensionnelle d'un nanotube de carbone

L'un des principaux enjeux que représentent, à l'heure actuelle, les matériaux nanocomposites, réside en l'observation tridimensionnelle de leurs "nano-structures". Des essais préliminaires de nano-tomographie ont été menés en collaboration avec l'entreprise *FEI COMPANYTM* sur l'échantillon E renforcé à 3 % vol. de nanotubes de carbone. Ces essais ont été réalisés au laboratoire d'applications de *FEI COMPANYTM* à Eindhoven (Pays-Bas) sur un microscope électronique à transmission (MET) nouvelle génération, le « Tecnai G² Sphera ».

Le principe de ce type d'analyse est simple : on choisit une zone à analyser (cf : Figure 6.4.1) puis on réalise une série d'images MET sur cette zone, l'échantillon étant tilté d'un certain angle entre chaque observation. Ensuite, la série d'images obtenues subit un traitement informatique permettant de corriger les défauts dus au décentrage de l'échantillon à chaque tilt. Enfin, cette série d'images corrigées est intégrée dans un logiciel qui permet de reconstruire le volume observé. La Figure 6.4.2 présente deux projections du volume ainsi reconstruit représentant la zone sélectionnée sur la Figure 6.4.1 en 3D.

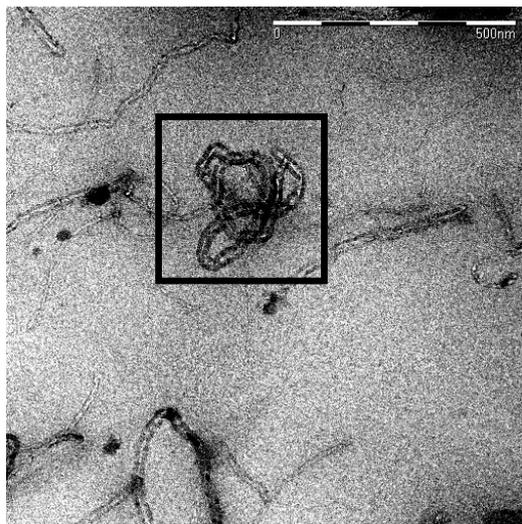


Figure 6.4.1 Zone sélectionnée en Microscopie Electronique à Transmission pour l'observation tomographique.

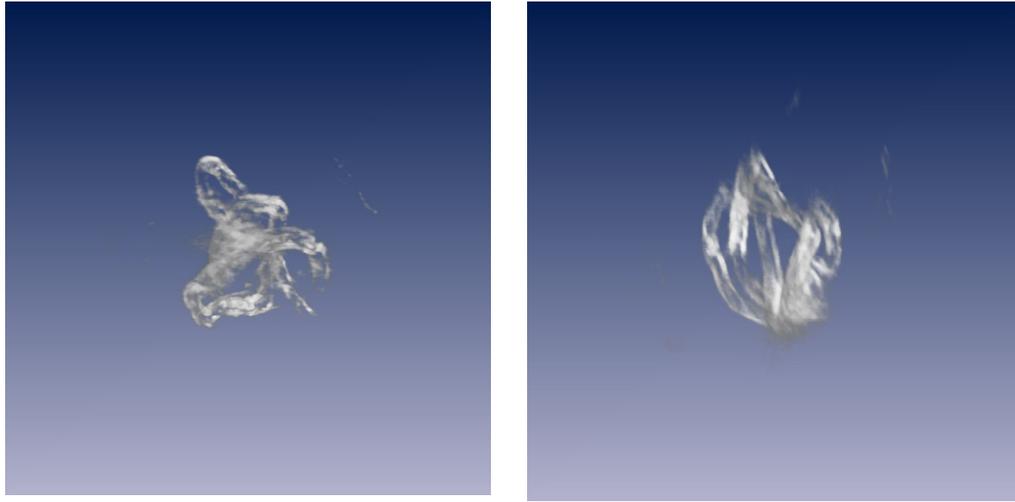


Figure 6.4.2 Exemple de projections du volume reconstruit.

