



**HAL**  
open science

## Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone

Antoine Lucas

► **To cite this version:**

Antoine Lucas. Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT : . tel-00585478

**HAL Id: tel-00585478**

**<https://theses.hal.science/tel-00585478>**

Submitted on 13 Apr 2011

**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.

N° d'ordre : 3775

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par

ANTOINE LUCAS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

---

## Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone

---

Date de soutenance : 27 Février 2009

Après avis de : MM. Jérôme Bibette                      Rapporteurs  
Philippe Serp

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	Jérôme Bibette	Professeur, ESCPI
	Patrice Gaillard	Directeur scientifique, ARKEMA
	Philippe Poulin	Directeur de recherche, CNRS
	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS
	Philippe Serp	Professeur, ENSIACET
Mme	Cécile Zakri	Professeur, Université Bordeaux I



---

# TABLE DES MATIERES

Introduction Générale .....	10
Chapitre I - Dispersions, Composites et Fibres à base de Nanotubes de Carbone.....	13
I.1 Généralités sur les Nanotubes de Carbone.....	14
I.1.1 Historique .....	14
I.1.2 Structure .....	16
I.1.3 Propriétés des Nanotubes de Carbone.....	17
Propriétés Mécaniques .....	17
Propriétés Electriques.....	18
Autres Propriétés .....	19
I.1.4 Synthèse.....	20
Les Synthèses dites « A Haute Température ».....	20
Les Synthèses par Dépôt Chimique en Phase Vapeur (C-CVD) .....	21
I.1.5 Conclusion .....	22
I.2 Nanocomposites à base de Nanotubes de Carbone.....	23
I.2.1 Théorie du Renfort par des Fibres.....	24
I.2.2 Nanocomposites.....	25
Voie Solvant .....	25
Voie Fondue .....	26
Matrices Therm durcissables.....	27
Nanotubes Modifiés Chimiquement.....	28
I.2.3 Conclusion .....	29
I.3 Fibres a base de Nanotubes de Carbone .....	29
I.3.1 Fibres Classiques Renforcées .....	30
Voie Fondue .....	30
Voie Electrostatique dite « Electrospinning » .....	31
Voie Solvant .....	32

I.3.2	Fibres Nouvelles Fortement Chargées en Nanotubes de Carbone .....	32
	Voie par Electrophorèse .....	33
	Voie Directe, à la Synthèse.....	33
	Voie Solvant, par Coagulation.....	35
I.3.3	Conclusion .....	38
I.4	Procédés Continus de Filage Textile .....	38
I.4.1	Procédés à l'Etat Fondu.....	38
I.4.2	Procédés en Voie Solvant.....	41
	Voie sèche .....	41
	Voie humide.....	41
	Voies Hybrides, par Jet d'Air Sec .....	42
I.4.3	Procédés Spéciaux .....	42
I.4.4	Filage Continu de Nanotubes de Carbone .....	43
I.4.5	Conclusion .....	45
I.5	Dispersions Aqueuses de Nanotubes de Carbone .....	46
I.5.1	Stabilisation dans le Solvant .....	46
	Stabilisation par des Polymères et Biomolécules .....	46
	Stabilisation des Dispersiones par des Tensioactifs.....	47
I.5.2	Homogénéisation Ultrasonore.....	50
	Les Ultrasons .....	51
	Cavitation Acoustique .....	51
	Coupure de Chaînes Polymères par les Ultrasons.....	53
	Coupure de Nanotubes de Carbone par les Ultrasons.....	55
	Modèle Cinétique pour la Scission de Polymères ou de SWNTs .....	58
I.6	Conclusion et Problématique .....	59
<b>Chapitre II - Caractérisations de Nanotubes de Carbone .....</b>		<b>61</b>
II.1	Présentation des MWNTs et des SWNTs utilisés .....	62
II.1.1	MWNTs Graphistrength C100 Arkema .....	62
II.1.2	SWNTs Elicarb® et HiPCO .....	63
II.1.3	Adéquation des Nanotubes de Carbone au Filage par Coagulation.....	63
II.2	Caractérisations des MWNTs issus de la Synthèse .....	64

II.2.1	Impuretés issues de la Synthèse.....	64
	SWNTs Elicarb® .....	64
	MWNTs Graphistrength C100 Arkema .....	64
II.2.2	Caractérisations Chimiques des MWNTs .....	65
	Principe du Dosage de Boehm .....	65
	Conditions Expérimentales .....	66
	Résultats .....	67
II.2.3	Morphologie des Nanotubes de Carbone par MEB .....	67
II.3	Caractérisation des MWNTs après Purification .....	68
II.3.1	Protocole de Purification .....	69
II.3.2	Impuretés .....	69
II.3.3	Caractérisations Chimiques des MWNTs .....	70
II.3.4	Morphologie des Nanotubes de Carbone par MEB .....	70
II.3.5	Tortuosité des Nanotubes de Carbone .....	71
	Préparation des Films et Eprovettes .....	72
	Caractérisations par la Diffraction des rayons X aux grands angles.....	72
	Résultats .....	77
	Discussions .....	78
II.4	Conclusion du Chapitre II .....	79
Chapitre III	- Dispersions Aqueuses de Nanotubes de Carbone par les Ultrasons .....	80
III.1	Dispersions de MWNTs et de SWNTs .....	81
III.1.1	Stabilisation des Dispersions.....	81
III.1.2	Dispersions par les Ultrasons .....	82
	Montages Petits Volumes .....	82
	Montages Grands Volumes.....	83
III.2	Mesures de Taux de Cisaillement Elongationnel.....	84
III.2.1	Conditions Expérimentales.....	85
III.2.2	Scission de Fibres de Carbone par les Ultrasons.....	85
	Influence des Propriétés Mécaniques des Fibres .....	86
	Influence de la Puissance Acoustique $P_{Us}$ .....	87
	Effets de la Durée des Ultrasons $T_{Us}$ .....	87

III.2.3	Fibres de Carbone : Micro-Rhéomètre Local .....	89
	Rappel du Modèle Théorique de Friction Visqueuse .....	89
	Résultats expérimentaux .....	89
	III.2.4 Application aux Nanotubes de Carbone .....	91
III.3	Effets des Ultrasons sur les MWNTs : Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	92
	III.3.1 Préparations des Echantillons de MWNTs .....	92
	III.3.2 Préparation des Echantillons pour le MEB.....	92
	III.3.3 Observations.....	93
III.4	Effets des Ultrasons sur les MWNTs : Diffusion Dynamique de la Lumiere ...	94
	III.4.1 Présentation de l'Expérience .....	94
	Rappel du principe de l'expérience.....	94
	Modèle Théorique.....	95
	Conditions Expérimentales .....	98
	III.4.2 Résultats.....	99
	Effets du Temps d'application et de la Puissance des Ultrasons.....	99
	Effets des Ultrasons sur les Longueurs Moyennes des MWNTs .....	100
	III.4.3 Comparaison des Lots de MWNTs .....	103
III.5	Cinétique de Rupture des Nanotubes de Carbone.....	104
	III.5.1 Résultats Expérimentaux .....	104
	Coupure de MWNTs.....	104
	Coupure de SWNTs .....	105
	III.5.2 Interprétation des Résultats.....	107
	Saturation des Longueurs des Nanotubes de carbone.....	107
	Modèle Cinétique pour la Scission des Nanotubes de Carbone .....	108
III.6	Conclusion du Chapitre III .....	110
<b>Chapitre IV - Filage Continu par Coagulation de Nanotubes de Carbone ...</b>		<b>111</b>
IV.1	Introduction.....	112
IV.2	Caractérisations des Propriétés Mécaniques de Pré-fibre .....	114
	IV.2.1 Conditions Expérimentales de Filage.....	114
	IV.2.2 Propriétés Mécaniques Finales des Pré-fibres .....	116
	Traction Mécanique de la Pré-fibre dans un Milieu Liquide .....	116

Traitements des Données .....	118
Résultats Expérimentaux.....	119
Conclusion.....	121
IV.2.3 Caractérisation In-Situ de la Coagulation et des Propriétés Mécaniques de Pré-fibre. ....	122
Montage Expérimental .....	122
Régimes de Fonctionnement.....	124
Estimations de la Contrainte de la Pré-fibre .....	125
Mesure de l'Allongement à la Rupture.....	129
IV.2.4 Paramètre Clé : Temps de Résidence .....	131
IV.3 Influence de la Solution Coagulante sur les Propriétés Mecaniques de la Pré-fibre .....	132
IV.3.1 Propriétés de l'Alcool PolyVinylique (PVA).....	132
IV.3.2 Effets du Poids Moléculaire du Polymère.....	133
Conditions Expérimentales .....	133
Résultats .....	134
Discussions .....	135
IV.3.3 Taux d'Hydrolyse du Polymère.....	136
Conditions Expérimentales .....	137
Résultats .....	137
IV.3.4 Concentration et Viscosité de la Solution.....	138
Conditions Expérimentales .....	139
Résultats et Discussions .....	139
IV.4 Influence de la Dispersion de Nanotubes de Carbone .....	140
IV.4.1 Comparaison SWNTs/MWNTs .....	140
Conditions Expérimentales .....	141
Résultats .....	141
Discussions .....	142
IV.4.2 Agents Coagulants.....	143
IV.5 Conception d'une Ligne Continue de Filage par Coagulation .....	144
IV.5.1 Introduction .....	144

IV.5.2 Solubilisation de PVA dans l'eau.....	145
Solubilité du PVA dans l'eau.....	145
Protocole Expérimental.....	145
IV.5.3 Conduite d'Écoulement .....	146
Stabilité Hydrodynamique .....	146
Longueur de la Conduite de Coagulation .....	148
IV.5.4 Pompages des Solutions .....	149
Solution de Polymère .....	150
Dispersion de Nanotubes de Carbone.....	150
IV.5.5 Géométries d'Injection.....	152
Injecteur coaxial.....	152
Injecteur de la Dispersion.....	152
IV.5.6 Extraction de la Pré-fibre .....	156
Extraction par Débordement .....	156
Ralentissement de la Pré-fibre .....	157
IV.5.7 Re-Circulation .....	159
IV.5.8 Lavage, Traitements Chimiques et Séchage.....	159
Lavage de la Pré-fibre.....	159
Séchage de la Pré-fibre .....	160
IV.6 Conclusion du Chapitre IV .....	161
Conclusion Générale .....	163
Bibliographie .....	165

## ABBREVIATIONS

- AFM** : Microscopie à Force Atomique
- ATG** : Analyses ThermoGravimétriques
- DLS** (Dynamic Light Scattering) : Diffusion dynamique de la lumière
- DWNT** (Double-Walled Carbon Nanotube) : Nanotubes de carbone biparois
- CVD** (Chemical Vapor Deposition) : Dépôt Chimique en phase Vapeur
- HiPCO** (High Pressure CO): Procédé de synthèse de SWNTs par décomposition de monoxyde de carbone sous haute pression.
- (HR-) MEB** : Microscopie Electronique à Balayage (à Haute Résolution)
- MET** : Microscopie Electronique en Transmission
- MWNTs** : Nanotubes de carbone multiparois
- PAA** : Acide poly-Acrylique
- PAN** : Poly-AcryloNitrile
- PMMA** : PolyMéthAcrylate de Méthyle
- PP** : Poly-Propylène
- PU** : Poly-Uréthane
- PVA** : Alcool Poly-Vinylque
- SDS** : Dodécyl Sulfate de Sodium
- SWNTs** : Nanotubes de carbone monoparoi
- T<sub>RES MIN c</sub>** : Temps de résidence minimum de la pré-fibre dans la conduite de coagulation pour passer le goulet de constriction sans casser.
- T<sub>RES MIN E</sub>** : Temps de résidence minimum de la pré-fibre dans la conduite de coagulation pour être extraite de manière continue sans casser.
- UHMWPE** : PolyEthylène de Ultra haut poids moléculaire
- WAXS** (Wide Angle X-Ray Scattering) : Diffraction des Rayons X aux grands angles
- w<sub>T</sub>%** : Fraction massique

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis leur observation en 1991, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de nombreuses recherches visant à caractériser les propriétés exceptionnelles qu'on leur attribue, que ce soit en termes de propriétés mécaniques, électriques ou dimensionnelles. Ces dernières années, le verrou technologique lié à la synthèse de nanotubes de carbone de qualité, plus purs, en grandes quantités et de manière reproductible commence à être levé et certaines industries chimiques produisent déjà des grades commerciaux. Arkema est actuellement un des principaux producteurs de nanotubes de carbone multiparois (MWNTs) à raison de plusieurs tonnes par an, et prévoit actuellement des productions plus importantes. Parallèlement à l'augmentation de la production mondiale de nanotubes de carbone, les recherches actuelles s'intensifient dans l'exploitation optimale des propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone au sein de nanocomposites à hautes performances.

C'est dans ce contexte que *Vigolo et al.*, du Centre de Recherche Paul Pascal, ont mis au point un procédé original de filage de nanotubes de carbone par coagulation [Vigolo 2000]. Ce procédé discontinu, consiste à injecter une dispersion aqueuse de nanotubes de carbone dans un écoulement rotatoire d'une solution d'Alcool PolyVinyle (PVA). Les nanotubes de carbone sont ainsi condensés et pontés par les chaînes polymères, sous forme d'une fibre macroscopique. *Badaire et al.* et *Dalton et al.* ont ensuite adapté ce procédé de filage à une production semi-continue de la fibre, où l'écoulement de la solution de PVA est linéaire et coaxial à l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone [Badaire 2003, Dalton]. Plus récemment *Miaudet et al.* ont démontré que les fibres composites ainsi produites présentent, à l'état individuel, des propriétés d'absorption d'énergie très importantes qui pourraient être intéressantes pour de multiples applications, notamment pour des applications balistiques [Miaudet 2005].

Ces potentielles applications aux nanotubes de carbone ont conduit la société Arkema à financer ce travail de thèse dont l'objectif principal est l'adaptation de ce procédé discontinu de filage par coagulation, à l'échelle du laboratoire dans un bain de coagulation en rotation, à l'obtention de manière continue de cette fibre composite, à une plus grande échelle dans une conduite linéaire de coagulation.

Pour le passage du procédé discontinu à une production continue, une meilleure connaissance et un contrôle optimal des différentes étapes du procédé sont indispensables. Il s'agit en particulier de contrôler et d'adapter la nature des nanotubes au filage et de maîtriser également les effets des traitements employés pour leur dispersion en phase

aqueuse. Le contrôle de ces étapes aura un impact direct sur la mise en forme macroscopique des nanotubes et l'obtention d'une fibre tirant au mieux profit de leurs propriétés intrinsèques.

Ce manuscrit est donc composé en quatre chapitres, s'articulant autour des différentes étapes constituant le procédé de filage continu.

Dans le premier chapitre, nous rappellerons tout d'abord, quelques généralités sur les nanotubes de carbone. Puis nous présenterons de manière non exhaustive les travaux visant à incorporer les nanotubes de carbone au sein de nanocomposites, notamment dans des fibres. Nous appréhenderons notamment les difficultés liées à une production continue de fibres dans les procédés classiques de filage. De plus nous verrons qu'une étape primordiale est le contrôle des dispersions de nanotubes de carbone, principalement obtenues à l'aide d'ultrasons.

Nous présenterons ensuite dans les Chapitre II et III, les travaux visant à contrôler les propriétés des nanotubes de carbone avant leur mise en forme macroscopique que nous exposerons au chapitre IV.

Dans le Chapitre II, nous détaillerons les caractérisations chimiques et structurales de nanotubes de carbone synthétisés dans différentes conditions. Nous discuterons des propriétés de surface et de la morphologie de nanotubes de carbone multiparois (MWNTs), ayant un impact direct sur leur aptitude à la dispersion et au filage. Nous nous intéresserons particulièrement à la quantification des fonctions de surface des nanotubes de carbone par des dosages de Boehm et de leur tortuosité par la technique de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).

Le chapitre III est dédié à une meilleure compréhension des phénomènes de scission des nanotubes de carbone lors de leur dispersion par les ultrasons. Pour cela nous proposerons tout d'abord une méthode de quantification expérimentale des taux de cisaillements élongationnels induits dans un milieu liquide par la cavitation acoustique due aux ultrasons. Cette expérience s'appuiera sur la coupure de fibres aux propriétés mécaniques et de dimensions bien définies : les fibres de carbone. Nous verrons que les premières estimations expérimentales du taux de cisaillement élongationnel induit par la cavitation acoustique sont de l'ordre de  $10^{10}\text{s}^{-1}$ , ce qui expliquerait l'efficacité des ultrasons pour désagréger et disperser des nanotubes de carbone.

Cela nous permettra ensuite une meilleure compréhension des effets des ultrasons sur les longueurs moyennes des nanotubes de carbone, mesurées à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Nous verrons que la technique de diffusion dynamique de la lumière permet une quantification aisée des effets de coupure de MWNTs par les ultrasons. En effet, au contraire des techniques de comptage, la diffusion de la lumière ne requiert pas le séchage de la suspension sur un substrat pour son analyse. De plus, la diffusion s'opère sur une large population de particules ce qui résulte en une statistique bien plus importante que les techniques d'imageries (AFM, MEB) couramment

utilisées. Grâce à ces données, nous étudierons les cinétiques de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons, que ce soit des MWNTs ou des nanotubes de carbone de topologie différente : des SWNTs. Les cinétiques en loi de puissance observées nous permettront une discussion sur les mécanismes probables de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons, en comparaison des mécanismes avancés pour expliquer la rupture de chaînes polymère dans des écoulements élongationnels.

Puis, dans le chapitre IV, nous nous intéresserons à la mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone sous forme de fibres composites par le procédé de filage par coagulation. Nous verrons que l'adaptation du procédé discontinu à une production continue de la fibre composite requiert une étude préalable des propriétés mécaniques de la fibre gel en cours de formation. Nous proposerons une méthode de caractérisation originale de traction mécanique en milieu liquide de la fibre gel finale. Nous présenterons aussi une méthode originale de caractérisation in-situ des propriétés mécaniques de la pré-fibre en cours de formation dans un écoulement élongationnel. Cette expérience permet l'obtention de fibres coupées de tailles régulières et contrôlées. Elle mettra aussi en exergue l'importance du contrôle d'un paramètre clé pour la réussite du filage continu par coagulation des nanotubes de carbone : le temps de résidence de la fibre dans le bain de coagulation. En effet ce temps caractéristique qui régit les propriétés mécaniques de la fibre gel, définit directement le dimensionnement des équipements de filage. Nous verrons qu'il est possible de contrôler les propriétés mécaniques de la fibre en modifiant les propriétés physico-chimiques de la solution coagulante, notamment en modifiant le poids moléculaire, le taux d'hydrolyse et la concentration de la solution de polymère coagulant ou en modifiant la dispersion de nanotubes de carbone.

Enfin, à partir de ces expériences, nous exposerons les travaux relatifs à la mise au point d'une ligne continue de filage par coagulation. Nous détaillerons l'adaptation d'une instrumentation dédiée à des procédés classiques de filage, au procédé spécifique de filage des nanotubes de carbone par coagulation. Nous verrons que le procédé actuel permet l'obtention de manière continue de centaines de mètres de fibres composites à base de nanotubes de carbone à des vitesses de l'ordre de 10m/min, comparables aux rendements des procédés actuels de filage de fibres à hautes performances.

# Chapitre I- Dispersions, Composites et Fibres à base de Nanotubes de Carbone

---

Ce premier chapitre a pour but d'introduire le contexte général de ces travaux de thèse. En premier lieu, nous présenterons les notions générales sur les nanotubes de carbone. Puis, nous nous intéresserons aux divers procédés existants pour mettre en forme les nanotubes de carbone notamment au sein de nanocomposites ou au sein de fibres, pour exploiter tant leurs propriétés mécaniques qu'électriques. Nous nous intéresserons ensuite aux procédés continus de filage textile. Puis nous nous focaliserons sur les procédés de dispersion par les ultrasons, et notamment sur les effets de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons. Enfin, nous conclurons ce chapitre en rappelant la problématique de ce travail de thèse.

---

I.1	Généralités sur les Nanotubes de Carbone.....	14
	I.1.1 Historique .....	14
	I.1.2 Structure .....	16
	I.1.3 Propriétés des Nanotubes de Carbone.....	17
	I.1.4 Synthèse.....	20
	I.1.5 Conclusion .....	22
I.2	Nanocomposites à base de Nanotubes de Carbone.....	23
	I.2.1 Théorie du Renfort par des Fibres.....	24
	I.2.2 Nanocomposites.....	25
	I.2.3 Conclusion .....	29
I.3	Les Fibres a base de Nanotubes de Carbone.....	29
	I.3.1 Fibres Classiques Renforcées .....	30
	I.3.2 Fibres Nouvelles Fortement Chargées en Nanotubes de Carbone .....	32
	I.3.3 Conclusion .....	38

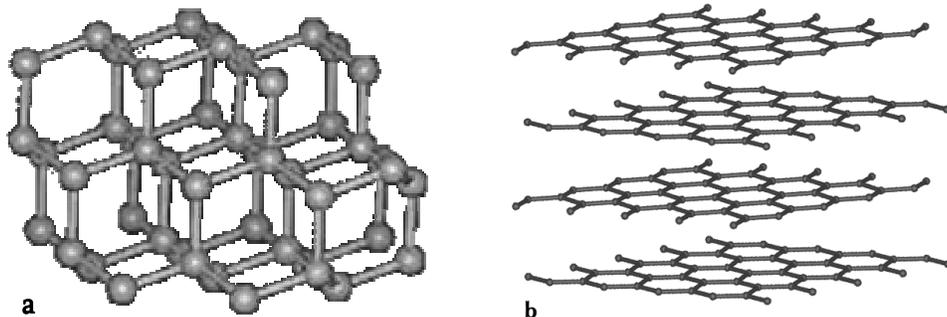
I.4	Procédés Continus de Filage Textile .....	38
I.4.1	Procédés à l'Etat Fondu.....	38
I.4.2	Procédés en Voie Solvant.....	41
I.4.3	Procédés Spéciaux .....	42
I.4.4	Filage Continus de Nanotubes de Carbone.....	43
I.4.5	Conclusion.....	45
I.5	Dispersions Aqueuses de Nanotubes de Carbone et Impact des Ultrasons .....	46
I.5.1	Stabilisation dans le Solvant .....	46
I.5.2	Homogénéisation Ultrasonore.....	50
I.6	Conclusion et Problématique .....	59

## I.1 GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

### I.1.1 HISTORIQUE

Elément chimique parmi les plus abondants, le carbone est à la base de presque tous les composants essentiels à la vie, comme l'ADN, les protéines et les huiles. Cependant il n'existe que sous deux formes pures à l'état naturel: le graphite et le diamant.

Le graphite est l'état thermodynamiquement stable du carbone sous pression atmosphérique et à température ambiante. Il est constitué de plans parallèles d'atomes de carbone distribués au sein d'un réseau hexagonal. Les atomes de carbone y sont d'hybridation  $sp^2$ . Ces plans sont faiblement liés les uns aux autres, ce qui explique la texture friable et les propriétés de lubrification. Au contraire, dans le diamant les atomes de carbone sont distribués en une structure cubique faces centrées et présentent une hybridation  $sp^3$  (Figure I- 1).



*Figure I- 1: Représentation schématique de la structure atomique du diamant (a) et du graphite (b).*

Suite aux découvertes dans les années 1970 de nombreuses molécules exotiques au sein de nuages de gaz de notre galaxie, Kroto, Heath, O'Brien, Curl et Smalley tentent en 1984 de créer en laboratoire les conditions régnant au sein d'étoiles à carbone afin de reproduire certaines molécules. Leur procédé consiste à sublimer du graphite dans un nuage chaud de particules à l'aide d'un puissant laser, puis à refroidir les vapeurs avec un faisceau d'hélium. Une analyse du mélange au spectromètre de masse révèle alors la présence de nombreuses molécules de masse atomique 720. Les quantités étant trop faibles pour procéder à une analyse structurale, mais le carbone étant le seul atome en présence avec l'hélium inerte, *Kroto et al.* <sup>[Kroto]</sup> en déduisent qu'il s'agit d'un édifice moléculaire stable de 60 atomes de carbone de géométrie sphérique, à l'image d'un ballon de football (Figure I- 2). Ce n'est qu'en 1990 que *Krättschmer et al.* <sup>[Krättschmer]</sup> vérifient l'hypothèse de *Kroto et al.* A l'aide d'un procédé par arc électrique, ils synthétisent du C<sub>60</sub> en grande quantité et le cristallisent. Ce procédé va être repris dans le monde entier pour synthétiser et étudier les propriétés de cette nouvelle forme allotropique du carbone à l'état pur appelée fullerène en hommage à Buckminster Fuller, créateur des dômes géodésiques.



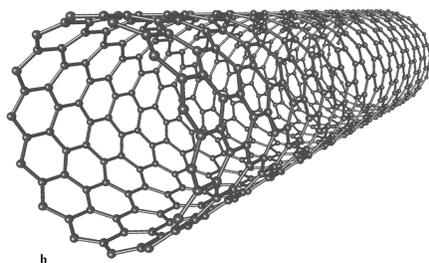
*Figure I- 2 : Représentation schématique de la structure d'une molécule de C<sub>60</sub>.*

En 1991, Sumio Iijima, chercheur chez NEC au Japon, travaille sur la synthèse des fullerènes. A l'issue d'une expérience par arc électrique dans laquelle il a changé l'alimentation en courant alternatif par du courant continu, Iijima observe en microscopie électronique dans la suie carbonée de longs filaments tubulaires <sup>[Iijima 1991]</sup>. Il détermine qu'ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, et imbriqués de façon coaxiale les uns dans les autres à l'image des poupées russes. Il les appelle nanotubes (multiparois MWNTs), en référence à leur diamètre de quelques nanomètres. En 1993, Iijima et Ichihashi de chez NEC, et *Bethune et al.* de chez IBM rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi de carbone : les nanotubes monoparois (SWNTs) <sup>[Iijima 1993, Bethune]</sup>. Bien que certains travaux antérieurs, comme ceux de Oberlin A. et Endo M. en 1976, montrent déjà la présence de ces particules tubulaires par microscopie électronique en transmission <sup>[Oberlin]</sup>, ce n'est que depuis les observations d'Iijima en 1991 et le développement des techniques de microscopie électroniques que la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur. Les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone sont désormais dans l'ensemble bien établies, et leur permettent d'être potentiellement utiles dans de nombreuses applications que ce soit en physique, en chimie ou encore en biologie.

## I.1.2 STRUCTURE

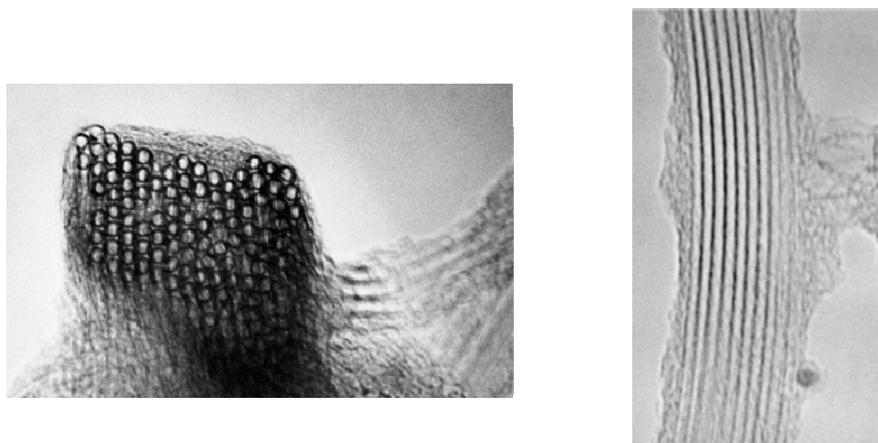
Dans le graphite, les atomes de carbone, répartis au sein d'un réseau hexagonal, sont structurés en plans parallèles qu'on appelle feuillets de graphène.

On peut décrire un nanotube de carbone comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, de telle sorte qu'il génère une forme cylindrique et tubulaire (Figure I- 3). On distingue deux principaux types de nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone monoparoi et multiparoi. Les nanotubes ne possédant qu'un seul feuillet enroulé sur lui-même sont dits monoparoi (SWNT). Leur diamètre peut varier de 0.7 à 10nm [Saito], bien que la plupart des SWNTs observés aient un diamètre inférieur à 2nm.



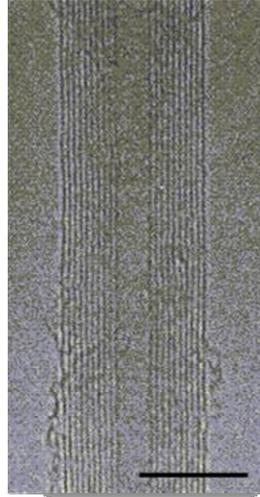
*Figure I- 3 : Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone monoparoi.*

Leur longueur, quant à elle, est en règle générale de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs dizaines de microns selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'anisométrie, c'est-à-dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre qui peut être aussi grand que  $10^3$  à  $10^5$ , ces nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles. Lors de la synthèse, les SWNTs ne se retrouvent toutefois que rarement isolés, mais préfèrent plutôt s'associer au sein de faisceaux (ou fagots) de nanotubes, c'est-à-dire des agrégats constitués d'une dizaine à une centaine de nanotubes parallèles répartis au sein d'un réseau hexagonal (Figure I- 4).



*Figure I- 4 : Clichés <sup>[Thess]</sup> (MET) de fagots de nanotubes SWNTs en coupe transversale (à gauche) et en vue longitudinale (à droite). Le diamètre de chaque nanotube est ici d'environ 1 nm.*

Les nanotubes composés d'un empilement coaxial de feuillets de graphène sont appelés multiparois (MWNTs). Leur diamètre externe peut varier de deux à plusieurs dizaines de nanomètres selon les conditions de synthèse. Le diamètre interne est en général de l'ordre de 2nm. La distance séparant un feuillet de graphène de son voisin est d'environ  $\sim 3.4\text{\AA}$ , proche de la distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite (Figure I- 5).



*Figure I- 5 : Cliché [Iijima 1991] (MET) d'un nanotube multiparois en vue longitudinale*

### I.1.3 PROPRIETES DES NANOTUBES DE CARBONE

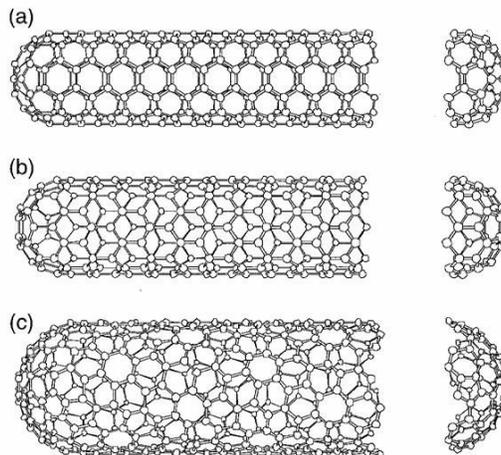
#### PROPRIETES MECANIQUES

Etant donné la force de la liaison C=C, les nanotubes sont souvent considérés comme des matériaux au potentiel exceptionnel, notamment en regard de leurs propriétés axiales. Il existe de nombreux calculs théoriques pour le module d'élasticité (ou module d'Young) dont les valeurs s'échelonnent de 600 à 5500GPa, selon le modèle utilisé [Saito, Yakobson, Overnay, Tibbets]. Des mesures expérimentales ont confirmé des modules d'Young de 1000 à 3000GPa [Lourie, Yu, Krishnan] pour des SWNTs et des modules d'Young d'environ 1000 GPa pour des MWNTs [Treacy, Wong, Poncharal], ce qui est environ 25% plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Les nanotubes possèdent en outre une faible densité, 6 fois plus faible que celle de l'acier par exemple, ainsi qu'une grande résistance à la flexion [Iijima 1996, Bernholc]. La contrainte de rupture des nanotubes est théoriquement comprise entre 15 et 55 GPa [Walters, Yu, Wagner, Li F.]. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites à ce jour sont des fibres de carbone dont la contrainte de rupture est à 6.37GPa (Toray T1000G<sup>®</sup>) [Soficar]. Cependant, les différentes propriétés intrinsèques de nanotubes de carbone idéaux que nous venons d'énoncer sont à

modérer car les nanotubes ne sont jamais exempts de défauts. Dans le cas des SWNTs par exemple, les nanotubes de carbone sont associés en faisceaux. Le module d'Young de fagots de nanotubes est estimé entre 600 et 1000GPa [Salvetat 1999, Yu]. Toutefois, ces propriétés restent parmi les meilleures recensées à ce jour. Combinées à leur forte anisométrie, les nanotubes sont d'excellents candidats pour le renfort mécanique de matériaux.

### PROPRIETES ELECTRIQUES

Sur la Figure I-3, est représentée de façon schématique la structure d'un nanotube monoparoi. Toutefois, il n'existe pas qu'une seule façon d'enrouler un feuillet de graphène, et les nanotubes présentent en général différentes conformations à l'issue de la synthèse. On peut ainsi dans un premier temps distinguer deux types de nanotubes : les nanotubes chiraux et les nanotubes achiraux. Il n'existe que deux cas de nanotubes achiraux : les nanotubes armchair (configuration chaise) et les nanotubes zigzag, représentés respectivement aux Figure I- 6a et Figure I- 6b. Il existe de nombreux types de nanotubes chiraux (Figure I- 6c), qui sont définis selon l'enroulement du feuillet de graphène. Selon le mode d'enroulement, les nanotubes présentent donc une variété de conformations différentes. Ces conformations ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes puisqu'ils peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur hélicité [Saito]. Des calculs théoriques montrent ainsi que les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement du feuillet de graphène.



*Figure I- 6 : Classification des nanotubes de différentes conformations. (a) armchair - (b) zigzag - (c) chiral*

Les procédés de synthèse n'autorisent pas à l'heure actuelle une discrimination des différents types de nanotubes, mais des techniques de microscopie à effet tunnel permettent toutefois d'observer leur hélicité et de déterminer leur caractère chiral ou achiral [Zhang Z, Ge, Odom]. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherches travaillent actuellement à la séparation des nanotubes de carbone semi-conducteurs des métalliques. En effet, en utilisant un nanotube de carbone semi-conducteur, IBM a pu réaliser un transistor de plus faible taille que ceux à base de silicium, supportant de plus fortes densités de courant et avec des temps de réponse rapides, ces trois paramètres étant les plus importants dans la course à l'augmentation de fréquence des processeurs [Martel, Collins]. Cet exemple n'est pas unique mais illustre l'intérêt que les nanotubes peuvent avoir pour des applications en électronique.

La bonne conductivité électrique des nanotubes de carbone combinée à leur grande surface spécifique [Saito] a un intérêt pour le développement de matériaux antistatiques voire de matériaux de blindage électromagnétique. De tels matériaux sont fabriqués à l'heure actuelle en mélangeant des noirs de carbone, c'est-à-dire des particules sphériques micrométriques ou sub-micrométriques de carbone, au sein d'une matrice polymère. L'avantage des nanotubes réside dans leur grande anisométrie qui pourrait être utile pour abaisser le seuil de percolation [Balberg] et atteindre les conductivités requises. Une autre application intéressante est le développement de micro-électrodes [Viry]. Ces quelques exemples ne sont pas exhaustifs mais illustrent l'intérêt potentiel des nanotubes pour des applications mettant en jeu leur conductivité électrique.

## AUTRES PROPRIETES

Les nanotubes de carbone présentent aussi des propriétés électromécaniques intéressantes puisqu'ils ont la capacité de se déformer et de générer une contrainte en réponse à une injection de charge. Les applications visées sont les dispositifs actionneurs [Baughman, Bartholome], notamment en robotique. Les dispositifs actuellement employés sont à base de céramiques piézo-électriques ou de polymères conducteurs.

D'autres caractéristiques telles que les propriétés d'émission de champ ou le transport thermique dans les nanotubes sont très étudiées [Sander]. Des écrans à émission de champ (FED – Field Emission Display) dont les dalles sont constituées de nanotubes de carbone ont par exemple déjà été développés par le Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA-LETI) [Dijon] et par Samsung [Choi]. La forte densité de courant que peuvent supporter les nanotubes, ainsi que les faibles tensions auxquelles ils pourraient opérer intéressent vivement les chercheurs universitaires et industriels. Par ailleurs, l'intérêt pour les nanotubes de carbone ne réside pas uniquement dans des applications liées à la physique, mais aussi dans la chimie ou dans des applications à l'interface avec la biologie. Ils peuvent par exemple servir à la cristallisation de protéines [Balavoine]. La forte courbure d'un feuillet

de graphène dans un nanotube induit de plus une réactivité plus forte que dans le cas du graphite et autorise de nombreuses molécules à être greffées. Ces molécules peuvent avoir des fonctions de reconnaissance moléculaire et fournir ainsi aux nanotubes un intérêt pour des applications de types micro ou nano-capteurs, pour la détection de molécules d'origine biologique par exemple.

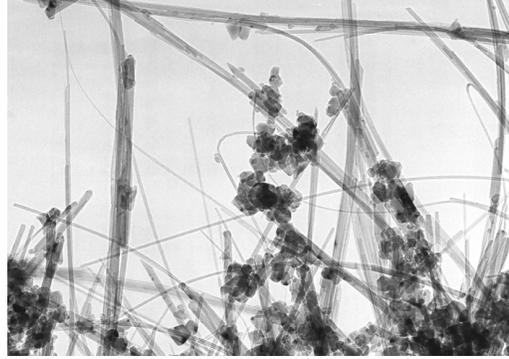
#### I.1.4 SYNTHÈSE

Dans ce paragraphe sont succinctement décrits les principaux procédés utilisés pour la synthèse des nanotubes de carbone. On peut les répartir en deux grandes familles : les synthèses dites « à haute température », et les synthèses par dépôt chimique en phase vapeur, en présence de catalyseurs.

##### **LES SYNTHÈSES DITES « A HAUTE TEMPERATURE »**

Ce procédé consiste à sublimer du graphite à l'aide d'un arc électrique [Iijima 1991, Journet] ou d'un faisceau laser [Guo, Maser], dans des conditions de température et de pression adaptées. Le procédé de l'arc électrique consiste à établir un arc électrique entre deux électrodes de graphite séparées de quelques dixièmes de millimètre, dans une enceinte remplie d'un gaz inerte. Le passage d'un fort courant électrique (50-100 A), associé à la pulvérisation de l'anode, produit un plasma d'ions C<sup>+</sup> en équilibre avec le flux d'électrons. La température des ions dans le plasma est supérieure à 3000°C. Une partie du carbone éjectée sous forme de vapeur se condense sur les parois froides du réacteur pour donner du carbone amorphe et des fullerènes. Il se forme également un dépôt solide sur la cathode, où l'on trouve les MWNTs, des nanoparticules graphitiques et des plaquettes de graphite micrométriques. La proportion de nanotubes est d'environ 30<sub>wr</sub>%. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 10 nm et leur longueur moyenne de quelques microns (Figure I- 7). Ce sont des MWNTs, comme l'avait observé Iijima en 1991. Si l'on ajoute dans le réacteur des particules catalytiques de type cobalt, nickel ou yttrium par exemple, le procédé conduit préférentiellement à la formation de nanotubes monoparois assemblés en faisceaux.

Cette méthode présente l'avantage de permettre la synthèse contrôlée de SWNTs ou de MWNTs de haute qualité, rectilignes et avec peu de défauts structuraux du fait de la température élevée lors du processus de synthèse. Néanmoins, ces procédés sont généralement coûteux et difficilement transposables à des échelles de production industrielle. De plus, à l'issue de la synthèse, la poudre obtenue contient des impuretés catalytiques ainsi que des impuretés carbonées difficiles à éliminer. Les traitements de purification utilisent en général des attaques acides ou oxydantes fortes, ce qui a pour effet d'endommager les nanotubes [Zhang M 2004-b].



*Figure I- 7: Images de Microscopie Electronique en Transmission de MWNTs et de nanoparticules graphitiques produits par la méthode de l'arc électrique.*

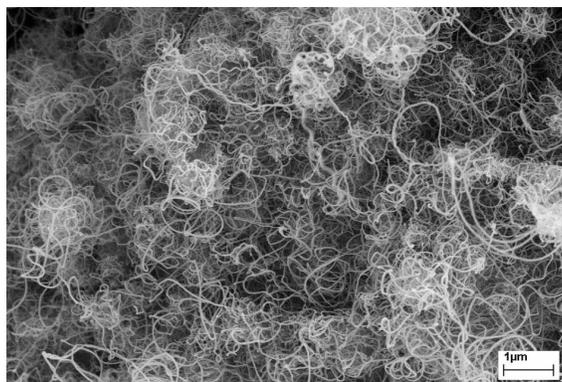
### LES SYNTHESES PAR DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (C-CVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD) consiste en la décomposition catalytique de précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à base de métaux de transition (Co, Fe, Ni) et de taille nanométrique, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les conditions expérimentales, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. En adaptant les conditions, il est également possible de contrôler le nombre de parois et d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois [Flahaut, Vallés].

Bien que les nanotubes ainsi produits contiennent des défauts structuraux qui provoquent une ondulation longitudinale plus ou moins prononcée, cette méthode présente l'avantage de produire de très longs nanotubes de carbone (Figure I- 8). Un autre avantage notable du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en source de carbone, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. C'est d'ailleurs ce procédé qui est utilisé par les principaux producteurs industriels de MWNTs tels que Arkema (GraphiSTRENGTH®), Bayer (BayTubes®) [Baytubes] et de SWNTs tels que Nanocyl [Nanocyl], Carbon Nanotechnologies Inc, et Thomas Swan (Elicarb®) [Thomas Swan]. Par exemple, dans le procédé de synthèse développé par Arkema, un flux d'éthylène assure l'apport en source de carbone et le catalyseur utilisé est du fer [Arkema].

Une des variantes du procédé de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur est le procédé HiPCO [Hafner, Nikolaev] (High Pressure CO (carbon monoxide)). Il consiste à décomposer un précurseur carbonyle ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) dans un flux de monoxyde de carbone à des pressions pouvant atteindre 10atm et des températures comprises entre 800 et 1200°C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode présente l'avantage de produire une suie exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques (fer) peuvent

être relativement facilement éliminées par traitement acide [Chiang], mais reste difficile à mettre en œuvre à grande échelle.



*Figure I- 8 : Image de Microscopie Electronique à Balayage de MWNTs Arkema produit par procédé C-CVD, montrant leurs ondulations longitudinales. Echelle : 1µm.*

### I.1.5 CONCLUSION

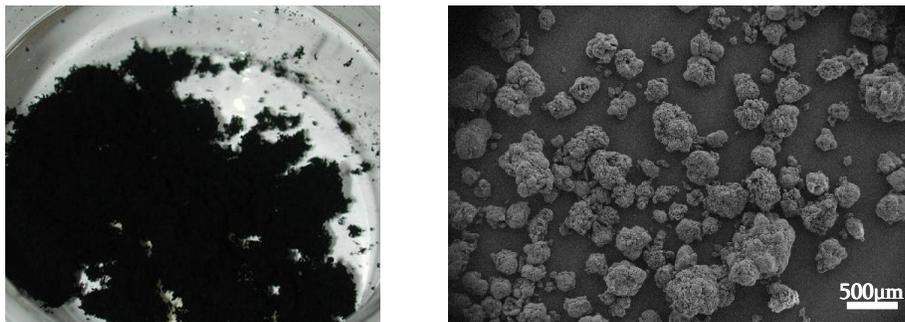
Les mécanismes de synthèse impliqués sont complexes et parfois encore mal compris. D'importants moyens sont déployés pour parvenir à la production de nanotubes de carbone et les nombreuses études à ce sujet apportent une contribution significative à la production des nanotubes, notamment au niveau des rendements de fabrication.

Toutefois, un des verrous technologiques majeurs que rencontrent les chercheurs académiques ou industriels concerne l'obtention et la caractérisation de nanotubes de hautes qualités, notamment pour avoir des nanotubes avec moins de défauts structuraux et de manière reproductible. Pour envisager des applications commerciales aux nanotubes et optimiser les propriétés des matériaux finaux, il est primordial de bien connaître ce qui est obtenu à l'issue de la synthèse. En effet à ce jour, les fibres carbonées commerciales couramment utilisées sont les fibres de carbone car leurs propriétés structurales, mécaniques et électriques sont bien définies par les producteurs et permettent de quantifier leur apport dans l'élaboration des matériaux. Nous nous devons donc de porter nos efforts sur la caractérisation des différents nanotubes obtenus en terme de morphologie, de pureté, de défauts structuraux et de propriétés de surface, en fonction des paramètres de synthèse. Ces travaux sont indispensables pour la normalisation et la commercialisation des nanotubes de carbone. Ces connaissances permettraient l'optimisation de leur utilisation au sein de nouveaux nanocomposites.

## I.2 NANOCOMPOSITES A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

Historiquement, les fibres de carbone sont employées pour l'élaboration de matériaux composites à hautes performances en raison de leurs très bonnes propriétés mécaniques et de leur stabilité chimique. Ces matériaux sont aujourd'hui couramment employés dans l'aéronautique, des articles de sport ou encore l'industrie navale. Les fibres de carbone y sont généralement utilisées sous forme de fibres longues imprégnées par une matrice polymère ou céramique. De par leurs propriétés intrinsèques exceptionnelles, qu'elles soient de nature géométrique, mécanique ou électrique, les nanotubes de carbone sont considérés comme des renforts « ultimes » pour l'élaboration de nouveaux nanocomposites à hautes performances [Salvetat]. Mais contrairement aux fibres de carbone traditionnelles, ils ne peuvent pas être tissés et directement imprégnés par une matrice. En effet, les nanotubes bruts se présentent le plus souvent sous forme d'une poudre légère et désorganisée assimilable à de la suie (Figure I- 9). Il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés pour optimiser leur incorporation dans les matrices. Pour y parvenir, quatre paramètres sont déterminants :

- Les propriétés structurales : le facteur de forme et la qualité (quantité de défauts et d'impuretés)
- L'état de dispersion au sein de la matrice
- Le degré d'alignement dans une direction donnée
- Les propriétés adhésives avec la matrice, pour optimiser le transfert de contrainte



*Figure I- 9: Poudre de nanotubes de carbone MWNTs Arkema à l'échelle macroscopique et mésoscopique (image MEB Arkema, échelle 500µm).*

## I.2.1 THEORIE DU RENFORT PAR DES FIBRES

Nous venons de voir que, d'un point de vue théorique, les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone en font un candidat idéal pour de nombreuses applications, notamment le renfort mécanique. Les caractérisations des propriétés mécaniques des nanotubes confirment le caractère exceptionnel des nanotubes de carbone à l'échelle individuelle, bien que les valeurs expérimentales soient souvent en dessous des valeurs théoriques.

Depuis les années 1950, la modélisation des propriétés mécaniques de composites renforcés par des fibres a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Pour une meilleure compréhension des apports de ce type de renfort, nous nous baserons sur le modèle le plus simple de loi de mélanges. Bien qu'approximatif, ce modèle permet de mettre en avant l'importance de la plupart des paramètres que nous venons de lister.

Dans le cas le plus simple, le composite peut être modélisé par une matrice isotrope élastique chargée de fibres élastiques parfaitement alignées, réparties de manière homogène, et dont la longueur est identique à celle de l'échantillon. On considère également que les fibres sont parfaitement liées à la matrice. La loi des mélanges prédit alors le module longitudinal  $Y_C$  du composite tel que :  $Y_C = (Y_F - Y_M)\phi_F + Y_M$  avec  $Y_F$  le module de la fibre,  $Y_M$  le module de la matrice et  $\phi_F$  la fraction volumique en fibre.