Références Bibliographiques

-
- [1] **Reynaud E.**, *Etude des relations structure - propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques*, Thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 2000, 180 p.
- [2] **Chabert E.**, *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère: approche expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 2002, 218 p.
- [3] **Ramier J.**, *Comportement mécanique d'élastomères chargés, influence de l'adhésion charge - polymère, influence de la morphologie*, Thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 2004, 269 p.
- [4] **Favier V.**, *Etude de nouveaux matériaux composites obtenus à partir de latex filmogènes et de whiskers de cellulose: Effets de percolation mécanique*, Thèse de doctorat, Grenoble: INP de Grenoble, 1995, 294 p.
- [5] **Flandin L.**, *Etude expérimentale et modélisation microstructurale de l'évolution des propriétés électriques d'un matériau composite en cours de déformation*, Thèse de doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 1998, 211 p.
- [6] **Chazeau L.**, *Etude de nanocomposites à renfort cellulosique et matrice poly(chlorure de vinyle): mise en oeuvre, étude structurale, comportement mécanique*, Thèse de doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 1998, 306 p.
- [7] **Matos Ruiz M.**, *Mise en oeuvre et caractérisation de nanocomposites à matrice polyépoxyde/trichites de cellulose*, Thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 2000.
- [8] **Chazeau L., Gauthier C., Vigier G., Cavallé J.Y.**, *Relationships between microstructural aspects and mechanical properties of polymer-based nanocomposites*. In: *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, Vol. 2, American Scientific Publishers, 2003, p. 63-111.
- [9] **Bréchet Y., Cavallé J.Y., Chabert E., Chazeau L., Dendievel R., Flandin L., Gauthier C.**, *Polymer based nanocomposites: Effect of filler-filler and filler-matrix interactions*, *Adv. Eng. Mater.* (2001), 3(8): 571-577.
- [10] **Benziman M., Haigler C.H., Brown R.M.J., White A.R., Cooper K.M.**, *Cellulose biogenesis: polymerization and crystallization are coupled processes in *Acetobacter xylinum**, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1980), 77: 6678-6682.

- [11] **Itoh T., Brown R.M.J.**, *The assembly of cellulose microfibrils in Valonia macrophysa Kütz*, *Planta* (1984), 160: 372-381.
- [12] **Neville A.C.**, *Biology of fibrous composites*, New York: Cambridge University Press, 1993.
- [13] **Vincent J.F.V.**, *From cellulose to cell*, *The Journal of Experimental Biology* (1999), 202: 3263-3268.
- [14] **CERMAV**, *Glyco 3D* [on line]. Available on: http://www.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/cellulose/contenu/figures/fig_19.html.
- [15] **VanderHart D.L., Atalla R.H.**, *Studies of microstructure in native celluloses using ¹³C NMR*, *Macromolecules* (1984), 17: 1465-1472.
- [16] **Debzi E.M., Chanzy H., Sugiyama J., Tekely P., Excoffier G.**, *The $I_\alpha \rightarrow I_\beta$ transformation of highly crystalline cellulose by annealing in various mediums*, *Macromolecules* (1997), 24: 6816-6822.
- [17] **Sugiyama J., Vuong R., Chanzy H.**, *Electron diffraction study on the two crystalline phases occurring in native cellulose from an algal cell wall*, *Macromolecules* (1991), 24: 4168-4175.
- [18] **Wada M., Sugiyama J., Okano T.**, *Native celluloses on the basis of the two crystalline phase (I_α/I_β) system*, *J. Appl. Polym. Sci.* (1993), 49: 1491-1496.
- [19] **Belton P.S., Tanner S.F., Cartier N., Chanzy H.**, *High-resolution solid-state ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin, an animal cellulose*, *Macromolecules* (1989), 22: 1615-1617.
- [20] **Imai T., Sugiyama J.**, *Nanodomains of I_α and I_β cellulose in algal microfibrils*, *Macromolecules* (1998), 31: 6275-6279.
- [21] **Gardner K.H., Blackwell J.**, *The structure of native cellulose*, *Biopolym.* (1974), 13: 1975-2001.
- [22] **Sakurada I., Nukushina Y., Ito T.**, *Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers*, *J. Polym. Sci.* (1962), 57: 651-660.
- [23] **Matsuo M., Sawatari C., Iwai Y., Ozaki F.**, *Effect of orientation distribution and crystallinity on the measurement by X-ray diffraction of the crystal lattice moduli of cellulose I and II*, *Macromolecules* (1990), 23: 3266-3275.

- [24] **Nishino T., Takano K., Nakamae K.,** *Elastic modulus of the crystalline regions of cellulose polymorphs*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. (1995), 33: 1647-1651.
- [25] **Kroon-Batenburg L.M.J., Kroon J., Northolt M.G.,** *Chain modulus and intramolecular hydrogen bonding in native and regenerated cellulose fibres*, Polym. Commun. (1986), 27: 290-292.
- [26] **Tashiro K., Kobayashi M.,** *Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds*, Polymer (1991), 32: 1516-1526.
- [27] **Tashiro K.,** *Molecular theory of mechanical properties of crystalline polymers*, Prog. Polym. Sci. (1993), 18: 377-435.
- [28] **Gouyet J.F.,** *Physique et structures fractales*, Paris: Masson, 1992, 234 p.
- [29] **Ouali N.,** *Etude de la déformation non élastique (faible et forte contrainte) de polymères amorphes monophasés et polyphasés à base de PMMA*, Thèse de doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 1992, 237 p.
- [30] **Kolarik J.,** *Simultaneous prediction of the modulus, tensile strength and gas permeability of binary polymer blends*, Eur. Polym. J. (1997), 34(5/6): 585-590.
- [31] **De Gennes P.G.,** *On the relation between percolation theory and the elasticity of gels*, J. Phys. Lettres (1976), 37: L1-2.
- [32] **Halpin J.C., Kardos J.L.,** *Moduli of crystalline polymers employing composite theory*, J. Appl. Phys. (1972), 43: 2235-2241.
- [33] **Horak Z., Kolarik J., Sipek M., Hynek V., Vecerka F.,** *Gas permeability and mechanical properties of polystyrene-polypropylene blends*, J. Appl. Polym. Sci. (1998), 69: 2615-2623.
- [34] **Frayse J., Planès J., Dufresne A., Guermache A.,** *Thermomechanical studies of poly(aniline)/poly(methyl methacrylate) blends: relationship with conducting properties*, Macromolecules (2001), 34: 8143-8148.
- [35] **Last B.J., Thouless D.J.,** *Percolation theory and electrical conductivity*, Phys. Rev. Lett. (1971), 27(25): 1719-1721.
- [36] **Kirkpatrick S.,** *Percolation and Conduction*, Reviews of Modern Physics (1973), 45(4): 574-588.

- [37] **Balberg I., Binenbaum N.,** *Computer study of the percolation threshold in a two-dimensional anisotropic system of conducting sticks*, Phys. Rev. B (1983), 28(7): 3799-3812.
- [38] **Pike G.E., Seager C.H.,** *Percolation and conductivity: a computer study. I*, Phys. Rev. B (1974), 10(4): 1421-1434.
- [39] **Kogut P.M., Straley J.P.,** *Distribution-induced non universality of the percolation conductivity exponents*, J. Phys. C: Solid State Phys. (1979), 12: 2151-2159.
- [40] **Halperin B.I., Feng S., Sen P.N.,** *Differences between lattice and continuum percolation transport exponents*, Phys. Rev. Lett. (1985), 54(22): 2391-2394.
- [41] **Balberg I.,** *Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials*, Phys. Rev. Lett. (1987), 59(12): 1305-1308.
- [42] **Heaney M.B.,** *Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites*, Phys. Rev. B (1995), 52(17): 12477-12480.
- [43] **Rubin Z., Sunchine S.A., Heaney M.B., Bloom I., Balberg I.,** *Critical behavior of the electrical transport properties in a tunneling-percolation system*, Phys. Rev. B (1999), 59(19): 12196-12199.
- [44] **Flandin L., Bréchet Y., Cavallé J.Y.,** *Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors*, Comp. Sci. Tech. (2001), 61: 895-901.
- [45] **Favier V., Dendievel R., Canova G., Cavallé J.Y., Gilormini P.,** *Simulation and modeling of three-dimensional percolation structures: case of latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers*, Acta Mater. (1997), 45(4): 1557-1565.
- [46] **Flandin L., Verdier M., Bouterin B., Brechet Y., Cavallé J.Y.,** *A 3-D numerical simulation of AC electrical properties of short fiber composites*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. (1999), 37: 805-814.
- [47] **Sugiyama J., Harada H., Fugiyoshi Y., Uyeda N.,** *High resolution observations of cellulose microfibrils*, Mokuzai Gakkaishi (1985), 30: 98-99.
- [48] **Dinand E.,** *Microfibrilles de cellulose: isolement a partir de pulpes de betterave, caractérisation et propriétés*, Thèse de doctorat, Grenoble: Université Joseph Fourier, 1997, 223 p.

- [49] **Eichhorn S.J., Young R.J.**, *The Young's modulus of microcrystalline cellulose*, Cellulose (2001), 8: 197-207.
- [50] **Eichhorn S.J., Young R.J.**, *Deformation mechanisms in cellulose fibres, paper & wood.*, J. Mater. Sci. (2001), 36: 3129-3135.
- [51] **Yamanaka S., Watanabe K., Kitamura N., Igushi M., Mitsuhashi S., Nishi Y., Uryu M.**, *The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose.*, J. Mater. Sci. (1989), 24: 3141-3145.
- [52] **Yamanaka S., Ishihara M., Sugiyama J.**, *Structural modification of bacterial cellulose*, Cellulose (2000), 7: 213-225.
- [53] **Dufresne A., Cavailé J.Y., Vignon M.R.**, *Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils*, J. Appl. Polym. Sci. (1997), 64: 1185-1194.
- [54] **Dufresne A., Vignon M.R.**, *Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils*, Macromolecules (1998), 31(8): 2693-2696.
- [55] **Nabi Saheb D., Jog J.P.**, *Natural fiber polymer composites*, Advances in Polymer Technology (1999), 18(4): 351-363.
- [56] **Eichhorn S.J., Baillie C.A., Zafeiropoulos N., Mwaikambo L.Y., Ansell M.P., Dufresne A., Entwistle K.M., Herrera-Franco P.J., Escamilla G.C., Groom L., Hughe M., Hill C., Rials T.G., Wild P.M.**, *Review: Current international research into cellulosic fibres and composites*, J. Mater. Sci. (2001), 36: 2107-2131.
- [57] **Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E.**, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature (1985), 318: 162-163.
- [58] **Bernholc J., Brenner D., Nardelli M.B., Meunier V., Roland C.**, *Mechanical and electrical properties of nanotubes*, Annu. Rev. Mater. Res. (2002), 32: 347-375.
- [59] **Ijima S., Ichihashi T.**, *Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter*, Nature (1993), 363: 603-605.
- [60] **Bethune D.S., Kiang C.H., Vries M.S.d., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R.**, *Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer wall*, Nature (1993), 363: 605-607.