Cependant, il a été observé expérimentalement que le module du composite diminue lorsque la longueur de la fibre  $l_F$  est inférieure à environ 100 fois son diamètre  $d_F$ . Cet effet a été modélisé pour la première fois par *Cox et al.* en 1953 [Cox]. Le module d'Young  $Y_C$  du composite s'exprime alors :  $Y_C = (\eta_0 \cdot \eta_L Y_F - Y_M)\phi_F + Y_M$  où  $\eta_0$  est le facteur d'orientation. Il vaut 1 pour des fibres parfaitement orientées, 3/8 pour des fibres alignées dans un plan et 1/6 pour des fibres orientées aléatoirement dans les trois dimensions.  $\eta_L$  peut être appelé le coefficient de longueur efficace, il dépend du rapport d'aspect des fibres. Ce modèle rend bien compte que la rigidité dépend à la fois de la fraction volumique et du rapport d'aspect des nanotubes. Ce modèle prédit une augmentation affine du module avec la fraction volumique, une bonne évaluation du renforcement peut donc consister à calculer le rapport  $dY_C/d\phi_F$  pour des taux de charge peu importants :

$$\frac{dY_C}{d\phi_F} \approx \eta_0 \cdot \eta_L Y_F - Y_M$$

Ce rapport permet de prendre en compte à la fois l'importance de l'augmentation du module ainsi que le taux de charge nécessaire à cette augmentation, de plus il présente l'avantage d'être une grandeur facile à déterminer à partir de données expérimentales. Nous appellerons par la suite cette grandeur le renforcement. Cette grandeur doit cependant être considérée avec précautions, de par la marge d'erreur importante qui découle de sa procédure de détermination. Dans les conditions optimales, à savoir, une orientation des fibres parfaites, une adhésion parfaite avec la matrice et un rapport

d'aspect supérieur au rapport d'aspect critique, le renforcement apporté par les nanotubes de carbone peut idéalement atteindre environ 1200 GPa.

Dans les paragraphes suivants nous présenterons de manière non exhaustive plusieurs voies d'élaboration de ces nanocomposites à base de nanotubes de carbone et nous discuterons l'efficacité des renforcements.

## I.2.2 NANOCOMPOSITES

### VOIE SOLVANT

Cette voie communément utilisée, consiste à mélanger dans un solvant commun adéquat les nanotubes de carbone et le polymère avant d'évaporer le solvant pour obtenir le composite final. Elle est plus difficile à mettre en œuvre pour réaliser des pièces à grandes échelles car il est nécessaire d'éliminer le solvant. Néanmoins elle est tout de même intéressante pour des applications pour les peintures et les films. Un des principaux avantages de cette méthode est de favoriser la désagrégation et la dispersion des nanotubes par un apport d'énergie mécanique. On peut décomposer ce procédé en trois principales étapes :

- Dispersion des nanotubes dans un solvant ou dans une solution de polymère via l'apport d'énergie mécanique
- Mélange des nanotubes et du polymère en solution par agitation mécanique
- Evaporation contrôlée du solvant menant à la formation du film composite

L'énergie mécanique est fournie par un agitateur magnétique, un mélangeur, un reflux ou plus généralement par des ultrasons (bain ou sonde).

Une des premières études mettant en jeu l'incorporation des nanotubes de carbone dans des composites en voie solvant est décrite par *Jin et al.* en 1998. Des MWNTs produits par arc électrique sont mélangés avec du PolyHydroxyAminoEther (PHAE) dans du chloroforme à l'aide d'ultrasons. Après séchage, ils obtiennent un taux de charge de 50<sub>WT</sub>% et une relativement bonne dispersion <sup>[Jin]</sup>. En 1999 *Shaffer et Windle* <sup>[Shaffer 1999]</sup> dispersent dans l'eau des CVD-MWNTs chimiquement modifiés et les mélangent à une solution aqueuse d'Alcool PolyVinylique (PVA). Par « drop casting » ils obtiennent des films à 60<sub>WT</sub>% de nanotubes et démontrent que l'ajout de CVD-MWNTs permet d'augmenter le module d'Young de 6GPa à 12GPa. *Qian et al.* dispersent des CVD-MWNTs dans du toluène et les mélangent à une solution de PolyStyrène (PS) à l'aide d'ultrasons <sup>[Qian]</sup>. Dès des taux de charge de 1<sub>WT</sub>%, ils observent une amélioration du module élastique de 1.2 à 1.64GPa soit un renforcement de 74GPa. Ces améliorations des propriétés mécaniques sont essentiellement dues à la bonne dispersion des MWNTs dans

le solvant. Ce dernier étant généralement choisi pour la mise en solution du polymère, il n'est pas automatiquement compatible avec les nanotubes de carbone. C'est pourquoi d'autres groupes ont étudié l'ajout d'additifs [Dufresne] et notamment des tensioactifs tels que le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) aux solutions aqueuses de polymère. Cette méthode permet d'obtenir de très bonnes dispersions des nanotubes de carbone, sans effets néfastes sur les propriétés du film composite.

En 2002, *Cadek et al.* étudient le renforcement de matrices de PVA par des MWNTs synthétisés par arc électrique et dispersés dans l'eau à l'aide d'ultrasons [Cadek 2002]. Ils constatent que l'ajout de seulement 0.6wt% de MWNTs permet d'améliorer le module d'Young de 7 à 12.6GPa. Ceci correspond à un renforcement spectaculaire de 280GPa. Ce renfort efficace est attribué à la cristallisation du PVA autour des nanotubes et qui favorise l'adhésion et les transferts de contraintes entre la matrice et les nanotubes.

En outre *Cadek et al.* mettent en évidence que le renforcement mécanique de matrices de PVA est inversement proportionnel au diamètre des nanotubes, ce qui sous entend que le module d'Young du composite est directement lié à l'aire interfaciale totale [Cadek 2004]. Cependant, des valeurs de renforcement inférieures à celles attendues sont observées pour les composites à base de SWNTs, ce qui peut être attribué au glissement des nanotubes au sein des fagots. Cette étude suggère que les nanotubes les mieux adaptés à l'augmentation des propriétés mécaniques des composites sont les MWNTs CVD de petit diamètre. En effet *Coleman et al.* synthétisent des composites à base de PVA et de MWNTs de 15nm de diamètre [Coleman 2004]. Les analyses de fracture mettent en évidence un décrochement des nanotubes, cependant le diamètre mesuré montre qu'une couche de polymère reste sur le nanotube. L'épaisseur de cette couche est très proche de l'épaisseur de la couche cristalline entourant le polymère, ce qui confirme le rôle important joué par cette interface cristalline dans les propriétés mécaniques des composites.

Certains travaux ont également été réalisés avec des élastomères. A l'inverse des matrices polymères à l'état vitreux, les élastomères tirent profit des effets d'enchevêtrement des nanotubes de carbone qui freinent les mouvements de grande amplitude des chaînes de polymère. *Dufresne et al.* montrent qu'en incorporant 8.3wt% de MWNTs synthétisés par CVD dans un latex de polystyrène-co-butyl-acrylate amorphe, le module élastique augmente 0.52MPa à 3.54MPa soit un renforcement relativement faible de 35 MPa [Dufresne].

## VOIE FONDUE

Il s'agit de la voie la plus directe. Elle consiste à incorporer les nanotubes de carbone dans une matrice polymère portée à l'état fondu. Cette méthode est donc adaptée aux polymères thermoplastiques. Le composite peut ensuite être directement mis en forme par moulage, compression ou extrusion. Cette méthode moins coûteuse que les méthodes

en voie solvant présente donc l'avantage d'être potentiellement adaptée à des développements industriels [Andrews 2002, Breuer]. Cependant, cette approche n'est pas si triviale à mettre en œuvre pour les nanotubes de carbone car leur incorporation entraîne une forte augmentation de la viscosité du polymère. Certaines difficultés de mise en forme peuvent en découler, comme par exemple la nécessité d'appliquer des taux de cisaillement plus importants pouvant conduire à la dégradation du polymère [Potschke].

Différentes matrices polymères ont été testées pour la synthèse de composites à base de nanotubes de carbone par voie fondue. Parmi les plus couramment utilisées, on peut mentionner le PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMMA), le PolyStyrène (PS), le PolyAmide (PA) et le PolyPropylène (PP). En 2004, *Pötschke et al.* contrôlent les conditions de mélange de MWNTs dans des matrices de PolyCarbonate/PolyEthylene (PC/PE) et arrivent à abaisser le seuil de percolation à 1<sub>WT</sub>% [Potschke]. *Meincke et al.* incorporent des MWNTs CVD dans du PolyAmide/Acrylonitrile-Butadiène-Styrène PA/ABS à un taux de 12.5<sub>WT</sub>% doublant ainsi le module d'Young de 2.6 à 4.2GPa soit un renforcement de 34GPa [Meincke]. *Manchado et al.* obtiennent des résultats du même ordre avec des nanotubes SWNTs synthétisés par arc électrique dans des matrices PP isotactiques [Manchado]. Notons qu'aujourd'hui, la société Arkema produit déjà des mélanges maîtres à grande échelle par voie fondue. Elle produit également des mélanges maîtres à partir de matrices thermodurcissables.

## MATRICES THERMODURCISSABLES

Les polymères thermodurcissables sont des polymères infusibles, la voie fondue n'est donc pas adaptée à la mise en forme de composite à base de polymères de ce type. Cependant, il s'agit souvent de polymères à l'état liquide à température ambiante qui nécessite l'ajout d'un agent réticulant pour générer un réseau tridimensionnel solide et infusible. Dans la plupart des cas, les nanotubes peuvent être incorporés à la résine liquide en apportant une certaine énergie mécanique. Le composite est ensuite mis en forme par l'ajout de l'agent réticulant.

Les polymères thermodurcissables en général, et les résines époxy en particulier, ont été largement étudiés comme matrice potentielle pour des composites à base de nanotubes [Ajayan, Li Q.Q., Lau, Xu]. L'apport de nanotubes dans de telles matrices fait encore l'objet de résultats très divergents dans la littérature, les renforts allant de quantité négligeables à des valeurs de plus de 300GPa. *Breton et al.* ont observé un net renfort de matrices époxydes avec des MWNTs et soulignent l'importance de l'état de surface de nanotubes. En effet, la nature chimique de la surface des nanotubes peut jouer un rôle primordial sur le mouillage des nanotubes par la résine et par conséquent sur la dispersion des nanotubes. De plus, des groupes chimiques en surface peuvent réagir avec la résine en

créant des liens covalents lors de la réticulation de l'époxyde <sup>[Breton]</sup>. Cela conduit à une meilleure adhésion entre les nanotubes et la matrice et donc à un meilleur renfort.

## NANOTUBES MODIFIES CHIMIQUEMENT

Cette voie consiste à réaliser la polymérisation du polymère constituant la matrice en présence des nanotubes de carbone ou de greffer des fonctions chimiques directement sur les parois des nanotubes de carbones avant leur incorporation dans la matrice polymère. Elle est particulièrement utile pour des polymères non solubles et non fusibles. Elle présente l'avantage de pouvoir attacher de manière covalente les chaînes polymères à la surface des nanotubes. On peut ainsi s'attendre à un transfert de contrainte important dû aux interactions covalentes entre le polymère et les nanotubes. De plus les groupes fonctionnels rendent les nanotubes plus compatibles avec le polymère et le solvant, ce qui permet d'améliorer leur état de dispersion et donc d'améliorer potentiellement les propriétés finales du composite.

De nombreuses études concernent la polymérisation de PMMA en présence de nanotubes <sup>[Jia, Putz]</sup>. Parmi celles-ci, on peut mentionner les travaux prometteurs de *Velasco-Santos et al.* qui utilisent des MWNTs synthétisés par arc électrique. Ces derniers présentent une raideur plus importante que les MWNTs synthétisés par CVD ou que les faisceaux de SWNTs. A partir de 1<sub>wT</sub>% de MWNTs, ils observent une augmentation sensible de la contrainte de rupture et du module élastique de 1.5 à 2.5GPa soit un renforcement de 150GPa <sup>[Velasco-Santos]</sup>.

Parmi les résultats les plus spectaculaires, *Hwang et al.* renforcent du PMMA par des MWNTs synthétisés par arc électrique sur lesquels du PMMA a été préalablement greffé <sup>[Hwang]</sup>. Ce procédé permet d'augmenter le module élastique de 2.9 à 29GPa soit un renforcement de 115GPa en ajoutant 20<sub>wT</sub>% de MWNTs. Ces travaux sont particulièrement intéressants pour deux aspects : d'une part parce qu'ils mettent en jeu des MWNTs synthétisés par arc, présentant donc un très bon module, ce qui représente un challenge comparé à la fonctionnalisation de nanotubes synthétisés par CVD ; d'autre part parce qu'ils observent un bon état de dispersion et une augmentation du module à des taux de charges très importants, supérieures à 20<sub>wT</sub>%. *Liu et al.* renforcent du PVA avec des SWNTs fonctionnalisés par des groupements hydroxyles dans le but de créer des liaisons hydrogène avec les fonctions alcools du PVA <sup>[Liu L]</sup>. Ils observent une nette augmentation de la contrainte de rupture et du module d'Young de 2.4 à 4.3GPa soit un renforcement de 305GPa en ajoutant 0.8<sub>wT</sub>% de nanotubes.

Enfin, dans une étude récente, *Bhattacharyya et al.* greffent une protéine, la ferritine, sur des MWNTs synthétisés par CVD avant de les mélanger à du PVA <sup>[Bhattacharyya 2005]</sup>. Ils observent une amélioration du module élastique de 3.4 à 7.2GPa, soit un renforcement de 380GPa.

### I.2.3 CONCLUSION

Nous venons de présenter quelques résultats obtenus pour des nanocomposites et nous avons vu que l'incorporation de nanotubes de carbone permet d'améliorer sensiblement les propriétés des matériaux finaux. Les équations théoriques de renfort par des fibres indiquent un meilleur renforcement mécanique en augmentant l'anisométrie des fibres. Pour obtenir des matériaux nouveaux aux propriétés optimales il est donc indispensable de contrôler les propriétés structurales et notamment les longueurs, la tortuosité et l'enchevêtrement des nanotubes de carbone.

Le renforcement est aussi directement corrélé à la fraction de fibres et à leur orientation au sein du matériau final. Ainsi, pour tirer profit des propriétés géométriques et mécaniques des nanotubes de carbone il est avantageux de les structurer, notamment sous forme de fibres. Ces nanocomposites présentent l'avantage de permettre une orientation préférentielle des nanotubes dans une direction donnée pour obtenir des matériaux aux propriétés mécaniques optimales. Nous verrons aussi que contrairement à la plupart des composites où la fraction de nanotubes de carbone est relativement basse du fait de la difficulté à les disperser à de plus hautes fractions, certaines fibres composites peuvent contenir de hautes teneurs en nanotubes de carbone.

De plus, la mise en forme sous forme de fibre ouvre également un potentiel plus large au niveau technique puisque pour les applications, elle peut être utilisée à l'échelle individuelle, multi-filaments, sous forme de textile ou encore de renfort. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons donc aux différentes méthodes de synthèse de fibres à base de nanotubes de carbone ainsi qu'à leurs avantages et inconvénients.

## I.3 FIBRES A BASE DE NANOTUBES DE CARBONE

Comme nous l'avons vu précédemment l'incorporation des nanotubes de carbone dans les matrices polymères permet l'amélioration des propriétés mécaniques et électriques des nanomatériaux finaux. Cependant de meilleures propriétés mécaniques sont en principe attendues si les nanotubes peuvent être suffisamment concentrés et orientés. C'est dans cet objectif, que des procédés de fabrication de fibres de nanotubes ont été proposés ces dernières années. En effet, par analogie avec les fibres polymères à hautes performances, la réalisation de fibres permet d'orienter les nanotubes via la structuration lors de la synthèse ou par des traitements post-synthèse comme des étirements. Nous classons les approches étudiées en deux grandes catégories : les fibres classiques renforcées et les fibres fortement chargées en nanotubes.

### I.3.1 FIBRES CLASSIQUES RENFORCEES

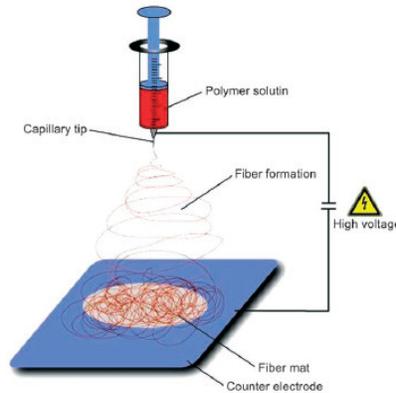
Ces fibres sont directement dérivées de fibres déjà connues. Les nanotubes sont juste ajoutés à un polymère ou à des précurseurs qui sont ensuite mis sous forme de fibres. Cette approche ne permet pas de monter à de très hautes fractions de nanotubes. En effet, la dispersion difficile des nanotubes et la présence d'éventuels agrégats, dans le polymère ou les précurseurs, entraînent des augmentations de viscosité ou peuvent induire des inhomogénéités et des défauts qui favorisent la rupture des fibres. Le moyen de limiter ces inconvénients est de travailler à faible fraction en nanotubes, typiquement en dessous de 10<sub>WT</sub>%. Comme pour les nanocomposites isotropes, les fibres composites peuvent être mises en forme par la méthode classique en voie fondue ou en voie solvant.

#### VOIE FONDUE

Cette technique consiste à extruder une fibre de polymère à l'état fondu en y ayant préalablement incorporé les nanotubes de carbone. Beaucoup de résultats prometteurs ont été obtenus par cette méthode. En 1999 *Andrews et al.* ont proposé les premières fibres de carbone modifiées par des nanotubes de carbone. Il s'agissait de fibres ex-braies chargées à 5<sub>WT</sub>% SWNTs. Le module d'Young est augmenté de 90%, la contrainte de rupture de 150% et la conductivité électrique de 340% [Andrews 1999]. En 2000, *Haggenmueller et al.* montrent que pour des fibres de PMMA chargées à 8<sub>WT</sub>% la contrainte de rupture est améliorée de 54% et le module d'Young de 94% [Haggenmueller]. En 2002 *Kumar et al.* ont mélangé des nanofilaments de carbone à du PP avant filage à l'aide d'une extrudeuse à vis. A un taux de charge de 5<sub>WT</sub>%, la contrainte de rupture augmente de 16% et le module d'Young de 50% [Kumar (b)]. Des fibres à base de PP sont également étudiées par *Kearns et al.* Chargées à 1<sub>WT</sub>% de SWNTs la contrainte de rupture de ces fibres une fois étirées est améliorée de 40% et le module d'Young de 55% de 6.3 à 9.8GPa soit un renforcement de 530GPa [Kearns]. Cependant, *Chang et al.* [Chang], à partir de systèmes PP/SWNTs n'observent pas d'amélioration ni du module ni de l'orientation des SWNTs en étirant les fibres. *Sandler et al.* comparent les propriétés obtenues pour des fibres de polyamide 12 synthétisées avec différents types de nanotubes [Sandler 2004]. Les MWNTs synthétisés par arc électrique ne conduisent à aucun renforcement significatif, alors que ceux synthétisés par CVD entraînent l'amélioration du module d'un facteur deux. Ils montrent également des effets d'orientation. Notons aussi le travail de *Gao et al.* qui en 2005 synthétisent des fibres de nylon chargés en nanotubes [Gao]. La contrainte de rupture augmente de 80% de 41 à 75MPa par ajout de 1.5<sub>WT</sub>% de nanotubes et le module de 200% de 0.4 à 1.2GPa soit un renforcement de 120GPa.

## VOIE ELECTROSTATIQUE DITE « ELECTROSPINNING »

En 1934, *Formhals et al.* mettent au point un procédé de filage électrostatique pour des polymères [Formhals]. Cette technique permet la production continue de fibres de très faibles diamètres (quelques dizaines de nanomètres) à partir de solutions de polymères ou de polymères fusibles. Elle consiste à injecter dans un fort champ électrique une solution de polymère chargé négativement à travers une buse sur une contre-électrode métallique (Figure I- 10).



*Figure I- 10: Schéma d'un montage expérimental pour le filage électrostatique avec un arrangement perpendiculaire des électrodes [Greiner A. et Wendorff h].*

Récemment des procédés de filage électrostatique ont été développés pour la mise en forme de fibres composites à base de nanotubes de carbone car la présence d'un fort champ électrique permet une orientation privilégiée des nanotubes de carbone dans l'axe de la fibre [Benedict, Martin]. En 2003, *Ko et al.* décrivent le filage électrostatique de fibres composites PolyAcryloNitrile (PAN) et Acide PolyLactique (APL) en incorporant des SWNTs dispersés dans le DMF [Ko]. Ils observent une nette amélioration de 130% du module élastique des fibres PAN de 60 à 140GPa pour un ajout de 4<sub>WT</sub>% de nanotubes. *Zhou et al.* décrivent le filage de fibres de PEO et de PVA contenant des MWNTs dispersés dans l'eau à l'aide du DodécylSulfate de Sodium (SDS) et d'ultrasons. La contre-électrode utilisée est un tambour rotatif pour améliorer l'orientation des nanotubes au sein des fibres. Lors d'étirements de la fibre ils expliquent la meilleure orientation des MWNTs dans le matériau final par une diminution de leur tortuosité [Zhou 2005]. *Jeong et al.* étudient des films constitués de fibres PVA/MWNTs et font varier la concentration de 1 à 7.5<sub>WT</sub>%. Ces auteurs observent de meilleures propriétés mécaniques pour les systèmes peu chargés (1<sub>WT</sub>%) avec une amélioration de 15% de la contrainte de rupture de 105 à 133MPa. Pour de plus hautes fractions, l'altération des propriétés mécaniques observée est expliquée par un défaut de dispersion des nanotubes de carbone [Jeong]. A noter que d'autres composites polymères/nanotubes ont été testés et notamment : PS, PU et PMMA.

## VOIE SOLVANT

Cette technique consiste à incorporer des nanotubes de carbone dans une solution de polymère avant de l'extruder dans un bain de coagulation statique. Parmi les travaux concernant la voie solvant, on peut citer ceux de *Kumar et al.* qui polymérisent du PBO en présence de SWNTs avant de les filer en voie humide <sup>[Kumar]</sup>. La fraction de SWNTs peut être modulée de 0.5 à 10<sub>wT</sub>%. Pour un taux de charges de 10<sub>wT</sub>% la contrainte de rupture est améliorée de 50% de 2.6 à 4.2GPa et le module d'Young de 20% de 138 à 167GPa soit un renforcement de 550GPa. *Chae et al.* comparent le renforcement de fibres PAN par des SWNTs, DWNTs et MWNTs. Ils rapportent des améliorations du module d'Young de respectivement 75%, 25% et 40%, de la contrainte de rupture de 40%, 30% et 70% et de manière plus surprenante des déformations pouvant atteindre 70%, 65%, et 106% <sup>[Chae]</sup>. Enfin, *Ruan et al.* rapportent la possibilité d'améliorer le module, la contrainte et l'allongement à rupture de fibres de PolyÉthylène de Ultra-Haut Poids Moléculaire (UHMWPE). Il s'agit de fibres à très hautes performances, le module, la contrainte et l'allongement à rupture étant respectivement de 123GPa, 3.5GPa et 4.0%. Par l'ajout d'une fraction en MWNTs de 5<sub>wT</sub>%, les valeurs sont augmentées à respectivement 137GPa, 4.2GPa et 4.7% <sup>[Ruan 2006]</sup>. Ces performances exceptionnelles sont obtenues pour de hauts taux d'étirement des fibres, c'est-à-dire pour de fortes orientations des MWNTs dans l'axe des fibres.

A travers ces exemples, nous voyons que l'ajout de faibles quantités de nanotubes de carbone dans les procédés classiques de filage en voie fondue ou en voie solvant permet d'améliorer les propriétés mécaniques et électriques des fibres. La théorie de renfort mécanique par des fibres indique que la structuration de hautes fractions de nanotubes de carbone dans les fibres composites peut exalter ces performances et permettre de tirer profit de façon optimale des propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone. Pour permettre le filage de hautes fractions de nanotubes, de nouveaux procédés sont proposés.

### I.3.2 FIBRES NOUVELLES FORTEMENT CHARGÉES EN NANOTUBES DE CARBONE

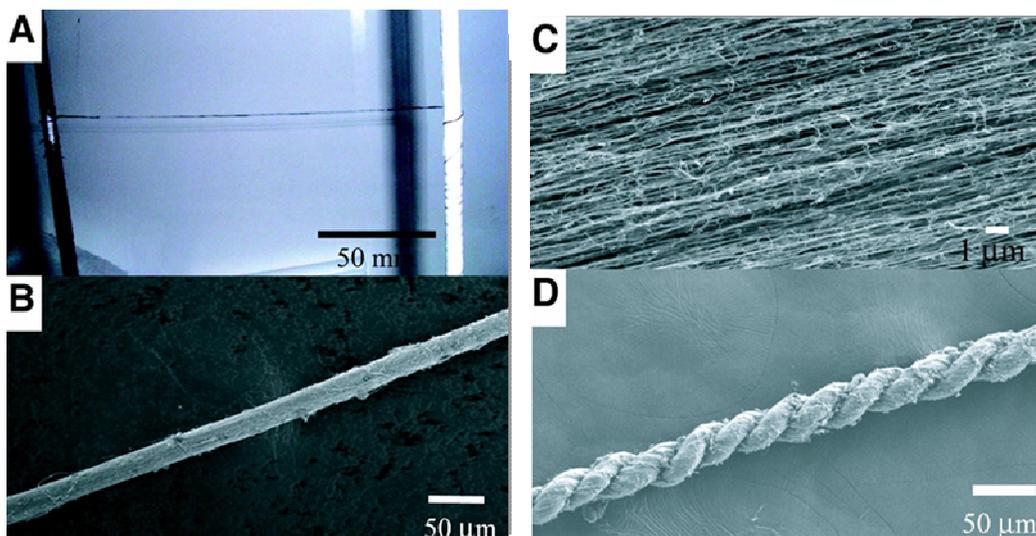
Nous venons de voir que les fibres classiques ne peuvent être chargées que par de faibles fractions en nanotubes, typiquement en dessous de 10<sub>wT</sub>%, en raison de limitations techniques. Pour réaliser des fibres fortement chargées, il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés. Nous détaillons ici les nouvelles méthodes proposées. Elles permettent de monter à des fractions de nanotubes allant de 20 à 100%. En contre partie, elles ne sont généralement pas encore industrialisées, ni même dérivées de procédés industrialisées comme dans le cas précédent.

### VOIE PAR ELECTROPHORESE

Les premières fibres exclusivement composées de nanotubes ont été produites par *Gommans et al.* par une méthode dite « électrophorétique » [Gommans]. Elle consiste à assembler des nanotubes initialement dispersés dans un solvant à la pointe d'une électrode qui est progressivement montée au-dessus de la dispersion. Les nanotubes viennent au contact de l'électrode et forment une fibre. Ce procédé est trop lent pour des développements industriels mais il a permis de faire des structures de nanotubes orientés qui ont servi de modèles notamment pour des caractérisations par diffraction des rayons-X ou par spectroscopie Raman.

### VOIE DIRECTE, A LA SYNTHESE

La décomposition d'hydrocarbure en présence de catalyseurs métalliques est une des voies de synthèse des nanotubes de carbone. Habituellement cette synthèse peut conduire à deux types de matériaux : des nanotubes sous forme de poudre ou des brosses uniformes de nanotubes lorsque les catalyseurs sont déposés au préalable sur un substrat plan. Des modifications des procédés CVD ont été effectuées pour produire des filaments macroscopiques ou encore de façon plus spectaculaire des fibres continues de nanotubes directement enroulées en sortie du four de synthèse. Ces dernières sont dues à *Li Y.L. et al.* (Figure I- 11) [Li Y.L.].

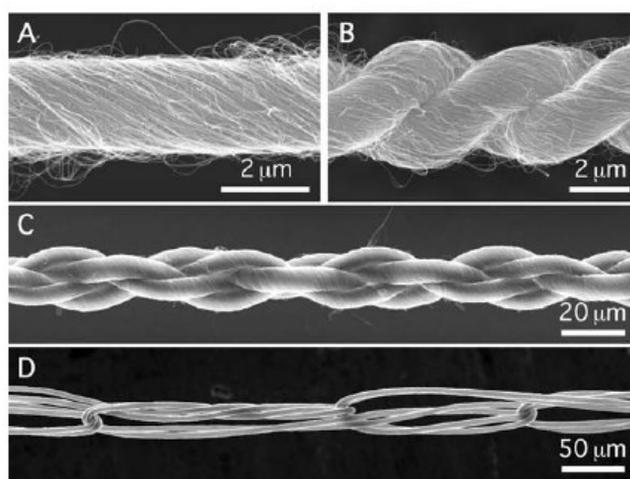


**Figure I- 11** : Images MEB de fibres de nanotubes de carbone selon le procédé de *Li Y.L. et al.* [Li]

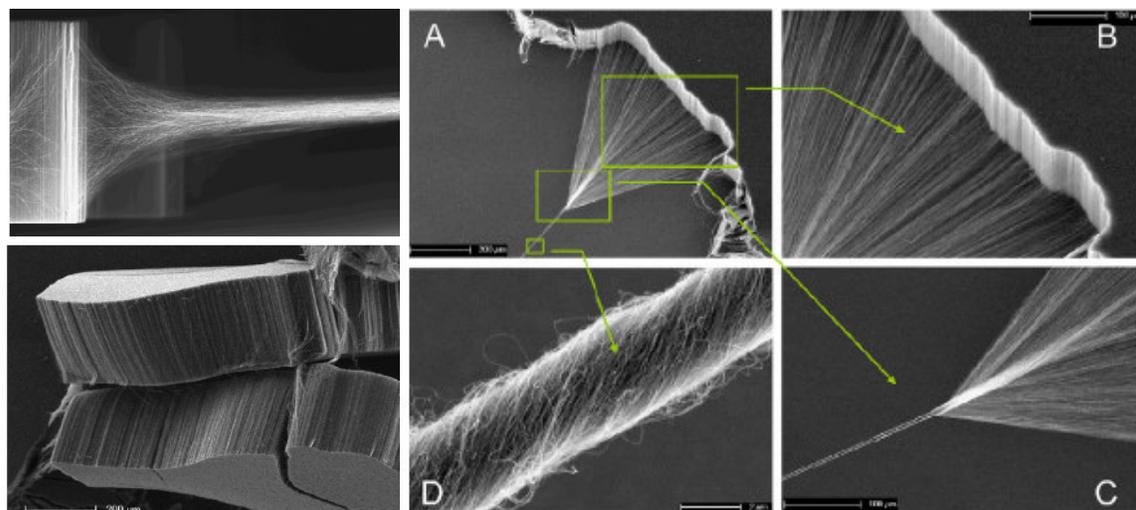
Ici le catalyseur n'est pas déposé, mais des précurseurs de type ferrocène sont injectés dans le four en présence d'éthanol. Les orientations de nanotubes sont très élevées : de l'ordre de  $\pm 6^\circ$  en moyenne par rapport à l'axe des fibres. En conséquence ces fibres présentent de très bonnes propriétés de conduction électrique mais sont aussi

prometteuses sur le plan mécanique. Des mesures de 2005 indiquent que leur contrainte de rupture dépasse 1.4GPa. Très récemment *Motta et al.* reprennent ces travaux et obtiennent des contraintes de rupture de 2.2GPa [Motta]. Puis *Koziol et al.* rapportent avec cette technique des contraintes de rupture très élevées de 9GPa [Koziol]. Cependant ces contraintes sont obtenues sur de très petits échantillons de 2mm. Un avantage de cette technique est qu'elle permet une production continue et directe de fibres.

Une autre approche originale a été développée par *Jiang et al.* Les fibres sont ici produites en tirant des nanotubes initialement synthétisés sous forme de brosses sur des substrats plans. Les nanotubes restent accrochés entre eux par des forces de van der Waals et des résidus carbonés [Jiang]. Des fibres de 10 mètres de long ont ainsi été produites. La même méthode a été reprise par *Zhang et al.* (Figure I- 12).



**Figure I- 12 :** images MEB [Zhang M 2004-a] de fibres (A) et assemblages de fibres (B, C, D) obtenues par Zhang et al.



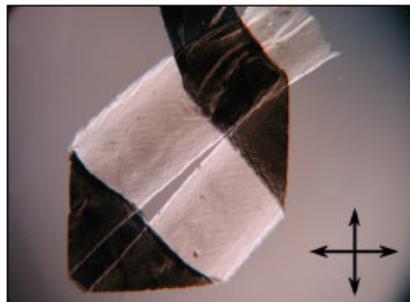
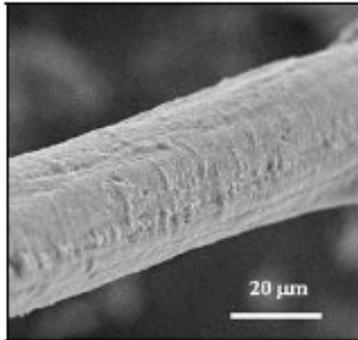
**Figure I- 13 :** images MEB [Atkinson] de forêts de nanotubes de carbone étirables et de l'étirage en cours (à gauche), et détails du procédé de filage (A, B, C, D) selon la méthode de Atkinson et al.

Les auteurs ont torsadé les filaments et ont ainsi obtenus des améliorations des propriétés mécaniques [Zhang M 2004-a]. Récemment *Atkinson et al.* rapportent des valeurs de contraintes de ruptures de 700MPa pour des « forêts » de 550µm de hauteur et une énergie de rupture de 27J/g [Atkinson] comparable aux valeurs 35J/g des meilleures fibres hautes performances (de type polyaramide Kevlar® par exemple) actuellement utilisées pour l'absorption d'énergie dans les gilets pare balles et équipements de protection (Figure I-13). La contrainte de rupture de ces fibres peut atteindre 1.9GPa [Zhang X.]. Par un procédé similaire *Li et al.* rapportent de hautes contraintes de rupture de 3.3GPa [Li Q.].

### VOIE SOLVANT, PAR COAGULATION

Cette voie de filage consiste tout d'abord à disperser les nanotubes de carbone dans un solvant puis de l'injecter dans un autre solvant pour induire la coagulation de la fibre.

Le premier exemple de filage par coagulation a été proposé en 2000 par *Vigolo et al.* qui synthétisent des fibres de nanotubes dans le co-écoulement d'une dispersion aqueuse de nanotubes et d'une solution de PVA [Vigolo 2000]. Une telle fibre est présentée à la Figure I-13. La dispersion et de la solution coagulante déstabilise les nanotubes. De par leur caractère amphiphile, les chaînes de polymères créent des pontages qui définissent une « pré-fibre » qui gonfle en solvant qu'on définit comme une « pré-fibre ». Les colloïdes anisotropes, le fluide polymère à tendance à aligner les nanotubes dans la direction du flux [Doi, Clarke]. Un des avantages de ce procédé réside dans le fait que le PVA s'adsorbe rapidement à la surface des nanotubes dès leur sortie de l'aiguille d'injection. Il en résulte que l'orientation des nanotubes obtenue grâce au flux de la suspension est relativement bien maintenue au sein de la pré-fibre. La biréfringence observée en microscopie optique dans l'axe de la pré-fibre révèle cette orientation préférentielle (Figure I-14).



**Figure I-14** : Fibre composite PVA/Nanotubes de carbone par le procédé développé par le Centre de Recherche Paul Pascal [Vigolo 2000]. A gauche : fibre finale de diamètre 30µm. A droite : cliché de microscopie optique d'une pré-fibre. Les flèches représentent le polariseur et l'analyseur croisés. La pré-fibre est optiquement anisotrope lorsqu'elle se situe à 45° des polariseurs, indiquant que les nanotubes sont principalement orientés selon l'axe de la pré-fibre. Largeur de l'image=4mm [Badair 2005].

Les pré-fibres ont, en règle générale, une section proche du diamètre de l'aiguille d'injection. Le contrôle de la vitesse de rotation de la solution de PVA, ainsi que le contrôle du débit d'injection de la suspension à l'aide d'un pousse seringue, permettent toutefois d'obtenir des pré-fibres plus ou moins fines. Il existe en effet, à l'extrémité de l'aiguille d'injection, un gradient de vitesses provenant de la différence entre la vitesse d'injection de la suspension et la vitesse du flux de PVA. Ce gradient crée un cisaillement élongationnel qui, lorsqu'il croît, affine les pré-fibres.

Les pré-fibres obtenues sont de nature composite avec des nanotubes et du PVA. La fraction de nanotubes peut aller de 15 à 100% selon les lavages et les traitements thermiques appliqués aux fibres [Badaire 2005]. En effet, une fois obtenues, ces pré-fibres peuvent être rincées à l'eau pour éliminer l'excès de PVA. Le fait que la structure ne se désagrège pas lors de ces rinçages successifs démontre une interaction forte entre les chaînes de PVA et les nanotubes. En sortant les pré-fibres à l'air libre, l'eau s'évapore et s'évacue par drainage. Il en résulte une fibre de section cylindrique (Figure I- 15).

*Figure I- 15 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fibre composite PVA/SWNTs après séchage de la pré-fibre. Diamètre de la fibre : 30 $\mu$ m [Badaire 2005].*

Malgré cette forte fraction de nanotubes et les bons degrés d'alignement, les modules de ces fibres ne sont pas très élevés si l'on considère ce que l'on pourrait attendre dans le cadre d'un renfort optimal. Cependant, ces fibres présentent une très grande énergie de rupture associée à un allongement à la rupture supérieur à 100%. En 2003, Dalton *et al.* rapportent une énergie de rupture de 570J/g sur des fibres réalisées par ce même procédé [Dalton]. Ces résultats ont été améliorés depuis par Miaudet *et al.* en 2005, avec l'obtention d'énergies de rupture records proches de 900J/g et des allongements à rupture supérieurs à 400% [Miaudet 2005]. Ces résultats aussi excitants soient-ils ne sont cependant pas synonymes d'applications directes. En effet, les déformations associées à l'absorption d'énergie sont trop élevées pour de nombreuses applications, à commencer par les gilets pare-balles qui nécessitent l'arrêt d'un projectile avec une faible déformation. Afin d'améliorer l'absorption d'énergie à bas taux de déformation, Miaudet *et al.* ont montré que des traitements post-synthèse de type étirements à chaud permettaient d'accroître l'orientation des nanotubes de carbone et la cristallinité du PVA. Les fibres ayant subi un tel traitement ont un seuil de rupture plus bas mais absorbent beaucoup plus

d'énergie à basse déformation. Les meilleures valeurs rapportées sont autour de 60J/g à 11% de déformation [Miaudet 2005]. Ces valeurs placent les fibres composites nanotubes/PVA dans le domaine des fibres hautes performances synthétiques actuelles et sont surtout plus proches des cahiers des charges d'applications potentielles. En effet, à titre de comparaison, l'énergie de rupture du fil de soie d'araignée, qui détenait le précédent record, est de 160J/g pour 30% de déformation, celle des fibres polyaramide (Kevlar®) est de 35J/g à 3% de déformation.

Ce procédé de filage prometteur a fait l'objet de plusieurs travaux complémentaires visant à adapter les propriétés de la fibre à différentes applications. En effet, *Munoz et al.* montrent que ce procédé peut être modifié en remplaçant la solution de PVA par une solution de polymère conducteur tel que le PolyÉthylèneImine (PEI) pour améliorer la conductivité des fibres formées [Munoz]. Récemment *Lynam et al.* ont utilisé du chitosan pour former des fibres biocompatibles [Lynam, Razal 2008]. D'autres auteurs remplacent par des mélanges éthanol/glycol ou éthanol/glycérol [Steinmetz] ou par des solutions acides [Kozlov] pour obtenir directement des fibres exclusivement constituées de nanotubes de carbone.

Un autre procédé de filage par coagulation est présenté en 2004 par *Ericson et al.* qui ont fabriqué des fibres à partir de dispersions de SWNTs dans des superacides (Figure I- 16). L'utilisation des superacides rend le procédé délicat car il faut éviter toute trace d'humidité mais cette technique permet en revanche de fabriquer directement des fibres qui contiennent exclusivement des nanotubes [Ericson]. En outre l'absence d'agents liants confère à ces fibres une très bonne conductivité électrique.

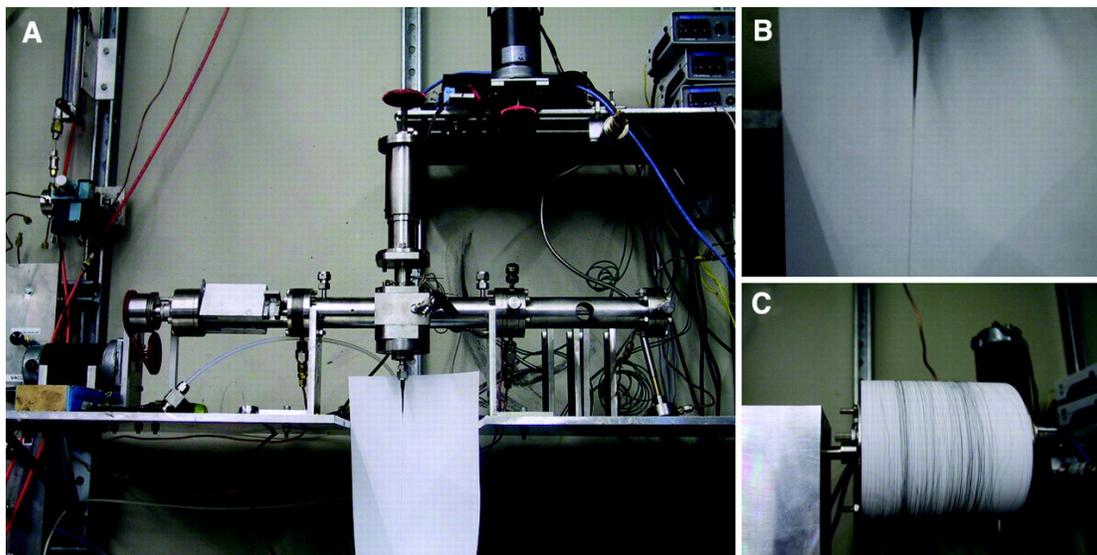


Figure I- 16 : Procédé de filage par coagulation à partir de dispersions de nanotubes de carbone dans des superacides [Ericson], Développé par l'université de Rice, Houston, Texas

### I.3.3 CONCLUSION

Nous avons vu que la structuration des nanotubes de carbone sous forme de fibres permet d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques et électriques des matériaux finaux. Les propriétés géométriques des nanotubes de carbone sont notamment exploitées par leur orientation préférentielle dans une direction donnée. Certains procédés permettent l'obtention de matériaux hautement chargés en nanotubes et qui présentent ainsi des performances mécaniques record. Cependant, les procédés présentés sont encore limités à des petites échelles de production et bien qu'elles soient encore à un stade de recherche exploratoire, quelques procédés sont développés pour obtenir les fibres de manière continue et ouvrir la perspective d'applications. Mais à ce jour, il n'existe pas de procédés de filage parfaitement continu, permettant l'obtention en masse de fibres à base de nanotubes de carbone. Pour comprendre les enjeux d'une production continue à grande échelle, nous proposons donc de nous intéresser tout d'abord aux procédés continus de filage de fibres textiles classiques.

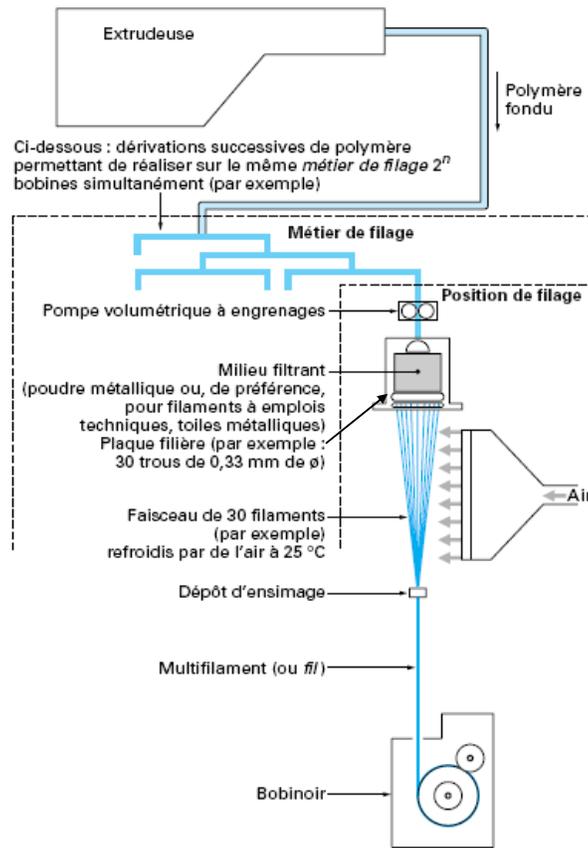
## I.4 PROCÉDES CONTINUS DE FILAGE TEXTILE

Nous désignerons ici restrictivement le filage textile, les opérations consistant à transformer une masse visqueuse de polymère organique en un ensemble de filaments continus parallèles et jointifs. On distingue deux grandes classes de procédés : le procédé de filage à partir de l'état fondu et le filage à partir d'une solution concentrée.

### I.4.1 PROCÉDES A L'ÉTAT FONDU

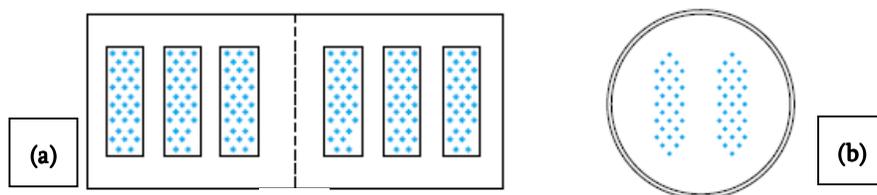
Le procédé à l'état fondu consiste à extruder une masse de polymère fondu à travers une filière. Le filament solide est alors obtenu par une trempe thermique du jet liquide extrudé à la sortie de la filière. Le métier de filage généralement employé peut être représenté schématiquement comme celui décrit à la Figure I- 17, qui représente le métier de filage tel qu'il se présentait chez Rhône-Poulenc Filtec (Rhodia) pour le filage de fils textiles PET <sup>[Hagège]</sup>. Ce procédé est bien connu et fort usité car son prix de revient est bas et il évite l'utilisation de solvants. Cependant il ne s'applique qu'à des polymères ayant un point de fusion bien défini et qui ne subissent pas de réactions secondaires sous l'action de la chaleur. Ce procédé est utilisé pour l'obtention des multifilaments de Poly(Ethylène-Téréphtalate) (PET) connu comme le « polyester », de PolyAmides (PA) tel que le PA6-6 connu comme le « Nylon », de Polyoléfines tels que les PolyPropylène (PP) et les PolyEthylène (PE), ainsi que différentes fibres thermoplastiques à hautes performances

tels que les PolySulfure de Phénylène (PPS), les Poly(Ether-Ether-Cétone) (PEEK) et les polymères thermotropes (PCL).



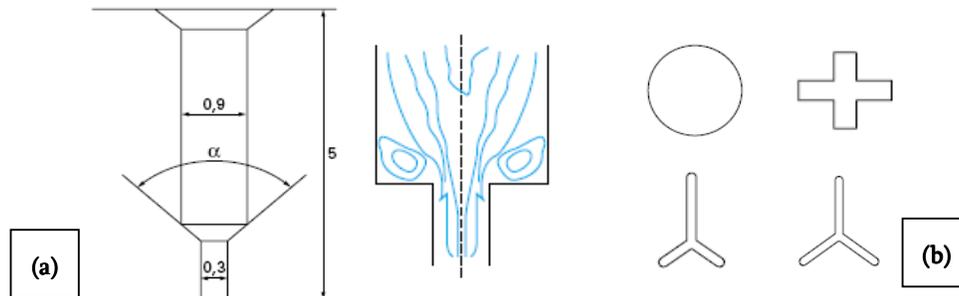
**Figure I- 17:** Représentation schématique d'un système de filage continu à l'état fondu, pour la production de fils textiles de PET à haute vitesse chez Rhône-Poulenc Filtec<sup>[Hagège]</sup>.

La température de filage, c'est-à-dire la température à laquelle la masse de polymère est fondue en amont de la filière, est généralement de 25 à 30°C au-dessus de la température de fusion du polymère. Soit en pratique par exemple pour le PET autour de 290°C. Le polymère fondu est extrudé à travers une plaque filière, c'est-à-dire une plaque contenant plusieurs trous permettant l'extrusion simultanée de fils textiles (Figure I- 18).



**Figure I- 18:** Représentations schématiques de plaques de filière : (a) filage simultané de 6 fils constitués chacun de 30 filaments individuels ; (b) filage simultané de 2 fils constitués chacun de 29 filaments individuels. Chaque point bleu représente un trou de filière<sup>[Hagège]</sup>.

Les trous sont généralement à orifice circulaire. La géométrie des trous de filière a un rôle fondamental dans le comportement au cours du filage. En effet, un avant-trou détermine un canal de diamètre relativement important et traverse la majeure partie de l'épaisseur de la plaque (Figure I- 19(a)).



**Figure I- 19 :** Représentations schématiques de trous de filière. (a) Profils de trous de filière typique (cotes en millimètres) et modélisation de l'écoulement du polymère fondu si l'angle du convergent  $\alpha=180^\circ$  ; (b) Exemples de formes de sections des trous de filière : circulaire, tétralobée, trilobée dissymétrique, trilobée symétrique [Hagège].

Ce canal est relié au capillaire d'injection, qui détermine le diamètre du jet liquide en sortie de filière, par un convergent d'angle  $\alpha$ . Si  $\alpha$  est trop proche de  $180^\circ$ , il peut se créer une zone dite de recirculation pour des vitesses d'extrusion élevées. Cet angle  $\alpha$  est adapté aux caractéristiques viscoélastiques des différents polymères fondus à filer. Notons que les trous de filière peuvent être de géométries différentes si on recherche des propriétés particulières (Figure I- 19(b)). Les vitesses d'extrusion sont comprises entre 10 et 20 m/min pour les PET et entre 8 et 40m/min pour les PA. Cependant, les fibres ainsi produites peuvent être fortement étirées et les vitesses de bobinage final pour les nouveaux procédés à grandes vitesses sont maintenant de l'ordre de 6000m/min.

La solidification des filaments individuels est obtenue par une trempe thermique dès la sortie de la filière. Elle se fait sur une longueur de l'ordre du mètre avec une variation de  $200^\circ\text{C}$  pour atteindre la température de transition vitreuse du polymère. Le refroidissement est généralement assuré par une soufflerie qui dirige un courant d'air à  $20^\circ\text{C}$  de manière transversale au chemin de filage.

Au point de convergence des filaments a lieu l'opération d'ensimage. Elle consiste en un dépôt d'une composition chimique liquide huileuse complexe mais dont les principaux effets sont la lubrification et un rôle antistatique. Cette opération facilite ainsi le glissement des fils sur les modules de filage métallique, et supprime l'interaction répulsive entre les filaments. L'ensimage n'a que des effets superficiels et n'affecte pas la microstructure des filaments.

## I.4.2 PROCÉDES EN VOIE SOLVANT

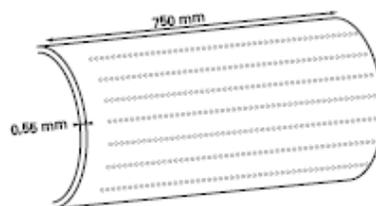
Le procédé en voie solvant est particulièrement adapté pour les polymères non fusibles et ne pouvant donc pas être filés par voie fondue. Il consiste à extruder une solution concentrée de polymère à travers une filière. Le filament solide est obtenu par élimination du solvant. Elle se fait, soit par coagulation dans un bain, soit par évaporation lorsque le solvant est suffisamment volatil. On distingue ainsi deux sortes de procédés : la voie humide et la voie sèche. Il existe aussi des procédés plus complexes hybrides.

### VOIE SECHE

Les fibres obtenues par la voie sèche sont principalement les fibres de Poly(Chlorure de Vinyle) (PVC), produites en quasi exclusivité par la société Rhovyl [Rhovyl]. Leur procédé consiste à dissoudre, à  $T=130^{\circ}\text{C}$ , 30<sub>WT</sub>% de PVC dans un mélange d'aétone/ $\text{CS}_2$  puis de filer la solution après refroidissement à  $T=75^{\circ}\text{C}$ . La vitesse d'extraction des fibres est comprise entre 35 et 120m/min avant un post étirage des fibres.

### VOIE HUMIDE

Hilaire de Chardonnet inventa dès 1883 la soie artificielle sous le nom de procédé viscosse. Il consiste à extruder une solution aqueuse ou collodion d'un dérivé soluble de la cellulose à travers une filière dans un bain de coagulation. Dans ce bain aqueux sont formés les filaments solides par précipitation de la solution extrudée. Cette solution a une viscosité de l'ordre du Poiseuille, pour une concentration de 30<sub>WT</sub>% en dérivés de cellulose, et présente une forte alcalinité. Depuis, plusieurs sortes de fibres sont produites par voie humide et notamment les fibres à base de cellulose, de PolyAcryloNitrile (PAN) dites fibres acryliques et d'Alcool PolyVinylque (PVA). Par exemple, pour les fibres acryliques « Courtelle® » produite par la société Courtaulds, le solvant du collodion est le Thiocyanate de Sodium ( $\text{NaSCN}$ ). Le polymère est chargé à 13<sub>WT</sub>% dans le collodion dont la viscosité est  $\mu=40\text{P}$  à  $25^{\circ}\text{C}$ . La solution est extrudée à travers une filière hémicylindrique dont les capillaires d'extrusion sont de diamètres compris entre 54 et  $85\mu\text{m}$  (Figure I- 20). La capacité de production de ces fibres textiles est de l'ordre de 7.5m/min.



*Figure I- 20 : Représentation schématique de la filière hémicylindrique utilisé pour le filage des fibres acryliques Courtelle®. La plaque comprend entre 200000 et 300000 capillaires [Hagège].*

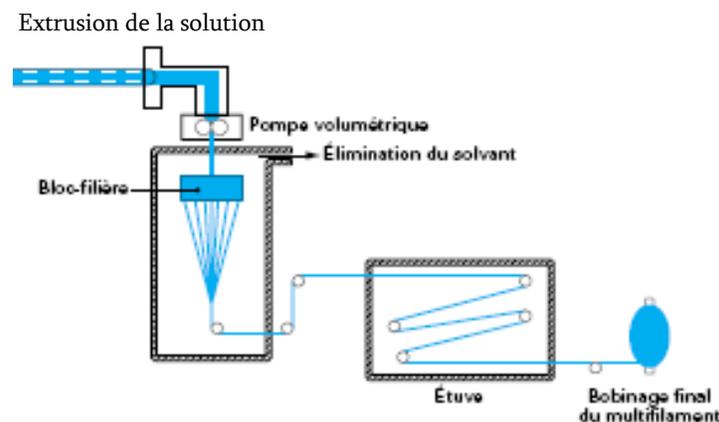
## VOIES HYBRIDES, PAR JET D'AIR SEC

Ce type de procédé, appelé procédé « air gap » ou « Dry-Jet-Wet-Spinning », est un procédé mixte entre les deux précédents procédés. En effet, ici le collodion n'est pas extrudé directement dans le bain de coagulation mais traverse à l'état sec, un intervalle d'air avant de pénétrer dans le bain. C'est par ce procédé que sont obtenues les fibres polyaramides tels que le Kevlar® [DuPont] et le Twaron® [Teijin].

Le polymère est dissous à chaud ( $T=80^{\circ}\text{C}$ ) dans de l'acide sulfurique. Cette solution est ensuite injectée dans un bain de coagulation aqueux contenant de l'acide sulfurique concentré par le procédé par jet d'air sec [Fourné]. L'intervalle d'air est de l'ordre de quelques millimètres. Pour les hauts poids moléculaires le polymère est dissous dans un mélange HydroxyPiridineThiones/N-MethylPyrrolidone (HPT)/(NMP). Pour des concentrations supérieures à 6% une phase cristal liquide apparaît. Cette solution est ainsi filée par le même procédé et les fibres résultantes sont celles qui présentent une très haute énergie de rupture, et des contraintes de rupture de l'ordre de 2-3 GPa, due à l'anisotropie de la solution. Les vitesses de bobinage de telles fibres sont typiquement de l'ordre de 100m/min [Fourné].

### I.4.3 PROCÉDES SPECIAUX

Parmi les procédés spéciaux, nous pouvons citer le procédé de filage de gel qui consiste à diriger de manière classique une solution ou une masse de polymère fondue vers une filière. La différence notable est que le solvant est éliminé dès la sortie de la pompe et non pas après extrusion dans la filière (Figure I- 21).



*Figure I- 21 : Représentation schématique du procédé de filage de gel [Hagège].*

La phase qui subit le filage est donc véritablement un gel. Cette innovation permet des taux de post-étirages de fibres beaucoup plus importants, compris entre 50 et 100 fois. Ainsi les fibres obtenues présentent à ce jour les meilleures propriétés pour des fibres

commerciales, avec par exemple des contraintes de rupture comprises entre 2 et 3GPa pour les fibres de PolyEthylène de très hauts poids moléculaires (UHMW-PE). En effet, ce procédé inventé par la société DSM est utilisé pour l'obtention des fibres UHMW-PE, notamment les fibres Dyneema® [DSM] et Spectra® [Honeywell] et de certaines fibres de PVA, notamment les KuralonII® produit par la firme Kuraray [Kuraray].

#### I.4.4 FILAGE CONTINU DE NANOTUBES DE CARBONE

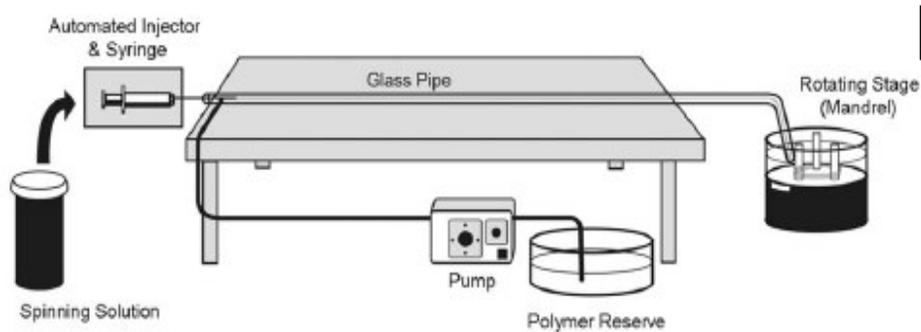
Les procédés de filage des nanotubes de carbone précédemment présentés font l'objet ces dernières années d'efforts visant à une production continue. Comme pour les fibres textiles, l'obtention de fibres à hautes performances mécaniques est réalisée à partir de procédés innovants basés sur les procédés classiques de filage.

Comme mentionné précédemment, en 2000, *Vigolo et al.* brevètent un procédé de filage en voie solvant dans lequel l'injection de la solution à filer est effectuée dans un bain de coagulation en écoulement rotatoire [Vigolo 2002, Poulin]. *Badaire et al.* brevètent dès 2003 un procédé semi-continu de filage par coagulation, inspiré de celui développé par *Vigolo et al.* La différence notable réside dans le fait que les écoulements des solutions se font de manière coaxiale dans une conduite cylindrique. Plus récemment, en 2007, directement inspirés de ces travaux pionniers, *Razal et al.* rapportent l'obtention d'une centaine de mètres de fibres composites PVA/SWNTs par un procédé semi continu de filage par coagulation [Razal 2007].

Ces procédés sont proches des procédés classiques de filage en voie solvant et plus particulièrement en voie humide. Cependant l'originalité et les difficultés de mises au point, liées au procédé, résident dans la mise en écoulement du bain de coagulation. Au-delà de la maîtrise de la coagulation de la pré-fibre, il est alors nécessaire de mettre en place des éléments de filage pour contrôler aussi les paramètres hydrodynamiques.

Par exemple, dans le procédé de *Razal et al.*, 04wt% de SWNTs HiPCO sont tout d'abord dispersés dans l'eau à l'aide de Dodécyl-Sulfate de Lithium (LDS) ajouté à 1.2wt% et d'ultrasons. Cette dispersion est ensuite injectée par un pousse seringue dans un co-écoulement linéaire d'une solution à 5wt% de PVA de poids moléculaire 77K g.mol<sup>-1</sup> et de viscosité 45-60cP (Figure I- 22). Ils ne précisent pas le type de buse utilisé pour l'injection de la dispersion. La solution de polymère est pompée grâce à une pompe péristaltique, avec un régulateur de pression monté en série pour minimiser les effets de pulsation de l'injection. La conduite de coagulation utilisée est une canne de verre de diamètre interne de 6mm et de longueur de 1.3m. Les auteurs mettent en avant l'importance du contrôle précis du centrage de l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone dans l'écoulement de la solution de polymère. Leur système de jonction en T leur permet un centrage avec une précision de ~500µm. La pré-fibre formée est ensuite collectée à l'aide

de poulies rotatives placées dans un bain intermédiaire à l'extrémité de la conduite de coagulation, avant d'être transférée vers un appareillage d'étirements et de séchage de la pré-fibre pour obtenir la fibre.



*Figure I- 22: Détails du procédé semi continu de filage par coagulation de fibres composites PVA/SWNTs. [Razal]*

Dans ces procédés, les fibres pourraient être produites continûment tant que de la dispersion de nanotubes serait injectée dans le co-écoulement de la solution de polymère. Mais la production y est limitée par d'autres contraintes. En effet les fibres doivent être récupérées dans un bain de récupération intermédiaire où s'écoulent la fibre et la solution de coagulation [Lobovsky]. Une fois le récipient de récupération rempli et/ou le bain de réserve du polymère vidé, le processus doit être stoppé. Compte tenu du débit potentiellement important de la solution de polymère, ceci limite fortement la production des fibres et rend cette méthode inadaptée pour une production continue. Un autre inconvénient est l'absence de contrôle du temps de stockage des fibres dans la solution de coagulation. En effet, les parties de fibre formée dans les premiers instants resteront un temps étendu en présence de la solution de coagulation tant qu'elles demeurent dans le bac de récupération intermédiaire. A l'inverse les portions de fibres formées en fin d'expérience avant d'être récupérées auront séjourné moins longtemps dans la solution de coagulation. Comme le temps de résidence de la fibre dans le bac de récupération intermédiaire est susceptible d'affecter la structure et les propriétés des fibres, cette approche n'est pas appropriée pour produire continûment des fibres homogènes. De plus elle est lente car il nécessite de procéder en deux étapes distinctes. La première étape est la formation de la pré-fibre et sa récupération dans le bain intermédiaire. La deuxième est l'extraction de cette fibre pour les traitements, le séchage et bobinage final.

### I.4.5 CONCLUSION

Nous avons vu que les procédés classiques de filage textile évoluent ces dernières années. Bien que la voie fondue était et reste fort usitée pour des productions industrielles de fibres, les fibres de hautes performances sont obtenues principalement à partir de polymères de hauts poids moléculaires. Ces polymères ne peuvent être filés par voie fondue sans être dégradés et doivent être filés par des procédés plus complexes basés sur les procédés en voie solvant. Ces procédés permettent en outre une meilleure structuration des chaînes polymères au sein des fibres.

De même, le filage des nanotubes de carbone peut être effectué par leur incorporation dans les procédés classiques de filage textile, cependant nous avons vu que les fibres de nanotubes de carbone à hautes performances mécaniques sont obtenues par des procédés originaux, notamment basés sur les procédés en voie solvant. Parmi ces procédés, celui développé par *Vigolo et al.* et adapté à une production semi-continue par *Badaire et al.* puis par *Razal et al.* est particulièrement intéressant. En effet, ce procédé permet l'obtention de fibres composites à base de PVA et de nanotubes de carbone aux fortes énergies de rupture, dues à une très bonne orientation de hautes fractions de nanotube de carbone dans l'axe de la fibre, de composition modulable, et pouvant subir des traitements après synthèse pour exalter ses propriétés. En outre ce procédé est très prometteur dans la mesure où il met en jeu des conditions physico-chimiques douces en termes de solvants, de température et de pression.

De manière générale, que ce soit pour la mise sous forme de nanocomposites ou de fibres, les propriétés sont limitées par la dispersion des nanotubes de carbone dans l'eau ou autres solvants ou dans les matrices polymères, surtout aux hautes fractions en nanotubes de carbone. Il est donc indispensable de maîtriser et contrôler la qualité des dispersions des nanotubes de carbone.

Par conséquent nous proposons dans le paragraphe suivant une étude bibliographique sur les différents procédés de dispersion des nanotubes de carbone. Nous nous intéresserons uniquement aux procédés de dispersion en milieu aqueux.

## I.5 DISPERSIONS AQUEUSES DE NANOTUBES DE CARBONE

Comme nous l'avons mentionné précédemment la dispersion est une étape cruciale pour optimiser les propriétés des nanomatériaux à base de nanotubes de carbone. De manière générale, pour obtenir de bonnes dispersions stables dans le temps, il est nécessaire de jouer principalement sur deux paramètres : l'affinité des nanotubes de carbone avec le solvant et l'énergie mécanique à fournir aux systèmes pour défaire les réseaux enchevêtrés des nanotubes de carbone issus de la synthèse.

### I.5.1 STABILISATION DANS LE SOLVANT

Les nanotubes de carbone sont connus pour être hydrophobes et très peu solubles. Pour arriver à les solubiliser ou disperser, il est généralement indispensable de modifier leurs propriétés de surface. Pour améliorer leur interaction avec le solvant deux principales stratégies sont étudiées : la fonctionnalisation chimique des surfaces des nanotubes de carbone <sup>[Banerjee, Bahr]</sup> et l'adsorption physique de molécules à caractère amphiphile à leurs surface <sup>[Vaisman]</sup>.

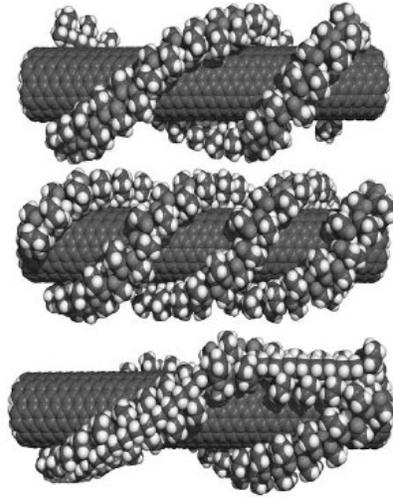
Dans cette étude nous nous intéresserons exclusivement aux dispersions aqueuses par adsorption de molécules à la surface des nanotubes de carbone. Cette méthode de dispersion est largement utilisée car elle présente l'avantage de se faire dans des conditions chimiques douces. Ainsi elle permet de ne pas modifier la structure atomique et électronique des nanotubes de carbone et éviter l'altération de leurs propriétés mécaniques et électriques. Les polymères, les protéines, l'ADN ou les tensioactifs se révèlent être de bons candidats pour disperser les nanotubes de carbone en milieu aqueux.

En revanche, il est nécessaire d'apporter de l'énergie mécanique, notamment par des ultrasons pour désenchevêtrer les nanotubes de carbone et obtenir une dispersion satisfaisante.

### STABILISATION PAR DES POLYMERES ET BIOMOLECULES

Une multitude de polymères adsorbants ont été étudiés pour stabiliser les dispersions de nanotubes de carbone en milieu aqueux <sup>[Fu]</sup>. De nombreux polymères peuvent être choisis pour l'enrobage des nanotubes de carbone (Figure I- 23), cependant ces procédés nécessitent généralement l'apport d'une énergie mécanique au système, notamment par les ultrasons.

Pour des applications liées au vivant, d'autres auteurs s'intéressent à la dispersion de nanotubes de carbone par des biomolécules [Barisci, Moulton, Ramanathan, Dieckermann]. *Zheng et al.* montrent que l'ADN dénaturé est efficace pour stabiliser les nanotubes de carbone en milieu aqueux [Zheng] et *Badaire et al.* montrent que l'utilisation de ces biomolécules permet d'obtenir des systèmes isotropes ou structurés selon la concentration [Badaire 2004b]. Très récemment *Lynam et al.* rapportent la dispersion de SWNTs par du chitosan ou de l'acide hyaluronique à l'aide d'ultrasons et permettant la mise en forme de biofibres de carbone aux propriétés mécaniques renforcées [Lynam].

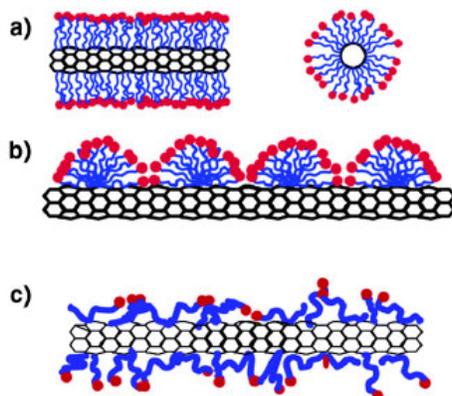


**Figure I- 23 :** Enroulements possibles lors de l'adsorption de chaînes de PVP sur un SWNT (8,8). Une double hélice (en haut), une triple hélice (milieu) et enroulement multiple (bas) [O'Connell 2001]

### STABILISATION DES DISPERSIONS PAR DES TENSIOACTIFS

De nombreux tensioactifs ont été étudiés pour disperser les nanotubes de carbone. On peut citer les tensioactifs anioniques : Dodécyl Benzène Sulfate de Sodium (SDDBS), le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS), le Butyl Benzene Sulfonate de Sodium (SBBS), le Octyl Benzene Sulfonate de Sodium (SOBS), les tensioactifs cationiques : Bromure de Décadécyl Triméthyl Ammonium (DTAB), le Bromure de Tétradécyl Triméthyl Ammonium (TTAB), et des tensioactifs non ioniques tels que le Triton X.

Différents mécanismes d'adsorption des molécules tensioactives à la surface des SWNTs sont proposés [Yurekli]. Les tensioactifs peuvent encapsuler les nanotubes (Figure I- 24(a)), s'adsorber de manière héli-micellaire sur la surface des SWNTs (Figure I- 24(b)) ou s'adsorber de manière aléatoire (Figure I- 24(c)).



*Figure I- 24: Représentations schématiques du mécanisme d'adsorption des tensioactifs à la surface des nanotubes de carbone (a) les SWNTs sont encapsulés dans des micelles cylindriques ; (b) des hémimicelles s'adsorbent sur les SWNTs ; (c) adsorption aléatoire des tensioactifs sur les SWNTs [Yurekli].*

Grossiord *et al.* se sont quant à eux intéressés au taux de tensioactifs nécessaire à une exfoliation optimale de SWNTs. Par des analyses thermogravimétriques, des mesures de tension de surface et de la spectroscopie UV-Visible, les auteurs déterminent le taux minimum de molécules de SDS nécessaire à l'obtention d'une suspension stable dans le temps. Ils l'évaluent entre 2 et 3 molécules de SDS par  $\text{nm}^2$  [Grossiord-a].

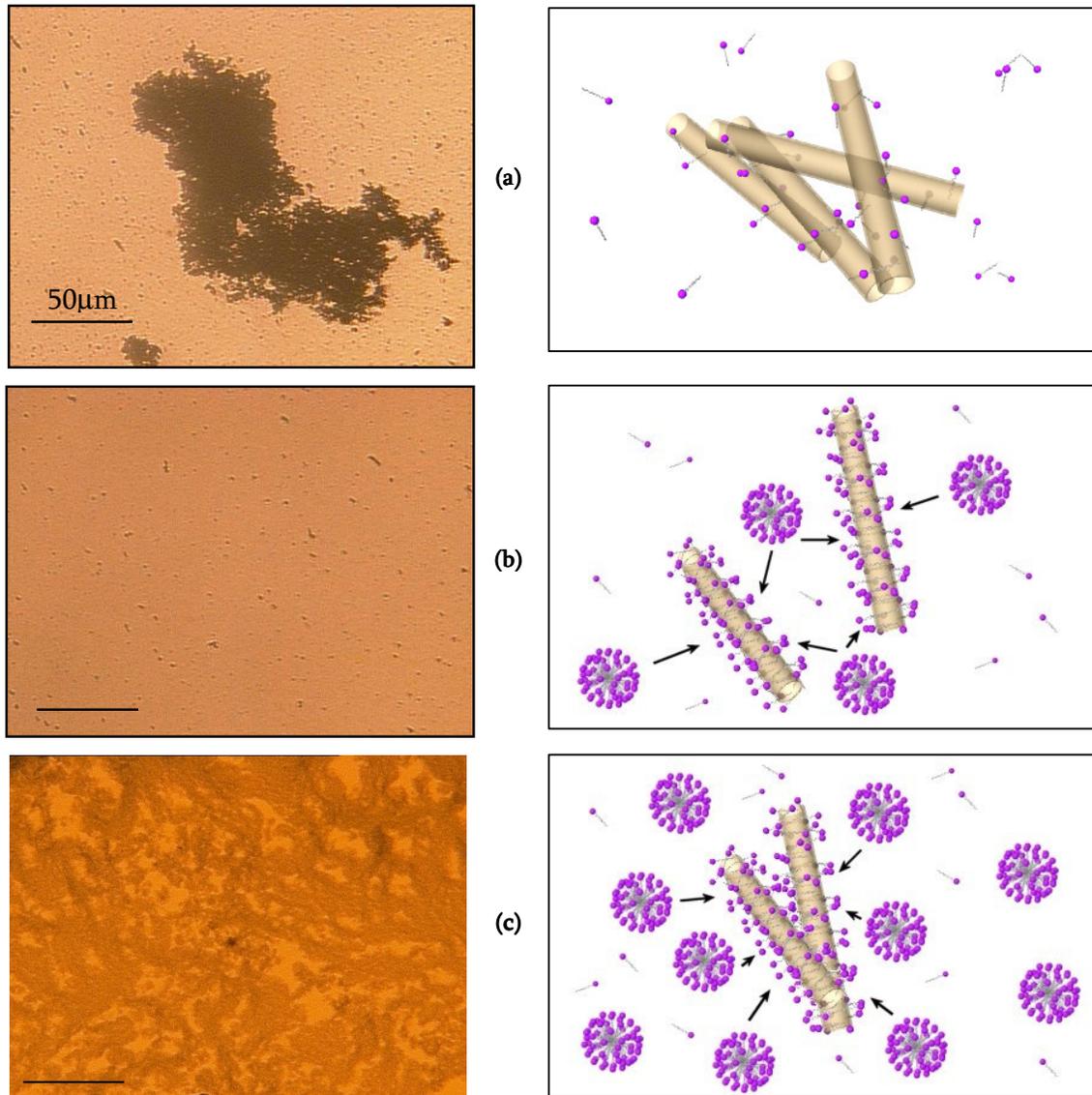
En 2000, Vigolo *et al.* [Vigolo 2002-a] ont rapporté une étude approfondie sur les conditions de dispersion pour le système [SWNTs/SDS/Eau]. Les auteurs étudient principalement l'évolution du système en fonction des concentrations.

A faible concentration en tensioactifs (Figure I- 25a), des agrégats compacts issus de la poudre sont encore observables en microscopie optique. Les ultrasons ne sont utilisés que pour réduire la taille de ces agrégats car la quantité de tensioactifs est insuffisante pour recouvrir de manière efficace les SWNTs et contrebalancer les interactions attractives de van der Waals.

En augmentant la concentration en tensioactifs, au dessus de sa concentration micellaire critique (c.m.c), les nanotubes sont dispersés de façon homogène (Figure I- 25b). Dans ce régime, la stabilité des suspensions est assurée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de tensioactifs adsorbées à la surface des nanotubes. Ces interactions électrostatiques deviennent alors prédominantes sur les interactions attractives de type de van der Waals.

Cependant, à plus haute concentration en SDS, des agrégats peu denses se forment (Figure I- 25c). Les agrégats grossissent en augmentant la concentration en tensioactifs. La viscosité de la suspension augmente également de manière significative. Un tel comportement est attribué à l'augmentation de la concentration en micelles de SDS en solution. Ces micelles définissent un volume exclu autour des fagots de nanotubes, c'est-à-dire un volume dans lequel elles ne peuvent accéder en raison de gêne stérique. La

pression osmotique exercée par les micelles sur les fagots n'est plus uniforme lorsque deux nanotubes de carbone s'approchent l'un de l'autre et génère des interactions attractives, dites de déplétion entre les nanotubes. Les agrégats formés par interactions de déplétion n'ont pas tendance à sédimenter, il est par conséquent primordial d'effectuer une vérification au microscope optique avant d'utiliser une suspension car il est visuellement difficile de faire la différence entre les suspensions homogènes et celles contenant ce type d'agrégats.



**Figure I- 25** : A gauche, clichés de microscopie optique (échelle = 50  $\mu\text{m}$ ) de SWNTs dans des solutions de SDS. (a) à basse concentration ; (b) à concentration intermédiaire ; (c) à concentration élevée en SDS. Les schémas sur la droite représentent le comportement des fagots de nanotubes dans ces solutions. Les flèches schématisent la pression des micelles sur les fagots de nanotubes. Plus la concentration en SDS est élevée, et plus cette pression augmente, jusqu'à contrebalancer les répulsions électrostatiques entre fagots qui restent alors agrégés tant que la concentration en micelles ne diminue pas <sup>[Badaire 2005]</sup>.

En faisant varier la concentration en tensioactifs et en nanotubes, *Vigolo et al.* déterminent les conditions de dispersion optimales, c'est-à-dire pour disperser une quantité maximale de nanotubes sans qu'apparaissent les agrégats dus à la déplétion. En effet, en vue d'une mise en forme macroscopique il est avantageux de concentrer les dispersions en nanotubes afin d'améliorer au mieux les propriétés du matériau macroscopique. Les dispersions 0.3<sub>WT%</sub> SWNTs / 1.2<sub>WT%</sub> SDS semblent donc optimales pour le procédé de filage des nanotubes que les auteurs proposent.

Dans un travail ultérieur, *Badaire et al.* s'intéressent à l'influence de la structure des nanotubes sur leur comportement en suspension, en étudiant l'évolution du système [MWNTs/SDS/Eau] en fonction des concentrations. Ils montrent des comportements qualitativement identiques dans les systèmes de SWNTs et MWNTs, ce qui suggère que la topologie des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre tubes. Le couple 0.9<sub>WT%</sub> MWNTs / 1.2<sub>WT%</sub> SDS [Badaire 2004] semble être optimal pour une mise en forme macroscopique par le procédé de filage décrit en *Vigolo et al.* [Vigolo 2000].

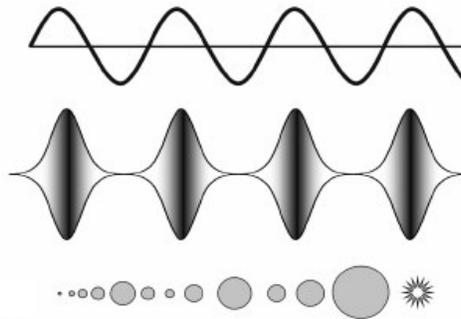
## I.5.2 HOMOGENEISATION ULTRASONORE

Pour obtenir des dispersions homogènes de nanotubes de carbone, la stabilisation physique dans le solvant n'est pas suffisante. Il est nécessaire d'apporter de l'énergie mécanique au système pour désenchevêtrer les nanotubes de carbone. Des essais ont été effectués à l'aide de mélangeurs pour obtenir des dispersions homogènes. *Ikeda et al.* rapportent en 2006 la dispersion aqueuse de SWNTs à l'aide de nucléotides et d'un broyeur à vibration à haute vitesse « High-Speed Vibration Milling (HSVM) ». Cependant une haute fraction de nanotubes de carbone n'est pas dispersée et doit être éliminée par centrifugation [Ikeda]. *Badaire et al.* utilisent un mélangeur à hauts cisaillement de type Silverson L4RT pour disperser des SWNTs à l'aide de SDS. Les auteurs utilisent le mélangeur en prétraitement avant homogénéisation par les ultrasons. Le mélangeur permet de défaire une partie des nanotubes enchevêtrés mais les ultrasons sont nécessaires pour casser les agrégats compacts [Badaire 2004]. Les mélangeurs classiques ne permettent pas d'apporter une énergie mécanique suffisante pour disperser les nanotubes de carbone, et c'est pourquoi les ultrasons sont généralement employés.

En effet, les ultrasons sont couramment utilisés pour disperser des particules colloïdales. De manière générale, les ultrasons sont reconnus comme la méthode la plus efficace pour générer de hautes contraintes mécaniques dans un milieu liquide [Mason 2002, Suslick 1999]. Ils permettent notamment de produire des contraintes de cisaillement susceptibles d'étirer, dégrader ou même casser des macromolécules.

## LES ULTRASONS

Aux hautes fréquences, les éléments piézoélectriques convertissent une énergie électrique en une énergie mécanique, produisant des sons à hautes fréquences. Selon leur fréquence les ultrasons sont alors dits destructifs (20kHz-2MHz) ou non destructifs (5MHz-10MHz). Les ultrasons dits destructifs induisent le phénomène de cavitation acoustique, à l'origine des dégradations des molécules. Lorsqu'un liquide est soumis à des ultrasons, les ondes sonores compressent et étirent localement le liquide (Figure I- 26). Ces cycles de compression et d'étirement éloignent les molécules jusqu'à ce que la distance entre les molécules devienne trop grande et « casse » alors le liquide. On parle alors de « pression négative », c'est-à-dire que la pression locale devient inférieure à la pression de vapeur du liquide. Il y a alors un véritable changement de phase de la phase liquide à la phase gazeuse. Ces bulles de gaz qui apparaissent sont des bulles de cavitation. Elles se forme de manière spontanée à partir d'une pression acoustique seuil  $P_s$  au dessus d'une pression seuil dite de Blake <sup>[Hilgenfeldt]</sup>. La pression acoustique maximum dépend de la densité  $\rho$  du liquide, de l'intensité  $I_{US}$  fournie par l'appareil à ultrasons, et de la vitesse  $c$  du son tel que  $Pa = \sqrt{2\rho c I_{US}}$  <sup>[Kuijpers 2002]</sup>.



*Figure I- 26 : Représentation schématique de la création, de la croissance et de l'implosion des bulles de cavitation*

## CAVITATION ACOUSTIQUE

La cavitation acoustique dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques du solvant, notamment sa viscosité, la température et la pression. La cavitation acoustique peut donc être divisée en trois étapes : la création, la croissance et l'implosion de bulles microscopiques de gaz. Une fois créées, la taille des bulles de cavitation augmente sur quelques dizaines de microsecondes par des cycles de compression et de raréfaction (Figure I- 26). On parle de « diffusion rectifiée » <sup>[Crum, Lee]</sup>. Il existe différents modèles pour décrire la croissance des bulles de cavitation et on peut décrire la dynamique de croissance des bulles par l'équation de Rayleigh-Plesset <sup>[Leighton]</sup> :

$$R \ddot{R} + \frac{3}{2} \dot{R}^2 = \frac{1}{\rho} (P_g - P_0 - P(t)) - 4\mu \frac{\dot{R}}{R} - \frac{2\sigma}{R}$$

où  $\rho$  est la densité,  $\mu$  la viscosité du liquide,  $R$  le rayon de la bulle,  $P_g$  la pression dans la bulle,  $P_0$  la pression du liquide, et  $P(t)$  la pression acoustique. Quand la taille des bulles atteint une taille critique de résonance, elles deviennent instables et s'effondrent. Notons que cette taille critique peut atteindre plusieurs centaines de microns dans l'eau pour une expérience à atmosphère ambiante (Figure I- 27) [Kuijpers 2002].

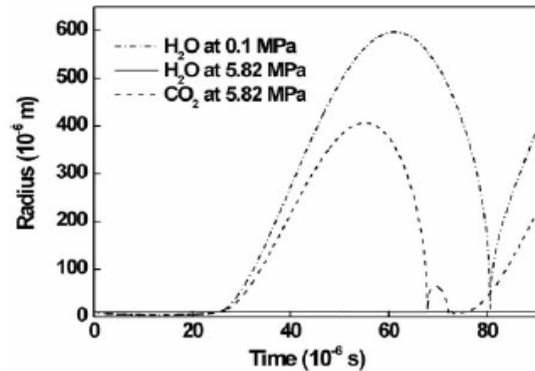


Figure I- 27 : Evolution temporelle de la taille des bulles de cavitation en fonction du solvant et de la pression extérieure [Kuijpers 2002].

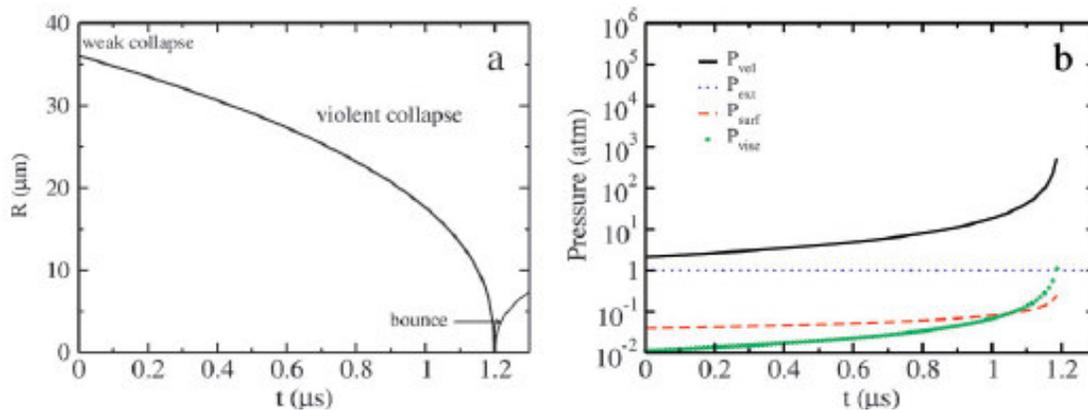


Figure I- 28 : Collapse d'une bulle de cavitation selon l'équation de Rayleigh-Plesset. Evolutions temporelles du rayon de la bulle de cavitation (a) et de la pression (b) [Lugli].

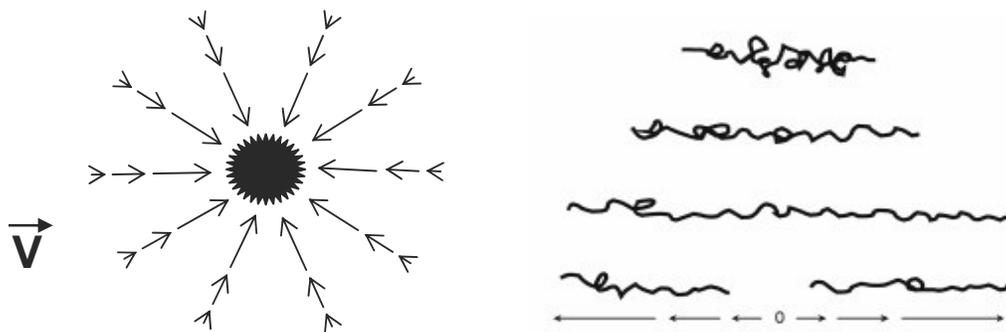
Les ultrasons génèrent aussi bien des effets chimiques que mécaniques. Lors de l'implosion des bulles de cavitation, le liquide environnant est très fortement accéléré et les nombreuses collisions entre les molécules créent des « hot-spots » où les températures peuvent atteindre 5000K et des pressions locales de 200bars (Figure I- 28) [Suslick 1986, Ashokkumar, Didenko 2000]. Ces « hot-spots » sont des lieux privilégiés pour initier des réactions chimiques [Didenko 2002] telles que la formation de radicaux ou pour la sonoluminescence [Lohse]. Ces « micro-réacteurs » sont d'ailleurs couramment utilisés pour initier des polymérisations et de manière générale permettre la sonochimie [Suslick 1990, Mason 1999]. Ils s'accompagnent aussi de forts taux de cisaillements dans le liquide environnant par les effets de la cavitation acoustique. Ces effets mécaniques sont déjà industriellement utilisés pour le traitement et

le lavage de surface. Mais ces forts cisaillements peuvent aussi induire des dégradations des matériaux traités, comme la coupure des chaînes polymères [Odell, Nguyen 1992].

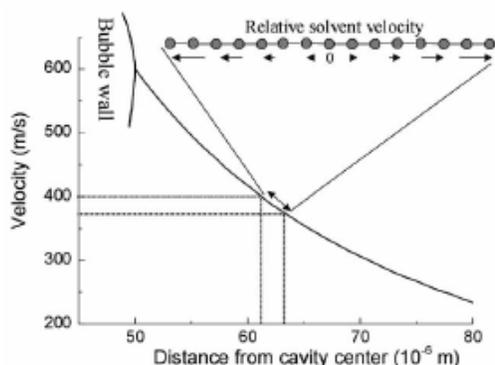
### COUPURE DE CHAINES POLYMERES PAR LES ULTRASONS

L'implosion des bulles de cavitation induit de forts gradients de vitesse d'écoulement du liquide environnant sur des distances de plusieurs microns (Figure I- 30). La vitesse du liquide peut atteindre  $400 \text{ m.s}^{-1}$  et les taux de cisaillement élongationnel [Agarwal]  $\frac{d\epsilon}{dt} = -2 \frac{R^2}{r^3} \dot{R}$  (où R est le rayon de la bulle et r la distance entre la chaîne et la cavité) sont estimées entre  $10^7$  et  $10^9 \text{ s}^{-1}$ .

De nombreux travaux de recherche proposent des modèles différents pour décrire la scission des chaînes polymères [Schmid, Melville, Price, Shen, Suslick, Mason, Van der Hoff, Giz]. On peut retenir les modèles développés par *Nguyen et al.* et *Kuijpers et al.* qui assimilent les chaînes polymère comme un enchaînement "tige-sphère" ("bead-rod"). Selon leurs travaux, une chaîne polymère située au voisinage de l'implosion d'une bulle de cavitation est soumise au gradient de vitesse du fluide (Figure I- 29). L'extrémité de la chaîne la plus proche de la cavité est fortement accélérée tandis que l'autre extrémité est dans une zone où le fluide est moins rapide. En conséquence, de par la vitesse relative du fluide s'exerçant sur la chaîne étirée, la chaîne est alors étirée puis coupée [Nguyen 1997, Kuijpers 2004]. Notons que les polymères doivent être de poids moléculaire suffisant pour que les taux de cisaillement élongationnel puissent casser une liaison [Casale]. Les bouts de chaînes sont hautement réactifs et permettent par ailleurs des réarrangements ou des réactions secondaires avec d'autres molécules [Basedow]. De plus, la scission ne se fait pas de manière aléatoire mais se situe essentiellement en leur centre (Figure I- 30).



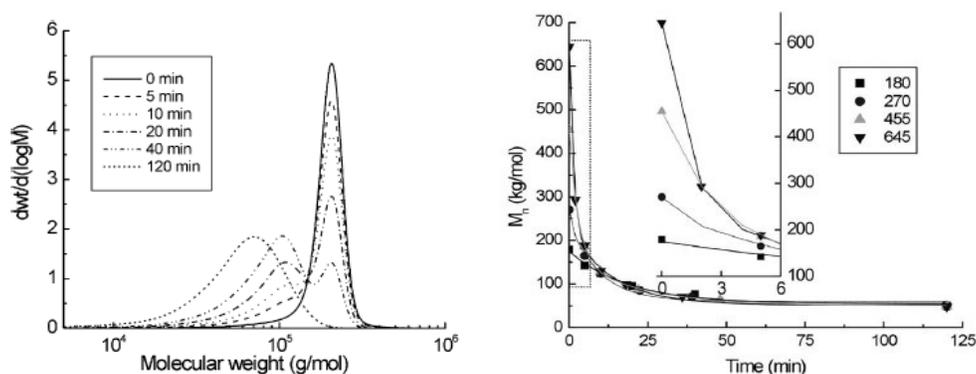
**Figure I- 29 :** Représentation schématique de la création d'un gradient de vitesse autour de la bulle de cavitation qui implose (à gauche) et de l'étirement jusqu'à cassure des chaînes polymères (à droite) induits par les taux de cisaillement élongationnel.



**Figure I- 30 :** Représentation schématique du profil de vitesse du fluide environnant une bulle de cavitation qui implose et de la vitesse relative du fluide auprès d'une chaîne polymère étirée [Kuijpers 2004].

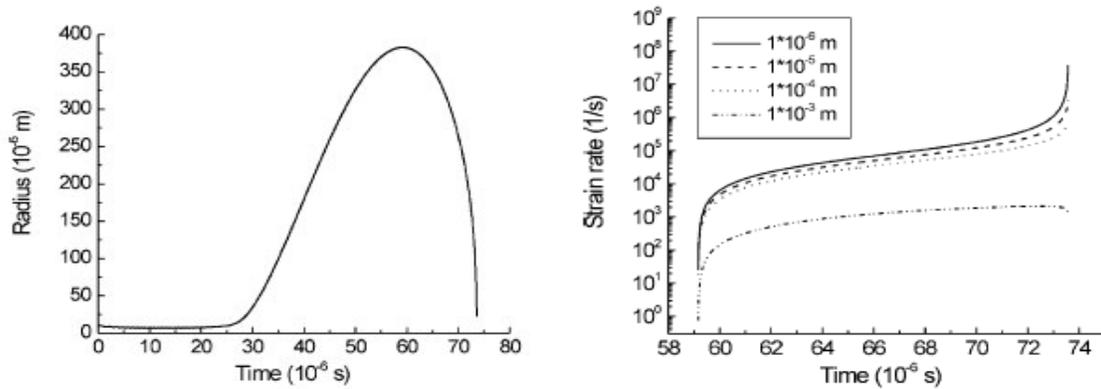
En effet, *Kuijpers et al.* étudient expérimentalement la scission de chaînes de PolyMéthAcrylate de Méthyle (PMMA) dispersés dans du MéthylMéthAcrylate (MMA) et soumis aux ultrasons ( $f=20\text{kHz}$ ,  $P_{US}=55\text{W}$ ). Ils montrent qu'au bout de quarante minutes d'ultrasons, les polymères de poids moléculaires  $M_w=10^5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  sont formés à partir d'une distribution initiale à vingt minutes centrée sur  $M_w=2\cdot 10^5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figure I- 31).

De plus, pour des chaînes de PMMA de poids moléculaires initiaux différents ( $M_w=18\cdot 10^4$ ,  $27\cdot 10^4$ ,  $45,5\cdot 10^4$ ,  $64,5\cdot 10^4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), la scission stoppe à un même et unique poids moléculaire ( $5\cdot 10^4\text{g/mol}$ ). A ce poids moléculaire critique la constante de dissociation est nulle.



**Figure I- 31 :** Evolution temporelle de la distribution de poids moléculaires de chaînes de PMMA, initialement à  $M_w=18\cdot 10^4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et soumis aux ultrasons ( $f=20\text{kHz}$ ,  $P_{US}=55\text{W}$ ) (à gauche) et évolution temporelle du poids moléculaires de chaînes de PMMA de poids moléculaires initiaux différents ( $M_w=18\cdot 10^4$ ,  $27\cdot 10^4$ ,  $45,5\cdot 10^4$ ,  $64,5\cdot 10^4\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (à droite) [Kuijpers 2004].

Les auteurs évaluent aussi théoriquement l'évolution de la taille des bulles de cavitation lors de leur croissance et de leur implosion (Figure I- 32) et calculent le taux de cisaillement élongationnel résultant. Les estimations théoriques sont très élevés puisque de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9\text{s}^{-1}$  en fonction de l'évolution de la taille des bulles. Nous comprenons ainsi l'efficacité des ultrasons pour disperser les nanotubes de carbone, les mélangeurs traditionnels ne pouvant atteindre que des taux de cisaillement élongationnel de l'ordre de  $\sim 4000\text{s}^{-1}$  [Ahir].



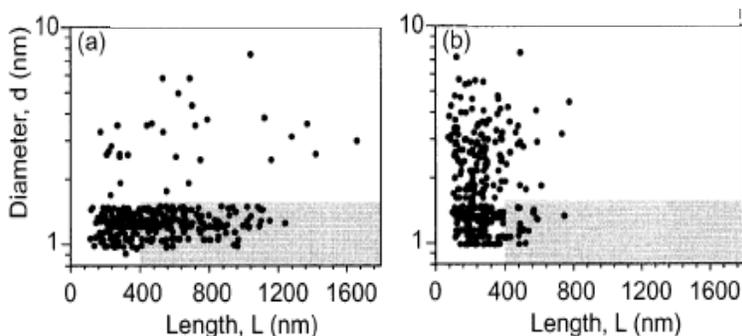
**Figure I- 32 :** Calcul du rayon d'une bulle de cavitation dans le méthacrylate de méthyle (MMA) à pression atmosphérique, à  $T=20^{\circ}\text{C}$  (à gauche) et contrainte de cisaillement élongationnel à différentes distances d'une cavité dans le MMA (à droite) [Kuijpers 2004]

Il est intéressant de noter que la quantification des effets des ultrasons sur les polymères permet de vérifier que la cavitation acoustique est essentiellement régie par les propriétés physico-chimiques du solvant. Plusieurs paramètres ont une influence notable. Les cinétiques de coupure peuvent être compliquées, notamment par les variations de la viscosité à mesure que les polymères sont coupés par les ultrasons [Price-b]. Les effets de température ont aussi été étudiés, les dégradations étant plus importante aux basses températures [Price-a]. En effet les basses températures favorisent le phénomène de cavitation par un abaissement de la pression de vapeur du solvant.