- [61] **Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tomanek D., Fisher J.E., Smalley R.E.,** *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*, Science (1996), 273: 483-487.
- [62] **Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R., Fischer J.E.,** *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, Nature (1997), 388: 756-758.
- [63] **Ijima S.,** *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature (1991), 354: 56-58.
- [64] **Burian A., Dore J.C., Fischer H.E., Sloan J.,** *Structural studies of multi-wall carbon nanotubes by neutron diffraction*, Phys. Rev. B (1999), 59(3): 1665-1668.
- [65] **Pasqualini E.,** *Concentric carbon structures*, Phys. Rev. B (1997), 56(13): 7751-7754.
- [66] **Reznik D., Olk C.H., Neumann D.A., Copley J.R.D.,** *X-ray powder diffraction from carbon nanotubes and nanoparticles*, Phys. Rev. B (1995), 52(1): 116-124.
- [67] **Saito Y., Yoshikawa T., Bandow S., Tomita M., Hayashi T.,** *Inter-layer spacings in carbon nanotubes*, Phys. Rev. B (1993), 48(3): 1907-1909.
- [68] **Stone A.J., Wales D.J.,** *Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species*, Chem. Phys. Lett. (1986), 128(5-6): 501-503.
- [69] **Lavin J.G., Subramoney S., Ruoff R.S., Berber S., Tomànek D.,** *Scrolls and nested tubes in multiwall carbon nanotubes*, Carbon (2002), 40: 1123-1130.
- [70] **Takizawa M., Bandow S., Yudasaka M., Ando Y., Shimoyama H., Ijima S.,** *Change of tube diameter distribution of single-wall carbon nanotubes induced by changing the bimetallic ratio of Ni and Y catalysts*, Chem. Phys. Lett. (2000), 326: 351-357.
- [71] **Farhat S., Lamy de la Chapelle M., Loiseau A., Scott C.D., Lefrant S., Journet C., Bernier P.,** *Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon-helium mixture gases*, J. Chem. Phys. (2001), 115: 6752-6759.

- [72] **Nikolaev P., Bronikowski M.J., Bradley R.K., Rohmund F., Colberts D.T., Smith K.A., Smalley R.E.**, *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*, Chem. Phys. Let. (1999), 313: 91-97.
- [73] **Couteau E., Hernadi H., Seo J.W., Thiên-Nga L., Miko C., Gaal R., Forro L.**, *CVD synthesis of high purity multiwalled carbon nanotubes using CaCO₃ catalyst support for large-scale production*, Chem. Phys. Let. (2003), 378: 9-17.
- [74] **Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Derbyshire F., Qian D., Fan X., Dickey E.C., Chen J.**, *Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization*, Chem. Phys. Let. (1999), 303: 467-474.
- [75] **Bonard J.M., Stora T., Salvetat J.P., Maier F., Stöckli T., Duschl C., Forro L., Heer W.A.d., Châtelain A.**, *Purification and size-selection of carbon nanotubes*, Adv. Mater. (1997), 9(10): 827.
- [76] **Bandow S., Rao A.M., Williams K.A., Thess A., Smalley R.E., Eklund P.C.**, *Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration*, J. Phys. Chem. (1997), 101: 8839-8842.
- [77] **Rinzler A.G., Liu J., Dai H., Nikolaev P., Huffman C.B., Rodríguez-Macías F.J., Boul P.J., Lu A.H., Heymann D., Colbert D.T., Lee R.S., Fischer J.E., Rao A.M., Eklund P.C., Smalley R.E.**, *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes process, product, and characterization*, Appl. Phys. A (1998), 67: 19-37.
- [78] **Shi Z., Lian Y., Liao F., Zhou X., Gu Z., Zhan Y., Ijima S.**, *Purification of single-wall carbon nanotubes*, Solid State Communications (1999), 112: 35-37.
- [79] **Vaccarini L., Goze C., Aznar R., Micholet V., Journet C., Bernier P.**, *Purification procedure of carbon nanotubes*, Synthetic Metals (1999), 103: 2492-2493.
- [80] **Yakobson B.I., Brabec C.J., Bernholc J.**, *Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response*, Phys. Rev. Let. (1996), 76(14): 2511-2514.
- [81] **Lu J.P.**, *Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes*, Phys. Rev. Let. (1997), 79(7): 1297-1300.