### COUPURE DE NANOTUBES DE CARBONE PAR LES ULTRASONS

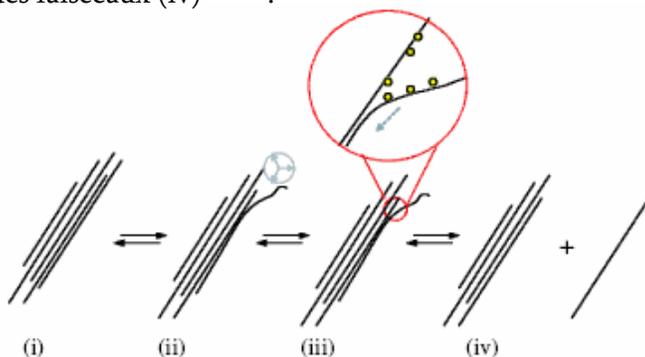
Dans le procédé de mise en suspension des MWNTs précédemment décrit, les tensioactifs utilisés ne sont pas suffisants pour contrebalancer les interactions attractives existantes entre les MWNTs initialement agrégés. Il est alors indispensable de fournir une haute énergie mécanique au système pour casser les agrégats. Des tests effectués au laboratoire ont montré qu'une simple agitation mécanique par un mélangeur de type Silverson® ne suffit pas pour disperser les nanotubes de carbone. En revanche l'application d'ultrasons se révèle une méthode appropriée pour casser les agrégats de nanotubes et/ou individualiser les SWNTs initialement en faisceaux [O'Connell 2002]. Néanmoins, il est connu que cela s'accompagne d'une dégradation des nanotubes de carbone. Ces dégradations sous l'effet des ultrasons ont déjà été observées dès 1996 par microscopie électronique en transmission et spectroscopie Raman [Lu]. En 2003 Islam et al. rapportent la mise en suspension de haute fraction de SWNTs (HiPCO) par divers tensioactifs (SDBS, SOBS, SBBS, SDS, Triton-X, DTAB...) à l'aide d'un bain à ultrasons ( $f=12\text{W}$ ,  $P=55\text{W}$  pendant  $\sim 24\text{h}$ ). Les auteurs mettent notamment en évidence l'individualisation des SWNTs par les ultrasons, ce qui se traduit par une forte réduction

des diamètres moyens mesurés entre 1 et 2 nm <sup>[Islam]</sup>. De plus ils comparent l'efficacité d'utilisation d'un bain ou d'une sonde pour délivrer les ultrasons au milieu. Les mesures de longueurs démontrent une plus forte fragmentation des SWNTs d'un facteur deux lors de l'utilisation d'une sonotrode au lieu d'un bain à ultrasons (Figure I- 33).



**Figure I- 33 :** Distribution de longueurs et de diamètre de suspensions de SWNTs stabilisés par du SDDBS et des ultrasons : (a) le bain à ultrasons permet d'obtenir un taux élevé de SWNTs individualisés ( $90 \pm 5\%$ ) et la longueur moyenne des SWNTs est  $\langle L \rangle \approx 516 \pm 286$  nm. (b) le bain à ultrasons permet une individualisation moindre ( $50 \pm 5\%$ ) et les SWNTs sont davantage fragmentés ( $\langle L \rangle \approx 267 \pm 126$  nm) <sup>[Islam]</sup>.

Strano *et al.* proposent un mécanisme pour décrire l'exfoliation des SWNTs initialement en faisceaux par des tensioactifs, sous l'effet des ultrasons (Figure I- 34). Les ultrasons provoquent l'effilochement au bout des faisceaux (ii), permettant l'accès à la surface des SWNTs individuels aux molécules tensioactives (iii), jusqu'à la libération de SWNT individuel des faisceaux (iv) <sup>[Strano]</sup>.



**Figure I- 34 :** Mécanisme proposé pour l'individualisation des SWNTs hors des faisceaux (i). Les ultrasons provoquent l'effilochement au bout des faisceaux (ii), permettant l'accès à la surface des SWNTs individuels aux molécules tensioactives (iii), jusqu'à la libération de SWNT individuel des faisceaux (iv). <sup>[Strano]</sup>.

Bien que ces travaux permettent une meilleure compréhension des effets des ultrasons sur les nanotubes de carbone, ils restent néanmoins qualitatifs. Pour aller plus loin, *Badaire et al.* mettent en évidence en 2004 la fragmentation de SWNTs par les ultrasons par des mesures statistiques de longueurs effectuées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur des SWNTs dispersés en milieu aqueux par du SDS. Les auteurs montrent que cette dégradation est d'autant plus importante que la puissance ou le temps d'application des ultrasons sont élevés. Ils remarquent qu'il est préférable d'employer de

fortes puissances d'ultrasons pour individualiser les SWNTs initialement en faisceaux [Badaire 2004]. Grossiord *et al.* ont par ailleurs montré que l'individualisation des SWNTs par les ultrasons en présence de SDS en milieu aqueux peut être détectée par une saturation de l'absorbance dans l'UV-Visible des dispersions en fonction de l'énergie acoustique fournie au système [Grossiorda-b].

Plus récemment, Hennrich *et al.* ont décrit la cassure de SWNTs par un modèle continu analogue à celui décrivant la coupure des chaînes polymères [Hennrich]. La scission des nanotubes de carbone serait alors gouvernée par la force de friction s'exerçant sur le nanotube, maximale au centre :

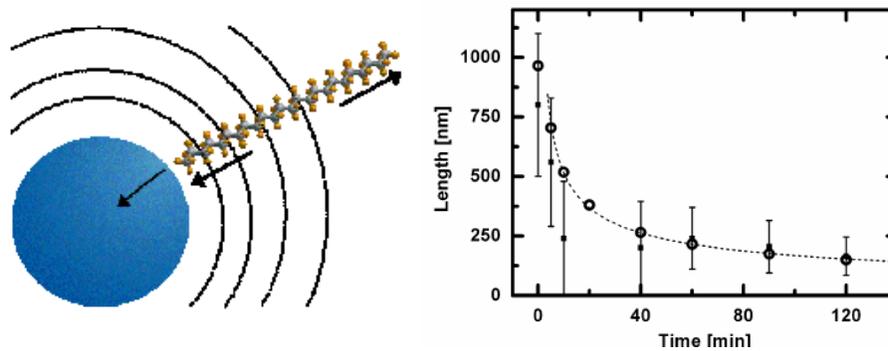
$$F = \frac{1}{2} \pi \mu \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) L^2$$

où  $\mu$  est la viscosité du solvant,  $\frac{d\varepsilon}{dt}$  le taux de cisaillement élongationnel et  $L$  la longueur du nanotube de carbone.

Les nanotubes sont coupés jusqu'à une longueur critique  $L_T$ . En effet, selon Hennrich *et al.* la scission des nanotubes de carbone saturerait lorsque le taux de cisaillement élongationnel égale la contrainte de rupture  $\sigma$  des nanotubes de carbone en suspension :

$$\sigma = 2\mu \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) L_T^2$$

Les auteurs ont vérifié expérimentalement la saturation de taille de SWNTs dispersés dans l'eau avec du cholate de sodium et soumis aux ultrasons ( $f= 20\text{kHz}$ ,  $P_{US} = 20\text{W}$ ) (Figure I- 35). Les mesures de taille ont été effectuées par comptage sur des images AFM.



**Figure I- 35 :** Représentation schématique de l'étirement et scission d'un nanotube de carbone au voisinage d'une cavité (à gauche) et saturation de la longueur des nanotubes de carbone au cours du temps d'application des ultrasons. Comparaison des valeurs mesurés par comptage sur images AFM (■) et de la distribution calculée par le modèle décrit (○). La courbe (---) représente l'ajustement par une dépendance au temps par une loi de puissance en  $-0.49$  [Hennrich].

### MODELE CINETIQUE POUR LA SCISSION DE POLYMERES OU DE SWNTS

Le meilleur ajustement observé (Figure I- 35) est une fonction dépendant du temps d'application des ultrasons par une loi de puissance en  $T_{US}^{-0.49}$ . Cette dépendance des longueurs en  $T_{US}^{-0.49}$  est proche de celle observée par certains auteurs pour décrire la cassure des chaînes polymères par les ultrasons. Ces résultats sont en accord avec un modèle simple de scission des nanotubes de carbone ou de polymères selon une cinétique du premier ordre. Ces modèles prévoient une cassure de chaînes polymères étirées sous l'effet d'une force de friction induite par l'implosion de bulles de cavitation à leurs voisinages.

Pour mieux comprendre les cinétiques proposées, définissons  $n(t)$  la quantité de chaînes polymères de longueurs  $l(t)$ , au moment  $t$  et  $l_0$  leur longueur initiale. De manière générale, pour respecter la conservation de la matière :

$$l_0 = n(t) \times l(t) \quad \text{éq. (1)}$$

En considérant la scission des objets comme une réaction du premier ordre :

$$\frac{dn(t)}{dt} = K \times n(t) \quad \text{éq. (2)} \quad K, \text{ constante de dissociation.}$$

Dans la plupart des modèles la constante de dissociation  $K$  n'est généralement pas constante. En effet, si on considère que les chaînes rompent sous l'influence de la force de friction sur les objets, la dissociation dépend de la longueur quadratique des objets :

$$K \propto l(t)^2 \quad \text{éq. (3)}$$

Donc en reprenant éq. (1):  $K \propto \frac{l_0^2}{n(t)^2}$

Ainsi éq. (2) devient  $\frac{dn(t)}{dt} \propto \frac{l_0^2}{n(t)}$  soit  $n(t) \times dn(t) \propto l_0^2 \times dt$

Après intégration on obtient :  $n(t) \propto t^{\left(\frac{1}{2}\right)}$  soit  $l(t) \propto t^{\left(-\frac{1}{2}\right)}$

La cinétique de coupure aux temps courts est donc théoriquement  $\propto T_{US}^{\frac{1}{2}}$ . De plus aux longs temps d'application des ultrasons, ces modèles prévoient une saturation des longueurs lorsque les effets du cisaillement sont insuffisants pour casser les liaisons.

## I.6 CONCLUSION ET PROBLEMATIQUE

Nous avons vu dans ce chapitre d'introduction que les nanotubes de carbone sont des matériaux aux propriétés exceptionnelles, que ce soit les propriétés mécaniques, électriques, électrochimiques, ou électromécaniques. Depuis leur découverte, les recherches se sont concentrées sur la caractérisation de ces propriétés. Les valeurs expérimentales, bien qu'inférieures aux prédictions théoriques en font de très bons candidats pour l'obtention de nanocomposites à hautes performances. Ainsi, les recherches actuelles se concentrent davantage sur la mise en forme des nanotubes de carbone pour obtenir des matériaux macroscopiques tirant au mieux profit de leurs propriétés intrinsèques. A travers les exemples présentés, nous avons vu qu'un renforcement optimal des nanocomposites passe par une bonne dispersion des nanotubes de carbone, une augmentation de leur fraction massique et leur structuration.

Une voie prometteuse est la structuration des nanotubes de carbone sous forme de fibres. Nous avons également vu que pour y parvenir, l'incorporation des nanotubes de carbone dans les procédés classiques de filage permettent d'améliorer sensiblement les propriétés des fibres. Cependant, les meilleures propriétés sont obtenues par la mise au point de nouveaux procédés originaux de filage des nanotubes de carbone, en voie sèche ou humide. Parmi ceux-ci le procédé mis au point par *Vigolo et al.* <sup>[Vigolo]</sup> en 2000 est particulièrement intéressant car il permet l'obtention de fibres composites aux propriétés d'absorption d'énergie comparables voire meilleures que les fibres actuelles telles que les fibres polyaramides Kevlar® et Twaron® <sup>[Miaudet 2005, Miaudet 2007]</sup>.

L'obtention de telles fibres en grandes quantités reste un défi majeur. Elle requiert une adaptation des procédés à une plus grande échelle et passe nécessairement par une optimisation des différentes étapes de formulation et mise en forme des nanotubes de carbone. En effet, les propriétés finales des composites et fibres à base de nanotubes de carbone dépendent directement des propriétés des nanotubes de carbone. De plus, pour exploiter au mieux les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone au sein de matériaux macroscopiques, il est primordial de disposer au préalable de dispersions parfaitement homogènes. L'application d'ultrasons est le principal moyen développé pour casser les agrégats de nanotubes de carbone. Ce traitement est loin d'être anodin car il affecte grandement les dimensions des nanotubes de carbone et nous avons vu que certains travaux s'intéressent à la corrélation entre les dimensions des nanotubes de carbone et les conditions ultrasonores employées <sup>[Islam, Badaire 2005]</sup>. Or, les propriétés de matériaux à base de nanotubes sont directement liées aux dimensions des nanotubes. Par exemple, le taux de percolation dans un composite devrait diminuer avec l'augmentation de l'anisotropie des nanotubes <sup>[Balberg]</sup>. Le renforcement mécanique dans les matériaux composites devait aussi être optimisé avec des nanotubes ou des fagots longs et fins

[Thostenson, Cox, Cadek]. Au contraire, des nanotubes plus courts peuvent présenter une chimie plus riche en raison des liaisons pendantes à leurs extrémités, et devraient être plus adaptés pour des applications en électronique [Liu 1998, Yudasaka]. Il est donc essentiel de pouvoir caractériser et contrôler au mieux les dimensions des nanotubes avant la formulation de matériaux. C'est autour de ces questions que s'articulent les travaux de thèse ici présentés.

## Chapitre II- Caractérisations de Nanotubes de Carbone

---

Nous venons de voir dans le chapitre précédent qu'il est important de contrôler les propriétés physico-chimiques des nanotubes de carbone, et notamment leurs propriétés structurales, notamment en terme de longueurs, de tortuosité et d'enchevêtrement pour optimiser le renfort des matériaux composites finaux. Dans ce deuxième chapitre, nous nous attachons donc tout d'abord à présenter les systèmes étudiés, en caractérisant les propriétés structurales, morphologiques et chimiques des nanotubes de carbone utilisés dans la thèse avant et après purification. Nous nous intéresserons notamment à des lots de nanotubes de carbone qui présentent qualitativement des différences au niveau du filage.

---

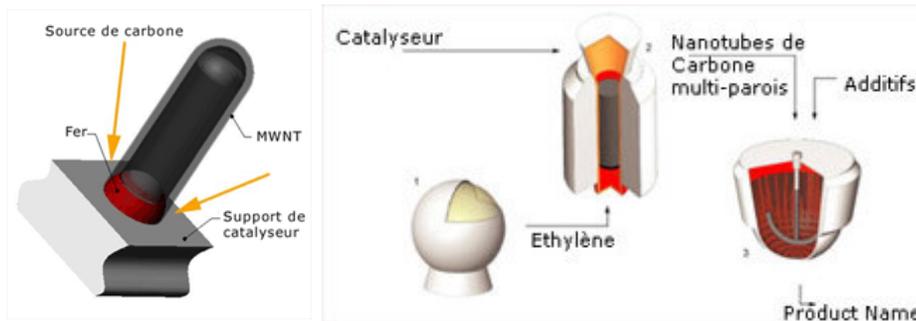
II.1	Présentation des MWNTs et des SWNTs utilisés .....	62
II.1.1	MWNTs Graphistrength C100 Arkema .....	62
II.1.2	SWNTs Elicarb® et HiPCO .....	63
II.1.3	Adéquation des Nanotubes de Carbone au Filage par Coagulation.....	63
II.2	Caractérisations des MWNTs issus de la Synthèse .....	64
II.2.1	Impuretés issues de la Synthèse.....	64
II.2.2	Caractérisations Chimiques des MWNTs .....	65
II.2.3	Morphologie des Nanotubes de Carbone par MEB .....	67
II.3	Caractérisation des MWNTs après Purification .....	68
II.3.1	Protocole de Purification .....	69
II.3.2	Impuretés .....	69
II.3.3	Caractérisations Chimiques des MWNTs .....	70
II.3.4	Morphologie des Nanotubes de Carbone par MEB .....	70
II.3.5	Tortuosité des Nanotubes de Carbone .....	71
II.4	Conclusion du Chapitre II .....	79

## II.1 PRESENTATION DES MWNTS ET DES SWNTS UTILISES

Nous avons principalement étudié des MWNTs Graphistrength® C100, fourni par Arkema pour la quantification des effets des ultrasons sur les nanotubes de carbone. Nous avons utilisé des SWNTs commerciaux Elicarb® et HiPCO pour d'autres expériences complémentaires. Comme mentionné dans le premier chapitre, malgré les nombreuses études apportant une contribution significative à la production des nanotubes, les limitations actuelles résident encore dans le manque de reproductibilité dans la qualité des nanotubes, notamment pour avoir des nanotubes avec moins de défauts, moins tortueux et moins enchevêtrés. Il est donc indispensable, avant même d'envisager la dispersion ou la mise en forme macroscopique des nanotubes de carbone, de connaître les propriétés structurales et physico-chimiques des matériaux de départ.

### II.1.1 MWNTS GRAPHISTRENGTH C100 ARKEMA

Les MWNTs Graphistrength C100 ont été fournis par le Groupement de Recherche de Lacq (GRL) d'Arkema. Il faut rappeler que les MWNTs Graphistrength sont synthétisés par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD). Dans ce procédé de synthèse développé par Arkema, un flux d'éthylène assure l'apport continu en source de carbone. Les catalyseurs sont des particules de fer déposées à la surface de billes d'alumine qui assurent le rôle de substrat (Figure II- 1).



**Figure II- 1** : Schéma simplifié du procédé de synthèse des MWNTs Graphistrength C100. *A gauche : croissance des nanotubes sur les catalyseurs de fer déposés sur un substrat en alumine. A droite : procédé global de synthèse.* [Arkema]

Arkema a fourni trois lots de nanotubes spécialement sélectionnés pour cette étude. Ces trois lots diffèrent de par les paramètres de synthèse utilisés pour leur obtention, en modifiant notamment le taux de catalyseurs injectés dans le réacteur. Dans le tableau suivant (Figure II- 2), ces trois lots sont classés par taux de catalyseurs croissants, le lot #6077 étant celui pour lequel le taux de catalyseurs est maximal. Parmi ces trois lots, seul le lot #6068 a été obtenu de manière continue.

<i>Référence</i>	<i>Procédé</i>	<i>Taux de cendres (%)</i>	<i>Productivité</i>
<b>#6068</b>	Continu	7	Forte
<b>#6078</b>	Batch	10	Moyenne
<b>#6077</b>	Batch	20	Faible

*Figure II- 2 : Tableau présentant les caractéristiques des trois lots de MWNTs Graphistrength C100 utilisés : #6068, #6078 et #6077*

### II.1.2 SWNTS ELICARB® ET HiPCO

Les SWNTs utilisés sont des grades commerciaux de type HiPCO lot #R0488 obtenus auprès de Carbon Nanotechnologies Inc., et Elicarb® lot #PR0925-60532/37 auprès de Thomas Swan. Il faut noter que les nanotubes de carbone Elicarb® sont en fait un mélange de nanotubes de carbone, principalement de SWNTs et de nanotubes double et triple parois.

### II.1.3 ADEQUATION DES NANOTUBES DE CARBONE AU FILAGE PAR COAGULATION

Nous avons évalué de manière qualitative l'aptitude des nanotubes de carbone au filage dans un bain de coagulation en rotation. Pour de mêmes conditions expérimentales, nous avons observé une différence significative entre les lots de nanotubes de carbone. En effet, tandis que les SWNTs Elicarb® et HiPCO permettent l'obtention aisée de fibres robustes, le filage des MWNTs #6068, #6078 et #6077 s'avère plus difficile. Parmi ces trois lots, le #6077 ne permet pas l'obtention de fibres, alors que le filage semble plus facile à partir de MWNTs #6078. Aujourd'hui, on ne sait pas pour quelles raisons un lot de nanotubes de carbone est plus adapté au filage par coagulation. Il est donc critique de caractériser les nanotubes de carbone avant de les mettre en forme en fibres. Bien que les paramètres de synthèse aient été différents, les premières observations macroscopiques ne permettent pas de mettre en évidence des différences d'aspects notables entre les trois lots de MWNTs. Il faut donc pousser notre investigation à des échelles micro et nanométriques. Il serait intéressant de comprendre les effets des paramètres de synthèse, notamment des taux de catalyseurs sur les caractéristiques des nanotubes de carbone, dont leurs longueurs, leurs états d'enchevêtrement, leurs tortuosités et leurs états de surface. Ces différences permettraient de comprendre leur adéquation au filage par coagulation.

## II.2 CARACTERISATIONS DES MWNTS ISSUS DE LA SYNTHÈSE

### II.2.1 IMPURETÉS ISSUES DE LA SYNTHÈSE

#### SWNTS ELICARB®

Les nanotubes de carbone Elicarb® lot #PR0925-60532/37 contiennent des impuretés issues de la synthèse, notamment du fer, à hauteur de ~2<sub>wt</sub>% après purification d'après les données de Thomas Swan.

#### MWNTS GRAPHISTRENGTH C100 ARKEMA

Les MWNTs Graphistrength C100 Arkema obtenus par C-CVD directement issus de la synthèse se présentent sous forme pulvérulente et contiennent des impuretés issues de la synthèse tels que le catalyseur utilisé (fer) et les substrats (particules d'alumine). Il est souhaitable d'en connaître les teneurs puisqu'elles peuvent affecter les propriétés de dispersion de cette poudre.

#### - Conditions expérimentales

Des analyses thermogravimétriques (ATG) permettent de mesurer des variations de masse d'un matériau soumis à des variations de température dans une atmosphère contrôlée. L'appareil de mesure est une ATG Setaram TAG-1750. Typiquement 15mg d'échantillon sont insérés dans un creuset en alumine. La température est élevée de 30°C à 800°C à 5°/min. Elle est maintenue pendant une heure à 800°C puis redescendue à 30°C pour vérifier la stabilité de la masse. Les analyses ont été réalisées à atmosphère ambiante pour dégrader les nanotubes de carbone à haute température, autour de 600°C, sans dégrader les impuretés métalliques, qui se retrouvent toutefois oxydées, et dites cendres.

#### - Résultats

Les résultats révèlent des taux de cendres proches des valeurs avancées par le Groupement de Recherche de Lacq (GRL Arkema), allant de 8 à 19<sub>wt</sub>% selon les conditions de synthèse (Figure II- 3)

Référence	Taux de cendres (GRL) (wt%)	Taux de cendres (Exp) (wt%)
#6068	7	8.42
#6078	10	9.24
#6077	20	18.85

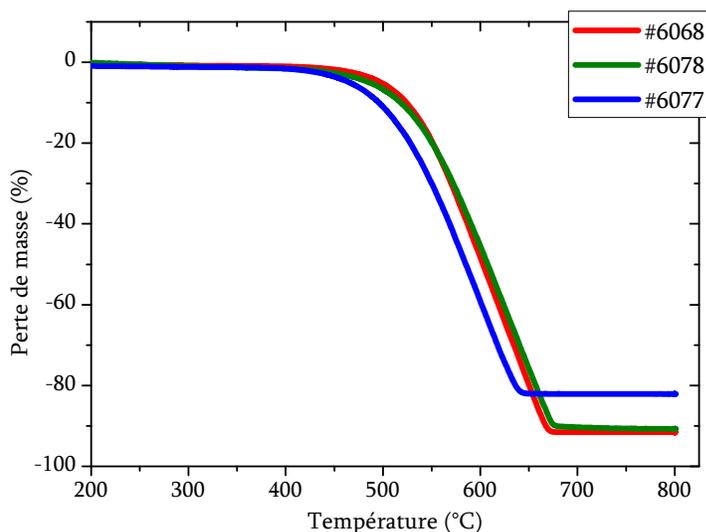


Figure II- 3 : Pertes de masse (%) en Analyses ThermoGravimétriques sous air pour les MWNTs Arkema #6068 (rouge) ; #6078 (vert) ; et #6077 (bleu) issus de la synthèse. La deuxième colonne répertorient les valeurs de taux de cendres données par le GRL, la dernière colonne les taux de cendres déterminées expérimentalement par l'ATG.

## II.2.2 CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES MWNTS

### PRINCIPE DU DOSAGE DE BOEHM

Lors de la synthèse des nanotubes de carbone, des fonctions acides sont susceptibles d'être introduites sur la surface des MWNTs par contact avec l'air ambiant. Ce phénomène est relativement bien connu pour les carbones activés. Les fonctions y sont essentiellement acides de type acide carboxylique, lactone, phénol et carbonyle (Figure II- 4).

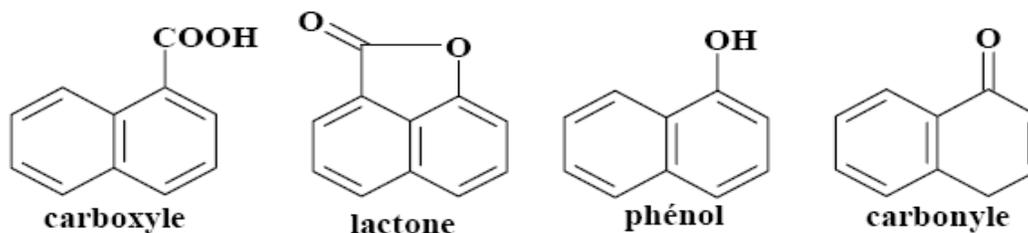


Figure II- 4 : Représentation des formules développées des principales fonctions acides susceptibles d'être présentes à la surface des MWNTs.

La nature et le taux de fonctions acides jouent alors un rôle prédominant dans la mise en forme macroscopique, que ce soit pour la dispersion, le renfort, l'adhésion, les contacts électriques ou la réactivité des nanotubes de carbone dans des matrices polymères. De plus comme mentionné précédemment au Chapitre I, de nombreux travaux visent à greffer des fonctions acides à la surface des nanotubes de carbone pour les disperser en milieu aqueux sans ajout de stabilisant. En effet ces fonctions de surface rendent les nanotubes de carbone, initialement hydrophobes, hydrophiles. Il est donc primordial d'identifier et de quantifier les fonctions acides des MWNTs pour comprendre leur aptitude à la dispersion aqueuse.

Nous avons donc effectué des dosages de ces fonctions acides par la méthode de H.P. Boehm initialement développée pour quantifier les fonctions de surface acides sur les carbones activés <sup>[Boehm]</sup>. Le dosage de Boehm consiste à neutraliser les fonctions de surface acides à l'aide de bases à force croissante et de doser par retour l'excès de base par une solution d'acide chlorhydrique. Les bases utilisées sont  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  et permettent d'identifier et de quantifier respectivement les fonctions acides carboxyliques, lactones, phénol et carbonyle.

Les taux de fonctions acides de surfaces sont déterminées par :

Acides carboxyliques	→	$\text{Eq}(\text{NaHCO}_3)$
Lactones	→	$\text{Eq}(\text{Na}_2\text{CO}_3) - \text{Eq}(\text{NaHCO}_3)$
Phénols	→	$\text{Eq}(\text{NaOH}) - \text{Eq}(\text{Na}_2\text{CO}_3)$
Carbonyles	→	$\text{Eq}(\text{NaOC}_2\text{H}_5) - \text{Eq}(\text{NaOH})$

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous pesons précisément 300mg de MWNTs laissés à sécher pendant 72h dans une étuve à 120°C. Les MWNTs sont alors mis en contact avec 50ml d'une solution basique à 0.1M pendant au moins 72h sous agitation et sous atmosphère inerte. Les solutions basiques sont de force basique croissante  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ . Notons qu'il est nécessaire de travailler sous argon pour éviter une oxydation des nanotubes par le  $\text{CO}_2$  contenu dans l'air ambiant. Les suspensions sont ensuite filtrées sur une membrane PVDF de porosité 0.45 $\mu\text{m}$ . La poudre est rincée abondamment jusqu'à ce que le filtrat soit au pH légèrement acide de l'eau permutée (pH~6). Enfin le filtrat contenant l'excès de solution basique est rapidement dosé par une solution à 0.1M d'acide chlorhydrique. Concernant le dosage par le  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ , la solution est préparée dans l'éthanol absolu.

## RESULTATS

Les résultats obtenus par la méthode de Boehm sont à interpréter avec prudence (Figure II- 5), de par le manque de précision dans les concentrations des solutions servant aux dosages, les taux de fonctions acides à la surface des nanotubes de carbone étant relativement faibles par rapport aux taux de fonctions acides dosées généralement sur des carbones activés par la méthode de Boehm.

Toutefois, il est possible de comparer les valeurs obtenues pour les différents lots et nous voyons qu'il n'y a pas de variations marquées des quantités de fonctions acides de surface en fonction des taux de catalyseurs utilisés lors de la synthèse des nanotubes. Le lot #6078 qui semble être légèrement mieux adapté à la production de fibres par la méthode de coagulation avec du PVA, a un taux de fonctions acides de surfaces intermédiaires aux deux autres lots. On ne peut donc pas corrélérer l'aptitude au filage des nanotubes au taux de fonctions acides de surfaces. De plus il a été montré que le filage par coagulation avec le PVA est possible avec des MWNTs Arkema fortement oxydés par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique <sup>[Neri]</sup>.

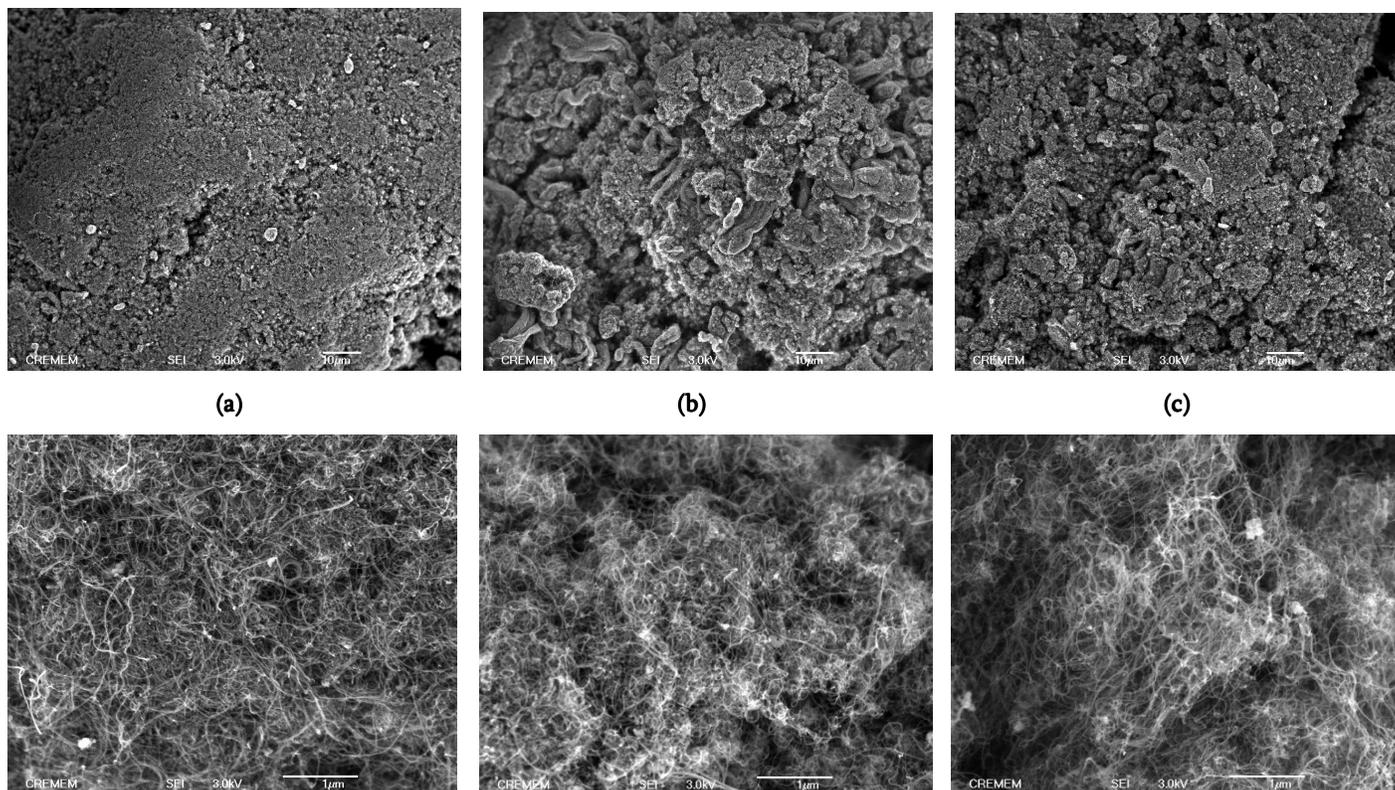
Dosage des fonctions acides de surface (mmol/g)					
Référence	Acides Carboxyliques	Lactones	Phénols	Carbonyles	Total
#6068	0.63	0.73	0.51	0.95	2.82
#6078	0.58	0.84	0.21	1.26	2.90
#6077	0.71	0.61	0.85	1.01	3.17

*Figure II- 5 : Tableau récapitulatif des fonctions acides de surfaces (mmol/g) des MWNTs Arkema #6068 #6078 et #6077, dosés par la méthode de Boehm.*

### II.2.3 MORPHOLOGIE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR MEB

La microscopie électronique à balayage permet une observation d'ensemble d'un échantillon de nanotubes de carbone. Nous avons mené des observations sur les trois lots de MWNTs Arkema #6077, #6068, #6078, dans le but de différencier les lots par un éventuel état d'enchevêtrement, une différence de diamètres moyens ou de longueurs moyennes. Les poudres de MWNTs Arkema ont été au préalable dispersées dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons (5mn) puis séchées sur un plot. Les MWNTs ayant une conductivité suffisante, nous n'avons pas métallisé les échantillons.

Les trois lots de MWNTs Arkema sont fortement enchevêtrés (Figure II- 6). Les MWNTs #6078 (b) et surtout les #6077 (c) semblent légèrement moins compacts que les #6068 (a). Les impuretés sont visibles en microscopie électronique à balayage et ce dans les trois échantillons. Les particules catalytiques (fer) sont repérables par leur forte émission. Cependant il est difficile de différencier les longueurs et les états d'enchevêtrement des MWNTs Arkema par ces observations. Les nanotubes de carbone des trois lots ont par ailleurs des diamètres comparables de l'ordre de  $d \approx 10\text{nm}$ .



**Figure II- 6 :** Clichés de Microscopie Electronique à Balayage des MWNTs Arkema #6068 (a), #6078 (b), #6077 (c) avant purification. Accélération : 3kV Echelles : 10µm (haut) et 1µm (bas)

### II.3 CARACTERISATION DES MWNTS APRES PURIFICATION

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les MWNTs Graphistrength issus de la synthèse contiennent des impuretés métalliques qui peuvent affecter leurs propriétés de dispersion. Il est donc nécessaire de purifier les MWNTs en évitant si possible de les dégrader. C'est pourquoi nous vérifions par les mêmes techniques de caractérisations l'efficacité de la purification et ses effets sur les nanotubes de carbone.

### II.3.1 PROTOCOLE DE PURIFICATION

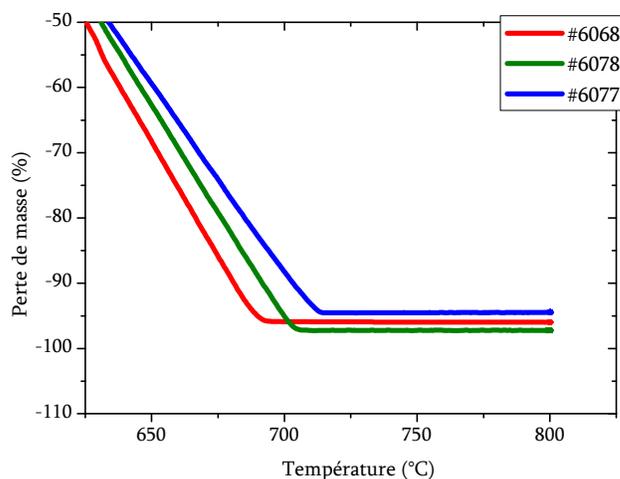
Nous utilisons un protocole classique de purification à l'acide sulfurique en milieu aqueux pour éliminer les substrats de la poudre contenant les MWNTs. Le mélange [MWNTs ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] ≈ [9 ; 15] wt% est porté à reflux pendant cinq heures (T=105°C). Les particules d'alumine sont ainsi dissoutes avant d'être éliminées par des filtrations et des lavages successifs à l'eau déminéralisée. A l'issue de la purification, les MWNTs sont laissés en milieu aqueux à ~10 wt% afin d'éviter une réaggrégation et compaction difficilement réversibles des nanotubes de carbone pendant un éventuel séchage. Nous appelons ces mélanges des « pulpes » de nanotubes de carbone. Il est aussi possible de les lyophiliser pour limiter leur compaction [Maughey].

### II.3.2 IMPURETES

Les analyses thermogravimétriques montrent que ce protocole de purification est efficace, puisque les taux d'impuretés sont ramenés à des valeurs inférieures à 4wt%.

En considérant que l'alumine est entièrement éliminée, le taux d'impuretés résiduel peut être attribué au fer resté encapsulé ou à l'éventuelle présence d'hétéroatomes dans les nanotubes de carbone (Figure II- 7). Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les analyses effectuées sur les MWNTs avant leur purification.

<i>Référence</i>	<i>Taux de cendres (wt%) (Exp)</i>	<i>Impuretés fer (wt%)</i>
<b>#6068</b>	4.00	2.80
<b>#6078</b>	2.73	1.91
<b>#6077</b>	5.46	3.82



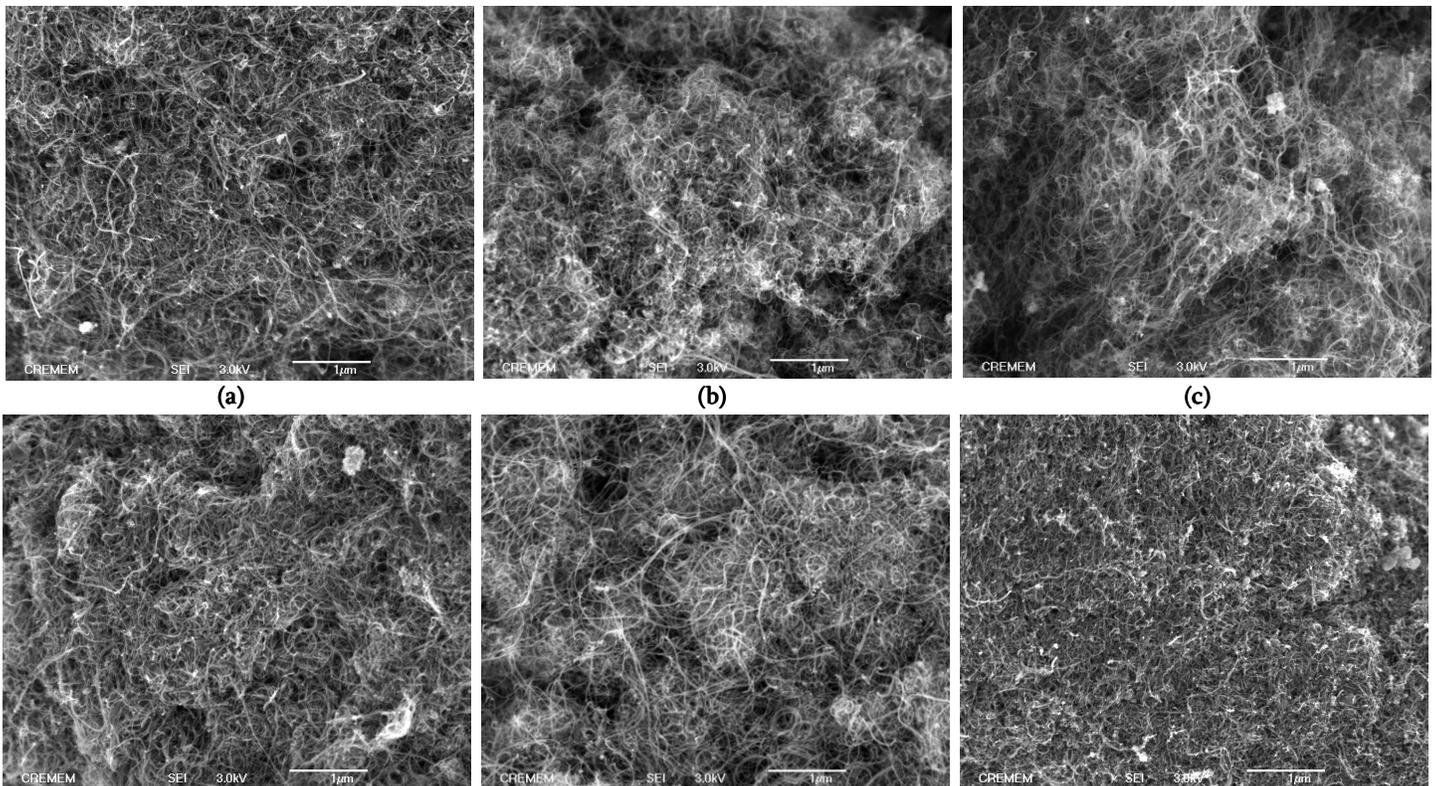
**Figure II- 7 :** Pertes de masse (%) observées par des analyses thermogravimétriques sous air pour les MWNTs Arkema #6068 (rouge), #6078 (vert) et #6077 (bleu) purifiés à l'acide sulfurique.

### II.3.3 CARACTERISATIONS CHIMIQUES DES MWNTS

Des analyses ont été menées au laboratoire sur des MWNTs #6077 purifiés. Des dosages des fonctions acides par du NaOH ont révélé des taux de 3,56% de fonctions acides par rapport au carbone, soit  $\sim 3\text{mmol/g}$ . Nous rappelons qu'un tel dosage au NaOH tient compte de tous les types de fonctions acides, exceptées les fonctions carbonyles. La purification à l'acide sulfurique semble donc oxyder légèrement les nanotubes de carbone puisqu'avant purification, les taux de fonctions acides pour les MWNTs #6077, exceptés les carbonyles, sont de l'ordre de  $2.2\text{mmol/g}$  (Figure II- 5).

### II.3.4 MORPHOLOGIE DES NANOTUBES DE CARBONE PAR MEB

Nous avons mené des observations sur les MWNTs une fois purifiés à l'acide sulfurique pour éliminer les particules catalytiques de fer et les substrats d'alumine. Sur la Figure II- 8 sont comparés les clichés MEB des échantillons avant et après purification.



**Figure II- 8 :** Comparaison des clichés de Microscopie Electronique à Balayage des MWNTs Arkema #6068 (a), #6078 (b), #6077 (c) avant (en haut) et après purification à l'acide sulfurique (en bas). Accélération : 3kV Echelles :  $1\mu\text{m}$

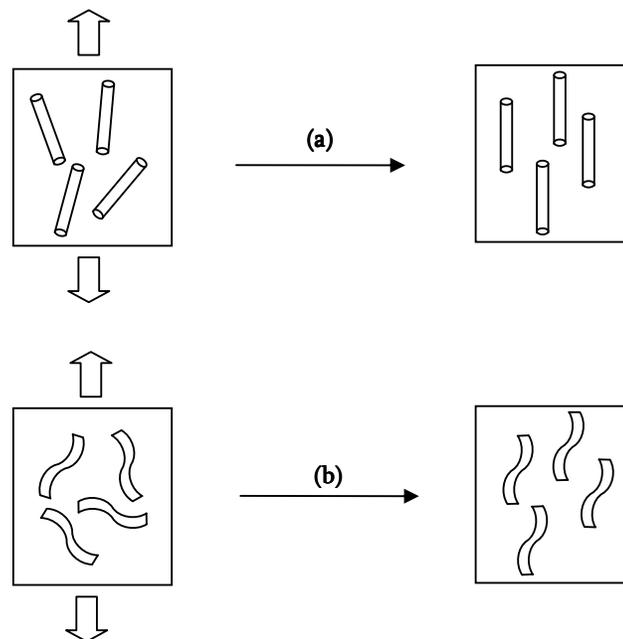
D'après ces observations, la purification à l'acide sulfurique semble détériorer légèrement les MWNTs Arkema. En effet, de manière qualitative, les MWNTs semblent

légèrement plus courts une fois purifiés (Figure II- 8, en bas) qu'à l'issue de leur synthèse (Figure II- 8, en haut). En revanche, les trois lots de MWNTs après purification sont encore difficilement différenciables d'après les observations en microscopie électronique à balayage. Cette technique est utile pour obtenir des informations qualitatives sur les propriétés de structure des MWNTs mais pour faire des études quantitatives il est nécessaire de mener des expériences sur les dispersions.

### II.3.5 TORTUOSITE DES NANOTUBES DE CARBONE

Comme observé précédemment sur les clichés MEB, les MWNTs sont fortement ondulés. Par conséquent, nous avons cherché à caractériser la tortuosité des nanotubes de carbone. Pour ce faire, après avoir dispersé les MWNTs dans un film d'alcool polyvinylique (PVA), en présence d'acide polyacrylique (PAA), nous caractérisons les modifications structurales des films en fonction du taux d'étirement des films.

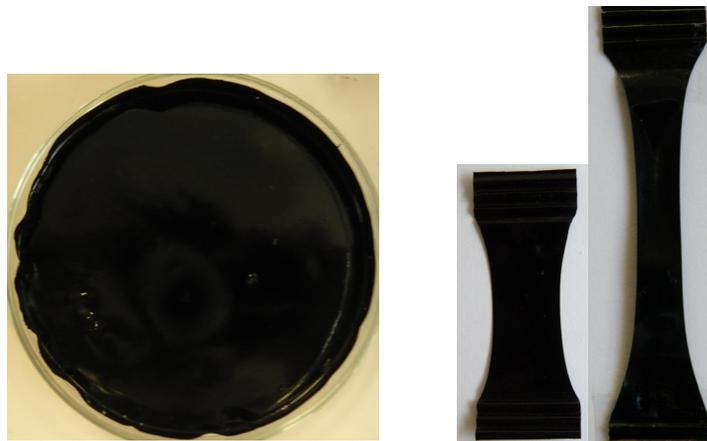
En effet, l'orientation effective mesurée par la diffusion des rayons X sera importante si les nanotubes de carbone sont parfaitement droits (Figure II- 9(a)) et moindre si les nanotube de carbone sont fortement tortueux (Figure II- 9(b)). Cette différence d'orientation effective est uniquement due aux effets de totuosité des nanotubes de carbone.



**Figure II- 9:** Représentations schématiques de l'étirement de films de PVA/MWNTs dans la direction des flèches. (a) les nanotubes de carbone sont droits et pourraient être parfaitement alignés dans la direction de l'étirement. (b) les nanotubes de carbone sont tortueux et leur orientation effective mesurée par RX est moindre.

## PREPARATION DES FILMS ET EPROUVETTES

Les MWNTs sont dispersés dans l'eau à l'aide du Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) et d'ultrasons. Des mélanges [MWNTs ; SDS]=[0.9 ; 1.2%]<sub>wt%</sub> sont soumis aux ultrasons [ $P_{us}=20W$ ;  $T_{us}=30min$ ] dans des conditions détaillées au Chapitre III. 3g de dispersion de MWNTs est mélangée à 2.4g d'une solution à 1<sub>wt%</sub> de PAA de chez Aldrich réf. 18-128-5 et de poids moléculaire  $M_w = 450K$  g/mol. A ce mélange est ensuite ajouté 15g d'une solution à 6<sub>wt%</sub> de PVA (Mowiol de poids moléculaire  $M_w=[85K-145K]$  g/mol ; taux d'hydrolyse 89%). Après séchage, à 60°C dans une étuve pendant 12h, du mélange placé dans une boîte de pétri, nous obtenons un film homogène de PVA contenant 3<sub>wt%</sub> de MWNTs et 2.5<sub>wt%</sub> de PAA (Figure II- 10(a)). Notons que le PAA est ajouté uniquement pour favoriser une bonne dispersion des nanotubes de carbone dans le PVA.



**Figure II- 10:** Films de PVA contenant 3<sub>wt%</sub> de MWNTs. (a) Film obtenu après séchage du mélange PVA/PAA/MWNTs à 60°C. (b) Eprouvettes obtenues après étirement des films (Longueurs réelles des éprouvettes : 4 et 6 cm)

Des échantillons de films (25mm x 15mm) sont installés entre deux mâchoires de fixation, l'une fixe et l'autre mobile. La température est portée à  $T=100^{\circ}C$ , au dessus de la température de transition vitreuse du PVA  $T_g \approx 85^{\circ}C$ . Les films sont alors étirés à une vitesse constante de 1mm/s. Nous obtenons ainsi des éprouvettes de films étirés à 250%, 400%, 500% et 600% (Figure II- 10(b)).

## CARACTERISATIONS PAR LA DIFFRACTION DES RAYONS X AUX GRANDS ANGLES

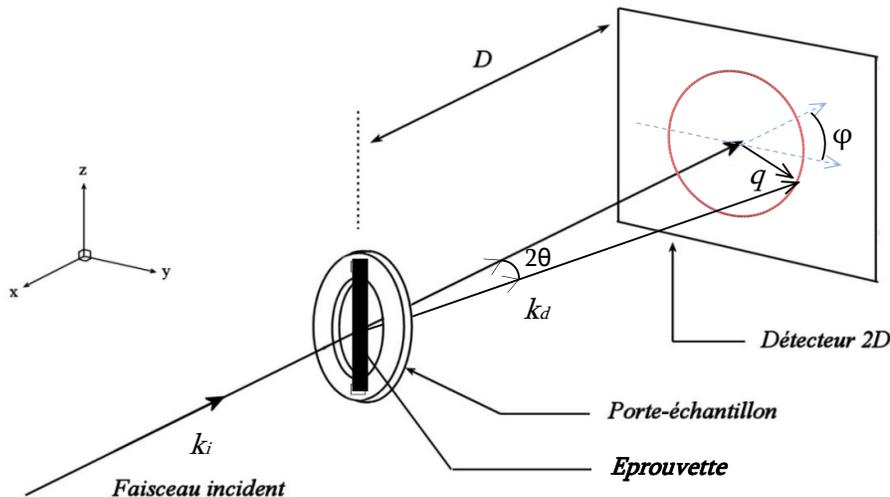
### - Présentation

Les expériences ont été réalisées sur le montage de diffusion des rayons X (SAXS/WAXS) à l'Institut Européen de Chimie et Biologie (IECB). La ligne comporte un tube à anode de cuivre tournante de type Rigaku MM07 800W à microfoyer. Il fonctionne sous une tension de 40 kV et un courant de 20mA. Une optique constituée d'un miroir confocal Osmic Blue sélectionne la raie  $K_{\alpha}$  ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) du cuivre. Un détecteur CCD

Mercury70 est placé à une distance  $D$  de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel. On obtient ainsi l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion  $q=(4\pi/\lambda).\sin\theta$ , où  $2\theta$  est l'angle de diffusion. La gamme de vecteur de diffusion disponible dépend de la géométrie adoptée. En configuration « grands angles » (WAXS), les valeurs de vecteurs d'onde atteignent  $3\text{\AA}^{-1}$ .

- Rappel du principe de l'expérience de diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique. La direction de l'onde incidente est repérée par son vecteur d'onde noté  $k_i$  et celle de l'onde diffusée par son vecteur d'onde noté  $k_d$ . Le vecteur d'onde de diffusion est défini comme la différence entre les vecteurs d'ondes diffusé et incidents :  $|q|=|k_d - k_i| = 4\pi / \lambda.\sin(2\theta/2)$  (Figure II- 11).



**Figure II- 11 :** Représentation schématique du montage expérimental de diffusion des rayons X utilisé pour la caractérisation des films de PVA/MWNTs.

Les photons incidents, dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angström, interagissent avec les nuages électroniques des atomes qu'ils rencontrent dans la matière. L'amplitude diffusée  $A(q)$  est la moyenne spatiale de cette densité électronique notée  $\rho(r)$  :

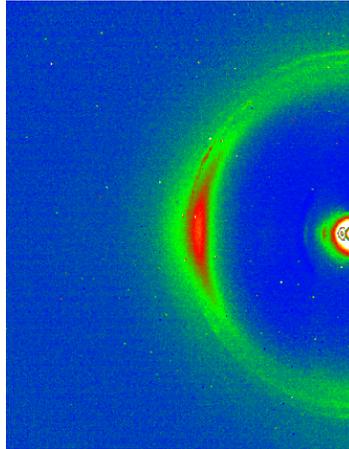
$$A(q) = \int A_0.\rho(r) .e^{-iq.r} .dr$$

$A_0$  est l'intensité diffusée par un électron et  $r$  un vecteur définissant la position de l'élément diffusant par rapport à une origine arbitrairement définie. L'intensité diffusée mesurée expérimentalement est une moyenne quadratique de l'amplitude complexe  $A$  :

$$I(q) = \langle A(q).A^*(q) \rangle$$

- Diffusion des rayons X de Films de PVA/MWNTs

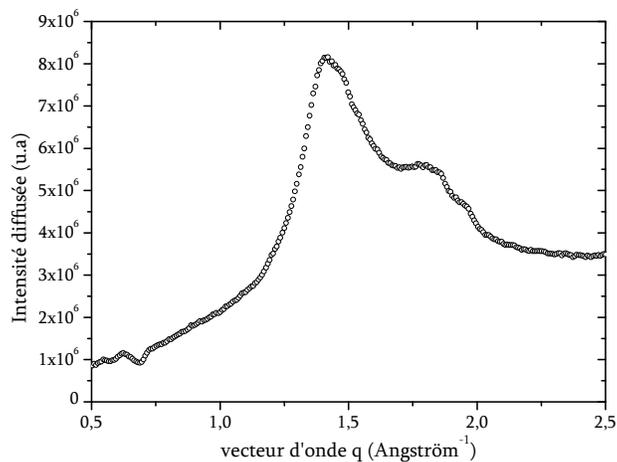
Dans les films, les différents constituants vont diffracter à un ou plusieurs vecteurs d'onde qui leur sont propres. La Figure II- 12 représente le spectre 2D d'un film de PVA/MWNTs. A partir du spectre 2D, on peut déduire des informations à la fois sur la composition et sur la structure des films.



*Figure II- 12 : Spectre 2D de diffusion des rayons X d'un film PVA/MWNTs. Ici l'exemple présenté est un film étiré à 250%.*

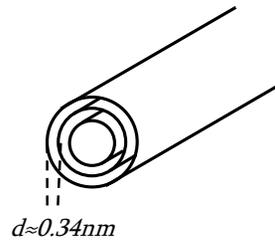
- Informations sur la composition

Pour obtenir des informations sur la composition de l'échantillon, on intègre l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde (Figure II- 13), à partir du spectre 2D présenté précédemment.

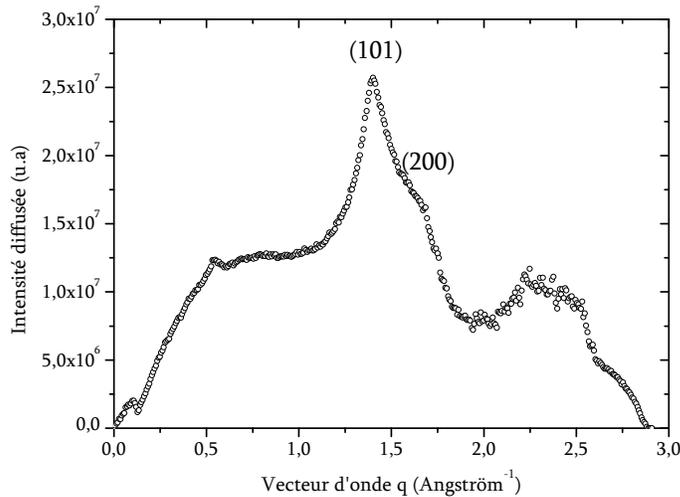


*Figure II- 13 : Intensité diffusée par un film de PVA/MWNTs en fonction du vecteur d'onde.*

Le graphe présente plusieurs pics à différents vecteurs d'onde, chacun associé à une distance caractéristique au sein de l'échantillon. Pour les multiparois, un pic de diffraction peut être observé à  $q=2\pi/d \approx 1.85\text{\AA}^{-1}$ , dû à la diffusion par l'empilement des cylindres graphitiques [Saito]. En effet la distance entre deux parois est estimée à  $d \approx 0.34\text{nm}$ .

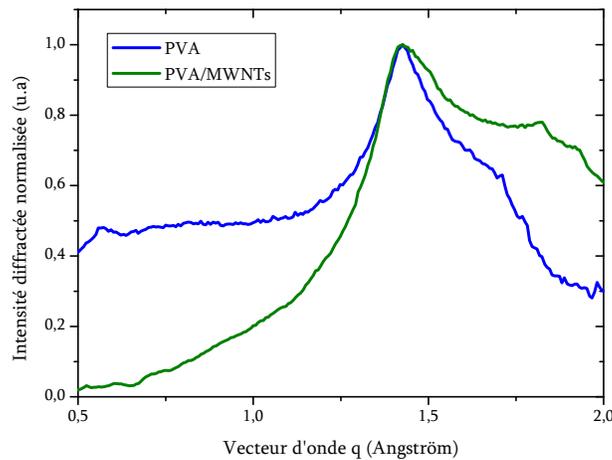


Le spectre de diffusion des rayons X du PVA présente différents pics de diffraction relatifs à l'organisation des chaînes de polymère selon un réseau cristallin de type monoclinique [Minus, Hong, Sakurada]. Ces pics correspondent à des distances inter-réticulaires au sein des domaines cristallins du PVA (Figure II- 14).



**Figure II- 14:** Spectre 2D (à gauche) et Intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde (à droite) d'un film de PVA. Chaque pic correspond à la distance interréticulaire d'une famille de plans du réseau cristallin dont les indices de Miller sont indiqués entre parenthèses [Minus, Hong, Sakurada].

Le spectre d'un film de PVA/MWNTs présente les pics caractéristiques du PVA (Figure II- 15). L'intensité du pic (101) situé à  $q=1.42 \text{ \AA}^{-1}$  est très importante.



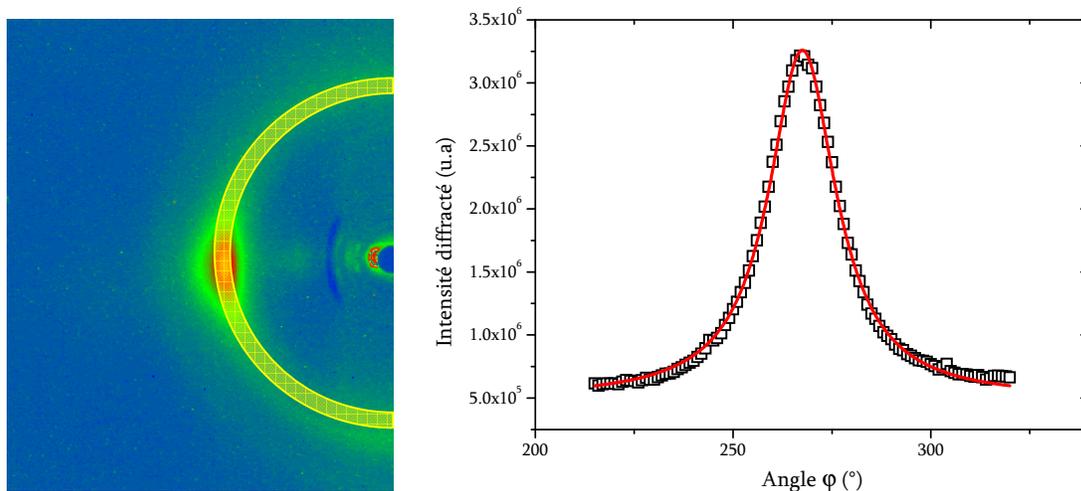
**Figure II- 15:** Comparaison de l'intensité diffractée normalisée d'un film de PVA/MWNTs et d'un film de PVA.

Pour les autres vecteurs d'onde, les pics sont difficilement observables en raison du fort bruit électronique lié au montage expérimental. Il semble donc judicieux de comparer le pic (101) situé à  $q=1.42 \text{ \AA}^{-1}$  pour les différentes éprouvettes pour obtenir des informations sur le PVA. On observe également un pic vers  $1.85 \text{ \AA}^{-1}$ , présent uniquement sur le spectre du film PVA/MWNTs. Il s'agit du pic de diffusion des MWNTs. Nous étudierons donc ce pic pour obtenir des informations sur la structuration des MWNTs dans les différentes éprouvettes de film étirés.

- Informations sur l'orientation

Une fois que chacun des pics de diffraction est attribué, nous pouvons quantifier l'orientation moyenne du PVA ou des MWNTs en effectuant des intégrations angulaires selon  $\varphi$  (Figure II- 11), à un vecteur d'onde donné.

Sur le spectre 2D d'un film de PVA/MWNTs, nous pouvons effectuer une intégration angulaire à  $q=1.42 \text{ \AA}^{-1}$  (demi-cercle jaune, Figure II- 16). Dans le cas d'une distribution aléatoire, la figure de diffraction présentera des anneaux d'intensité uniforme. Pour des échantillons anisotropes, comme le film de PVA/MWNTs étiré à 400% présenté, on observe plutôt des tâches et l'intensité diffractée à ce vecteur d'onde en fonction de l'angle peut ensuite être ajustée par un modèle de distribution Lorentzienne (Figure II- 16).



**Figure II- 16 :** à gauche : Spectre 2D d'un film de PVA/MWNTs étiré à 400%. Le demi-cercle jaune correspond à la zone d'intégration angulaire ; à droite : Intensité diffractée en fonction de l'angle au vecteur d'onde défini par le demi-cercle jaune. La courbe rouge correspond au paramétrage des points expérimentaux par une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est d'environ  $21.6^\circ$ .

Il est alors possible d'évaluer une orientation moyenne des chaînes polymères par rapport à l'axe d'étirement du film en mesurant la largeur à mi hauteur du pic Lorentzien. Par exemple, pour le film présenté, la largeur à mi hauteur est de  $21.6^\circ$ , les chaînes polymères sont donc orientées en moyenne à  $\pm 10.8^\circ$  selon l'axe de la fibre. Le même type

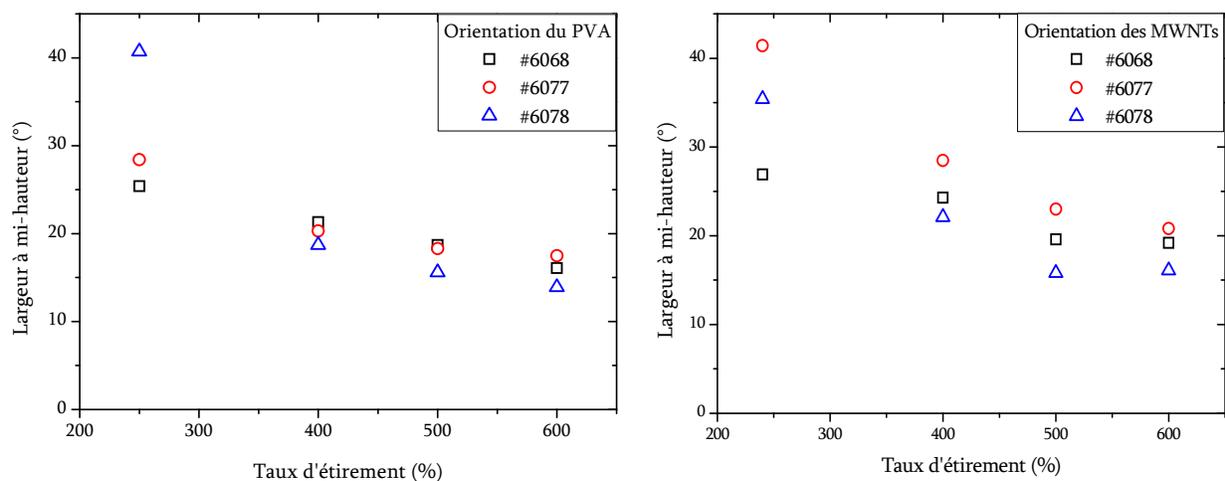
de traitement peut être effectué au vecteur d'onde  $q=1.85 \text{ \AA}^{-1}$  pour en déduire l'orientation moyenne des MWNTs dans les films [Launois]. Mais il faut noter que cette orientation mesurée sera surestimée, de par la contribution du PVA à ce vecteur d'onde. Il n'a pas été possible de soustraire cette contribution importante en conservant un signal facilement exploitable. Cependant, une comparaison qualitative des orientations effectives mesurées nous permet d'appréhender les différences de tortuosité des MWNTs des trois lots.

## RESULTATS

Sur la Figure II- 17 sont présentées les largeurs à mi hauteur des pics Lorentziens des films de PVA/MWNTs en fonction de leurs taux d'étirement. Sur la figure de gauche nous observons une nette augmentation de l'orientation des chaines de PVA en augmentant les taux d'étirement des films. Pour des taux d'étirement de 600% les valeurs d'orientation des chaines de PVA se situent respectivement à  $\pm 8,1 \pm 0.14^\circ$  par rapport à la direction d'étirement lorsque le film est chargé de MWNTs #6068, à  $\pm 8,75 \pm 0.11^\circ$  avec des MWNTs #6077, et  $\pm 6,95 \pm 0.13^\circ$  avec des MWNTs #6078.

De la même manière, l'orientation des nanotubes de carbone s'accroît en augmentant les taux d'étirement des films (Figure II- 17, à droite). Pour des taux d'étirement de 600% les valeurs d'orientation des MWNTs se situent respectivement à  $\pm 9,6 \pm 1.2^\circ$  par rapport à la direction d'étirement lorsque le film est chargé de MWNTs #6068, à  $\pm 10,4 \pm 0.7^\circ$  avec des MWNTs #6077, et  $\pm 8,05 \pm 0.4^\circ$  avec des MWNTs #6078.

Notons que les valeurs d'orientation des chaines polymères et des nanotubes de carbone sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature pour des fibres [Mochizuki, Miaudet 2007].



**Figure II- 17:** Comparaison de l'orientation du PVA (à gauche) et des MWNTs (à droite) en fonction du taux d'étirement des films de PVA/MWNTs contenant soit des MWNTs #6068, soit des MWNTs #6077 ou des MWNTs #6078.

## DISCUSSIONS

Nous voyons sur les résultats précédents que pour de mêmes taux d'étirements, les orientations des MWNTs et des chaînes de PVA à saturation sont différentes en fonction du lot de MWNTs utilisés. En effet, les films préparés à partir des MWNTs #6078 présentent de meilleures orientations que les films à base de MWNTs #6068, et bien plus encore que les films à base de MWNTs #6077.

Ces résultats suggèrent qu'il existe un phénomène bloquant l'orientation liée à la spécificité de chaque lot de MWNT. Si les MWNTs étaient parfaitement cylindriques, leur orientation serait identique pour un même taux d'étirement. La longueur des nanotubes de carbone pourrait modifier les effets d'orientation mais nous verrons par la suite que les MWNTs #6078, #6068 et #6077 ont des longueurs moyennes proches dans les dispersions (paragraphe III-4-3).

Nous proposons donc de corréliser les différences d'orientation des MWNTs, à saturation, à leur tortuosité observée en MEB. Leur tortuosité définit ainsi une limite d'orientation. De plus, ceci explique en partie la différence des orientations observées pour les chaînes de PVA pour de mêmes taux d'étirement. De par leur tortuosité et leur moins bonne orientation, la présence des MWNTs dans les films de PVA aurait donc pour effet de « désorienter » les chaînes de PVA. En effet, expérimentalement nous avons mesuré des orientations de  $\pm 7,5 \pm 0,05^\circ$  pour des chaînes de PVA au sein de films de PVA étirés à 400%, tandis que pour de mêmes taux d'étirement, l'orientation des chaînes de PVA au sein de films de PVA/MWNTs ne descend pas en dessous de  $\pm 9.3 \pm 0.27^\circ$  par rapport à la direction de l'étirement.

En reprenant la Figure II- 2, nous nous apercevons que la synthèse en batch avec de hauts taux de catalyseurs, permet l'obtention de MWNTs moins tortueux que dans les autres conditions. De plus, ces résultats peuvent être corrélés à l'aptitude des lots de MWNTs au filage par coagulation. En effet, nous avons vu que des tests de filage par coagulation ont montré que seul le lot #6078 parmi les trois lots permet l'obtention de fibres. Notons que le fait que les SWNTs sont particulièrement adaptés à ce procédé de filage par coagulation peut être en partie dû à leur faible tortuosité comparée aux MWNTs utilisés.

## II.4 CONCLUSION DU CHAPITRE II

Nous avons présenté dans ce chapitre les MWNTs utilisés dans ce travail de thèse. Des études ont été menées sur les poudres de nanotubes de carbone pour caractériser les différences entre les nanotubes en termes de pureté, de propriétés de surface et de morphologie en fonction des paramètres de synthèse des nanotubes de carbone. Les taux de fonctions acides de surface déterminées par des dosages de Boehm ne semblent pas très différents d'un lot à un autre. De même, les observations en MEB des échantillons montrent des nanotubes de mêmes diamètres, de l'ordre de 10nm et n'ont pas révélé de différences sensibles en termes d'enchevêtrement ou de longueurs. Des études sur les dispersions de nanotubes de carbone nous permettront une étude plus quantitative sur les différences de longueurs.

La purification des nanotubes de carbone à l'acide sulfurique s'avère efficace pour éliminer la grande majorité des particules catalytiques et ne semble pas modifier sensiblement les propriétés des MWNTs.

En revanche, les analyses par diffraction des rayons X de films de PVA contenant les nanotubes de carbone, ont révélé la différence de morphologie entre les lots de nanotubes de carbone. Ces expériences ont montré que la synthèse en batch avec de hauts taux de catalyseurs, permet l'obtention de MWNTs plus adaptés au filage par coagulation car moins tortueux que les MWNTs obtenus dans les autres conditions.

Nous proposons maintenant d'étudier le comportement des MWNTs lorsqu'ils sont dispersés en phase aqueuse par les ultrasons.

## Chapitre III- Dispersions Aqueuses de Nanotubes de Carbone par les Ultrasons

---

Nous avons vu précédemment que les ultrasons sont couramment employés pour disperser les nanotubes de carbone. Pour améliorer notre compréhension des phénomènes induits par les ultrasons, nous proposons dans ce troisième chapitre une méthode expérimentale pour estimer les taux de cisaillement élongationnel induits par la cavitation acoustique. Cela nous permettra de mener une étude quantitative des effets des ultrasons sur des MWNTs Arkema Graphistrength C100, nanotubes de carbone de topologie différente des SWNTs déjà étudiés dans la littérature (voir Chapitre I). Nous étudierons notamment les effets de puissance, de temps d'application et de l'énergie fournie au système par les ultrasons sur les longueurs moyennes des nanotubes dispersés. Nous discuterons ensuite des mécanismes et de la cinétique de scission des nanotubes de carbone par les ultrasons.

---

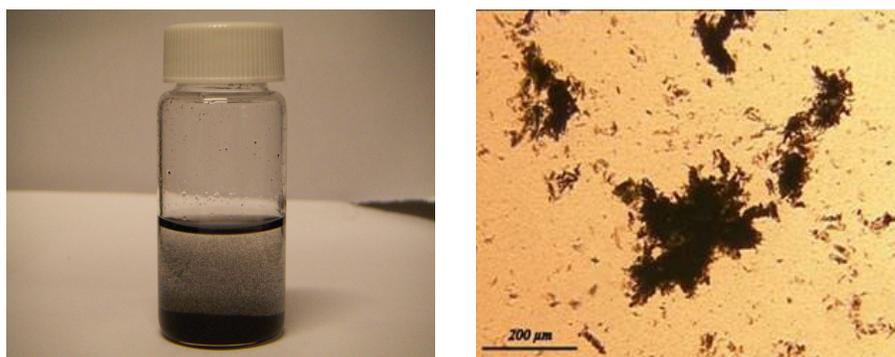
III.1 Dispersions de MWNTs et de SWNTs .....	81
III.1.1 Stabilisation des Dispersions.....	81
III.1.2 Dispersions par les Ultrasons .....	82
III.2 Mesures de Taux de Cisaillement Elongationnel.....	84
III.2.1 Conditions Expérimentales.....	85
III.2.2 Scission de Fibres de Carbone par les Ultrasons.....	85
III.2.3 Fibres de Carbone : Micro-Rhéomètre Local .....	89
III.2.4 Application aux Nanotubes de Carbone .....	91
III.3 Effets des Ultrasons sur les MWNTs : Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	92
III.3.1 Préparations des Echantillons de MWNTs.....	92
III.3.2 Préparation des Echantillons pour le MEB.....	92

III.3.3	Observations.....	93
III.4	Effets des Ultrasons sur les MWNTs : Diffusion Dynamique de la Lumiere ....	94
III.4.1	Présentation de l'Expérience .....	94
III.4.2	Résultats.....	99
III.4.3	Comparaison des Lots de MWNTs .....	103
III.5	Cinétique de Rupture des Nanotubes de Carbone.....	104
III.5.1	Résultats Expérimentaux .....	104
III.5.2	Interprétation des Résultats.....	107
III.6	Conclusion du Chapitre III .....	110

### III.1 DISPERSIONS DE MWNTS ET DE SWNTS

#### III.1.1 STABILISATION DES DISPERSIONS

Les dispersions de MWNTs Arkema sont obtenues à partir des pulpes de MWNTs issues des purifications. Les teneurs sont  $[MWNTs ; SDS] = [0.9 ; 1.2] \text{ wt\%}$ . Pour les dispersions de SWNTs HiPCO ou Elicarb®, les teneurs retenues sont  $[SWNTs ; SDS] = [0.3 ; 1] \text{ wt\%}$ . Si l'on se contente d'un mélange nanotubes  $[SWNTs ; SDS]$ , nous obtenons une faible dispersion des nanotubes dans l'eau (Figure III- 1) non adaptées pour le filage de nanotubes de carbone. Pour obtenir des dispersions parfaitement homogènes et adaptées au filage, il est alors indispensable d'appliquer des ultrasons à ces systèmes.

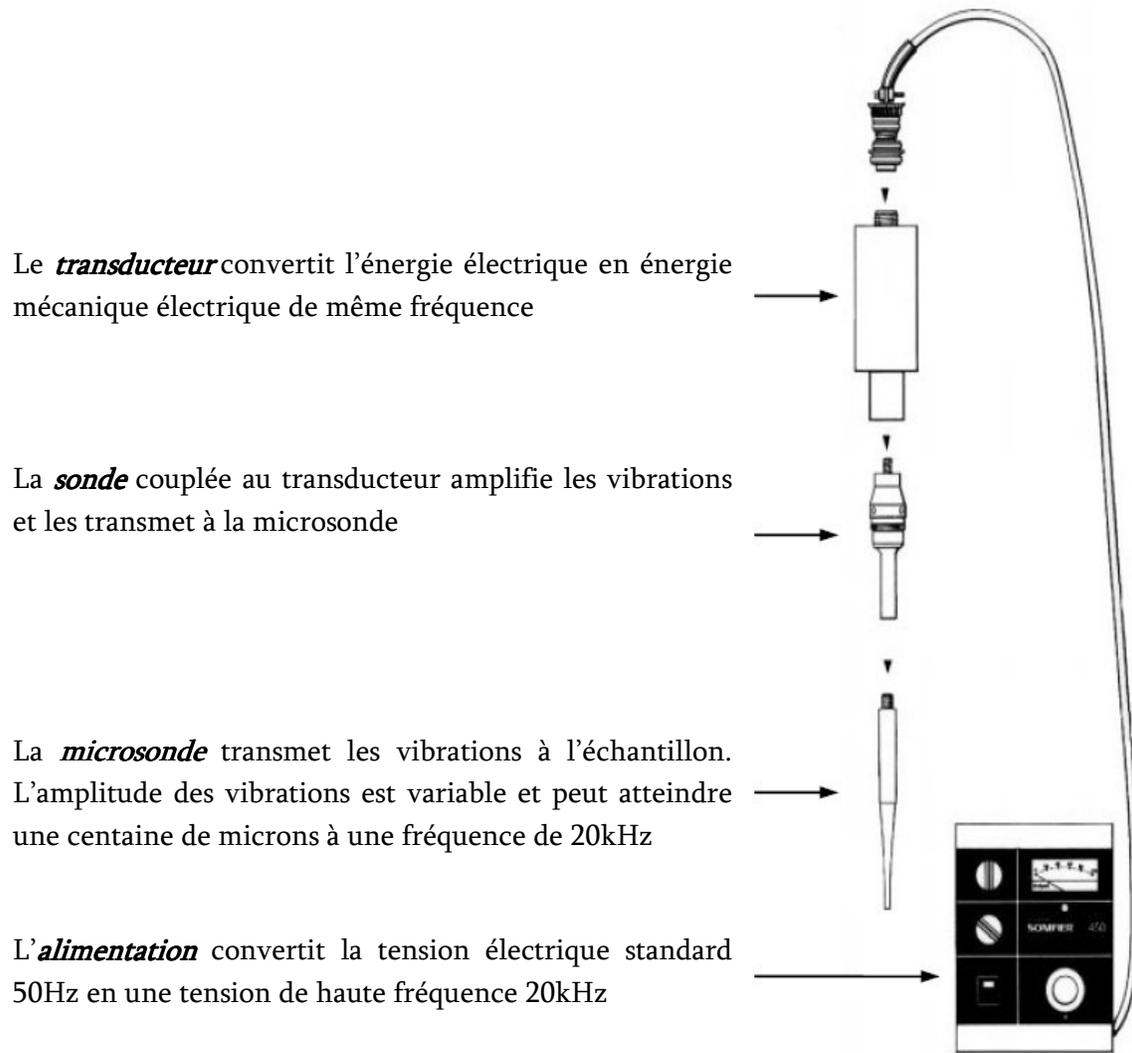


*Figure III- 1 : Photo d'une dispersion  $[MWNTs ; SDS] = [0.9 ; 1.2] \text{ wt\%}$  à (gauche), et cliché de microscopie optique (échelle=200µm) (à droite)*

### III.1.2 DISPERSIONS PAR LES ULTRASONS

#### MONTAGES PETITS VOLUMES

Ce montage adapté à des petits volumes ( $10\text{cm}^3$ ) a précédemment été employé par *Vigolo et al.* et *Badaire et al.*. Les ultrasons sont appliqués aux dispersions en plongeant directement la microsonde dans la dispersion. Le générateur d'ultrasons employé est un Branson « Digital Sonifier S-450D » de puissance maximale  $P_{Us} = 400\text{W}$  équipé d'une microsonde en alliage à base de titane et de diamètre 3mm (Figure III- 2). L'amplitude de vibration est fixée à 30% de l'amplitude de vibration maximale ( $228\mu\text{m}$ ) ce qui correspond à une puissance de  $P_{Us} \approx 20\text{W}$  pour les conditions données. Les ultrasons ne sont pas appliqués de manière continue mais en pulsation avec des intervalles de 0.5s d'application pour 0.2s d'arrêt. La réfrigération se fait par le biais d'un bain de glace.



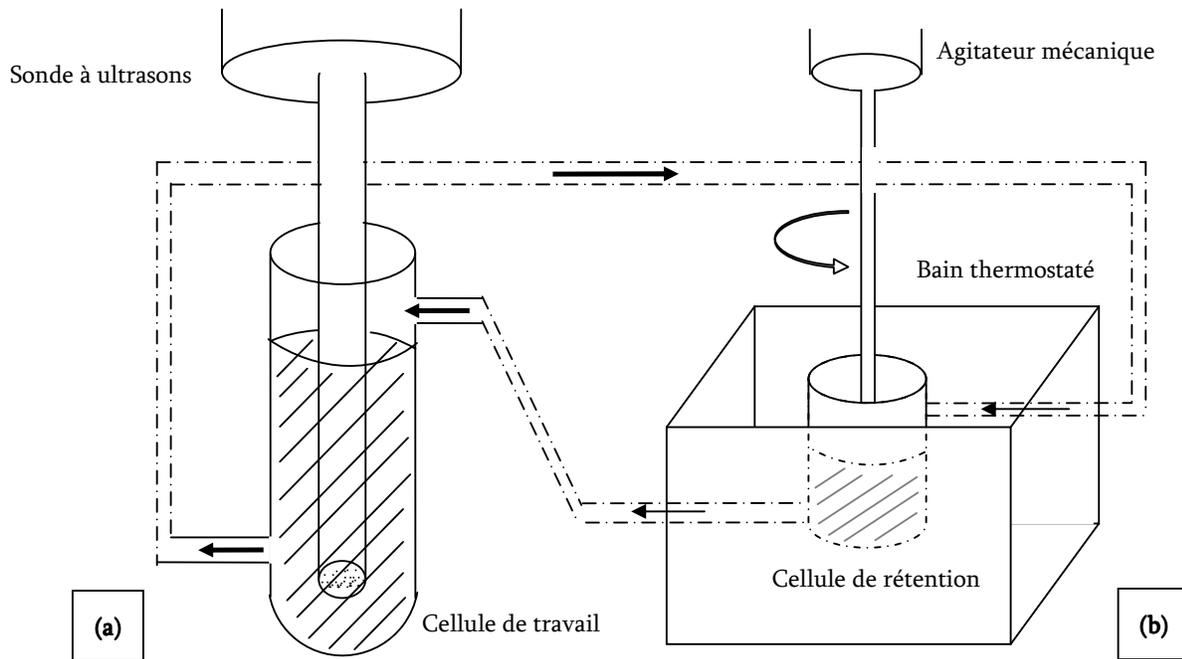
*Figure III- 2 : Schéma du montage expérimental dédié aux petits volumes, utilisé par Vigolo et al. et Badaire et al. pour l'homogénéisation des dispersions par les ultrasons. L'extrémité de la microsonde plonge dans l'échantillon. Il est possible de contrôler l'amplitude de vibration de la microsonde (liée à la puissance acoustique délivrée au système) (Badaire 2005).*

## MONTAGES GRANDS VOLUMES

Pour envisager la production continue par coagulation de fibres composites à base de nanotubes de carbone, il est nécessaire d'alimenter le procédé pilote avec des volumes relativement importants de dispersion. Pour envisager ces applications, il est évidemment primordial de pouvoir obtenir en une seule procédure de grands volumes de dispersion.

C'est pourquoi nous avons mis au point un montage expérimental pour traiter de grands volumes de dispersion (Figure III- 3). Lors des précédents travaux, *Vigolo et al.* et *Badaire et al.* ont utilisé un appareil classique à ultrasons (Figure III- 2) équipé à l'extrémité d'une microsonde. Les microsondes sont adaptées pour traiter des volumes d'échantillon relativement faibles (de 1 à 10cm<sup>3</sup>). En effet les microsondes produisent une plus grande intensité de cavitation que les sondes, mais l'énergie libérée est limitée à un champ plus étroit et plus concentré, immédiatement à l'extrémité de la sonde. Inversement, les sondes avec de plus grands diamètres en extrémité produisent une plus faible intensité, mais l'énergie est libérée au sein d'une plus grande zone. Nous avons donc opté pour un générateur d'ultrasons haute intensité Vibra-Cell de puissance maximale  $P_{us} = 500W$  équipé à l'extrémité d'une sonde autoclavable en alliage à base de titane et de diamètre 13mm. Cette sonde est spécifiée pour le traitement de volumes compris entre 10 et 250cm<sup>3</sup>. Néanmoins, pour préserver l'efficacité des ultrasons dans tout le volume de l'échantillon, nous avons choisi d'ajuster le volume de la cellule dite de travail dans laquelle plonge la sonde à un volume de 50cm<sup>3</sup>. Pour traiter de plus grands volumes de dispersion il est nécessaire de mettre la suspension en circulation entre cette cellule de travail et une autre cellule à volume variable dite de rétention (Figure III- 3). Contrairement au montage dédié aux petits volumes de dispersion, ici les ultrasons sont appliqués de manière continue. Les générateurs d'ultrasons fonctionnent généralement en maintenant l'amplitude de vibration de la sonde constante. Pour cela, en fonction des propriétés viscoélastiques du mélange à traiter, le sonificateur adapte la puissance délivrée.

Dans un souci de reproductibilité des effets des ultrasons sur les nanotubes de carbone, nous avons fixé les conditions expérimentales d'application des ultrasons et ce pour toutes les expériences présentées par la suite. Nous avons fixé arbitrairement le volume total de la dispersion à traiter à  $V=200\text{cm}^3$ , mais le montage à recirculation présente l'avantage de pouvoir traiter des volumes encore plus importants en ajustant seulement le volume de la cellule dite de rétention. Le volume traité dans la cellule dite de travail est constant ( $V=50\text{cm}^3$ ) et la sonde est toujours plongée au même niveau. De plus nous avons choisi un fond hémisphérique puisque les effets des ultrasons sont optimisés en adoptant cette géométrie <sup>[Niyogi]</sup> mais aussi pour des raisons techniques : une cellule avec un fond plat a tendance à se dégrader rapidement lorsque nous travaillons à haute puissance. Nous verrons d'ailleurs plus tard que les études quantitatives sur les effets des ultrasons sont limitées par les dégradations engendrées sur les équipements utilisés.



**Figure III- 3 :** Schéma du montage expérimental utilisé pour l'application des ultrasons. (a) : cellule dite de travail à fond hémisphérique de volume constant 50cm<sup>3</sup> alimentée par le haut et vidée par le bas. La sonde est fixée à une hauteur fixe ; (b) : cellule dite de rétention de volume variable, réfrigérée dans le bain thermostaté et agitée mécaniquement à vitesse constante. Une pompe péristaltique assure la circulation entre les deux cellules.

La vitesse de recirculation entre la cellule de travail et la cellule de rétention est maintenue constante au cours de toutes les expériences. La cellule de rétention permet aussi la réfrigération des dispersions (à T=15°C), le tensioactif pouvant sinon être dégradées par un réchauffement excessif. L'agitation mécanique favorisant une meilleure homogénéisation de la dispersion dans la cellule de rétention, est fixée à une vitesse de rotation constante (200rpm). Cette agitation est nécessaire surtout au début des expériences lorsque les nanotubes très peu dispersés ont tendance à sédimenter au fond de la cellule de rétention.

### III.2 MESURES DE TAUX DE CISAILLEMENT ELONGATIONNEL

Nous avons vu au paragraphe I-4-2 que la cavitation acoustique dans un liquide crée des taux de cisaillements élongationnels gigantesques de l'ordre de 10<sup>7</sup>-10<sup>9</sup>s<sup>-1</sup>. Ces estimations théoriques ont été calculées à partir des équations de Rayleigh-Plesset en fonction de la taille des bulles de cavitation et à une distance du centre d'une bulle de cavitation choisie arbitrairement [Kuijpers.2002, Nguyen 1997]. Cependant, il est très difficile de mesurer expérimentalement les taux de cisaillement qui se développent réellement et que peuvent subir des particules en suspension. C'est pourquoi, pour mieux comprendre par la

suite les effets des ultrasons sur les nanotubes de carbone, nous présentons d’abord une méthode expérimentale d’estimation des taux de cisaillements élongationnels induits par la cavitation acoustique. Dans ce but, nous proposons l’utilisation de fibres « modèles » dont les propriétés mécaniques et les dimensions sont bien définies.

### III.2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les fibres de carbone commerciales sont de bons candidats pour « calibrer » le phénomène de cavitation dans la mesure où leurs propriétés mécaniques et leurs dimensions sont bien définies (Figure III- 4). Nous avons choisi deux types de fibres de carbone commerciales Torayca T300 et M40 dont voici les principales caractéristiques :

	<i>T300</i>	<i>M40</i>
<i>Contrainte à la rupture (GPa)</i>	3,53	2,74
<i>Allongement (%)</i>	1,5	0,7
<i>Diamètre filament (µm)</i>	7	6,5
<i>Densité (g/cm<sup>3</sup>)</i>	1.76	1.81

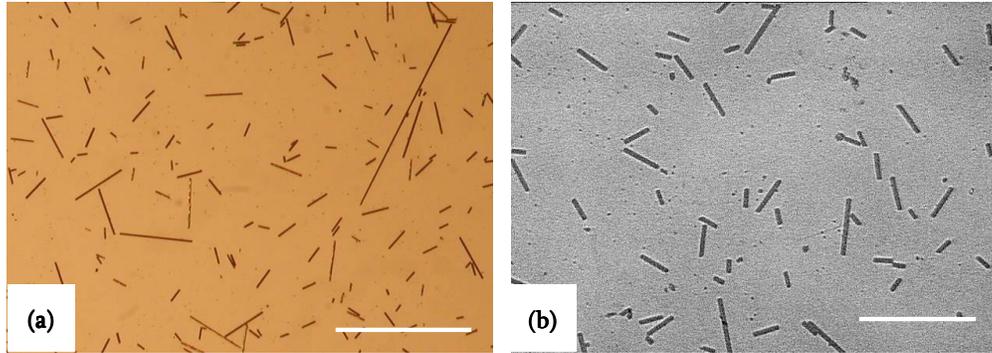
*Figure III- 4 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques dimensionnelles et mécaniques des fibres de carbone commerciales Torayca® T300 et M40. [Softcar]*

Les fibres de carbone T300 ou M40 sont au préalable coupées uniformément en fragments de longueurs de 1cm. Elles sont ensuite introduites à une fraction de 0.1wt% dans 50g d’eau distillée contenant 0.5wt% de SDS. Les ultrasons sont appliqués par le montage dédié aux petits volumes. La cellule utilisée pour appliquer les ultrasons est la cellule dite de travail décrite à la Figure III- 3 (a) fermée.

### III.2.2 SCISSION DE FIBRES DE CARBONE PAR LES ULTRASONS

Nous observons que la cavitation permet la coupure d’objets anisotropes carbonés à hautes contraintes de rupture tels que des fibres de carbone. A partir de ce résultat non trivial, nous analysons les images des suspensions obtenues sous loupe binoculaire (Figure III- 5(a)) ou sous microscopie optique (Figure III- 5(b)). Les mesures de longueurs sont effectuées à l’aide du logiciel ImageJ, en utilisant le plugin NeuronJ qui permet le suivi par tracé des fibres de carbone.

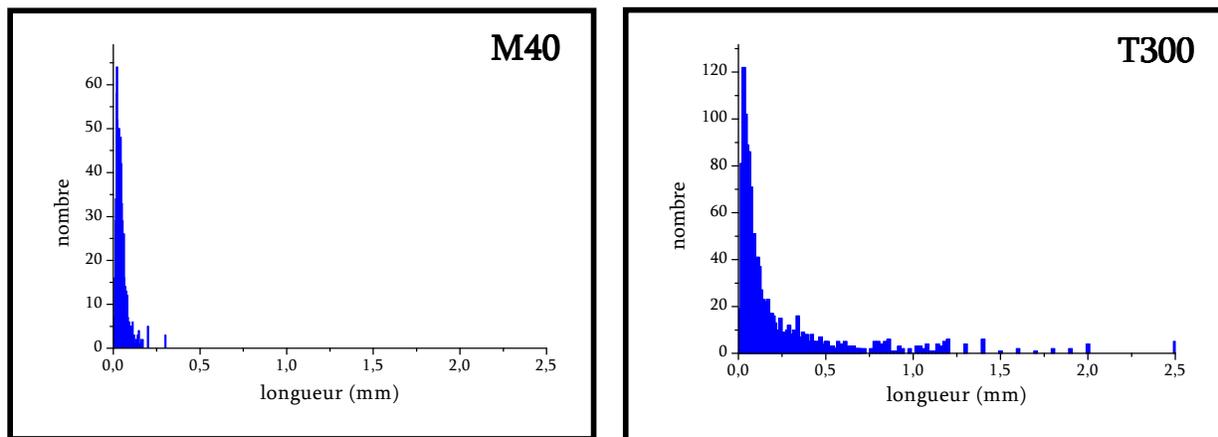
Les ultrasons peuvent couper de manière significative les fibres de carbone puisque de très petits fragments de longueurs  $L < 10\mu\text{m}$  sont observables sur les images de microscopie optique (Figure III- 5(b)). Ce premier résultat suggère que les taux de cisaillement élongationnel induits par la cavitation acoustique sont très élevés.



*Figure III- 5 : (a) : Cliché sous loupe binoculaire de fibres de carbone M40 coupées aux ultrasons ( $T_{us}=8\text{h}$ .  $P_{us}=20\text{W}$ ). Echelle :  $0.5\text{mm}$ . (b) : Cliché sous microscopie optique de fibres de carbone M40 coupées aux ultrasons ( $T_{us}=13\text{h}$ .  $P_{us}=20\text{W}$ ), Echelle :  $0.1\text{mm}$*

### INFLUENCE DES PROPRIETES MECANIQUES DES FIBRES

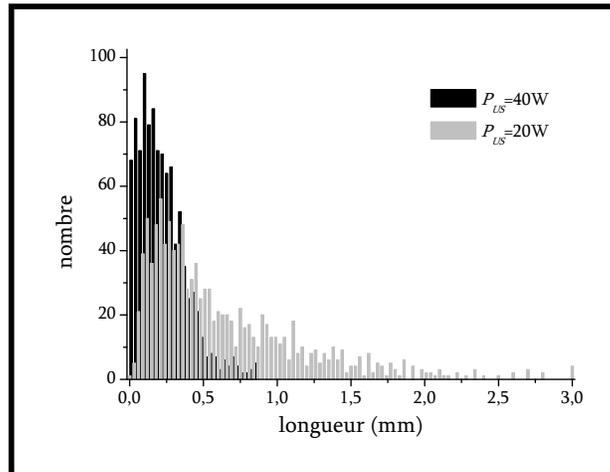
Pour de mêmes conditions d'ultrasons ( $P_{us} = 20\text{W}$  ;  $T_{us} = 11\text{h}$ ), nous observons à la Figure III- 6 que la distribution de taille est polydisperse pour les fibres de carbone T300 aux hautes performances mécaniques, alors que pour les fibres M40, de moindres performances, la distribution est déjà fine et fortement décalée vers les petites tailles. Nous vérifions ici que les ultrasons ont donc un effet plus important sur des objets de moindre résistance mécanique.



*Figure III- 6 : Distribution de taille des fibres de carbone commerciales Torayca M40 (à gauche) et T300 (à droite) pour  $P_{us}=20\text{W}$  ;  $T_{us}=11\text{h}$ . Comptage sur images par loupe binoculaire et par microscopie optique ( $>1000$  mesures)*

### INFLUENCE DE LA PUISSANCE ACOUSTIQUE $P_{US}$

De même si nous appliquons des ultrasons sur les fibres de carbone M40 à des puissances de  $P_{US} = 20W$  et  $P_{US} = 40W$ , nous observons que pour un même temps d'application des ultrasons  $T_{US} = 1h$  la distribution de taille est décalée vers les petites tailles plus rapidement à forte puissance (Figure III- 7).



*Figure III- 7 : Distribution de taille des fibres de carbone Torayca M40 pour un même temps d'application des ultrasons  $T_{US}=1h$ , pour  $P_{US}=20W$  (gris) et  $P_{US}=40W$  (noir). (>1000 mesures)*

### EFFETS DE LA DUREE DES ULTRASONS $T_{US}$

Si nous suivons l'évolution de la distribution de taille en fonction du temps d'application des ultrasons et à une puissance donnée ( $P_{US}= 20W$ ), pour un lot de fibres de carbone, ici M40, nous observons un décalage de la distribution des longueurs vers de très petites tailles. De plus, l'affinement du pic de distribution au cours du temps d'application des ultrasons, centré sur une taille critique suggère que le système devient de moins en moins polydisperse (Figure III- 8).

Bien que les systèmes ne soient pas bien uniformes, la longueur moyenne des fibres de carbone Torayca® M40 semble saturer assez tôt pour des puissances acoustiques  $E_{US} = P_{US} \times T_{US} = 600kJ$  à  $\langle L \rangle \approx 45\mu m$  tandis que pour les fibres de carbone Torayca® T300 la taille moyenne semble saturer vers  $E_{US} = 2500kJ$  à  $\langle L \rangle \approx 82\mu m$  (Figure III- 9).