- [82] **Zhang P., Huang Y., Geubelle P.H., Klein P.A., Hwang K.C.,** *The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials*, Inter. J. Solids Struct. (2002), 39: 3893-3906.
- [83] **Odegard G.M., Gates T.S., Nicholson L.M., Wise K.E.,** *Equivalent-continuum modeling of nano-structured materials*, Comp. Sci. Tech. (2002), 62: 1869-1880.
- [84] **Govindjee S., Sackman J.L.,** *On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes*, Solid State Communications (1999), 110: 227-230.
- [85] **Allaoui A.,** *Comportement mécanique et électrique des enchevêtrements de nanotubes de carbone*, Thèse de doctorat, Paris: Ecole centrale, 2005, 192 p.
- [86] **Srivastava D., Wei C.,** *Nanomechanics of carbon nanotubes and composites*, Appl. Mech. Rev. (2003), 56(2): 215-220.
- [87] **Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianolis P.N., Treacy M.M.J.,** *Young's modulus of single-walled nanotubes*, Phys. Rev. B (1998), 58(20): 14013-14019.
- [88] **Salvetat J.P., Kulik A.J., Bonard J.M., Briggs A.D., Stöckli T., Méténier K., Bonnamy S., Béguin F., Burnham N.A., Forro L.,** *Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes*, Adv. Mater. (1999), 11(2): 161-165.
- [89] **Yu M., Lourie O., Dyer M., Moloni K., Kelly T., Ruoff R.,** *Strength and breacking mechanisms of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*, Science (2000), 287: 637-640.
- [90] **Demczyk B.G., Wang Y.M., Cumings J., Hetman M., Han W., Zettl A., Ritchie R.O.,** *Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes*, Mater. Sci. Eng. A (2002), 334: 173-178.
- [91] **Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D., de Heer W.A.,** *Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes*, Science (1999), 283: 1513-1516.
- [92] **Bozovic D., Bockrath M., Hafner J., Lieber C., Park H., Tinkham M.,** *Plastic deformation in mechanically strained single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. B (2003), 67: 033407-1-4.

- [93] **Zhang P., Lammert P.E., Crespi V.H.,** *Plastic deformation of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Let. (1998), 81(24): 9346-9349.
- [94] **Nardelli M.B., Fattebert J.L., Orlikowski D., Roland C., Zhao Q., Bernholc J.,** *Mechanical properties, defects and electronic behavior of carbon nanotubes*, Carbon (2000), 38: 1703-1711.
- [95] **Cummings J., Zettl A.,** *Low-friction nanoscale linear bearing realized from multiwall carbon nanotubes*, Science (2000), 289: 602-604.
- [96] **Hafner J., Cheung C.L., Wooley A., Lieber C.,** *Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probe*, Progress in Biophysics and Molecular Biology (2001), 77: 73-110.
- [97] **Hamada N., Sawada S., Oshiyama A.,** *New one-dimensional conductors: graphitic microtubules*, Phys. Rev. Let. (1992), 68(10): 1579-1581.
- [98] **Fisher J.E., Dai H., Thess A., Lee R., Hanjani N.M., Dehaas D.L., Smalley R.E.,** *Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes*, Phys. Rev. B (1997), 55(8): R4921-R4924.
- [99] **Kaiser A.B., Düsberg G., Roth S.,** *Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes*, Phys. Rev. B (1998), 57(3): 1418-1421.
- [100] **Kaneto K., Tsuruta M., Sakai G., Cho W.Y., Ando Y.,** *Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes*, Synthetic Metals (1999), 103: 2543-2546.
- [101] **Bachtold A., Fuhrer M.S., Plyasunov S., Forero M., Anderson E.H., Zettl A., McEuen P.L.,** *Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes*, Phys. Rev. Let. (2000), 84(26): 6082-6085.
- [102] **Yao Z., Postma H.W.C., Balents L., Dekker C.,** *Carbon nanotube intramolecular junctions*, Nature (1999), 402: 273-276.
- [103] **Xu D., Guo G., Gui L., Tang Y., Shi Z., Jin Z., Gu Z., W; Liu J., Li X., Zhang G.,** *Controlling growth and field emission property of aligned carbon nanotubes on porous substrates*, Appl. Phys. Let. (1999), 75(4): 481-483.
- [104] **Kim J.M., Choi W.B., Lee N.S., Jung J.E.,** *Field emission from carbon nanotubes for displays*, Diamond and related materials (2000), 9: 1184-1189.