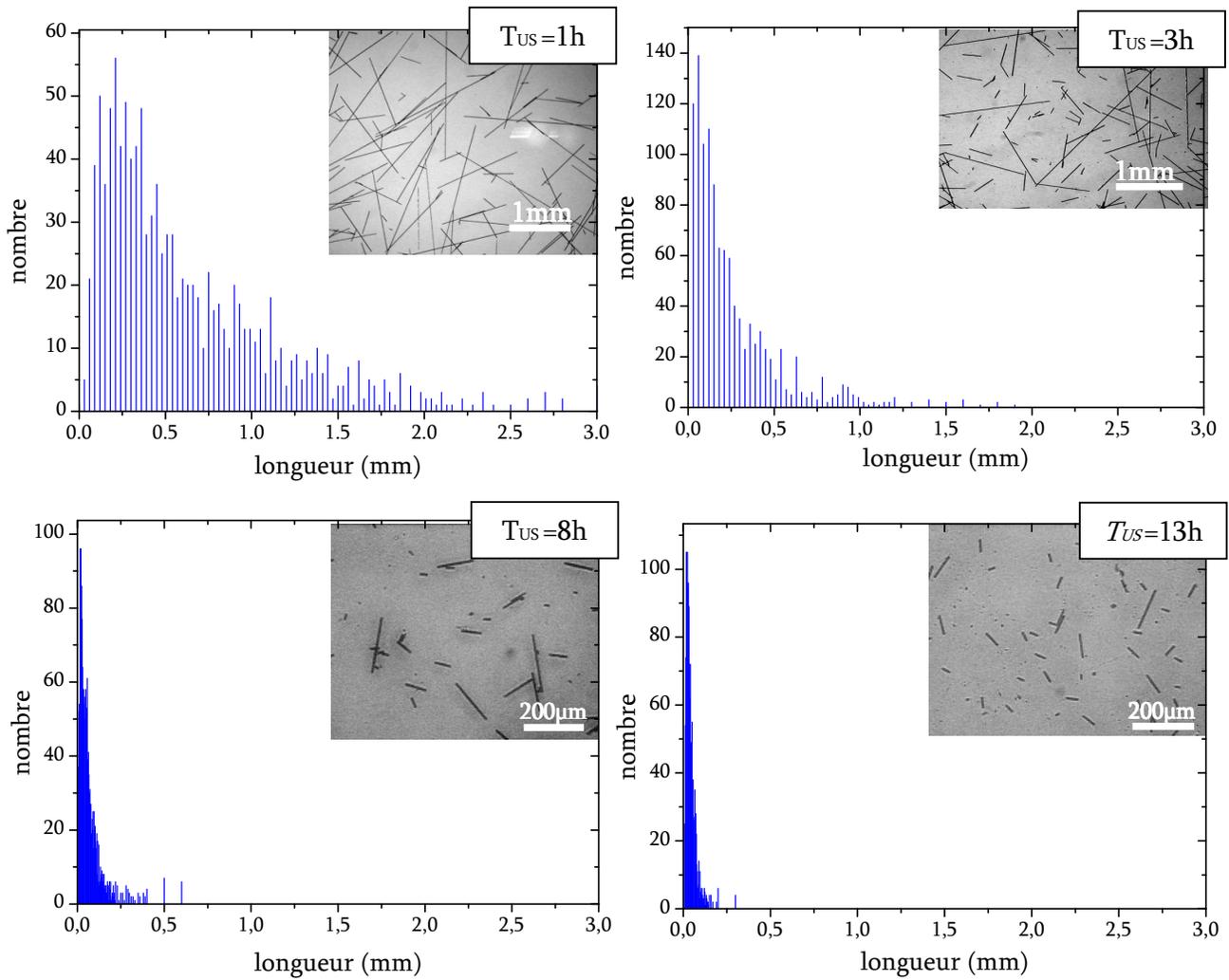


Figure III- 8: Affinement de la distribution de taille des fibres de carbone Torayca® M40 au cours du temps d'application des ultrasons à  $P_{US}=20W$ ;  $T_{US}=1h, 3h, 8h, 13h$ . (>1000 mesures par échantillon)

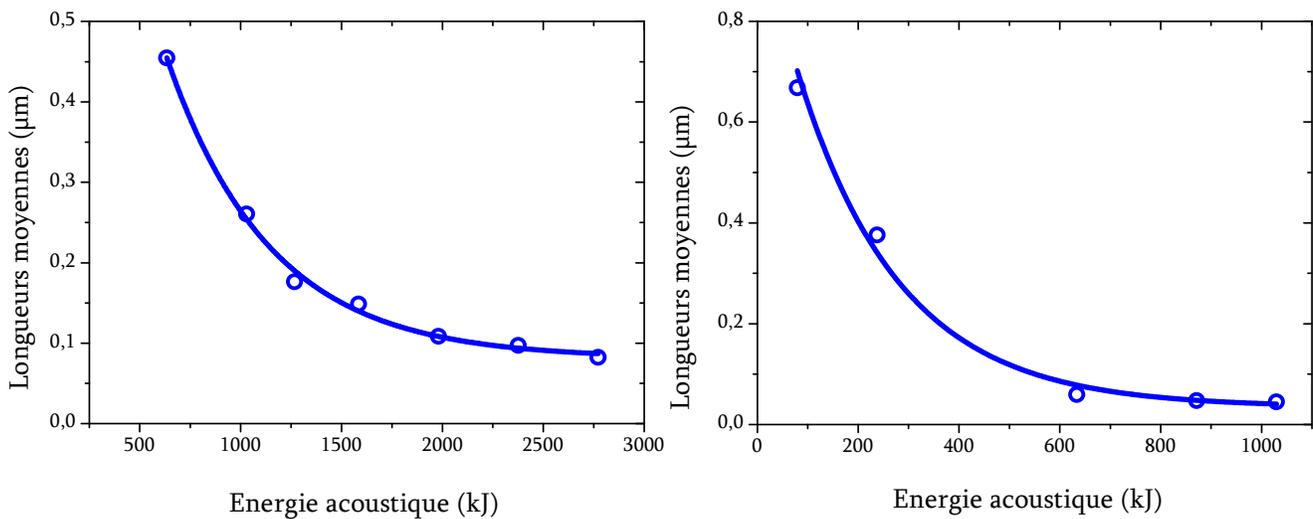


Figure III- 9: Evolution de la longueur moyenne des fibres de carbone Torayca® T300 (à gauche) et M40 (à droite) au cours du temps d'application des ultrasons à  $P_{US}=20W$ .

### III.2.3 FIBRES DE CARBONE : MICRO-RHEOMETRE LOCAL

#### RAPPEL DU MODELE THEORIQUE DE FRICTION VISQUEUSE

Nous avons vu au paragraphe I-4-2 que la force de friction s'exerçant sur des objets anisotropes dans le champ de cisaillement autour d'une bulle qui collapse est maximale en leur centre et peut s'exprimer en fonction de  $\mu$ , la viscosité du solvant,  $L^2$ , la longueur quadratique de l'objet et  $\frac{d\varepsilon}{dt}$ , les taux de cisaillement élongationnel [Odell, Hennrich]:

$$F = \frac{1}{2} \pi \mu \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) L^2$$

Selon ce modèle, les objets rigides et anisotropes sont coupés tant que cette force de friction visqueuse dépasse la résistance mécanique du matériau. Mais à mesure que l'objet est raccourci, du fait de sa dépendance avec la longueur quadratique des objets, la force de friction diminue jusqu'à égaler la contrainte de rupture de l'objet.

Des estimations théoriques des taux de cisaillement élongationnels ont été rapportées notamment par *Nguyen et al.* et *Kuijpers et al.*. Elles s'élèvent à des valeurs de  $10^7$  à  $10^9 \text{s}^{-1}$  en fonction de l'évolution de la taille des bulles de cavitation et de la distance par rapport à ces cavités arbitrairement choisie [Nguyen 1997, Kuijpers 2004, Hennrich].

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX

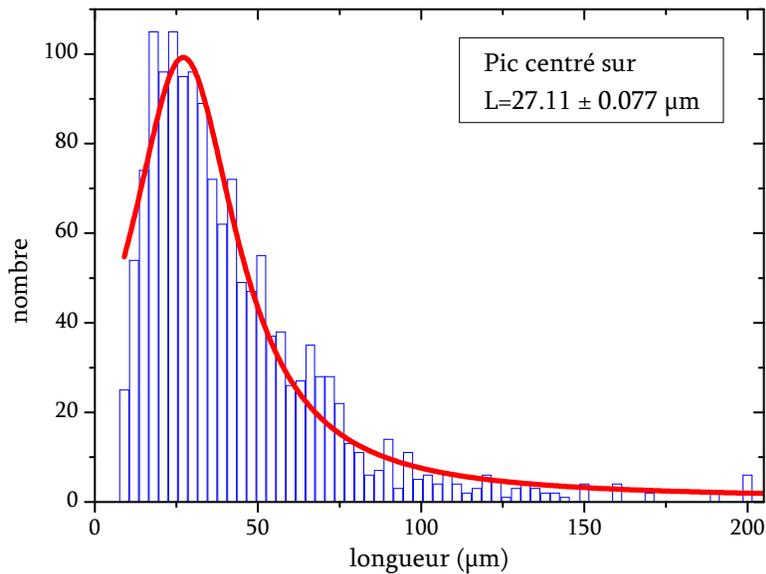
La longueur moyenne des fibres de carbone Torayca® M40 semble saturer à  $\langle L_c \rangle \approx 45 \mu\text{m}$  tandis que pour les fibres de carbone Torayca® T300 la longueur moyenne semble saturer à  $\langle L_c \rangle \approx 82 \mu\text{m}$ . Si nous considérons que la scission des fibres de carbone s'arrête lorsque la force de friction n'est plus assez grande devant leur résistance mécanique, il est possible d'estimer le taux de cisaillement élongationnel induit par l'implosion des bulles de cavitation (Figure III- 10) :

$$\left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) = \frac{\sigma}{2\mu A_c^2} \quad \text{Avec} \quad A_c^2 = \left( \frac{L_c}{d} \right)^2$$

	$\langle L_c \rangle (\mu\text{m})$	$A_c$	$\sigma$ (GPa)	$d\varepsilon/dt$ ( $\text{s}^{-1}$ )
<b>M40</b>	45	6.9	2.74	$2.9 \cdot 10^{10}$
<b>T300</b>	82	11.7	3.53	$1.3 \cdot 10^{10}$

**Figure III- 10 :** Tableau récapitulatif des longueurs moyennes critiques, le facteur de forme critique, observées pour les fibres de carbone Torayca® T300 et M40 et les taux de cisaillements élongationnel déduits.

En considérant la longueur moyenne  $\langle L_c \rangle$  des fibres de carbone, nous estimons de manière expérimentale les taux de cisaillements élongationnel induits par les bulles de cavitation à un ordre de  $2 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$ . Etant donné la polydispersité importante des segments de fibres de carbone, il est difficile de choisir la longueur critique entre la valeur moyenne critique  $\langle L_c \rangle$  et la valeur au pic de distribution des longueurs  $L_c$ . Par exemple, considérons pour les fibres de carbone M40 la valeur du pic de distribution comme la longueur critique. La distribution de taille qui peut être paramétrée par une distribution lorentzienne présente un pic à  $L_c = 27 \mu\text{m}$  (Figure III- 11). Le taux de cisaillement élongationnel calculé serait alors de l'ordre de  $8 \cdot 10^{10} \text{s}^{-1}$ .



*Figure III- 11 : Distribution de taille des fibres de carbone Torayca® M40 à  $T_{us}= 13\text{h}$ ,  $P_{us}=20\text{W}$  (histogramme bleu). La courbe rouge représente le paramétrage de la distribution par une lorentzienne centré sur  $L = 27.11 \mu\text{m}$ . (>1000 mesures)*

Ces valeurs de taux de cisaillement élongationnels sont extrêmement élevées et dépassent même d'un ordre de grandeur les prédictions données dans les estimations théoriques par les modèles décrivant la cavitation. Cependant, dans ces estimations théoriques, les valeurs données ont un caractère arbitraire car elles impliquent le choix d'une distance entre le centre de la bulle de cavitation et le point où le taux de cisaillement est estimé. Lors de la disparition de la bulle de cavitation, le taux de cisaillement au centre de la cavité tend vers l'infini. Ici, les mesures expérimentales présentées permettent d'avoir une estimation basse du taux de cisaillement élongationnel moyen induit par la cavitation acoustique dans l'échantillon.

Nous comprenons ici pourquoi les ultrasons et les phénomènes de cavitation acoustique sont si efficaces par rapport à d'autres mélangeurs, les meilleurs mélangeurs actuels ne pouvant atteindre un taux de cisaillement maximum que de  $\sim 4000 \text{s}^{-1}$  [Ahir].

### III.2.4 APPLICATION AUX NANOTUBES DE CARBONE

L'une des difficultés majeures des expériences décrites précédemment réside dans l'analyse des images et la nécessité de statistiques importantes. Malgré les difficultés de mesures de longueurs, cette méthode permet d'estimer avec une relative précision le taux de cisaillement élongationnel induit par la cavitation acoustique dans un fluide. Les valeurs sont extrêmement élevées, au-delà même des estimations théoriques. Nous comprenons ainsi qu'à de tels taux de cisaillement élongationnel, la plupart des matériaux seraient fortement dégradés par les ultrasons, y compris les nanotubes de carbone pourtant considérés comme d'excellents renforts.

En effet, d'après les modèles proposés pour décrire la scission de nanotubes de carbone par les ultrasons, la longueur de saturation se situerait à :

$$L_c = \sqrt{\frac{\sigma d^2}{2\mu \frac{d\varepsilon}{dt}}}$$

Considérons un SWNT isolé de diamètre  $d=1\text{nm}$  et de contrainte de rupture  $\sigma=30\text{GPa}$ , qui est une valeur élevée. Dans les conditions expérimentales décrites précédemment, la longueur de saturation à partir de laquelle les SWNTs ne seraient plus coupés serait de l'ordre de  $\langle L_c \rangle = 14\text{nm}$ . Cette valeur beaucoup plus faible que les longueurs critiques de saturation des nanotubes de carbone soumis aux ultrasons rapportées dans la littérature [Badaire, Hennrich, Hilding]. Elle semble tout de même vraisemblable puisque *Sun et al.* ont rapporté très récemment l'obtention surprenante de SWNTs ultracourts de longueurs moyennes  $\langle L \rangle = 7.5\text{nm}$  par l'utilisation d'un bain à ultrasons en présence de PL-PEG, mais après ultracentrifugation [Sun]. On peut donc supposer que certains des nanotubes présents dans la dispersion ont pu être coupés en de très petits fragments.

De même, considérons un MWNT de diamètre  $d=10\text{nm}$  et de contrainte de rupture  $\sigma=10\text{GPa}$  qui est une valeur raisonnable par rapport à la littérature [Barber, Yu]. La longueur de saturation seraient de l'ordre de  $\langle L_c \rangle = 80\text{nm}$ . Cette valeur est très en deçà des valeurs rapportées en 2003 par *Hilding et al.* Après l'utilisation d'un bain à ultrasons pendant vingt-cinq minutes ils observent des nanotubes de longueurs moyennes  $\langle L \rangle = 6.5\mu\text{m}$  pour des MWNTs ultra-longs de longueurs initiales  $\langle L \rangle = 50\mu\text{m}$  [Hilding].

Ces calculs théoriques suggèrent que les longueurs moyennes de saturation des SWNTs et MWNTs seraient bien en deçà des longueurs moyennes rapportées pour de longs temps d'application des ultrasons. Il est donc intéressant de comprendre plus en profondeur les mécanismes mis en jeu lors de la coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons et d'en étudier la cinétique. C'est ce que nous proposons d'effectuer dans les prochains paragraphes.

### III.3 EFFETS DES ULTRASONS SUR LES MWNTS : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

#### III.3.1 PREPARATIONS DES ECHANTILLONS DE MWNTS

Nous avons dispersé les trois lots de MWNTs #6077, #6078 et #6068 purifiés dans les mêmes conditions expérimentales sur le montage dédié aux grands volumes. Nous avons fixé les amplitudes de vibrations à 20%, 40%, 60% et 80% de l'amplitude maximale. Pour les conditions données, ces amplitudes correspondent respectivement à des puissances délivrées de  $P_{US} \sim 10W, \sim 25W, \sim 40W, \sim 120W$  et  $\sim 160W$  et des amplitudes de vibrations de la sonde de  $\sim 25\mu m, \sim 50\mu m, \sim 75\mu m$  et  $\sim 100\mu m$ . Des prélèvements systématiques de  $5cm^3$  sont effectués dans la cellule dite de travail jusqu'à de très longs temps d'application des ultrasons  $T_{US} = [2h, 5h, 7h30, 10h, 15h, 20h, 30h]$  et pour une gamme de puissances  $P_{US} = [10W, 25W, 40W, 120W, 160W]$ .

#### III.3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LE MEB

Ces échantillons ont par la suite été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage à Haute Résolution (HR-MEB). Le but de ces observations est de différencier l'état de dispersion et de faire des mesures quantitatives des diamètres et longueurs moyennes au cours du temps d'application des ultrasons.

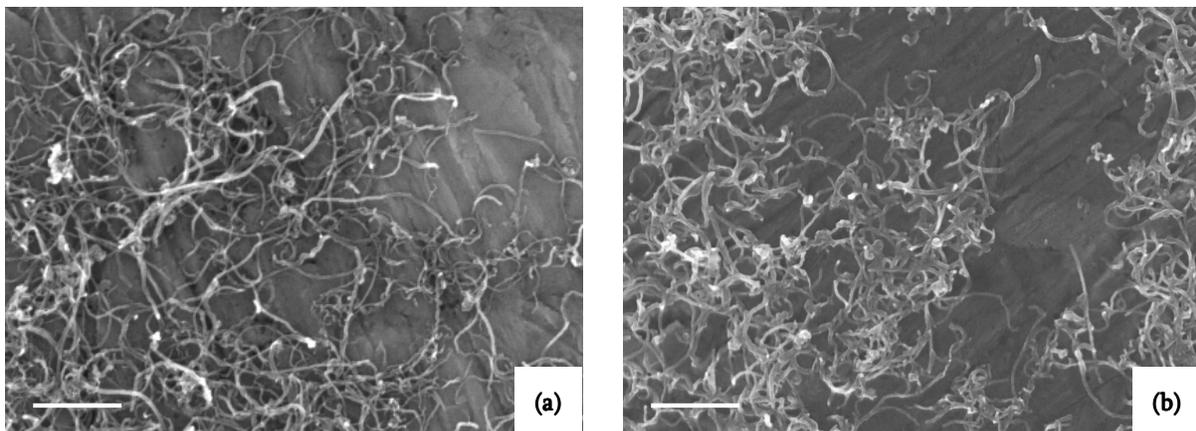
Toutefois, la principale difficulté de cette technique réside dans la préparation de l'échantillon. Tout d'abord, le fort enchevêtrement des MWNTs ne permet pas de distinguer des nanotubes individuels. La présence du SDS dans les échantillons réduit considérablement le contraste lors des observations. Il est donc nécessaire d'éliminer le SDS. Plusieurs voies de préparation des plots ont alors été explorées et nous avons retenu la méthode consistant à sécher tout d'abord une goutte de dispersion diluée sur le plot avant d'éliminer le SDS par des lavages successifs à l'eau permutée. La dilution par 500 des échantillons permet d'observer des zones où les nanotubes sont peu nombreux et peu enchevêtrés. Il est alors plus aisé d'exploiter les images pour suivre par tracé les longueurs des nanotubes de carbone de bout à bout. Cependant l'étape de séchage reste un inconvénient majeur, puisque les nanotubes ont tendance à se réaggréger sur le plot.

### III.3.3 OBSERVATIONS

Les observations en Microscopie Electronique à Balayage permettent de suivre qualitativement la coupure des nanotubes de carbone (Figure III- 12). En effet il apparaît qu'une dispersion ayant été soumise à une faible énergie acoustique [ $P_{US}=10W$  ;  $T_{US}=5h$ ] (Figure III- 12 (a)) présente des nanotubes de carbone plus longs que les nanotubes présents dans une dispersion ayant été soumise à une forte énergie acoustique [ $P_{US}= 40W$  ;  $T_{US}= 20h$ ] (Figure III- 12 (b)).

Cependant des mesures statistiques des longueurs sont très difficilement réalisables à partir des images obtenues. Pour permettre une analyse quantitative de ces images il faudrait pouvoir suivre de bout en bout les nanotubes ce qui n'est pas rendu possible par le fort enchevêtrement des nanotubes de carbone une fois les dispersions déposées et séchées sur un substrat.

En revanche les diamètres des nanotubes de carbone semblent identiques dans les deux cas. Nous évaluons les diamètres moyens des nanotubes à  $d\approx 10nm$ .



**Figure III- 12 :** Clichés HR-MEB de dispersions de MWNTs #6078. Echantillons dilués par 500 et lavé à l'eau permutée : (a) [ $P_{US}=10W$  ;  $T_{US}=5h$ ] ; (b) [ $P_{US}=40W$  ;  $T_{US}=20h$ ]. Echelle : 500nm

Nous pensons donc que les observations effectuées par microscopie électronique à balayage à haute résolution ne sont pas adaptées à une étude quantitative des longueurs des nanotubes. Cette technique reste néanmoins un outil utile pour une observation qualitative des nanotubes de carbone et semble efficace pour évaluer le diamètre moyen des nanotubes de carbone.

Pour obtenir des informations quantitatives sur les longueurs des nanotubes de carbone dispersés, nous avons utilisé la technique de diffusion dynamique de la lumière, utilisée par *Badaire et al.* auparavant pour étudier l'évolution des longueurs moyennes de SWNTs HiPCO en fonction des paramètres d'application des ultrasons [Badaire 2004].

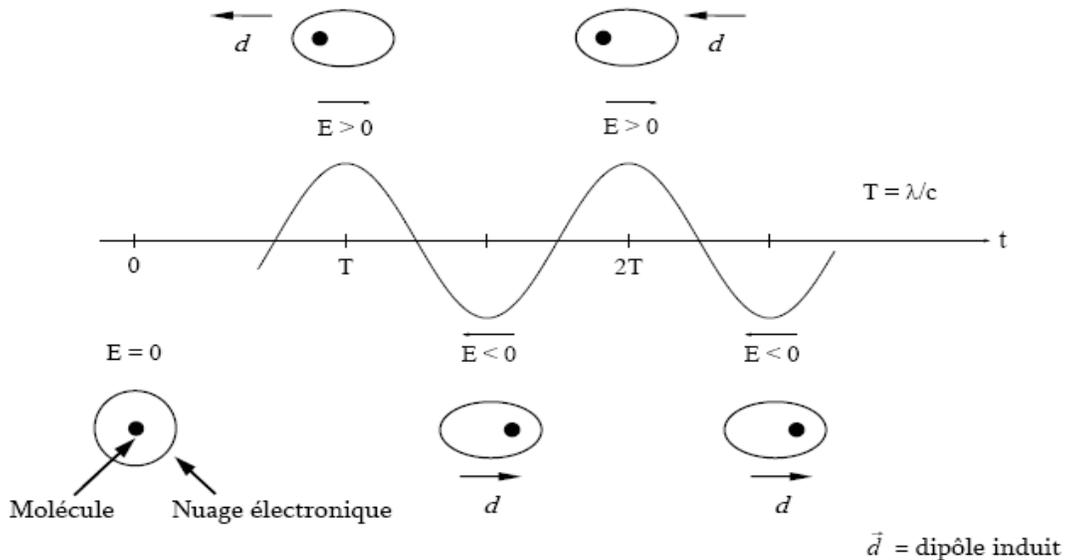
### III.4 EFFETS DES ULTRASONS SUR LES MWNTS : DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

#### III.4.1 PRESENTATION DE L'EXPERIENCE

##### RAPPEL DU PRINCIPE DE L'EXPERIENCE

Cette technique est couramment utilisée pour caractériser les systèmes colloïdaux. Récemment, *Badaire et al.* ont démontré l'utilité de cette technique pour obtenir des informations relatives aux dimensions de SWNTs HiPCO [Badaire 2005]. Ce paragraphe a pour vocation de montrer son utilité pour caractériser de manière routinière les dimensions de SWNTs mais aussi de MWNTs en suspension. Nous verrons aussi qu'elle permet de manière indirecte de quantifier les effets de la cavitation acoustique.

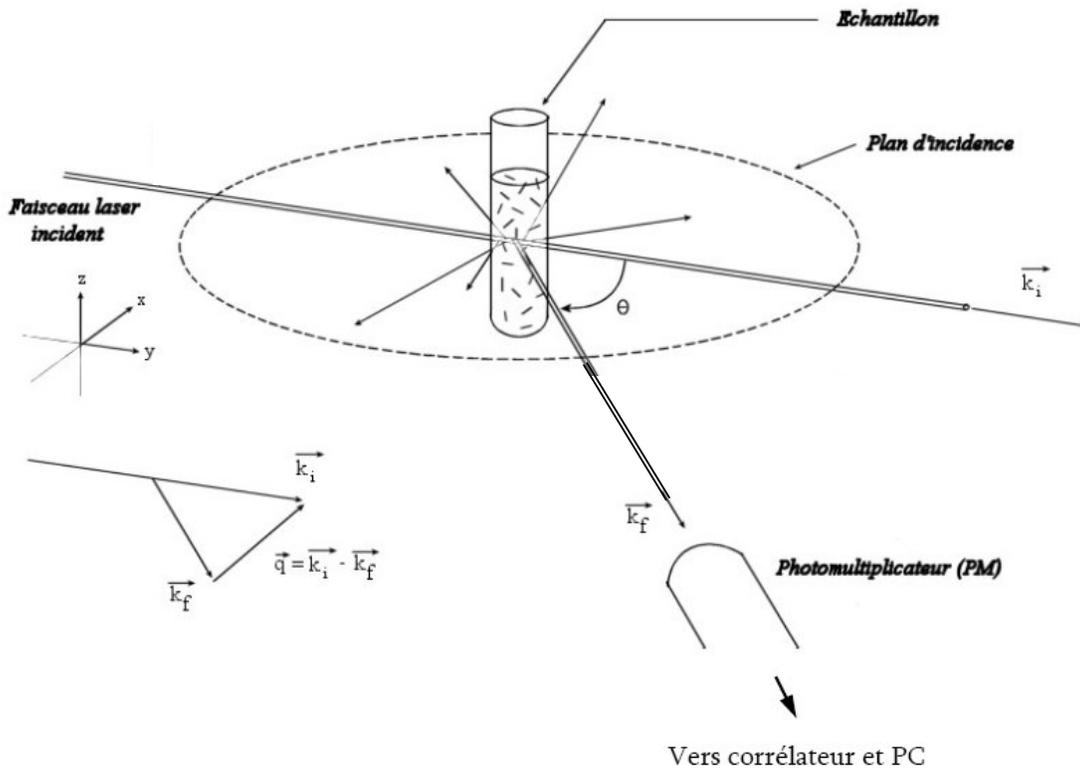
Cette technique de diffusion dynamique de la lumière repose sur la diffusion élastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est soumise à un faisceau de lumière, elle est irradiée par une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $f=c/\lambda$ . Le champ électrique correspondant va déformer le nuage électronique des atomes et le barycentre des charges négatives oscille ainsi par rapport au noyau à la même fréquence  $f$ . Cette molécule devient ainsi un dipôle électrostatique rayonnant (Figure III- 13).



**Figure III- 13 :** Lorsqu'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  irradie une molécule, le nuage électronique se déforme à la même fréquence. Le dipôle alors induit est de direction opposée au champ incident et oscille à une fréquence  $f= c/\lambda$ .

La Figure III- 14 schématise une expérience de diffusion de la lumière. Dans une telle expérience, un faisceau laser incident de longueur d'onde  $\lambda$ , de vecteur d'onde  $k_i$  et de polarisation  $n_i$  irradie l'échantillon. Les particules colloïdales ou les nanotubes de

carbone, du fait de leurs tailles, sont soumis au mouvement Brownien. Par conséquent le champ électrique de vecteur d'onde  $k_f$  diffusé par les particules fluctue au cours du temps, et c'est l'analyse de ces fluctuations temporelles à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur) et d'un autocorrélateur qui permet de quantifier les propriétés dynamiques des particules en suspension, et notamment leur(s) coefficient(s) de diffusion. Selon le facteur de forme des particules et en adoptant des modèles appropriés il est alors possible d'en déduire leurs dimensions.



**Figure III- 14 :** Représentation schématique du montage de diffusion dynamique de la lumière. La position du détecteur (PM) par rapport au faisceau incident définit un angle de diffusion  $\theta$ . La norme du vecteur d'onde  $q$  est

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du solvant et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

### MODELE THEORIQUE

Pour évaluer les dimensions des nanotubes, il est important d'avoir au préalable une idée des propriétés des objets diffusants, et notamment leur facteur de forme. En effet, selon le facteur de forme des particules, nous choisirons des modèles différents pour définir les coefficients de diffusion.

Concernant les nanotubes de carbone, il est reconnu de manière générale qu'ils présentent une forte anisométrie et une grande longueur de persistance  $L_p$ . Les

observations par microscopie électronique à balayage ou en transmission révèlent ces structures unidimensionnelles et rigides de type bâtonnets pour les SWNTs. La longueur de persistance d'un bâtonnet (plein) élastique est définie par :

$$L_p \approx \frac{E r^4}{k_B T} \quad \begin{array}{l} \text{où } E \text{ le module d'Young du matériau, } r \text{ son rayon} \\ \text{et } k_B T \text{ l'agitation thermique} \end{array}$$

Pour un faisceau de SWNTs de module élastique  $E \approx 600\text{GPa}$  et de diamètre  $d=10\text{nm}$  la longueur de persistance à température ambiante est de l'ordre de  $L_p \approx 6\text{m}$ . Pour un SWNT idéal isolé de diamètre  $d \approx 1\text{nm}$  et de même module d'Young, cette longueur de persistance serait de l'ordre de  $L_p \approx 15\mu\text{m}$ . Bien que les SWNTs ne soient pas exempts de défauts, ce qui a pour effet de réduire leurs module d'Young et par conséquent cette longueur de persistance, la longueur des fagots de SWNTs, qui est de l'ordre du micron, reste petite devant la longueur de persistance estimée. En ce qui concerne les MWNTs synthétisés par CVD, on retrouve cette anisométrie, cependant la microscopie électronique montre qu'ils sont fortement tortueux. Pour un MWNT de module élastique  $E \approx 1000\text{GPa}$  et de diamètre  $d=10\text{nm}$  la longueur de persistance à température ambiante est pourtant de l'ordre de  $L_p \approx 10\text{m}$ . Nous assimilerons donc les SWNTs et les MWNTs à de longs bâtonnets droits et rigides. De plus, pour évaluer la diffusion de ces nanotubes il est essentiel de les considérer indépendants les uns des autres. C'est pourquoi nous diluons hautement les suspensions de nanotubes de sorte à atténuer l'effet des interactions entre les nanotubes suspendus.

Pour décrire notre système, nous avons utilisé le modèle développé par *Maeda et Saitô* [Maeda 1969, Maeda 1973], adapté pour de longues macromolécules rigides et anisotropes. Analyser la façon dont le champ électrique diffusé est corrélé entre deux instants  $t$  et  $t + \tau$  apporte des informations sur la diffusion des particules dans le solvant. Dans nos expériences de diffusion dynamique de la lumière, un corrélateur digital calcule la fonction d'autocorrélation du nombre de photons  $I(t)$  reçus sur le détecteur selon :

$$C(t) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}$$

Est présentée à la Figure III- 15 une courbe d'autocorrélation type obtenue sur une dispersion de MWNTs Arkema. Les fonctions d'autocorrélation temporelle de l'intensité diffusée  $I(t)$  sont paramétrables par la méthode des moindres carrés (ligne solide rouge) pour déterminer les temps de relaxations  $\tau$  :

$$C(t) = a + b \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right)$$

Notons que le paramètre  $\alpha$  est un coefficient introduit de manière empirique pour décrire l'étirement des fonctions d'autocorrélation par la polydispersité des particules en suspension [Williams].

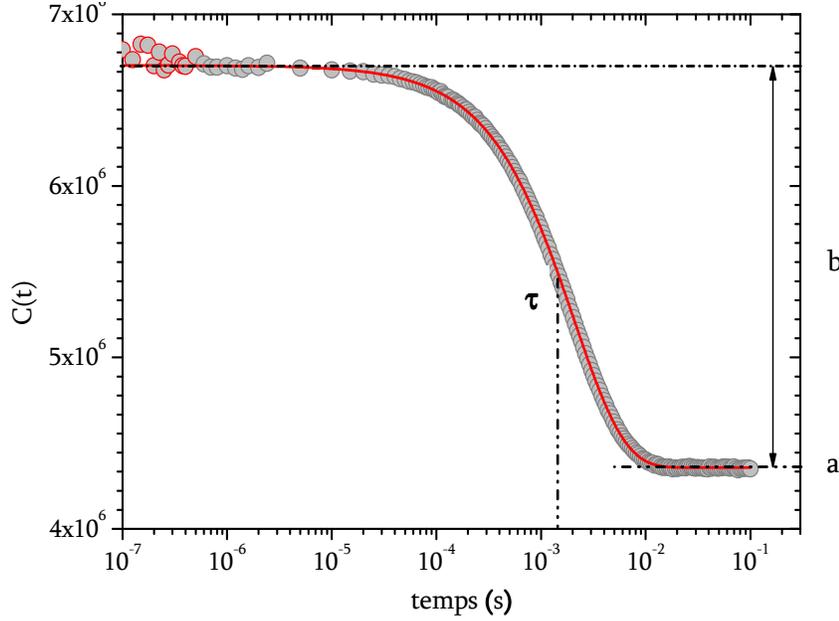


Figure III- 15 : Fonction d'autocorrélation type : la ligne solide rouge représente le paramétrage des données expérimentales par le modèle théorique

Le temps de relaxation est inversement proportionnel au coefficient de diffusion  $D_t$  associé aux mouvements de translations de la particule :

$$\frac{1}{\tau} = 2 q^2 D_t$$

Pour des particules sphériques browniennes de diamètre  $d$ , le coefficient de diffusion  $D$  est décrit par l'équation de Stokes Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d}$$

Pour une particule anisotrope la diffusion dans l'espace est différente selon le mouvement considéré. Pour une particule anisotrope de type bâtonnet de longueur  $L$  et de diamètre  $d$  on peut exprimer les coefficients de diffusion  $D_t^{\parallel}$  et  $D_t^{\perp}$  associés aux mouvements de translations parallèle et perpendiculaire à l'axe du bâtonnet à l'aide des équations développées pour de longs bâtonnets rigides par Broersma [Broersma 1960, Broersma 1981]. Pour une distribution de longueur et de diamètre, on peut considérer la longueur moyenne  $\langle L \rangle$  et le diamètre moyen  $\langle d \rangle$  :

$$D_t^{\parallel} = \frac{k_B T}{2\pi\eta_0 \langle L \rangle} (\sigma - \gamma_{\parallel}) \quad D_t^{\perp} = \frac{k_B T}{4\pi\eta_0 L} (\sigma - \gamma_{\perp})$$

$$D_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 \langle L \rangle} (\sigma - \gamma)$$

$$\sigma = \ln\left(\frac{\langle L \rangle}{\langle d \rangle}\right) \quad \gamma = \frac{\gamma_{\parallel} + \gamma_{\perp}}{2}$$

$$\gamma_{\parallel} = 0.807 + \frac{0.15}{\sigma} + \frac{13.5}{\sigma^2} - \frac{37}{\sigma^3} + \frac{22}{\sigma^4} \quad \gamma_{\perp} = -0.193 + \frac{0.15}{\sigma} + \frac{8.1}{\sigma^2} - \frac{18}{\sigma^3} + \frac{9}{\sigma^4}$$

Les fonctions d'autocorrélation présentent donc deux paramètres libres pour un tel système : la longueur moyenne  $\langle L \rangle$  et le diamètre moyen  $\langle d \rangle$  des particules diffusantes. Si le diamètre moyen  $\langle d \rangle$  des particules en suspension est connu, nous pouvons déduire de ces mesures de diffusion dynamiques de la lumière leur longueur moyenne  $\langle L \rangle$  avec une très grande statistique.

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les expériences sur les suspensions de nanotubes de carbone ont été effectuées à l'aide d'un laser *Excelsior 532-200-CDRH de Spectra-Physics* opérant dans le vert à  $\lambda = 532,1\text{nm}$  et de puissance maximale  $P=200\text{W}$ . Un corrélateur digital Brookhaven BI-9000 AT est utilisé pour construire les fonctions d'autocorrélation temporelles du nombre de photons diffusés collectés par le photomultiplicateur.

Les expériences de diffusion de la lumière ont été réalisées à  $19.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  sur des dispersions diluées à  $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ wt}\%$ . Il s'agit d'une concentration suffisamment basse pour éviter la diffusion multiple dans l'échantillon et minimiser les effets d'interactions entre les nanotubes de carbone. Pour la dilution on utilise de l'eau ultrapure milliQ® chargée à  $0.5\text{wt}\%$  de SDS, filtrée sur une membrane  $0.22\mu\text{m}$ . La filtration de l'eau est importante car la technique de diffusion dynamique de la lumière est sensible à la présence d'impuretés. Il est donc nécessaire de formuler les échantillons en réduisant au mieux leur présence. Le tensioactif utilisé est le Dodécyl Sulfate de Sodium de chez Fluka (réf. 71727), de pureté supérieure à 99%. On peut donc négliger les impuretés. De plus, il est très important d'ajouter du tensioactif dans l'eau puisque la forte dilution des suspensions dans l'eau pure provoque une légère réaggrégation des nanotubes de carbone initialement dispersés. Les suspensions diluées sont ensuite placées dans des cellules Hellma (réf 540.110-QS) spécialement adaptées pour de telles expériences et laissées au repos quinze jours avant d'effectuer les mesures, en attente de la sédimentation d'éventuels agrégats et équilibrage des suspensions. A la concentration de  $2.4 \cdot 10^{-4} \text{ wt}\%$ , la suspension est quasiment transparente avec une teinte grisâtre. La coloration des suspensions provient de l'absorption des nanotubes dans le visible. Nous avons par ailleurs vérifié que la puissance du laser incident n'influe pas sur les résultats obtenus pourvu qu'elle ne dépasse pas  $150\text{mW}$ . Au-delà, *Badaire et al.* ont montré que la diffusion des nanotubes est affectée par des phénomènes de convection thermique lié à leur absorption optique.

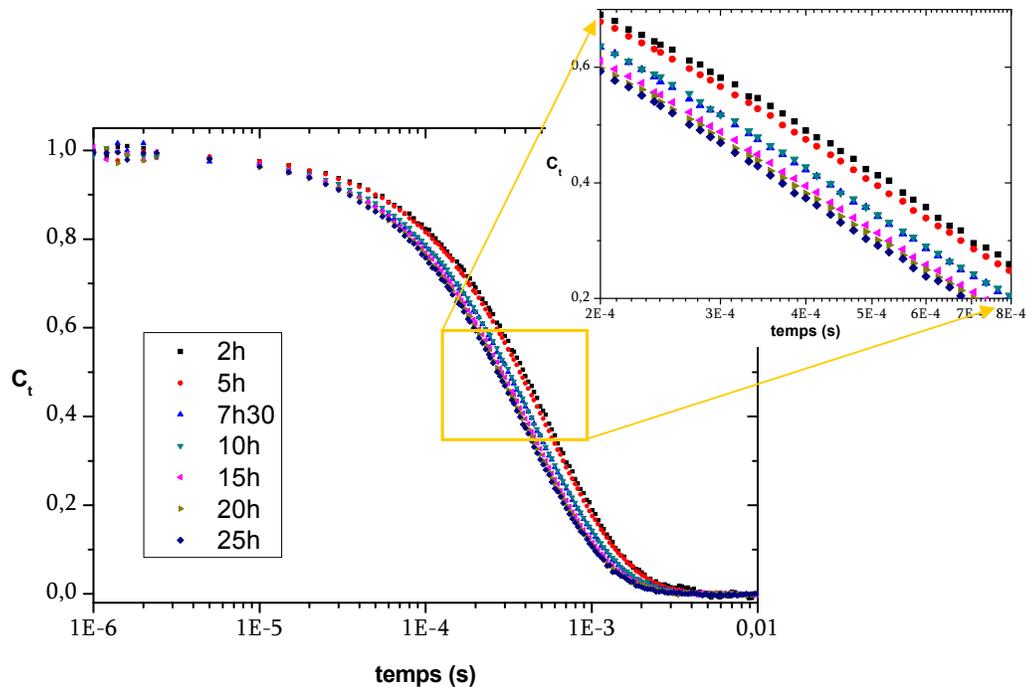
Les nanotubes de carbone étudiés sont les MWNTs Arkema purifiés et les SWNTs HiPCO (Carbon Nanotechnologies Inc., lot #R0488). Les échantillons sont caractérisés aux angles de diffusion  $\theta = [30^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 100^\circ, 120^\circ, 130^\circ]$ .

### III.4.2 RESULTATS

La diffusion dynamique de la lumière, en nous permettant une mesure des dimensions des nanotubes de carbone nous permet de quantifier les effets des ultrasons utilisés pour la mise en suspension sur les longueurs de C-CVD MWNTs Graphistrength C100 Arkema. Nous nous intéressons notamment aux effets de la durée d'application des ultrasons  $T_{us}$ , de la puissance  $P_{us}$  et de l'énergie délivrée au système  $E_{us}$ . Par ailleurs nous cherchons à différencier les lots de MWNTs Arkema Graphistrength #6078, #6077 et #6068.

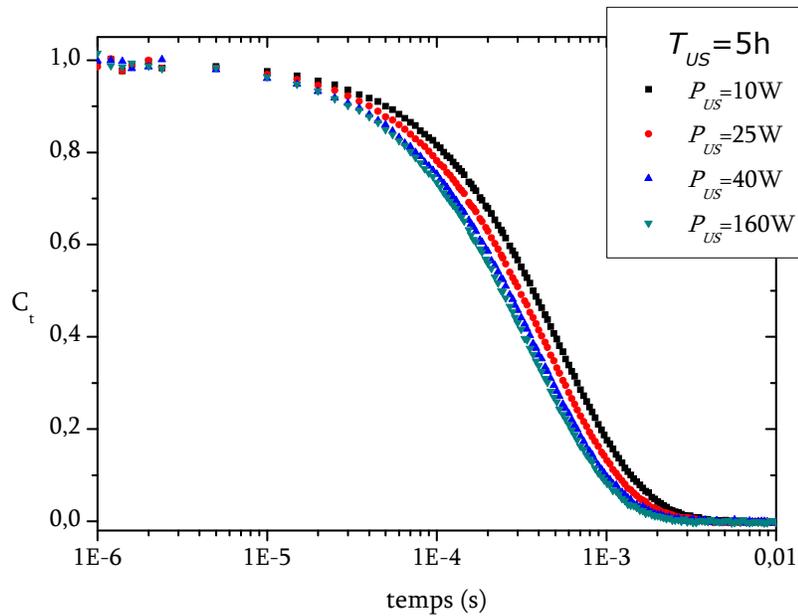
#### EFFETS DU TEMPS $T_{us}$ D'APPLICATION ET DE LA PUISSANCE $P_{us}$ DES ULTRASONS

Sur la Figure III- 16 suivante sont superposées les fonctions d'autocorrélation obtenues à un angle de diffusion constant ( $80^\circ$ ) pour des suspensions de MWNTs #6077 obtenues à une puissance acoustique  $P_{us}$  constante et pour différentes durées  $T_{us}$  d'application des ultrasons.



**Figure III- 16 :** Superposition des fonctions d'autocorrélation à un angle constant  $80^\circ$  pour des dispersions de MWNTs #6077 soumis aux ultrasons à une amplitude de vibration constante 40% et pour des temps d'application des ultrasons  $T_{us}$  variables.

Comme observé par *Badaire et al.* sur des suspensions de SWNTs HiPCO (lot#R0217) <sup>[Badaire 2004]</sup>, nous pouvons remarquer que le temps de relaxation  $\tau$  diminue avec l'augmentation de la durée d'application  $T_{us}$  des ultrasons. Et de façon similaire, nous observons aussi sur la Figure III- 17 une diminution du temps de relaxation  $\tau$  si on augmente la puissance  $P_{us}$  des ultrasons, pour un temps  $T_{us}$  donné.



*Figure III- 17 : Superposition des fonctions d'autocorrélation à un angle constant 80° pour des dispersions de MWNTs #6077 soumis à un même temps  $T_{US}$  d'application des ultrasons pour des puissances  $P_{US}$  acoustiques variables.*

### EFFETS DES ULTRASONS SUR LES LONGUEURS MOYENNES DES MWNTS

A partir de ces courbes d'autocorrélation, nous extrayons les temps de relaxation  $\tau$ . Le diamètre moyen des MWNTs Arkema est fixé à  $\langle d \rangle = 10\text{nm}$  en accord avec les observations effectuées en microscopie électronique à balayage. Nous pouvons donc estimer de manière quantitative les longueurs moyennes  $\langle L \rangle$  des MWNTs dispersés. Les valeurs absolues sont à prendre avec prudence dans la mesure où les longueurs calculées dépendent du modèle utilisé. Cependant, la variation des valeurs nous donne une idée précise des effets de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons.

#### - Longueurs moyennes en fonction de la durée des ultrasons

Sur la Figure III- 18, nous pouvons faire plusieurs observations. Tout d'abord, comme observé pour les SWNTs HiPCO par *Badaire et al.*, les MWNTs Arkema lot#6077 sont fortement fragmentés en début d'expérience et semblent atteindre un plateau de saturation aux longs temps  $T_{US}$  d'application des ultrasons. En effet, les observations par microscopie électronique à balayage sur les MWNTs issus de la synthèse montrent que leurs longueurs initiales sont de l'ordre de quelques microns. Sur ces courbes nous voyons que dès  $T_{US} = 1\text{h}$ , les MWNTs sont fragmentés jusqu'à 500 ou 300 nm selon la puissance  $P_{US}$  employée. De plus, on observe que pour un même temps  $T_{US}$  d'application des ultrasons, pour de plus fortes puissances  $P_{US}$ , les MWNTs sont davantage coupés. Les longueurs moyennes  $\langle L \rangle$  des MWNTs dispersés semblent alors saturer à des plateaux différents selon

la puissance des ultrasons employée. Nous observons des comportements similaires pour les trois lots de MWNTs Arkema (Figure III- 19). Il faut tout de même être prudent sur l'interprétation de ces courbes, car les représentations peuvent induire des erreurs d'appréciation comme nous le verrons par la suite.

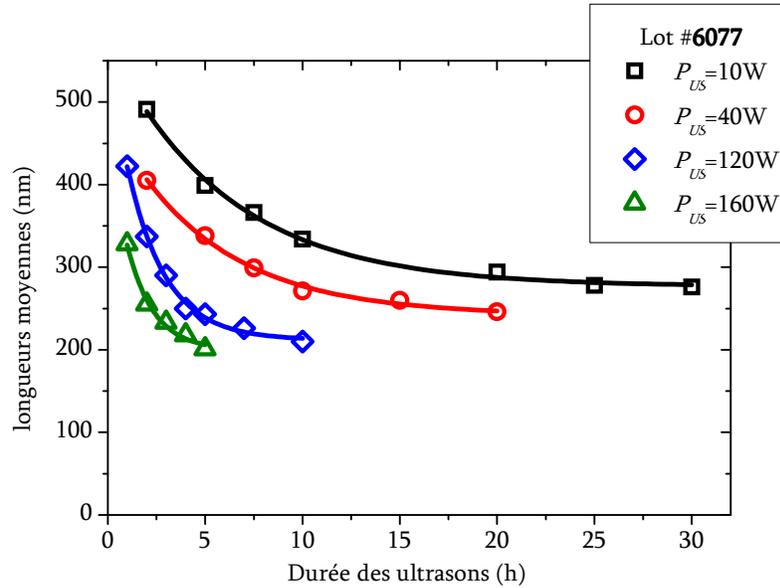


Figure III- 18 : Evolution des longueurs moyennes des MWNTs Arkema lot#6077 en fonction du temps d'application des ultrasons. Ce suivi a été effectué pour différentes puissances :  $P=10W$  (courbe noire),  $P=40W$  (courbe rouge),  $P=120W$  (courbe bleue),  $P=160W$  (courbe verte).