- [105] **Wood J.R., Wagner H.D.**, *Single-wall carbon nanotubes as molecular pressure sensors*, Appl. Phys. Let. (2000), 76(20): 2883-2885.
- [106] **Kong J., Franklin N., Zhou C., Chapline M., Peng S., Cho K., Dai H.**, *Nanotube molecular wires as chemical sensors*, Science (2000), 287: 622-625.
- [107] **Baughman R.H., Cui C., Zakhidov A., Iqbal Z., Barisci J.N., Spinks G.M., Wallace G.G., Mazzoldi A., de Rossi D., Rinzler A.G., Jaschinski O., Roth S., Kertesz M.**, *Carbon nanotube actuators*, Science (1999), 284: 1340-1344.
- [108] **Grimes C.A., Mungle C., Kouzoudis D., Fang S., Eklund P.C.**, *The 500MHz to 5,50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotube-loaded polymer composites*, Chem. Phys. Let. (2000), 319: 460-464.
- [109] **Benoît J.M.**, *Transport et propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone et composites polymère-nanotubes*, Thèse de doctorat, Nantes: Université de Nantes, 2001, 195 p.
- [110] **Kilbride B.E., Coleman J.N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J.**, *Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films*, J. Appl. Phys. (2002), 92(7): 4024-4030.
- [111] **Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H.**, *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*, Polymer (2003), 44: 5893-5899.
- [112] **Berber S., Kwon Y.K., Tomanek D.**, *Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Let. (2000), 84(20): 4613-4616.
- [113] **Lourie O., Cox D.M., Wagner H.D.**, *Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes*, Phys. Rev. Let. (1998), 81(8): 1638-1641.
- [114] **Schadler L.S., Giannaris S.C., Ajayan P.M.**, *Load transfert in carbon nanotube epoxy composites*, Appl. Phys. Let. (1998), 73(26): 3842-3844.
- [115] **Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S.**, *Surfactant-assisted processing of carbon nanotubes/polymer composites*, Chem. Mater. (2000), 12: 1049-1052.

- [116] **Xu X., Thwe M.M., Shearwood C., Liao K.,** *Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films*, Appl. Phys. Let. (2002), 81(15): 2833-2835.
- [117] **Vaccarini L., Désarmot G., Almairac R., Tahir S., Goze C., Bernier P.,** *Reinforcement of an epoxy resin by single walled nanotubes*, Elec. Prop. Nov. Mater.-Mol. Nano. (2000),: 521-525.
- [118] **Gojny F.H., Schulte K.,** *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites*, Comp. Sci. Tech. (2004), 64(15): 2303-2308.
- [119] **Puglia D., Valentini L., Armentano I., Kenny J.M.,** *Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin nanocomposites*, Diamond and related materials (2003), 12: 827-832.
- [120] **Cui S., Canet R., Derre A., Couzi M., Delhaes P.,** *Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing*, Carbon (2003), 41: 797-809.
- [121] **Coleman J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J.B., Gun'ko Y.K., Blau W.J.,** *High-performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength release*, Adv. Funct. Mater. (2004), 14(8): 791-798.
- [122] **Wagner H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R.,** *Stress-induce fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix*, Appl. Phys. Let. (1998), 72(2): 188-190.
- [123] **Jia Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wei B., Wu D., Zhu S.,** *Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites*, Mater. Sci. Eng. A (1999), 271: 395-400.
- [124] **Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T.,** *Load transfert and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites*, Appl. Phys. Let. (2000), 76(20): 2868-2870.
- [125] **Stéphan C., Nguyen T.P., Lamy de la Chapelle M., Lefrant S., Journet C., Bernier P.,** *Characterization of singlewall carbon nanotubes-PMMA Composites*, Synthetic Metals (2000), 108: 139-149.

- [126] **Velasco-Santos C., Martínez-Hernández A.L., Fisher F., Ruoff R., Castaño V.M.,** *Dynamical-mechanical and thermal analysis of carbon nanotube-methyl-ethyl methacrylate nanocomposites*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2003), 36: 1423-1428.
- [127] **Fisher F.T., Eitan A., Andrews R., Schadler L.S., Brinson L.C.,** *Spectral response and effective viscoelastic properties of MWNT-reinforced polycarbonate*, Adv. Comp. Let. (2004), 13(2): 105-111.
- [128] **Lopez-Manchado M.A., Biagiotti J., Valentini L., Kenny J.M.,** *Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between single-walled carbon nanotubes and natural rubber*, J. Appl. Polym. Sci. (2004), 92: 3394-3400.
- [129] **Tsai S.W., Pagano N.J.,** *Invariant properties of composite material*. **In:** *Composite materials workshop*, Technomic, Lancaster, PA, 1968.
- [130] **Ogasawara T., Ishida Y., Ishikawa T., Yokota R.,** *Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites*, Composites: Part A (2004), 35: 67-74.
- [131] **Velasco-Santos C., Martinez-Hernandez A.L., Lozada-Cassou M., Alvarez-Castillo A., Castaño V.M.,** *Chemical functionalization of carbon nanotubes through an organosilane*, Nanotechnology (2002), 13: 495-498.
- [132] **Mitchell C.A., Bahr J.L., Arepalli S., Tour J.M., Krishnamoorti R.,** *Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene*, Macromolecules (2002), 35: 8825-8830.
- [133] **Shao J., Nitta S., Mutoh A.,** *A study on the influence of ground plane on the crosstalk reduction characteristics of twisted-pair-wire*, IEICE Trans. Commun. (2000), E83-B(3): 474-479.
- [134] **Jin L., Bower C., Zhou O.,** *Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching*, Appl. Phys. Let. (1998), 73(9): 1197-1199.
- [135] **Thostenson E.T., Chou T.W.,** *Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization*, J. Phys. D: Appl. Phys. (2002), 35(16): L77-L80.
- [136] **Shi D., He P., Lian J., Chaud X., Bud'ko S.L., Beaugnon E., Wang L.M., Ewing R.C., Tournier R.,** *Magnetic alignment of carbon nano fibers in polymer composites and anisotropy of mechanical properties*, J. Appl. Phys. (2005), 97: 064312.

- [137] **Böhm H.J.**, *A short introduction to basic aspects of continuum micromechanics*, European Advanced Summer schools "Frontiers of Computational Micromechanics in Industrial and Engineering Materials", Galway, 1998.
- [138] **Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C.**, *Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites - I: Modulus predictions using effective nanotube properties*, *Comp. Sci. Tech.* (2003), 63: 1689-1703.
- [139] **Shi D.L., Feng X.Q., Huang Y.Y., Hwang K.C., Gao H.**, *The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites*, *Journal of Engineering Materials and Technology* (2004), 126(3): 250-257.
- [140] **Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N.**, *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*, *Phys. Rev. B* (1984), 30(7): 3933-3943.
- [141] **Onsager L.**, *The effects of shape on the interaction of colloidal particles*, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* (1949), 51: 627-659.
- [142] **Bug A.L.R., Safran S.A., Webman I.**, *Continuum percolation of rods*, *Phys. Rev. Lett.* (1985), 54(13): 1412-1415.
- [143] **Balberg I., Binenbaum N., Wagner N.**, *Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system*, *Phys. Rev. Lett.* (1984), 52(17): 1465-1468.
- [144] **Néda Z., Florian R., Brechet Y.**, *Reconsideration of continuum percolation of isotropically oriented sticks in three dimensions*, *Phys. Rev. E* (1999), 59(3): 3717.
- [145] **Nan C.W.**, *Physics of inhomogeneous inorganic materials*, *Prog. Mater. Sci.* (1993), 37: 1-116.
- [146] **Yi Y.B., Berhan L., Sastry A.M.**, *Statistical geometry of random fibrous networks, revisited: waviness, dimensionality, and percolation*, *J. Appl. Phys.* (2004), 96(3): 1318-1327.
- [147] **Cheng X., Sastry A.M., Layton B.E.**, *Transport in stochastic fibrous networks*, *Journal of Engineering Materials and Technology* (2001), 123: 12-19.
- [148] **Grujicic M., Cao G., Roy W.N.**, *A computational analysis of the percolation threshold and the electrical conductivity of carbon nanotubes filled polymeric materials*, *J. Mater. Sci.* (2004), 39: 4441-4449.

- [149] **Heyden S.**, *Network modelling for the evaluation of mechanical properties of cellulose fibre fluff*, Thèse de doctorat, Lund University (Suède), 2000, 199 p.
- [150] **Berhan L., Yi Y.B., Sastry A.M., Munoz E., Selvidge M., Baughman R.**, *Mechanical properties of nanotube sheets: alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials*, J. Appl. Phys. (2004), 95(8): 4335-4345.
- [151] **Berhan L., Yi Y.B., Sastry A.M.**, *Effect of nanorope waviness on the effective moduli of nanotube sheets*, J. Appl. Phys. (2004), 95(9): 5027-5034.
- [152] **Toll S.**, *Packing mechanics of fiber reinforcement*, Polymer Engineering and Science (1998), 38(8): 1337-1350.
- [153] **Baudequin M., Ryschenkow G., Roux S.**, *Non-linear elastic behavior of light fibrous materials*, Eur. Phys. J. B (1999), 12: 157-162.
- [154] **Cavaillé J.Y., Salvia M., Merzeau P.**, *Un nouvel outil d'analyse de spectrométrie mécanique: le micromécanalyseur*, Spectra 200 (1988), 16: 37-45.
- [155] **Etienne S., Cavaillé J.Y., Perez J., Salvia M.**, *Automatic systems for analysis of micromechanical properties*, Rev. Sci. Instrum. (1982), 53: 1251-1266.
- [156] **Danilatos G.D.**, *Foundations of environmental scanning electron microscopy*, Advances in Electronics and Electron Physics (1978), 71: 102-250.
- [157] **Bogner A., Thollet G., Basset D., Jouneau P.H., Gauthier C.**, *Wet STEM: a new development in environmental SEM for imaging of nano-objects included in a liquid phase*, Ultramicroscopy (2005), 104: 290-301.
- [158] **Dinand E., Chanzy H., Vignon M.R.**, *Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties*, Cellulose (1996), 3: 183-188.
- [159] **Shaffer M.S.P., Fan X., Windle A.H.**, *Dispersion and packing of carbon nanotubes*, Carbon (1998), 36: 1603-1612.
- [160] **Marcoux P.**, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone monocouches: fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*, ph-D thesis, Université d'Angers, 2002.
- [161] **Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F.**, *Dispersion of carbon nanotubes in liquids*, J. Dispersion Sci. Tech. (2003), 24(1): 1-41.