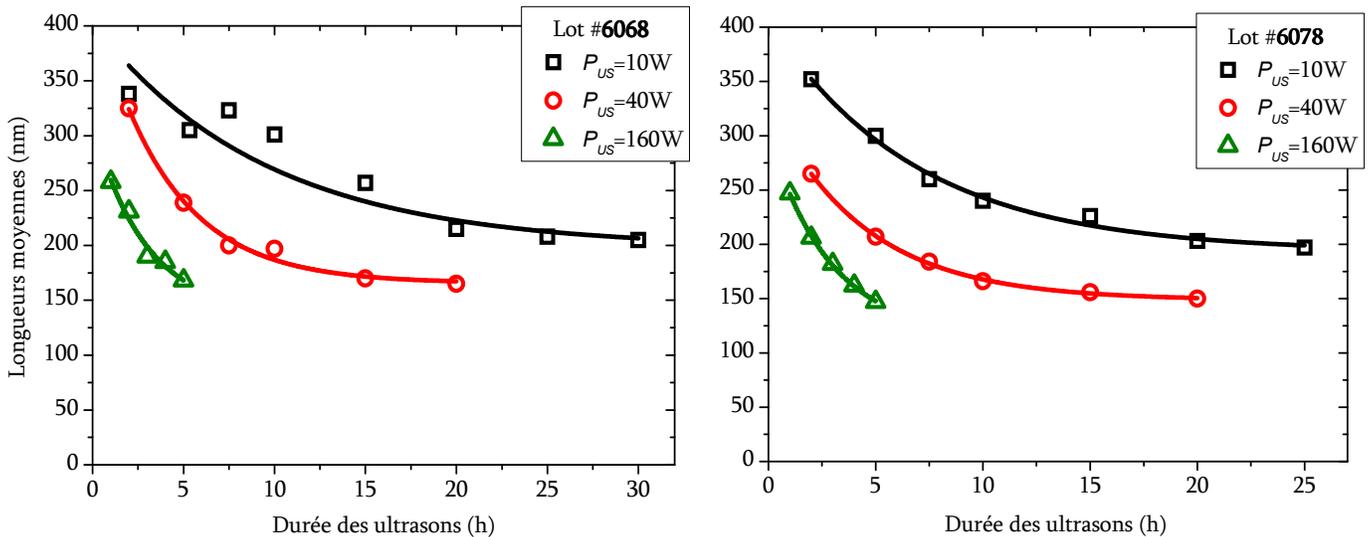
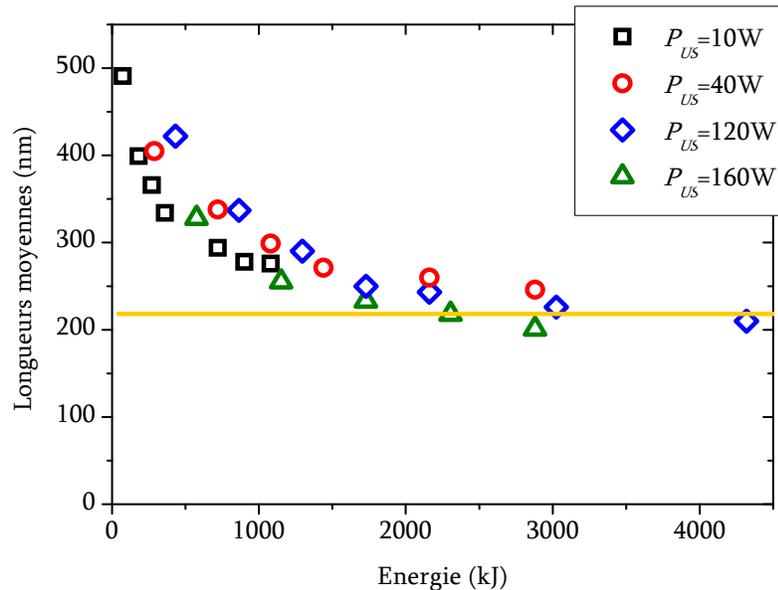


Figure III- 19 : Evolution des longueurs moyennes des MWNTs Arkema lot#6068 (à gauche) et #6078 (à droite) en fonction du temps d'application des ultrasons. Ce suivi a été effectué pour différentes puissances :  $P=10W$  (courbe noire),  $P=40W$  (courbe rouge),  $P=160W$  (courbe verte).

- Longueurs moyennes en fonction de l'énergie acoustique

Si nous nous intéressons à l'évolution des longueurs moyennes  $\langle L \rangle$  en fonction, non pas du temps  $T_{US}$  d'application ni de la puissance  $P_{US}$  des ultrasons, mais de l'énergie acoustique fournie au système  $E_{US} = P_{US} \times T_{US}$ , nous observons que tous les points de la Figure III- 19 convergent sur une unique et même courbe (Figure III- 20).



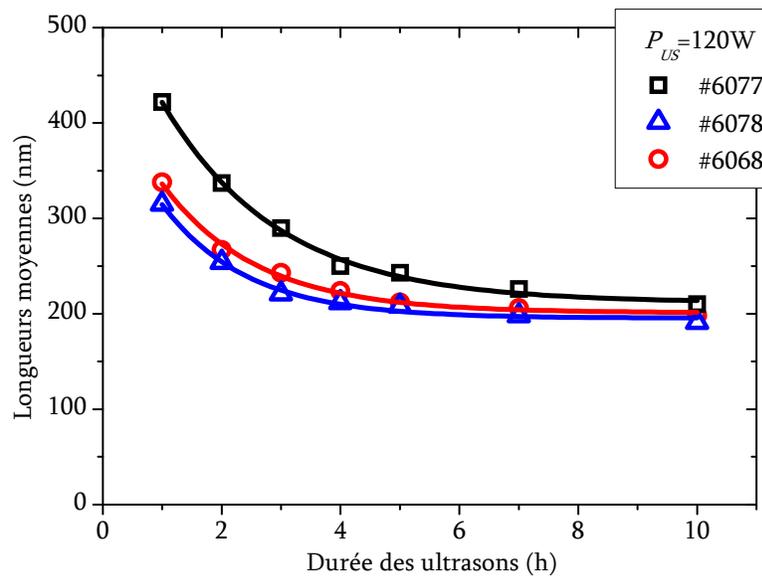
**Figure III- 20 :** Evolution des longueurs moyennes des MWNTs Arkema lot#6077 en fonction de l'énergie acoustique  $E_{US}$  apportée au système. Ce suivi a été effectué pour différentes puissances :  $P=10W$  (carrés noirs),  $P=40W$  (ronds rouges),  $P=120W$  (losanges bleus),  $P=160W$  (triangles verts). Echelles linéaires.

Ce résultat suggère que les observations faites sur les courbes  $\langle L \rangle = f(T_{US})$  peuvent induire des erreurs d'interprétation des résultats. En effet, nous observons ici que les longueurs moyennes  $\langle L \rangle$  des MWNTs dispersés semblent saturer vers une et unique longueur critique  $\langle L_C \rangle \approx 220nm$ , une longueur cohérente avec celle rapportée par divers auteurs [Badaire, Hennrich, Islam]. Cette longueur est indépendante de la puissance acoustique  $P_{US}$  employée. En d'autres termes, cela signifie que l'on obtient les mêmes effets de coupure des ultrasons en appliquant pendant un long temps des ultrasons de faible puissance ou en appliquant brièvement des ultrasons de forte puissance. Grossiord *et al.* ont déjà démontré par un suivi en spectroscopie UV-Visible que l'individualisation des SWNTs hors des faisceaux est régie par l'énergie acoustique apportée au système [Grossiord-b]. Nos résultats montrent donc que l'énergie acoustique  $E_{US}$  apportée au système est le paramètre pertinent pour décrire les effets des ultrasons sur les nanotubes de carbone monoparoi.

### III.4.3 COMPARAISON DES LOTS DE MWNTS

L'éventuelle saturation à une longueur critique  $\langle L_C \rangle$  est davantage liée aux propriétés mécaniques des MWNTs. A partir de cette longueur critique, les effets des ultrasons ne sont plus suffisants pour induire la cassure des MWNTs. Le niveau de ce plateau peut donc nous renseigner de manière qualitative sur les propriétés mécaniques des objets suspendus. Il est alors intéressant de comparer les effets des ultrasons sur les trois lots de nanotubes.

Les résultats des expériences présentées ci-dessous ont été réalisées sur le montage dédié aux grand volumes dans des conditions similaires, à  $P_{US}=120W$  pour les trois lots de MWNTs Arkema Graphistrength C100 #6077, #6078 et #6068 afin de pouvoir comparer directement les effets des ultrasons. Sur la Figure III- 21, sont représentées les longueurs moyennes  $\langle L \rangle$  des MWNTs Arkema en fonction du temps  $T_{US}$  d'application des ultrasons.



*Figure III- 21 : Evolution des longueurs moyennes des MWNTs Arkema à  $P=120W$  des lot#6077 (courbe noire), #6078 (courbe bleue) et #6068 (courbe rouge) en fonction du temps d'application des ultrasons.*

Les résultats montrent qu'il n'y pas de différences marquées entre les trois lots de MWNTs. En effet les longueurs moyennes des trois lots semblent identiques aux longs temps d'application des ultrasons. Ce résultat suggère que les trois lots de MWNTs ont des propriétés mécaniques proches. Par conséquent, les taux de catalyseurs employés lors de la synthèse par C-CVD des MWNTs ne semblent pas influencer de manière significative sur les propriétés mécaniques des MWNTs.

Cependant on peut voir une légère différence de longueurs moyennes aux temps courts pour le lot #6077. Cette différence peut s'expliquer par un enchevêtrement initial moindre des MWNTs #6077. L'énergie alors nécessaire pour le désenchevêtrement est moindre ce qui minimise les effets de coupure aux temps courts.

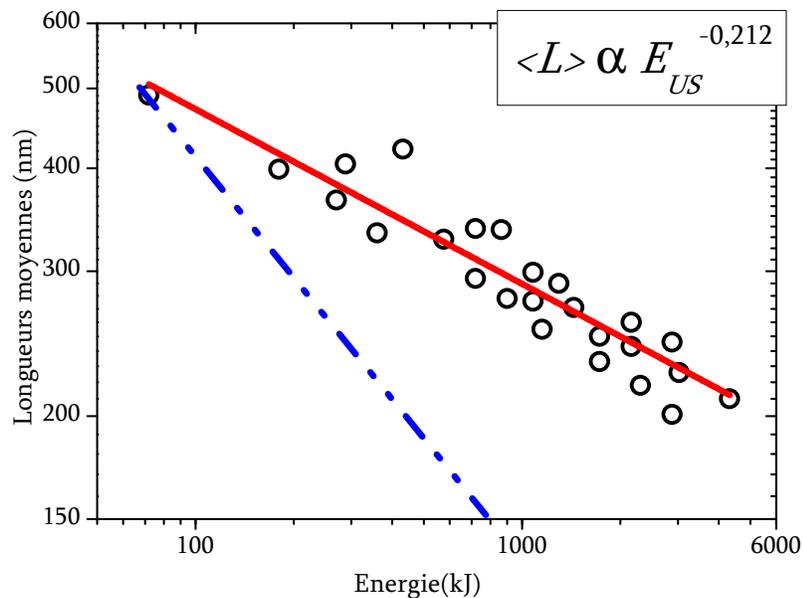
### III.5 CINETIQUE DE RUPTURE DES NANOTUBES DE CARBONE

#### III.5.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Aux vues des résultats précédemment obtenus, la longueur moyenne de saturation des MWNTs  $\langle L_c \rangle \approx 220\text{nm}$  que laisse apparaître la représentation graphique de la Figure III- 20 est très élevée par rapport aux longueurs de saturation théoriques calculées au paragraphe III-2-3. Nous sommes donc en mesure de se demander si ces expériences révèlent réellement la longueur moyenne de saturation des MWNTs. Pour y répondre il est alors intéressant de comprendre les mécanismes et les cinétiques qui régissent la coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons.

#### COUPURE DE MWNTS

En reprenant les données représentant les longueurs moyennes des MWNTs #6077 en fonction de l'énergie acoustique fournie au système (Figure III- 20), il est possible de paramétrer la courbe avec une cinétique de coupure dépendant de l'énergie acoustique avec une loi de puissance en  $\langle L \rangle \propto E_{US}^{-0.21}$  (Figure III- 22). Concernant la coupure des deux autres lots de MWNTs Arkema #6078 et #6068 nous retrouvons de manière surprenante la même dépendance en  $\langle L \rangle \propto E_{US}^{-0.21}$ . Dans un tel cas le modèle cinétique ne décrit pas de saturation de taille des nanotubes de carbone. En effet, l'apparente saturation de la Figure III- 20 disparaît si on trace les mêmes données dans une représentation logarithmique.



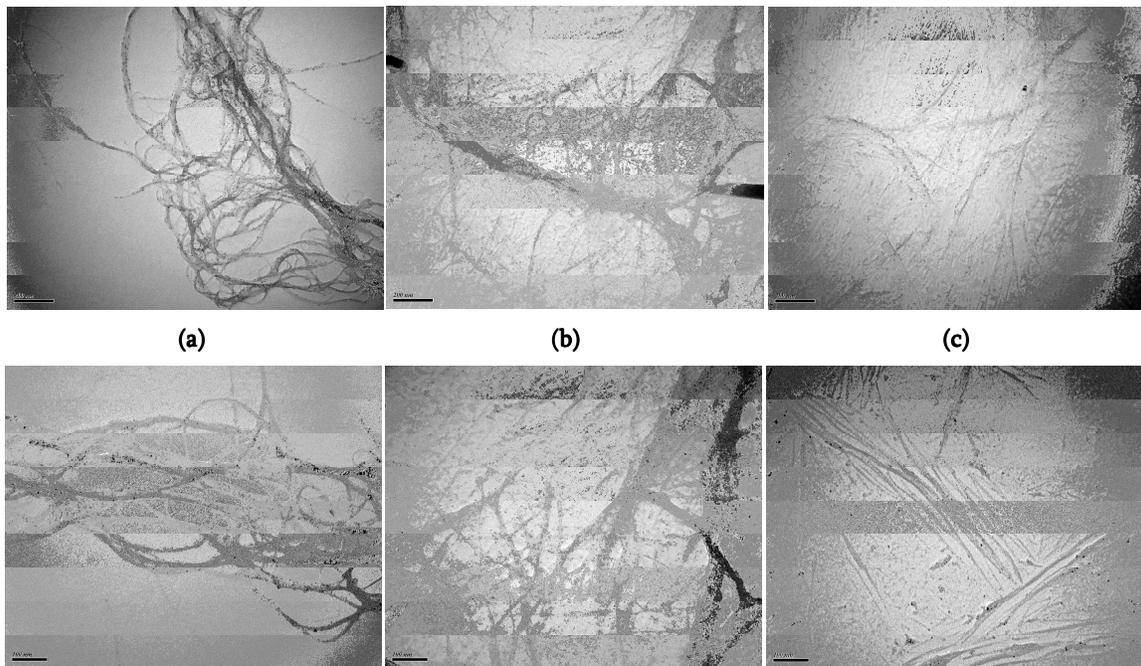
**Figure III- 22 :** Paramétrage de la courbe décrivant la coupure des MWNTs #6077 en fonction de l'énergie fournie au système. Les points noirs sont les valeurs expérimentales. La droite rouge représente le paramétrage des données par une loi cinétique en  $\langle L \rangle \propto E_{US}^{-0.21}$ . La ligne pointillée bleue représente la cinétique en  $\langle L \rangle \propto E_{US}^{-0.49}$  observée par Henrich et al. Echelles log-log

En effet, le paramétrage par une loi de puissance décrit bien la coupure des nanotubes mais nous n'observons plus de saturation des longueurs moyennes à  $\langle L_C \rangle \approx 220\text{nm}$  dans le domaine d'énergie acoustique  $E_{us}$  exploré. En effet, tous les points expérimentaux de la Figure III- 22 sont sur la même droite et il n'est plus du tout évident de pouvoir affirmer qu'une taille de saturation est atteinte.

La cinétique de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons est directement reliée au mécanisme de scission. Il est donc intéressant d'étudier la cinétique de coupure de nanotubes de carbone de topologie différente, notamment les SWNTs. En effet la topologie des nanotubes peut avoir une influence sur les mécanismes et les cinétiques de scission des nanotubes de carbone par les ultrasons.

### COUPURE DE SWNTS

Cette expérience est plus difficile à interpréter dans la mesure où les SWNTs sont assemblés en faisceaux et le diamètre des faisceaux diminue avec le temps d'application des ultrasons [Badaire 2005]. Nous l'avons observé qualitativement par Microscopie Electronique en Transmission (MET) sur les dispersions de SWNTs HiPCO #R0488 non traités aux ultrasons et sur les prélèvements effectués à différents temps d'application des ultrasons (Figure III- 23).



**Figure III- 23 :** Evolution du diamètre des faisceaux de SWNT HiPCO #R0488 en fonction du temps d'application  $T_{us}$  des ultrasons ( $P_{us}=20W$ ). (a) issus de la synthèse  $T_{us} = 0$  ; (b)  $T_{us} = 15\text{mn}$  ; (c)  $T_{us} = 30\text{mn}$ , Echelles :  $200\mu\text{m}$  (1<sup>ère</sup> ligne) et  $100\mu\text{m}$  (2<sup>ème</sup> ligne)

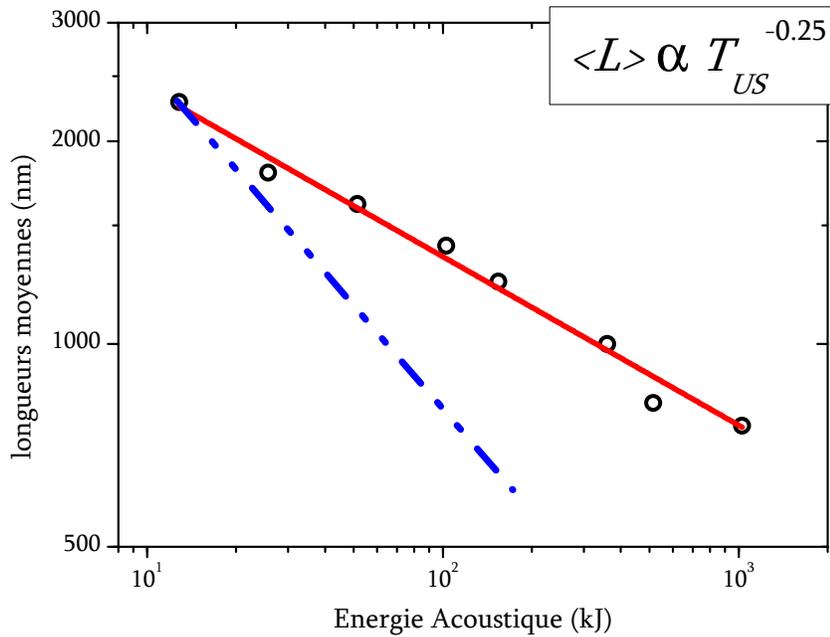
Dans l'expérience de diffusion dynamique de la lumière, nous n'avons accès qu'aux longueurs moyennes des SWNTs. Nous avons donc repris les données de la thèse de Stéphane Badaire, sur l'évolution des diamètres de SWNTs HiPCO en fonction du temps d'application des ultrasons (Figure III- 24). Les nanotubes utilisés étant aussi des HiPCO et les conditions expérimentales étant identiques ( $P_{US} = 20W$ ), nous pensons que les valeurs de diamètres moyens sont proches. D'après les mesures effectuées par diffusion dynamique de la lumière, nous obtenons l'évolution des longueurs moyennes des SWNTs HiPCO #R0488 en fonction du temps d'application  $T_{US}$  des ultrasons (Figure III- 25).

<i>Temps d'application des ultrasons <math>T_{US}</math> (h)</i>	<i>Diamètres moyens <math>\langle d \rangle</math> (nm)</i>	<i>Longueurs moyennes <math>\langle L \rangle</math> (nm)</i>
0.25	40	2289
0.5	35	1676
1	20	1614
2	12	1400
3	10	1238
7	7*	1000
10	5*	817
20	2.5*	756

**Figure III- 24 :** Tableau récapitulant l'évolution des diamètres moyens [Badaire 2005] et des longueurs moyennes des faisceaux de SWNTs HiPCO #R0488 en fonction du temps d'application  $T_{US}$  des ultrasons ( $P_{US}=20W$ ). \*Valeurs extrapolées par rapport aux résultats de S. Badaire.

Bien que les nanotubes de carbone étudiés soient similaires à ceux utilisés par Hennrich *et al.*, nous n'obtenons pas la même cinétique de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons. En effet, Les points expérimentaux peuvent aussi être ajustés par une loi cinétique dépendant de l'énergie acoustique avec une loi de puissance en  $T_{US}^{0.25}$  soit un exposant proche des exposants obtenus pour les MWNTs ( $T_{US}^{0.21}$ ).

Il faudra cependant être très prudent sur l'interprétation des cinétiques de rupture obtenues pour les SWNTs, car les ultrasons ont pour effet de couper les SWNTs au même titre que les MWNTs, mais ils ont aussi pour effet de dissocier les faisceaux, et diminuer ainsi fortement le diamètre des faisceau de SWNT. Des objets de plus faibles diamètres doivent probablement être plus facile à couper. Nous pouvons donc supposer que ces effets couplés doivent probablement influencer sur la cinétique de coupure et l'augmenter par rapport aux MWNTs.



**Figure III- 25 :** Paramétrage de la courbe décrivant la coupure des SWNTs HiPCO #R0488 en fonction du temps d'application  $T_{US}$  des ultrasons ( $P_{US}=20W$ ). Les points noirs sont les valeurs expérimentales. La droite rouge représente le paramétrage des données par une loi cinétique en  $\langle L \rangle \propto T_{US}^{-0.25}$ . La ligne pointillée bleue représente la cinétique en  $\langle L \rangle \propto E_{us}^{-0.49}$  observée par Hennrich et al. Echelles log-log

### III.5.2 INTERPRÉTATION DES RESULTATS

#### SATURATION DES LONGUEURS DES NANOTUBES DE CARBONE

Sur la Figure III- 22 et sur la Figure III- 25, tous les points expérimentaux sont sur la même droite et nous n'observons pas de points divergeant pour de grandes énergies acoustiques. Ces résultats suggèrent que malgré l'apport d'une forte énergie acoustique au système, nous n'avons toujours pas atteint la saturation de taille des nanotubes de carbone et qu'il faudrait fournir des énergies acoustiques nettement plus grandes.

En effet si à titre indicatif nous considérons la longueur moyenne de saturation  $\langle L_C \rangle \approx 80\text{nm}$  calculée théoriquement pour les MWNTs, il nécessiterait l'apport de  $4 \cdot 10^5$  kJ au système pour y arriver expérimentalement d'après la Figure III- 22. Il est très difficile d'atteindre expérimentalement la saturation voire impossible car à une forte puissance acoustique de  $P_{US} = 100W$ , il faudrait alors appliquer des ultrasons continûment durant 46 jours. La cellule de travail et la sonde à ultrasons seraient alors fortement dégradées. De même si nous considérons la longueur moyenne de saturation  $\langle L_C \rangle \approx 14\text{nm}$  calculée théoriquement pour les SWNTs, il nécessiterait l'apport de  $10^{10}$  kJ au système pour y arriver expérimentalement d'après la Figure III- 25. Il faudrait alors 3171 ans !

Les cinétiques de coupure des MWNTs observées sont sensiblement différentes des cinétiques observées par *Hilding et al.* et par *Hennrich et al.* pour la scission

respectivement de MWNTs et de SWNTs HiPCO par les ultrasons. En effet, ces auteurs proposent un modèle décrivant la rupture des nanotubes de carbone sous l'effet d'une force de friction induite par l'implosion de bulles de cavitation à leurs voisinages. Que ce soit pour les MWNTs ou les SWNTs, ils prévoient une cinétique de scission dépendant de la durée des ultrasons par une loi de puissance en  $\approx T_{US}^{-\frac{1}{2}}$ .

Les points expérimentaux semblent bien paramétrés par leur modèle cinétique en  $T_{US}^{-0.49}$  [Henrich] et  $T_{US}^{-0.5}$  [Hilding]. Cependant, nous rappelons que les mesures de longueurs des nanotubes de carbone sont déduites d'observations en imagerie. Elles peuvent donc être entachées de fortes incertitudes et d'éventuels artefacts lors du séchage des dispersions.

### MODELE CINETIQUE POUR LA SCISSION DES NANOTUBES DE CARBONE

Les résultats obtenus pour les MWNTs et SWNT peuvent être décrits par une loi cinétique proche de  $T_{US}^{0.2}$  ou de  $T_{US}^{0.25}$  et non en  $T_{US}^{0.5}$  comme observé parfois pour les chaînes polymères, les MWNTs par *Hilding et al.* ou les SWNTs HiPCO par *Henrich et al.* (paragraphe I-5-2). Nous proposons ici de discuter des mécanismes pouvant être à l'origine des cinétiques observées expérimentalement.

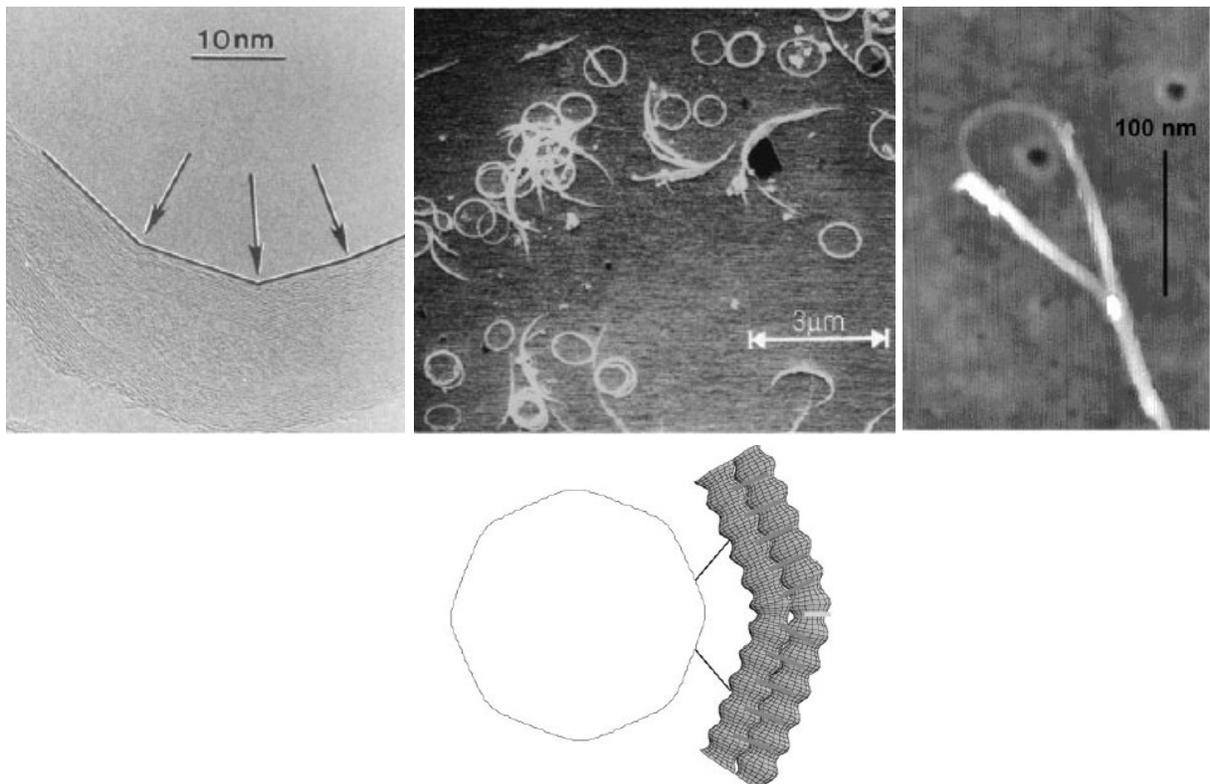
Tout d'abord, le ralentissement de la coupure des nanotubes aux énergies acoustique étudiées peut être compris en introduisant un paramètre supplémentaire dans le modèle précédent. En effet, si on prend en compte les gradients de vitesse du fluide environnant les cavités induisant une force de friction proportionnelle aux longueurs quadratiques  $\langle L^2 \rangle$  des objets, nous proposons de prendre aussi en compte la probabilité de rencontre d'une cavité (ainsi que la zone où agit le gradient de vitesse) et d'un objet en suspension. La constante de dissociation dépend alors de la probabilité de rencontre d'une bulle de cavitation et d'un objet. Cette probabilité dépend du volume effectif défini par les objets en suspension, et dépend donc de la longueur des objets au cube  $\langle L^3 \rangle$ . Par ces effets combinés, l'équation *éq. (3)* :

$$K \propto l(t)^2 \quad \text{devient} \quad K \propto l(t)^2 \times l(t)^3 \quad \text{soit} \quad K \propto l(t)^5$$

$$\text{Après intégration on obtient :} \quad n(t) \propto t^{\left(\frac{1}{5}\right)} \quad \text{soit} \quad l(t) \propto t^{\left(-\frac{1}{5}\right)}$$

Pour de faibles énergies acoustiques, les nanotubes de carbone sont encore longs et la probabilité de contact entre un nanotube de carbone et une cavité est grande. En revanche, pour de hautes énergies acoustiques, les nanotubes sont relativement courts et le paramètre de probabilité de contact d'une bulle de cavitation et d'un nanotube de carbone diminue fortement. Cet effet expliquerait la déviation par rapport à la loi communément admise en  $T_{US}^{-\frac{1}{2}}$ .

Cette cinétique de rupture des nanotubes de carbone pourrait être expliquée par un mécanisme de coupure intrinsèquement différent des mécanismes proposés pour la scission des chaînes polymères. En effet, nous avons considéré jusque là une rupture des nanotubes de carbone par traction, les nanotubes de carbone ayant une position radiale par rapport aux bulles de cavitation. Si nous considérons que les nanotubes de carbone ont préférentiellement une position tangentielle aux bulles de cavitation, ils pourraient être coupés non pas par traction, mais par flexion (Figure III- 26, schéma). En effet, des observations ont montré que des nanotubes de carbone soumis à des ultrasons, peuvent être courbés, ou même assemblés en anneaux (Figure III- 26) [Cohen].



**Figure III- 26:** Clichés de microscopie montrant des nanotubes de carbone courbés (MWNTs à gauche) ou assemblés en anneaux (SWNTs, à droite). Représentation schématique de la courbure de nanotubes de carbone tangentielle aux bulles de cavitation. Les auteurs expliquent la courbure des nanotubes de carbone par une minimisation de l'énergie d'interfaces [Cohen].

Il est probable que de tels phénomènes puissent endommager les nanotubes de carbone, et la cinétique de scission serait alors différente des cinétiques liées aux mécanismes de scission par traction des nanotubes de carbone.

Des travaux de simulation numérique en dynamique brownienne sont actuellement menés en collaboration avec Guido Pagani et Matteo Pasquali de l'Université de Rice à Houston, pour avoir une idée plus précise des effets de torsion et flexion des nanotubes de carbone, susceptibles de modifier les cinétiques de scission des nanotubes de carbone par les ultrasons.

### III.6 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Nous avons vu dans ce chapitre l'importance du contrôle des propriétés des nanotubes de carbone dispersés dans l'eau à l'aide de tensioactifs et d'ultrasons.

Nous y avons tout d'abord décrit la mise au point d'un montage expérimental permettant l'obtention de grands volumes de dispersions homogènes, en une seule étape. La mise en recirculation de la dispersion entre une cellule de travail, où sont appliqués les ultrasons et une cellule de rétention, présente notamment l'avantage de pouvoir ajuster le volume total à traiter.

Nous avons proposé une méthode permettant une première estimation expérimentale du taux de cisaillement élongationnel induit par les ultrasons dans un milieu liquide. Cette méthode basée sur la coupure par les ultrasons d'objets ayant des propriétés de dimensions et mécaniques bien définies, donne une estimation basse du taux de cisaillement moyen, pour les conditions expérimentales employées, de l'ordre de  $10^{10}\text{s}^{-1}$ . Cette étude nous permet ainsi de mieux comprendre l'efficacité de tels traitements pour la dispersion des nanotubes de carbone, comparés aux traditionnels mélangeurs.

De plus, nous avons effectué une étude quantitative des effets des ultrasons sur les longueurs moyennes des nanotubes de carbone à l'aide de la technique de diffusion dynamique de la lumière. Au contraire des techniques de comptage, cette technique paraît très efficace car elle ne requiert pas le séchage de la suspension sur un substrat pour son analyse. De plus, la diffusion s'opère sur une large population de particules ce qui résulte en une statistique bien plus importante que les techniques d'imageries (AFM, MEB) couramment utilisées. Ainsi nous avons mis en évidence que les effets de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons sont contrôlés par l'énergie acoustique fournie au système. Ce résultat signifie qu'il est équivalent de traiter les nanotubes de carbone aux ultrasons sur de longues périodes à faible puissance, que sur de courtes durées à haute puissance. Par ailleurs, ces études n'ont pas révélé de différences significatives des longueurs moyennes des MWNTs Arkema #6068, #6077 et #6078 dans les dispersions.

Nous avons également montré que la cinétique de coupure des nanotubes de carbone peut être décrite par une loi de puissance, qui est cependant très différente des cinétiques rapportées jusque là dans la littérature, pour des polymères ou des nanotubes de carbone. Nous avons avancé un modèle pouvant expliquer de telles cinétiques.

Maintenant que nous comprenons mieux les effets des traitements employés pour la dispersion des nanotubes de carbone, nous proposons de nous intéresser à l'étape suivante concernant le filage par coagulation des dispersions aqueuses de nanotubes de carbone.

# Chapitre IV- Filage Continu par Coagulation de Nanotubes de Carbone

---

Dans ce chapitre sont présentés les travaux visant à adapter le procédé de filage discontinu de nanotubes de carbone par coagulation à la production continue d'une fibre composite homogène. Pour ce faire, nous détaillerons les expériences développées permettant de contrôler de manière précise les paramètres clés pour la réussite du filage continu et notamment les propriétés mécaniques de la fibre gel en fonction du temps de résidence de la fibre dans l'écoulement de la solution de polymère. Nous étudierons l'influence de certains paramètres physico-chimiques liés au procédé, et notamment les propriétés de la solution coagulante et des dispersions de nanotubes de carbone. Enfin, prenant en compte les résultats de ces études, nous exposerons les travaux relatifs à la conception et au développement de la ligne continue de filage des nanotubes de carbone par coagulation.

---

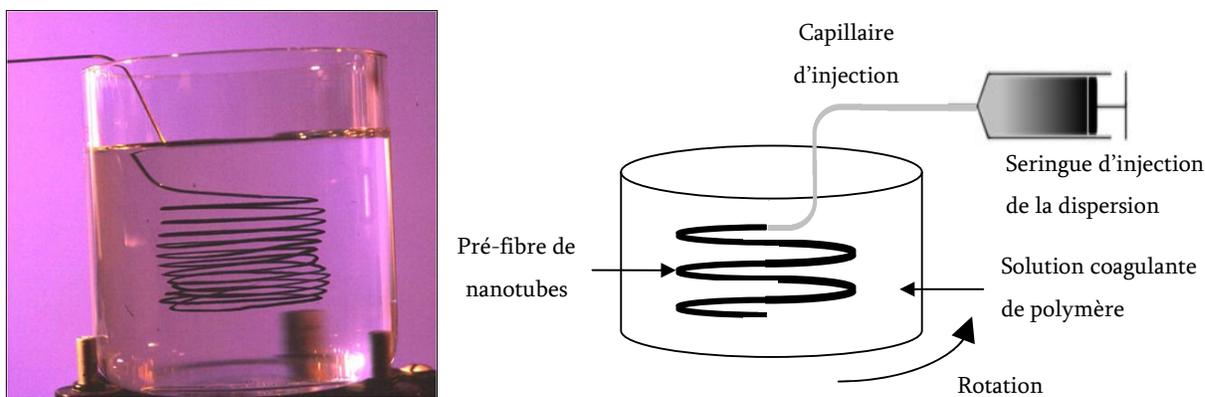
IV.1	Introduction.....	112
IV.2	Caractérisations des Propriétés Mécaniques de Pré-fibre.....	114
IV.2.1	Conditions Expérimentales de Filage.....	114
IV.2.2	Propriétés Mécaniques Finales des Pré-fibres.....	116
IV.2.3	Caractérisation In-Situ de la Coagulation et des Propriétés Mécaniques de Pré-fibre.....	122
IV.2.4	Paramètre Clé : Temps de Résidence.....	131
IV.3	Influence de la Solution Coagulante sur les Propriétés Mecaniques de la Pré-fibre.....	132
IV.3.1	Propriétés de l'Alcool PolyVinylque (PVA).....	132
IV.3.2	Effets du Poids Moléculaire du Polymère.....	133
IV.3.3	Taux d'Hydrolyse du Polymère.....	136
IV.3.4	Concentration et Viscosité de la Solution.....	138

IV.4 Influence de la Dispersion de Nanotubes de Carbone .....	140
IV.4.1 Comparaison SWNTs/MWNTs .....	140
IV.4.2 Agents Coagulants.....	143
IV.5 Conception d'une Ligne Continue de Filage par Coagulation .....	144
IV.5.1 Introduction .....	144
IV.5.2 Solubilisation de PVA dans l'eau.....	145
IV.5.3 Conduite d'Écoulement .....	146
IV.5.4 Pompages des Solutions .....	149
IV.5.5 Géométries d'Injection.....	152
IV.5.6 Extraction de la Pré-fibre .....	156
IV.5.7 Re-Circulation.....	159
IV.5.8 Lavage, Traitements Chimiques et Séchage.....	159
IV.6 Conclusion du Chapitre IV .....	161

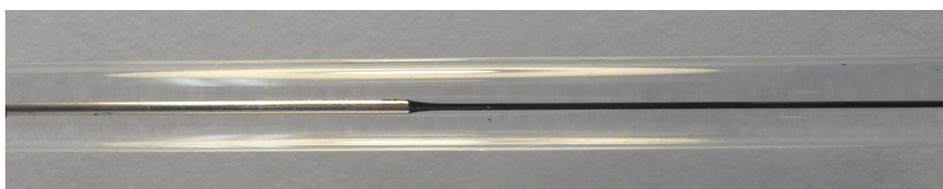
## IV.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons mentionné au paragraphe I-3-2, le procédé de filage par coagulation développé en 2000 par *Vigolo et al.* permet l'obtention de fibres composites aux fractions variables de 10<sub>wT</sub>% à 100<sub>wT</sub>% en nanotube de carbone, et aux propriétés d'absorption d'énergie importantes. Il consiste à tout d'abord disperser les nanotubes de carbone dans l'eau à l'aide de SDS et d'ultrasons (paragraphe I-4). Une fois dispersés, les nanotubes de carbone sont recondensés en injectant la dispersion dans un bain de coagulation en écoulement. La mise en contact de la dispersion et de la solution coagulante déstabilise les nanotubes et induit leur coagulation sous forme d'une pré-fibre.

La solution coagulante peut être une solution de polymères adsorbants et préférentiellement une solution de PVA. Les chaînes de PVA pontent efficacement les nanotubes pour assurer une bonne coagulation. Le co-écoulement des solutions peut être rotatoire (Figure IV- 1) ou axial (Figure IV- 2). Dans l'exemple présenté à la Figure IV- 1 le bécher utilisé a un volume de 300ml. Le débit d'injection de la dispersion de nanotubes est de l'ordre de 50ml/h et la vitesse de rotation du bain de coagulation est de l'ordre de 100trs/min. Dans le deuxième exemple présenté à la Figure IV- 2, le diamètre interne de la conduite de verre est de 2,4mm et le diamètre interne de la conduite d'injection de la dispersion est de 300µm. Les débits d'injection de la dispersion et de la solution de polymère sont respectivement de l'ordre de 50µL/min et de 150 mL/ h.



**Figure IV- 1 :** Photo et représentation schématique de l'injection d'une dispersion de nanotubes dans le co-écoulement rotatoire d'une solution coagulante, Les nanotubes qui coagulent dans l'écoulement forment une pré-fibre.



**Figure IV- 2 :** Injection d'une dispersion de nanotubes dans le co-écoulement axial d'une solution de PVA dans une conduite de verre cylindrique. Les nanotubes qui coagulent dans l'écoulement forment une pré-fibre.

Le procédé discontinu de filage dans un bain rotatif permet, à l'échelle de la paillasse, l'obtention de fibres de longueur de l'ordre de quelques dizaines de centimètres limitée par les contraintes techniques de l'expérience, notamment la taille du bain de coagulation utilisé (Figure IV- 1). En vue d'éventuelles applications, il serait intéressant de disposer de matériaux tissés. Par exemple, pour effectuer des caractérisations balistiques d'un tissu il faut au minimum une pièce textile de 10cm<sup>2</sup>. Pour une telle pièce, une dizaine de kilomètres de fibres est nécessaire. Bien entendu, un procédé discontinu n'est pas adapté pour préparer de telles quantités de fibres. De plus, sur un tel procédé, il est difficile de placer le capillaire d'injection de la dispersion à la même position d'une expérience à une autre. Les fibres ainsi obtenues ne sont pas d'une haute reproductibilité. Il est donc indispensable d'envisager une production continue de la fibre de nanotubes de carbone par coagulation pour permettre des études approfondies sur la fibre individuelle en formation et sèche et sur des pièces de plus grande échelle.

En revanche, pour envisager une production continue de fibre à base de nanotubes de carbone, il faut privilégier des écoulements co-axiaux de la dispersion de nanotubes de carbone et de la solution de polymère (Figure IV- 2). Ainsi les procédés cités au paragraphe I-3-3 constituent un progrès vers la production continue de cette fibre composite. Cependant une des principales limitations de ces procédés est l'absence de contrôle du temps de stockage des fibres dans la solution de coagulation. En effet, les parties de fibre formées dans les premiers instants resteront un temps étendu en présence de la solution de coagulation tant qu'elles demeurent dans le bac de récupération

intermédiaire. A l'inverse les portions de fibres formées en fin d'expérience avant d'être récupérées auront séjourné moins longtemps dans la solution de coagulation. Comme le temps de résidence de la fibre dans le bac de récupération intermédiaire est susceptible d'affecter la structure et les propriétés des fibres, cette approche n'est pas appropriée pour produire continûment des fibres homogènes.

Pour envisager un nouveau procédé dépassant les limitations de ces précédents procédés et permettre l'obtention d'une fibre homogène de manière continue, il est nécessaire de mener une étude approfondie du procédé. Notamment, l'extraction de la pré-fibre de manière continue et sa manipulation suppose une tenue mécanique suffisante. Nous devons donc appréhender les effets du temps de résidence de la pré-fibre dans la solution coagulante sur les propriétés mécaniques de la pré-fibre. Nous proposons donc tout d'abord la mise au point d'expériences de caractérisation mécanique de la pré-fibre. Nous verrons que ces expériences permettent de quantifier les effets du temps de résidence de la pré-fibre dans la solution coagulante et de quelques autres paramètres physico-chimiques liés au filage des nanotubes de carbone par coagulation.

## IV.2 CARACTERISATIONS DES PROPRIETES MECANIQUES DE PRE-FIBRE

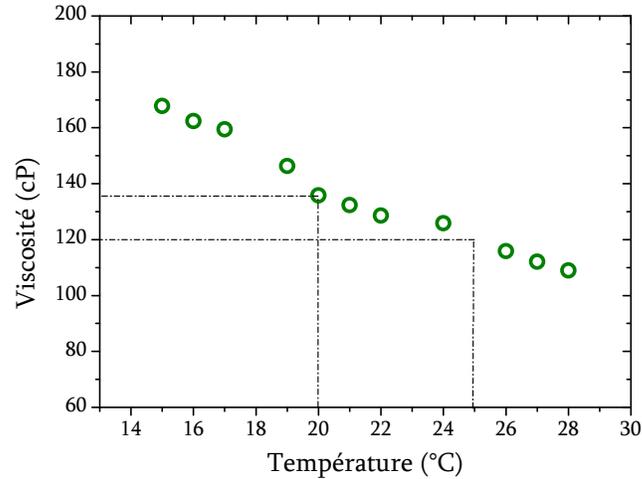
La caractérisation des fibres dans les milieux liquides est délicate, notamment lorsqu'il s'agit de fibres obtenues par des procédés en voie solvant : filage en voie humide, par jet, ou ici par coagulation. Cette caractérisation est rendue encore plus difficile quand la pré-fibre est en cours de solidification par coagulation, précipitation, évaporation de solvant ou par réactions chimiques. Nous présentons dans les paragraphes suivants les expériences développées pour caractériser la coagulation et les propriétés mécaniques de la fibre composite à base de nanotubes de carbone.

### IV.2.1 CONDITIONS EXPERIMENTALES DE FILAGE

Pour effectuer des mesures quantitatives des propriétés de la fibre gel, nous avons fixé les différents paramètres expérimentaux liés au filage. Excepté lorsque nous mentionnerons les modifications des conditions expérimentales, les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus dans ces conditions expérimentales de filage.

Les dispersions aqueuses de SWNTs Elicarb® lot #PR0925-60532/37 sont préparées au préalable (paragraphe II-2.1) avec du SDS et des ultrasons ( $P_{us} = 40W$ ,  $T_{us} = 1h$ ). Les concentrations sont  $[SWNTs ; SDS] = [0.3 ; 1] \text{ wt}\%$ . Le SDS est de chez Fluka (réf. 71727).

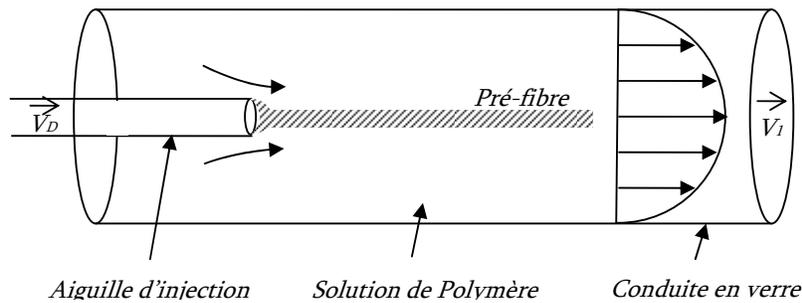
La solution PVA est concentrée à 5<sub>wT</sub>%. Nous avons utilisé du PVA Mowiol 56-98 de haut poids moléculaire  $M_w=195K$  g/mol et de haute cristallinité avec un taux d'hydrolyse à 98.4% [Mowiol]. Les expériences sont effectuées à température ambiante (de  $T=20^\circ\text{C}$  à  $T=25^\circ\text{C}$ ). Sa viscosité est donc comprise entre 120 et 135cP (Figure IV- 3).



**Figure IV- 3** : Evolution de la viscosité des solutions de PVA Mowiol 56-98 (195K g/mol) en fonction de la température. Mesures effectuées en géométrie cône plan.

La dispersion de nanotubes de carbone est injectée dans l'écoulement de polymère via une seringue montée d'une aiguille cylindrique en inox et de diamètre externe/interne : 0.46/0.3mm. La conduite d'écoulement du polymère et de la pré-fibre est constituée de cannes en verre de diamètre externe/interne : 4/2.4mm.

Nous avons déterminé les points de fonctionnement du procédé en termes de débits et vitesse d'écoulement des solutions. Parmi les points de fonctionnement, nous avons fixé la vitesse moyenne d'écoulement de la solution de PVA à  $V_{MOY}=0.8\text{m/min}$ , la vitesse moyenne d'injection de la dispersion à  $V_D = 0.75\text{m/min}$ , Le rapport de vitesse d'écoulement entre la solution de polymère et de la dispersion est choisi de telle sorte que l'écoulement de la solution de polymère focalise l'écoulement de la dispersion à la sortie de l'aiguille (Figure IV- 4).



**Figure IV- 4** : Représentation schématique de la focalisation hydrodynamique de l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone par l'écoulement de la solution de polymère.