- [162] **Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., Yodth A.G.,** *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*, Nano Lett. (2003), 3(2): 269-273.
- [163] **Poulin P., Vigolo B., Launois P.,** *Films and fibers of oriented single wall nanotubes*, Carbon (2002), 40: 1741-1749.
- [164] **Jiang L., Gao L., Sun J.,** *Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes*, J. Colloid Interface Sci. (2003), 260: 89-94.
- [165] **Schramm L.L.,** *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*, Cambridge University Press, 2000.
- [166] **Schlund B., Guillot J., Pichot C.,** *Structure property relationships in styrene-butyl acrylate copolymers : 2. viscoelastic properties of latex films - experimental results and simulation*, Polymer (1989), 30: 1883-1893.
- [167] **Steward P.A., Hearn J., Wilkinson M.C.,** *An overview of polymer latex film formation and properties*, Adv. Coll. Interface Sci. (2000), 86: 195-267.
- [168] **Lam S., Hellgren A.C., Sjöberg M., Holmberg K., Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Asua J.M., Tauer K., Sherrington D.C., Montoya Goni A.,** *Surfactants in heterophase polymerization: a study of film formation using atomic force microscopy*, J. Appl. Polym. Sci. (1997), 66: 187-198.
- [169] **Martin L.R.,** *Surface and interfacial Fourier transform infrared spectroscopic studies of latexes. XV. Orientation of the sodium dioctyl sulfosuccinate surfactant molecules in core/shell-type styrene/butyl acrylate latex films at film-air and film-substrate interfaces*, J. Appl. Polym. Sci. (1996), 62: 1893-1901.
- [170] **Guigner D., Fischer C., Holl Y.,** *Film formation from concentrated reactive silicone emulsions. 2. surfactant distribution*, Langmuir (2001), 17: 6419-6425.
- [171] **Belaroui F., Hirn M.P., Grohens Y., Marie P., Holl Y.,** *Distribution of water-soluble and surface -active low-molecular-weight species in acrylic latex films*, J. Colloid Interface Sci. (2003), 261: 336-348.
- [172] **Favier V., Canova G., Shrivastava S., Cavallé J.Y.,** *Mechanical percolation in cellulose whisker nanocomposites*, Polymer Engineering and Science (1997), 37(10): 1732-1739.
- [173] **Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S.,** *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*, Phys. Rev. Let. (2000), 84(24): 5552-5555.

- [174] **Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forro L., Benoit W., Zuppiroli L.,** *Mechanical properties of carbon nanotubes*, Appl. Phys. A (1999), 69: 255-260.
- [175] **Cooper C.A., Ravich D., Lips D., Mayer J., Wagner H.D.,** *Distribution and alignment of carbon nanotubes and nanofibrils in a polymer matrix*, Comp. Sci. Tech. (2002), 62: 1105-1112.
- [176] **Pötschke P., Fornes T.D., Paul D.R.,** *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*, Polymer (2002), 43: 3247-3255.
- [177] **Thostenson E.T., Ren Z., Chou T.W.,** *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, Comp. Sci. Tech. (2001), 61: 1899-1912.
- [178] **Benoit J.M., Corraze B., Lefrant S., Blau W.J., Bernier P., Chauvet O.,** *Transport properties of PMMA-carbon nanotubes composites*, Synthetic Metals (2001), 121: 1215-1216.
- [179] **Regev O., ElKati P.N.B., Loos J., Koning C.E.,** *Preparation of conductive nanotube-polymer composites using latex technology*, Adv. Mater. (2004), 16(3): 248-251.
- [180] **Halpin J.C.,** *Stiffness and expansion estimates for oriented short fiber composites*, J. Compos. Mater. (1969), 3: 732-734.
- [181] **Berthelot J.M.,** *Matériaux composites - Comportement mécanique et analyse des structures*, Masson, 1992, 620 p.
- [182] **Van Es M.A.,** *Polymer-Clay nanocomposites: The importance of particle dimensions*, Ph.D. thesis, Technische Universiteit Delft, 2001.
- [183] **Ouali N., Cavaillé J.Y., Perez J.,** *Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends*, Plast., Rubber and Compos. Process. Appl. (1991), 16: 55-60.
- [184] **Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B., Davey A.P., McCarthy B., Blau W., Barklie R.C.,** *Percolation-dominated conductivity in a conjugated-polymer-carbon-nanotube composite*, Phys. Rev. B (1998), 58(12): R7492-R7495.
- [185] **Kochanek D.H.U., Bartels R.H.,** *Interpolating splines with local tension, continuity and bias control*, ACM SIGGRAPH (1984), 18(3): 33-41.

- [186] **Commissariat à l'Energie Atomique CEA - DEN/DM2S/SEMT, CAST3M [on line]**. Available on: <<http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp>>.
- [187] **Dalmas F., Chazeau L., Gauthier C., Masenelli-Varlot K., Den-dievel R., Cavallé J.Y., Forro L.**, *Multiwalled carbon nanotube/polymer nanocomposites: processing and properties*, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. (2005), 43: 1186-1197.
- [188] **Hajji P., Cavallé J.Y., Favier V., Gauthier C., Vigier G.**, *Tensile behavior of nanocomposites from latex and cellulose whiskers*, Polym. Comp. (1996), 17(4): 612-619.