En effet, en considérant que l'écoulement de la solution de polymère est de type Poiseuille, la vitesse d'écoulement est maximale au centre de la conduite  $V_I = 2 \times V_{MOY} = 1.6\text{m/min}$ . Le rapport de vitesse est  $V_I / V_D = 2 \times V_{MOY} / V_D \approx 2$ . En effet, en augmentant la vitesse  $V_I$  nous augmentons la contrainte de cisaillement radiale qui induit l'alignement des nanotubes de carbone dans la pré-fibre formée selon *Razal et al* [Razal 2007].

$$\sigma_{\text{Alignement}} = \frac{-2\mu V_I r}{R^2}$$

où  $R$  est le rayon de la conduite de coagulation,  $r$  le rayon de la pré-fibre, et  $\mu$  la viscosité élongationnelle de la solution de PVA.

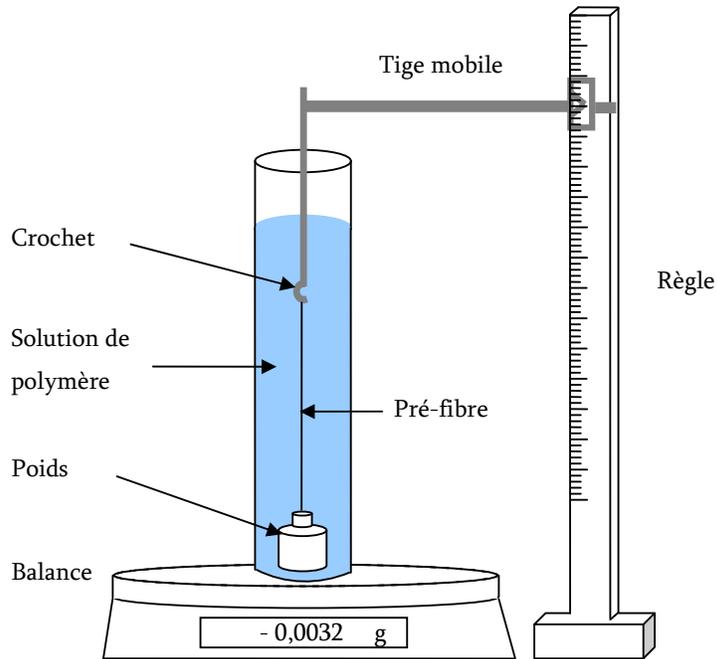
Pour les expériences détaillées par la suite, nous avons maintenu constant les profils hydrodynamiques dans la conduite en fixant les vitesses d'écoulement des solutions. Dans ces conditions, le diamètre moyen des pré-fibres dans la solution coagulante est  $D_F \approx 130\mu\text{m}$ .

## IV.2.2 PROPRIETES MECANIQUES FINALES DES PRE-FIBRES

La caractérisation de fibres sèches obtenues après séchage de pré-fibres est communément effectuée par des mesures de traction mécanique. Cependant il est intéressant de caractériser les propriétés mécaniques du gel, avant séchage, une fois que le processus de solidification est considéré terminé. Par conséquent, nous avons mis au point une méthode de traction d'une pré-fibre ayant séjourné un temps considéré « infini » dans le bain de coagulation. En pratique, cela correspond à un temps de séjour de  $T=48\text{h}$  de la pré-fibre dans le bain de coagulation.

### TRACTION MECANIQUE DE LA PRE-FIBRE DANS UN MILIEU LIQUIDE

L'expérience s'effectue de manière originale dans le milieu liquide de coagulation. Elle consiste à fixer un brin de pré-fibre entre un poids fixe et une tige mobile dans un bain de coagulation. La tige mobile se déplaçant à vitesse constante, nous mesurons la différence de poids nécessaire à l'allongement de la pré-fibre dans le bain statique de coagulation jusqu'à sa rupture (Figure IV- 5). Nous obtenons ainsi une courbe de traction de la pré-fibre, c'est-à-dire une courbe décrivant l'évolution de la contrainte de la pré-fibre en fonction de son allongement.



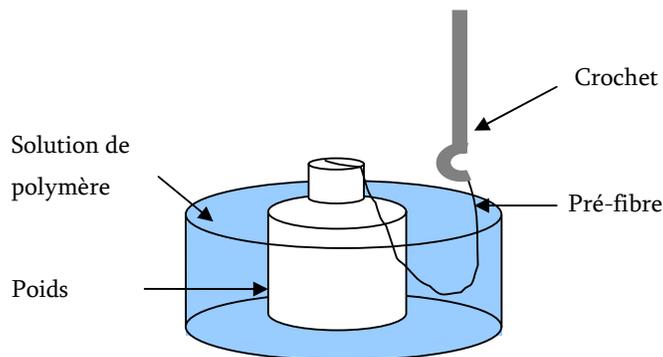
*Figure IV- 5 : Montage de traction mécanique de la pré-fibre en milieu liquide.*

Pour mettre en œuvre cette expérience, nous sommes confrontés à une difficulté d'ordre technique, liée à la fixation de la pré-fibre dans un milieu liquide. Pour cela nous procédons en plusieurs étapes :

(1) Fixation de la pré-fibre : nous laissons sécher les extrémités de la pré-fibre sur le poids et le crochet de la tige mobile à l'extérieur du bain de coagulation, le reste du brin de pré-fibre restant immergé (Figure IV- 6). La fixation des extrémités de pré-fibre est ensuite renforcée par de la colle cyanoacrylate pour éviter un décrochage de la pré-fibre lors de sa traction.

(2) Une colonne est mise en place sur le dessus et remplie par la solution de polymère.

(3) Mesures de traction mécanique. La précision de la balance est au dixième de milligramme.

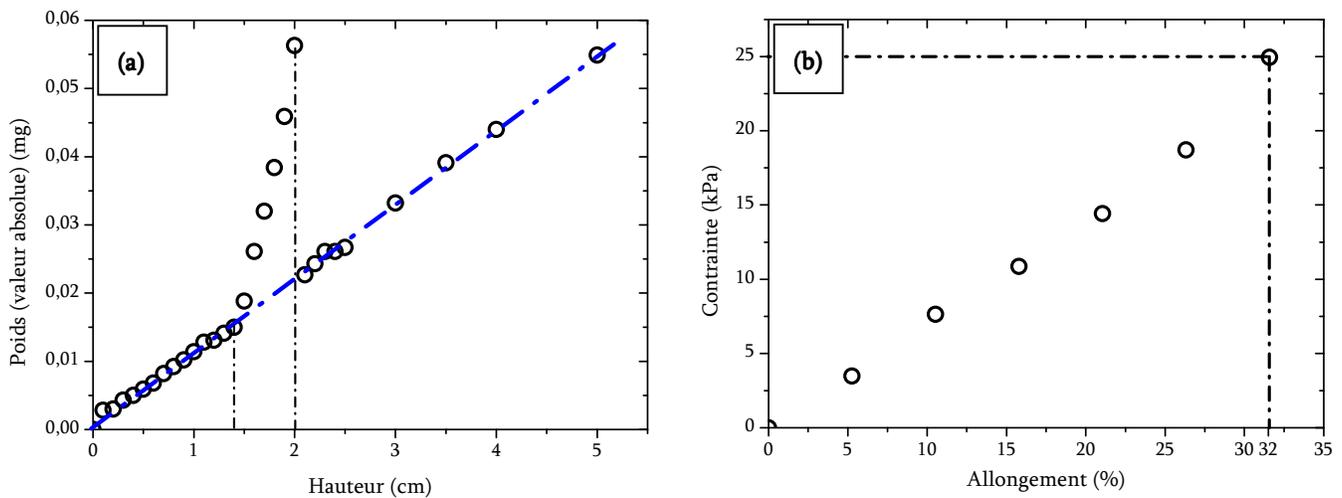


*Figure IV- 6 : Fixation de la pré-fibre sur le poids et le crochet de la tige mobile en vue des mesures de traction mécanique de la pré-fibre en milieu liquide.*

## TRAITEMENTS DES DONNEES

Lors de cette expérience nous mesurons la différence de poids résultant de la traction mécanique de la pré-fibre. La Figure IV- 7(a) représente la courbe type obtenue par ces mesures. Cependant, les mesures de poids prennent aussi en compte la présence du crochet de la tige mobile dans le bain. En effet, à mesure que la tige mobile est levée, une partie initialement immergée va progressivement être extraite du bain. Cela correspond à la droite bleue sur la Figure IV- 7(a). Il faut donc retrancher cette différence de poids à la différence de poids mesurée. En effet, cette pente correspond à la variation de la poussée d'Archimède due au retrait la tige. De plus cette figure fait apparaître très nettement la hauteur à partir de laquelle la pré-fibre est mise sous tension et à laquelle elle rompt. Cependant le crochet de la tige mobile est initialement situé à 0.5cm au-dessus du poids. Il faut donc ajouter cette distance aux hauteurs de la tige mobile mesurées pour obtenir la longueur initiale et finale de la pré-fibre testée.

Après les traitements des données, il est ainsi possible de tracer la courbe de traction d'une pré-fibre ayant séjourné un temps de résidence  $T_{RES}$  infini dans la solution coagulante (Figure IV- 7(b)).



**Figure IV- 7:** Mesures des propriétés mécaniques de pré-fibres ayant séjourné un temps de résidence  $T_{RES}$  « infini » dans une solution de PVA Mowiol  $M_w=27K$  g/mol. (a) Courbe de mesures de la différence de poids en fonction de la hauteur de la tige mobile ; La droite bleue correspond à la variation de la poussée d'Archimède due au retrait progressif de la tige du bain de coagulation. La pré-fibre est tirée pour les hauteurs comprises entre 1.4 et 2cms. (b) courbe de traction obtenue après traitement de la courbe de mesures (a).

Par cette expérience nous pouvons ainsi caractériser l'élasticité, la contrainte et la déformabilité des pré-fibres pour un temps de résidence « infini » dans le bain de coagulation. Il est intéressant de connaître ces caractéristiques puisqu'elles constituent les valeurs limites des propriétés de la pré-fibres lors de sa circulation dans la conduite de coagulation. Il faut cependant être prudent sur l'interprétation des valeurs absolues des contraintes rapportées car une difficulté majeure de l'expérience est la mesure précise des longueurs et des sections de pré-fibre étirée. En effet par exemple, lors du collage des pré-

fibres les extrémités, de longueurs non quantifiables de manière précise, sont sèches et leur contribution est négligeable lors de la traction de la pré-fibre. De plus, il est difficile de décrire la variation de la section de la pré-fibre lors de la traction mécanique. Ici les contraintes sont calculées en considérant que la variation de la section des pré-fibres respecte la conservation de leur volume pendant la traction mécanique.

## RESULTATS EXPERIMENTAUX

### - Effets du poids moléculaire du PVA

Nous avons comparé les propriétés mécaniques de pré-fibres obtenues à partir des différents grades de PVA. Les différents grades de PVA Mowiol testés sont de même taux d'hydrolyse 98.4% mais de poids moléculaires variés : le Mowiol 4-98 ( $M_w = 27K$  g/mol), 10-98 ( $M_w = 61K$ g/mol), 28-99 ( $M_w = 145K$  g/mol) et 56-98 ( $M_w = 195K$  g/mol). Notons que le Mowiol 28-99 est légèrement plus hydrolysé à 99.4%.

Pour des temps de résidence « infinis » des pré-fibres dans les solutions coagulantes, nous remarquons que les propriétés mécaniques des pré-fibres sont améliorées en augmentant le poids moléculaire du polymère en solution (Figure IV- 8). La contrainte de rupture et l'allongement à la rupture sont respectivement augmentés de 30 à 100kPa et de de 30 à 120% en augmentant le poids moléculaire du PVA de  $M_w = 27K$  à 195K g/mol. Concernant le module d'Young des gels, il est relativement constant autour de  $75 \pm 5$  MPa pour les poids moléculaires  $M_w = 27K$ , 61K, et 145K. Pour le PVA Mowiol  $M_w = 195K$ , la rigidité du gel est nettement augmentée d'un facteur deux.

PVA $M_w$ (g/mol)	Module d'Young (MPa)	Contrainte de rupture (kPa)	Allongement à la rupture (%)
27K	81	32.8	31.6
61K	71	40.1	46.7
145K	76	91.8	110.0
195K	145	101.1	120.0

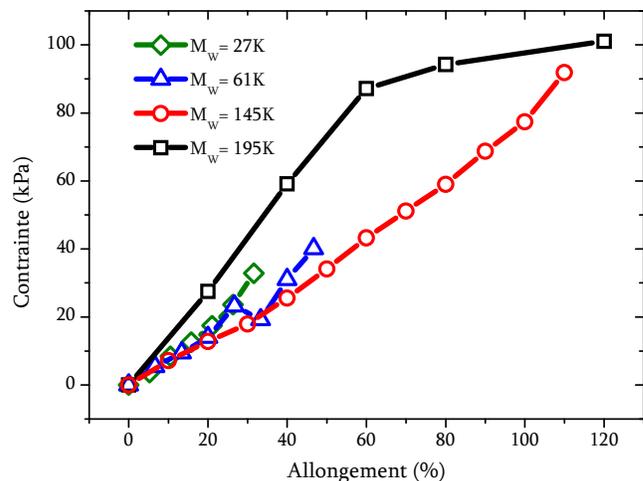


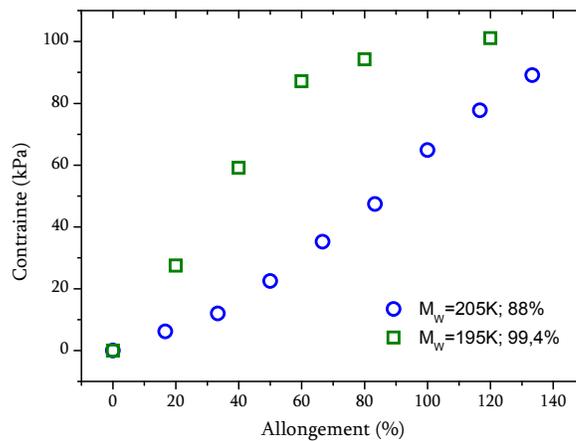
Figure IV- 8 : Propriétés mécaniques des pré-fibres ayant séjourné un temps « infini » dans les solutions de PVA Mowiol de poids moléculaires :  $M_w = 27K$  g/mol,  $M_w = 61K$  g/mol,  $M_w = 145K$  g/mol et  $M_w = 195K$  g/mol.

Les valeurs expérimentales sont relativement élevées par rapport aux valeurs de gels classiques dont les contraintes de rupture sont de l'ordre de la dizaine de kiloPascal.

Les nanotubes de carbone renforcent donc considérablement les pré-fibres. De plus, ces résultats montrent que l'utilisation d'un polymère de haut poids moléculaire permet l'obtention de pré-fibres aux meilleures propriétés mécaniques. Ceci est lié à un meilleur pontage des nanotubes de carbone par l'utilisation de longues chaînes de polymère.

- Effets du taux d'hydrolyse du PVA

Nous pouvons nous attendre à des modifications des propriétés des pré-fibres en fonction du taux d'hydrolyse du polymère en solution. Nous avons donc caractérisé les performances mécaniques de pré-fibres obtenues à partir d'une solution de PVA Mowiol de poids moléculaire proche du Mowiol 56-98 mais de taux d'hydrolyse différent. Nous avons opté pour le Mowiol 40-88 de poids moléculaire  $M_w=205K$  g/mol et partiellement hydrolysé à 88% alors que le Mowiol 56-98 est complètement hydrolysé à 98.4%.



*Figure IV- 9: Courbes de traction mécanique pour les pré-fibres ayant séjourné un temps de résidence « infini » dans des solutions de PVA Mowiol de poids moléculaires proches de  $M_w = 200K$ /mol et de taux d'hydrolyse différents 98.4% (vert) et 88% (bleue).*

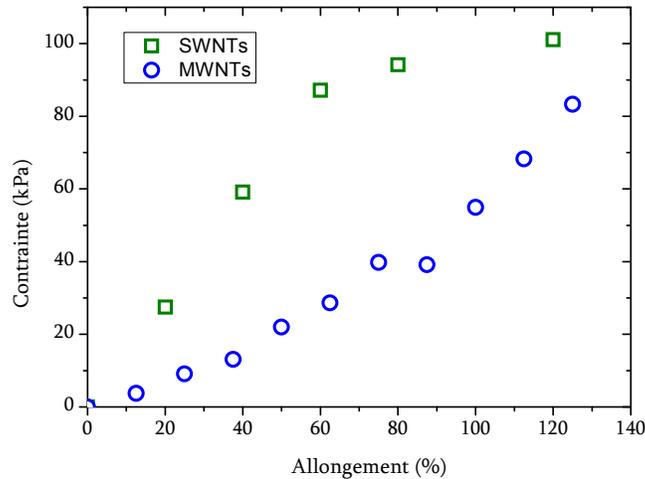
Pour des temps de résidence infinis de la pré-fibre dans les solutions de PVA, les pré-fibres obtenues à partir des solutions PVA Mowiol 40-88 de  $M_w = 205K$  et de taux d'hydrolyse 88% ont une contrainte de rupture et un allongement à la rupture très proche des pré-fibres obtenues avec le PVA Mowiol 56-98 de  $M_w = 195K$  et de taux d'hydrolyse 98.4% (Figure IV- 9). Le module d'Young semble par contre améliorée avec un PVA fortement hydrolysé. Ces résultats obtenus montrent que les propriétés mécaniques finales des pré-fibres sont peu dépendantes du taux d'hydrolyse du PVA.

- Effets des nanotubes de carbone

Nous avons reproduit l'expérience en utilisant des dispersions de MWNTs à la place des SWNTs. Les dispersions aqueuses de MWNT Arkema #6078 sont préparées au

préalable avec du SDS et des ultrasons ( $P_{US} = 20W$ ,  $T_{US} = 30mn$ ) sur le montage dédiée au petits volumes (paragraphe II-2.1). Les concentrations sont  $[MWNTs;SDS] = [0.9;1.2]$  wt%.

La Figure IV- 10 présente les courbes de traction obtenues pour des pré-fibres à base de SWNTs et de MWNTs.



**Figure IV- 10 :** Courbes de traction mécanique obtenues pour des pré-fibres à base de SWNTs et de MWNTs ayant séjourné un temps de résidence « infini » dans le bain de coagulation.

Les pré-fibres à base de MWNTs #6078 présentent également de très bonnes propriétés mécaniques. Leur déformation à la rupture est identique à celle des pré-fibres à base de SWNTs Elicarb® ( $\approx 120\%$ ). Cependant, en termes de contrainte de rupture et de module d'Young, elles semblent inférieures à celles des pré-fibres à base de SWNTs. En effet, la contrainte de rupture est de l'ordre de  $\sigma \approx 80kPa$  et le module d'Young de  $Y \approx 56MPa$ , tandis que pour les pré-fibres à base de SWNTs  $\sigma \approx 100kPa$  et  $Y \approx 145MPa$ . Il semble donc préférable d'employer des SWNTs Elicarb pour obtenir des fibres aux propriétés mécaniques optimales.

## CONCLUSION

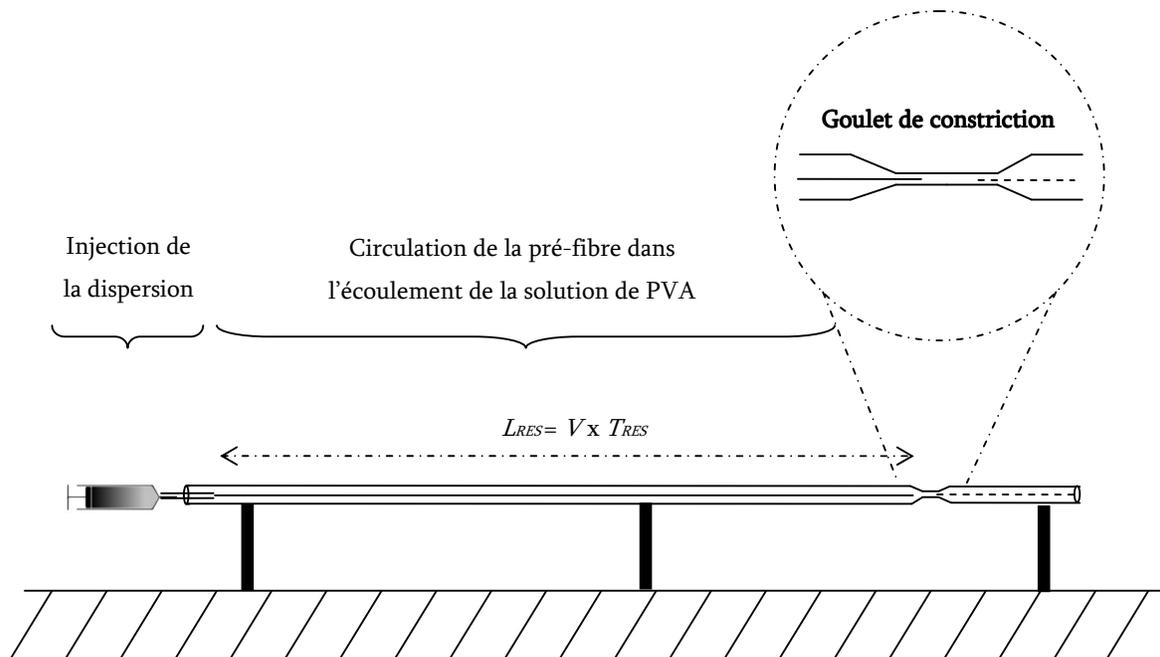
Nous avons vu dans ce paragraphe que l'expérience de traction mécanique en milieu liquide permet de caractériser les propriétés mécaniques de pré-fibres de manière aisée et permet de mesurer l'impact des propriétés de la solution de polymère ou des nanotubes de carbone, sur les propriétés mécaniques finales de la pré-fibre. Les pré-fibres à base de SWNTs Elicarb® obtenues à partir de solutions de PVA de haut poids moléculaire et de haut taux d'hydrolyse sont celles qui présentent les meilleures propriétés mécaniques. Cependant ces informations ne sont pas suffisantes pour décrire l'évolution des propriétés de la pré-fibre au cours de sa formation. En effet, mieux connaître la solidité d'une fibre lors du mécanisme de formation permet d'optimiser les équipements de filage et les procédés en jouant sur des paramètres tels que le temps de résidence dans un bain ou

dans une conduite de coagulation, la température, le pH, la salinité, la rapidité d'évaporation d'un solvant ou encore la rapidité d'une précipitation. L'optimisation d'un tel procédé aura donc un impact direct sur les dimensionnements d'équipements de filage et les taux de production. La caractérisation in situ des propriétés mécaniques de la fibre est donc indispensable puisqu'elle permet de mieux connaître ses propriétés au cours de sa formation et d'estimer ainsi l'efficacité d'un procédé de filage.

### IV.2.3 CARACTERISATION IN-SITU DE LA COAGULATION ET DES PROPRIETES MECANIQUES DE PRE-FIBRE.

#### MONTAGE EXPERIMENTAL

Nous avons mis au point une expérience qui permet une estimation in situ de la résistance mécanique et des propriétés de déformation d'une pré-fibre dans un milieu liquide. Nous définissons la pré-fibre comme étant la fibre en cours de solidification et ayant séjourné un temps  $T_{RES}$  dans le bain ou la conduite de coagulation. Cette expérience consiste à faire circuler une pré-fibre dans l'écoulement co-axial de la solution de polymère dans une conduite cylindrique présentant un rétrécissement calibré à une distance ajustable, afin de créer des cisaillements élongationnels contrôlés (Figure IV- 11). La pré-fibre subit dans le cisaillement élongationnel une accélération et une contrainte hydrodynamique qui tendent à la rompre. Ce cisaillement élongationnel peut être induit par un « goulet » de constriction (Figure IV- 13).

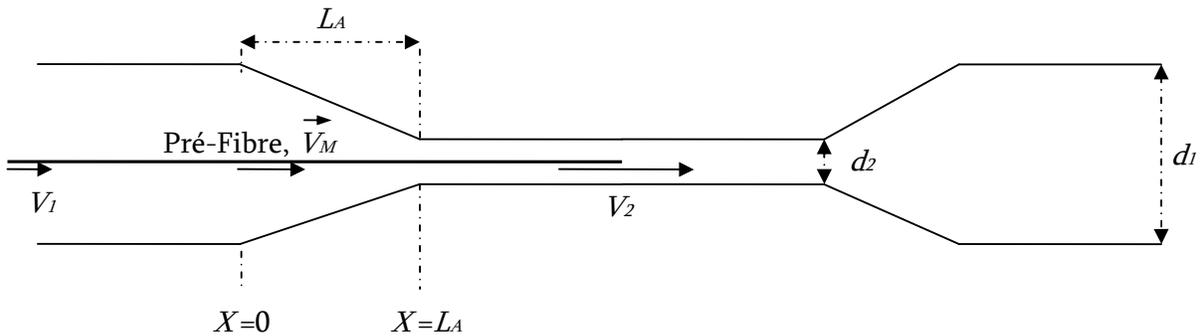


**Figure IV- 11 :** Représentation schématique du procédé de filage linéaire avec une caractérisation in situ des propriétés mécaniques de la pré-fibre par l'ajout d'un goulet de constriction.

Il est possible de simplifier la modélisation du goulet de constriction par le passage d'un diamètre  $d_1$  à un diamètre  $d_2$  via une réduction conique (Figure IV- 12). Dans la partie conique (de  $X = 0$  à  $X = L_A$ ), la variation du diamètre peut être décrite de manière linéaire selon :

$$d(x) = \frac{(d_2 - d_1)}{L_A}x + d_1$$

Expérimentalement, le goulet de constriction utilisé pour les expériences présentées par la suite a les dimensions suivantes :  $d_1 = 2.4\text{mm}$  ;  $d_2 = 1.6\text{mm}$  ;  $L_A = 6\text{mm}$ .



**Figure IV- 12 :** Représentation schématique des caractéristiques dimensionnelles du goulet de constriction et des vitesses du fluide et de la pré-fibre.

La pré-fibre, arrivant au goulet de constriction ( $X < 0$ ), subit dans le cisaillement élongationnel une accélération et une contrainte hydrodynamique qui tendent à la rompre. Cette contrainte hydrodynamique résulte des forces de cisaillement élongationnel que le fluide exerce sur la pré-fibre. L'intensité et le sens de ces forces varient le long de la pré-fibre. Elles sont liées à la différence de vitesse entre la pré-fibre et le fluide environnant directement au contact de la pré-fibre. En effet, la pré-fibre circule plus vite que le fluide de coagulation à l'approche et en amont du goulet ( $X < 0$ ). Cela est dû à l'accélération de la pré-fibre du fait de l'accélération du fluide environnant en aval. Cela crée une tension de la pré-fibre dirigée vers la gauche. À l'inverse la partie de pré-fibre située vers la droite circule moins vite que le fluide environnant directement au contact de la fibre ( $X > 0$ ). Cela est dû à la résistance de la pré-fibre qui ne peut suivre parfaitement l'accélération du fluide environnant. Il en résulte une tension dirigée vers la droite. La combinaison des tensions vers la gauche en amont, et vers la droite en aval peut conduire à une rupture de la pré-fibre à l'endroit où la combinaison des contraintes est maximale. La rupture ou le passage de la pré-fibre dépend de son temps de séjour  $T_{RES}$  dans la conduite.

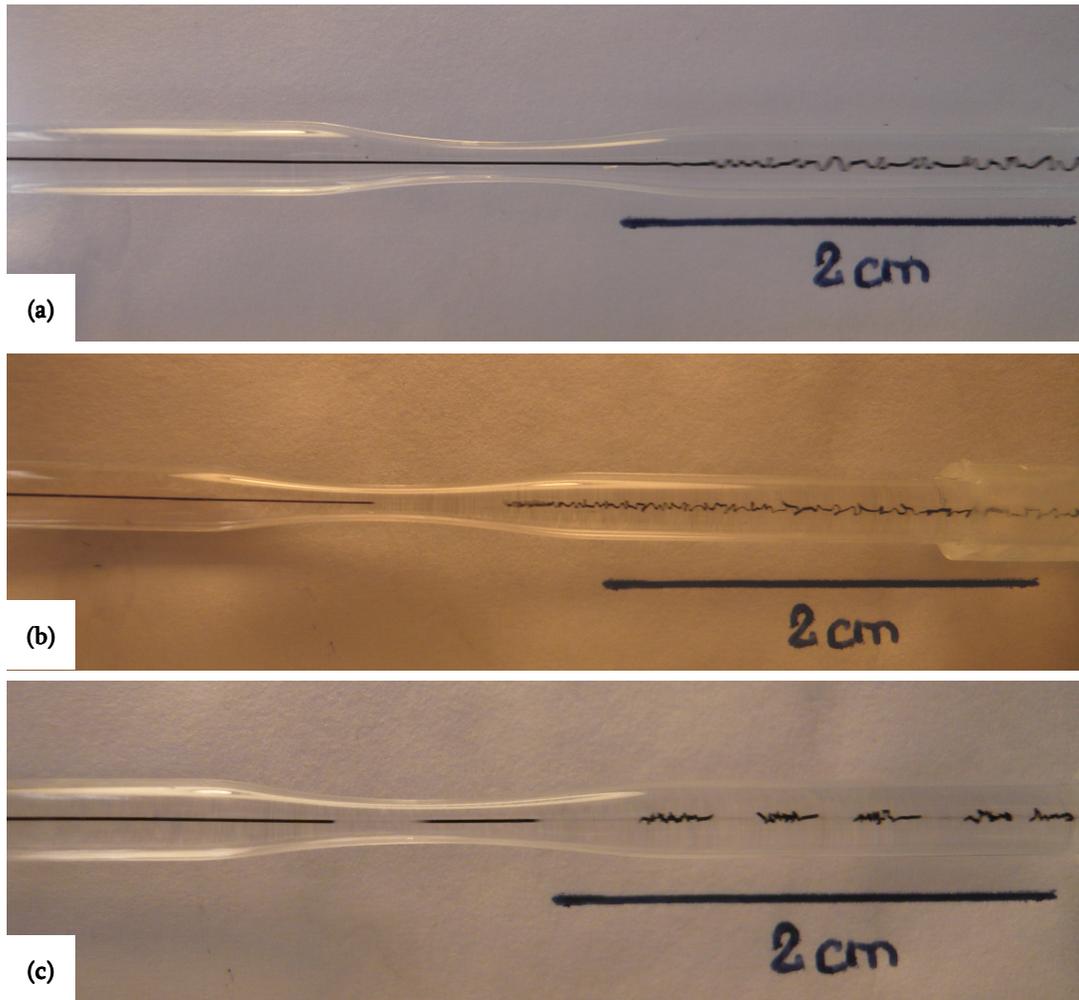
### REGIMES DE FONCTIONNEMENT

En déplaçant le goulet de constriction le long de la ligne de filage, la longueur  $L_{RES}$  varie et  $T_{RES}$  qui est directement liée à  $L_{RES}$  varie en conséquence. Cette expérience permet ainsi un suivi du processus de solidification de la pré-fibre au cours du temps, en mesurant ses propriétés mécaniques à un temps de résidence  $T_{RES}$  donné. En effet, trois types de régimes de fonctionnement sont observables (Figure IV- 13) :

(a)  $T_{RES} > T_{RES MIN C}$  : la pré-fibre a une tenue mécanique suffisante. Elle passe le goulet, est étirée et déformée de façon irréversible puis ralentie. Elle plisse alors en sortie.

(b)  $T_{RES} \approx T_{RES MIN C}$  : régime limite, la pré-fibre passe ou casse par intermittence.

(c)  $T_{RES} < T_{RES MIN C}$  : la pré-fibre n'a pas une tenue mécanique suffisante pour passer le goulet de constriction. Elle est étirée et rompt en petits segments de longueurs régulières. Les segments plissent ensuite après leur passage dans le goulet de constriction.



*Figure IV- 13 : Passage dans le goulet de constriction (diamètre de 2.5 à 1.6mm) (a) la pré-fibre passe et plisse après le goulet ; (b) la pré-fibre passe en cassant de temps en temps ; (c) la pré-fibre casse en segments de longueurs régulières et caractéristiques de ses propriétés mécaniques.*

## ESTIMATIONS DE LA CONTRAINTE DE LA PRE-FIBRE

### - Modélisation de la contrainte de cisaillement élongationnel

La pré-fibre s'écoulant dans la conduite possède les propriétés d'un gel viscoélastique, entre les propriétés d'un liquide et d'un solide. La principale difficulté pour décrire le comportement de la pré-fibre est l'évolution de sa viscosité au cours du procédé. En effet, à l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone dans l'écoulement de PVA, la pré-fibre immédiatement formée est peu visqueuse et son comportement proche d'un liquide. A mesure que la pré-fibre circule dans la conduite, sa coagulation est améliorée et son élasticité augmente jusqu'à approcher le comportement d'un solide.

Nous proposons de modéliser les contraintes de cisaillement élongationnel qu'exerce la solution de PVA sur la pré-fibre de nanotubes de carbone. Cela nous permettra une estimation grossière mais quantitative de la contrainte de rupture de la pré-fibre en formation. Bien que cette expérience originale soit effectuée pour la première fois sur des fibres, nous nous inspirons de modèles développés dans la littérature pour décrire la scission de polymère dans des écoulements élongationnels. En effet, les phénomènes d'étirement et de scission de macromolécules linéaires dans un cisaillement élongationnel contrôlé ont déjà été bien modélisés pour des objets anisotropes et rigides telles que les chaînes polymères [Odell]. Il est possible d'évaluer les forces de cisaillement élongationnel  $F$  par le modèle développé par Keller et Rubinow, adapté pour des objets rigides cylindriques à section circulaire [Keller]. Tout d'abord nous avons assimilé la pré-fibre à un objet cylindrique de longueur  $L_F$  et de diamètre  $D_F$  se déplaçant le long de son axe dans le fluide visqueux, entre  $X=0$  et  $X=L_A$ .

$$F = 2\pi\mu L_F V \left\{ \left[ \log 2A - \frac{3}{2} + \log 2 - \left( \frac{1 - \frac{\pi^2}{12}}{\log 2A} \right) \right]^{-1} + o[(\log 2A)]^{-4} \right\}$$

Où  $A$  est le facteur de forme tel que  $A = L_F / D_F$ ,  $\mu$ , est la viscosité du fluide et  $V$ , la vitesse relative entre le fluide et le cylindre.

Le terme logarithmique est négligeable car la longueur de la pré-fibre est très supérieure à son diamètre :

$$\left[ \log 2A - \frac{3}{2} + \log 2 - \left( \frac{1 - \frac{\pi^2}{12}}{\log 2A} \right) \right]^{-1} \approx 1$$

Pour résoudre cette équation, il nous faut définir la différence de vitesse entre le fluide et chaque point de la pré-fibre. En effet, la pré-fibre est accélérée dans le goulet de constriction par l'accélération du fluide environnant. Cependant, la vitesse de circulation de la pré-fibre ne suit pas directement la vitesse d'écoulement du fluide. Cette dissipation

d'énergie se traduit par une contrainte de friction s'exerçant sur la pré-fibre. La vitesse de circulation de la pré-fibre varie le long de son axe, la partie la plus en amont ayant une vitesse de circulation proche de  $V_1$ , la partie la plus en aval une vitesse de circulation proche de  $V_2$ . Par conséquent il est très complexe de définir la vitesse de circulation pour chaque point de la pré-fibre, et ce d'autant plus que la pré-fibre subit une très forte déformation lorsqu'elle est soumise à la contrainte. Nous choisissons par conséquent de fixer arbitrairement la vitesse de circulation de la pré-fibre dans le fluide visqueux à une vitesse moyenne comprise entre les vitesses extrêmes d'écoulement de la solution de polymère  $V_1 < V_M < V_2$ .

D'où l'équation suivante décrivant la force de cisaillement élongationnel par unité de longueur s'exerçant sur la pré-fibre circulant à la vitesse moyenne  $V_M$ :

$$dF = \pm 2\pi\mu(V_X - V_M)dX$$

où  $V_X$  est la vitesse d'écoulement du fluide au point  $X$ , au centre de l'écoulement de Poiseuille. En effet la vitesse d'écoulement de la solution de polymère à une distance  $r$  du centre de la conduite est  $V(r) = V_{MAX} (1 - (r/R)^2)$  où  $R$  est le rayon de la conduite de la coagulation. La vitesse d'écoulement au centre de la conduite  $V_{MAX}$  est égale à deux fois la vitesse moyenne d'écoulement du fluide. Nous nous intéresserons uniquement à la vitesse maximale  $V_{MAX}$  du fluide au centre de l'écoulement, où la pré-fibre circule :  $V_{MAX} = V_X$ . Par la conservation du débit  $Q$  dans le goulet de constriction :

$$Q = V_1\pi d_1^2 / 8 = V_2\pi d_2^2 / 8 = V_X\pi d_X^2 / 8$$

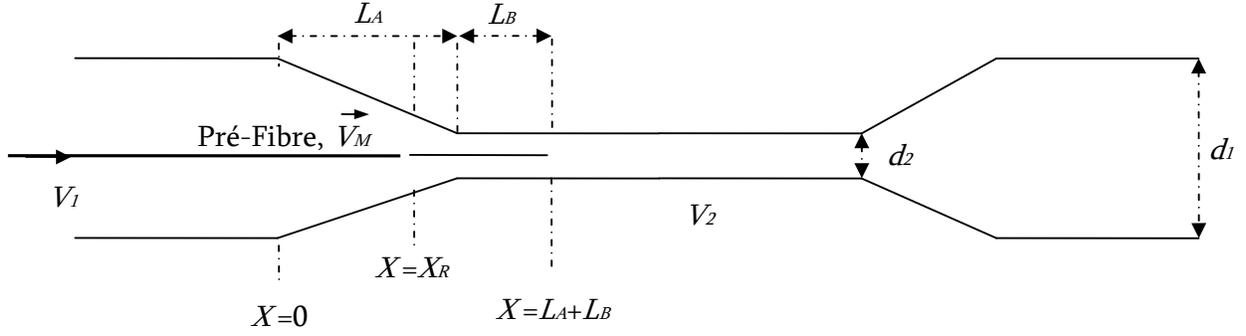
Nous pouvons en déduire la vitesse  $V_X$  d'écoulement du fluide au point  $X$ :

$$V_X = \frac{8(Q L_A^2 / (d_2 - d_1)^2)}{\pi \left( \frac{d_1 L_A}{d_2 - d_1} + X \right)^2}$$

Notons qu'il s'agit là de la vitesse qu'aurait le fluide au centre de l'écoulement sans la présence de la pré-fibre. Expérimentalement nous avons vérifié que la présence de la pré-fibre au centre de l'écoulement modifie peu cette vitesse.

Pour déterminer une vitesse moyenne  $V_M$  de circulation de la pré-fibre dans le goulet de constriction, nous proposons d'établir le bilan des forces dans l'axe de la pré-fibre lors d'une rupture. Considérons alors un segment de pré-fibre à l'instant  $t$  où la rupture de la pré-fibre a eu lieu à une coordonnée  $X = X_R$ , comme schématisé sur la Figure IV- 14. Au point de rupture  $X = X_R$ , les forces de cisaillement élongationnel s'exerçant sur les deux côtés de la pré-fibre se compensent selon :

$$\int_0^{X_R} (V_M - V_X) dX = \int_{X_R}^{L_A} (V_X - V_M) dX + \int_{L_A}^{L_B} (V_2 - V_M) dX$$



**Figure IV- 14 :** Représentation schématique de la rupture d'une pré-fibre et des caractéristiques dimensionnelles du goulet de constriction et des vitesses du fluide et de la pré-fibre.

Nous obtenons ainsi la vitesse moyenne  $V_M$  de circulation de la pré-fibre dans le goulet de constriction :

$$V_M = \frac{V_2}{L_A + L_B} \left( L_B + L_A \frac{d_2}{d_1} \right)$$

Nous pouvons ainsi calculer la force de cisaillement élongationnel exercée par le fluide sur la pré-fibre :

$$F = 2\pi\mu V_2 X_R \left[ \left( \frac{L_B + L_A \frac{d_2}{d_1}}{L_A + L_B} \right) + \left( \frac{L_A \frac{d_2^2}{d_1^2}}{X_R \left( 1 - \frac{d_2}{d_1} \right) - L_A} \right) \right]$$

Ainsi, lorsque la pré-fibre casse au passage du goulet de constriction, il est possible de donner une première estimation basse de sa contrainte de rupture par l'équation suivante :

$$\sigma = 8\mu V_2 X_R \left[ \left( \frac{L_B + L_A \frac{d_2}{d_1}}{L_A + L_B} \right) + \left( \frac{L_A \frac{d_2^2}{d_1^2}}{X_R \left( 1 - \frac{d_2}{d_1} \right) - L_A} \right) \right] / D_F^2$$

Si on considère la limite où la pré-fibre est un objet solide, la vitesse moyenne  $V_M$  de la pré-fibre dans le goulet de constriction peut être assimilée à la vitesse  $V_1 = V_2 \frac{d_2^2}{d_1^2}$

Ainsi, de la même manière, il est possible de donner une estimation haute de la contrainte de rupture de la pré-fibre en intégrant la force s'exerçant à droite du point de rupture  $X_R$  :

$$\sigma = 8\mu \left[ \frac{(L_A - X_R)V_2 d_2 L_A}{X_R (d_2 - d_1) + d_1 L_A} + L_B V_2 - V_1 (L_A + L_B - X_R) \right] / D_F^2$$

- Discussions

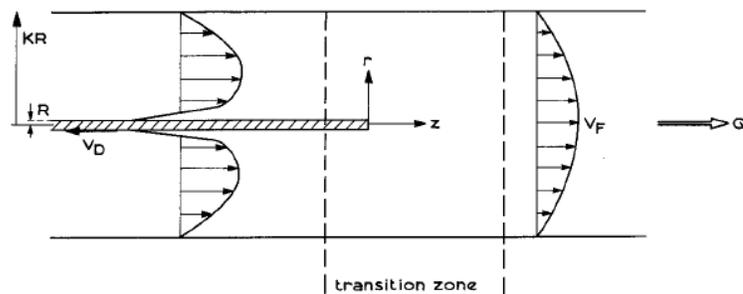
La contrainte de cisaillement élongationnel exercée par le fluide sur la pré-fibre, ainsi calculée, demeure une estimation approximative. En effet, plusieurs arguments avancés dans ce modèle sont discutables.

Tout d'abord la difficulté principale du système est le fait que le comportement de la pré-fibre n'est pas constant et varie en fonction de son temps de résidence dans la conduite de coagulation. A des temps très courts elle sera proche d'un liquide alors qu'à des temps longs, son comportement sera plus proche d'un cylindre rigide.

Puis, nous évaluons une différence de vitesse entre la vitesse d'écoulement du fluide et une vitesse moyenne de circulation de la pré-fibre dans le goulet de constriction. En réalité la vitesse de circulation de la pré-fibre varie le long de la pré-fibre du fait de son élongation sous l'effet de la contrainte, et il faudrait connaître la vitesse de la pré-fibre en fonction du point de la pré-fibre considéré. Mais il est très difficile de modéliser ces vitesses en raison de la nature viscoélastique variable de la pré-fibre.

Ensuite, la contrainte de cisaillement élongationnel s'exerce sur une certaine longueur  $L_F$  de la pré-fibre, entraînant sa cassure où la contrainte est maximale. Il a été observé expérimentalement que cette contrainte peut s'exercer avant même le point  $X=0$  défini précédemment à l'entrée du goulet de constriction. La longueur de la pré-fibre sur laquelle la force de contrainte de cisaillement élongationnel est exercée entraînant sa rupture, est cependant très difficilement déterminable.

Enfin, le profil de Poiseuille de l'écoulement de la solution de polymère est certainement modifié par la présence de l'aiguille d'injection de la dispersion dans la conduite de coagulation et de la présence ensuite de la pré-fibre de viscosité différente au centre de la conduite de coagulation, tel qu'il a déjà été montré par *Mackley et Janssen et al.* [Mackley, Janssen]. En effet, ces auteurs prévoient la modification de l'écoulement de Poiseuille en des écoulements de Poiseuille plus complexe, l'aiguille ou la pré-fibre jouant le rôle d'une « paroi » (Figure IV- 15).



**Figure IV- 15 :** Croissance d'une fibre polymère dans un écoulement de Poiseuille [Janssen].

Cependant ces effets ne sont valables que pour une fibre rigide et un non glissement du fluide à ses parois. Ici, le système est différent car il s'agit d'un gel

viscoélastique constitué d'eau, de PVA et d'une faible fraction de nanotubes de carbone. C'est donc un système très proche du fluide environnant. La fibre gel affecte donc certainement beaucoup moins l'écoulement externe que ne le ferait une fibre solide et de nature très différente du fluide externe.

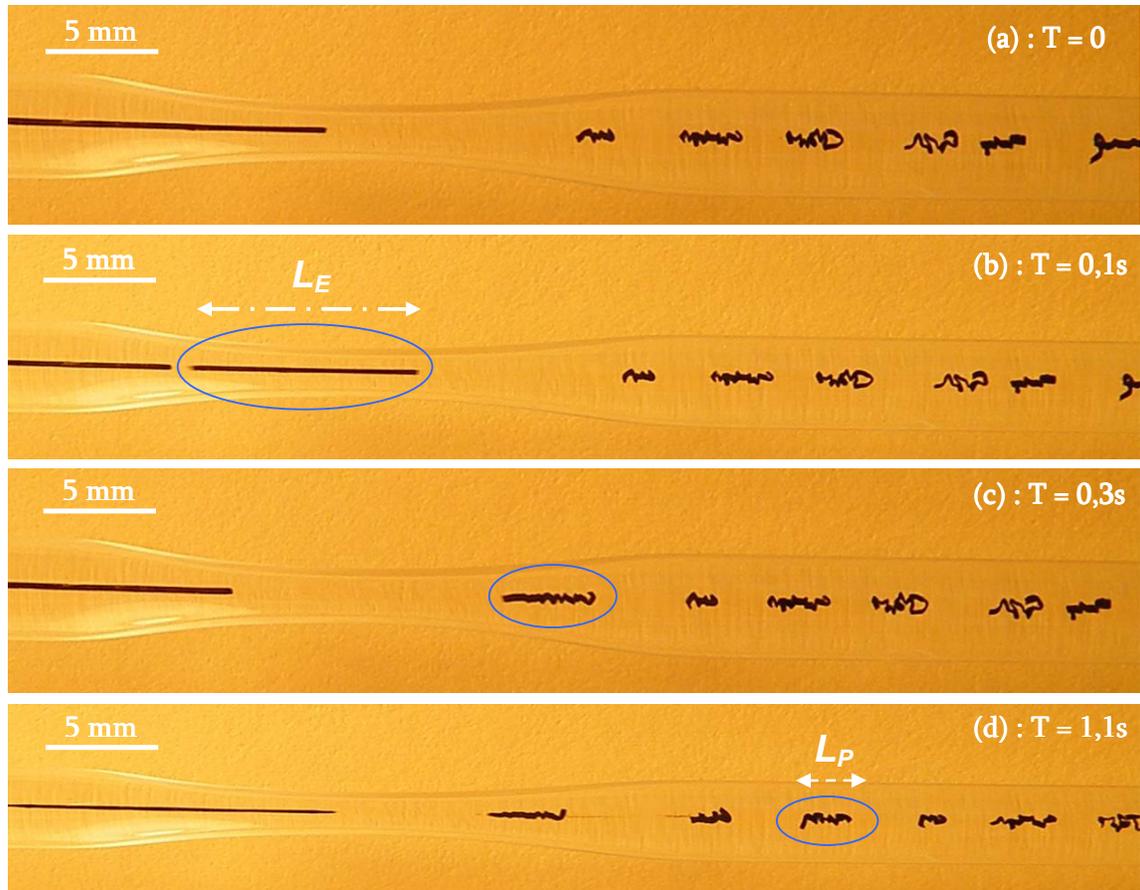
Malgré ces lacunes du modèle, celui-ci permet de donner une première approximation de la contrainte du fluide sur la pré-fibre en cours de coagulation. De plus cette expérience permet de mesurer l'allongement à la rupture des pré-fibres.

### MESURE DE L'ALLONGEMENT A LA RUPTURE

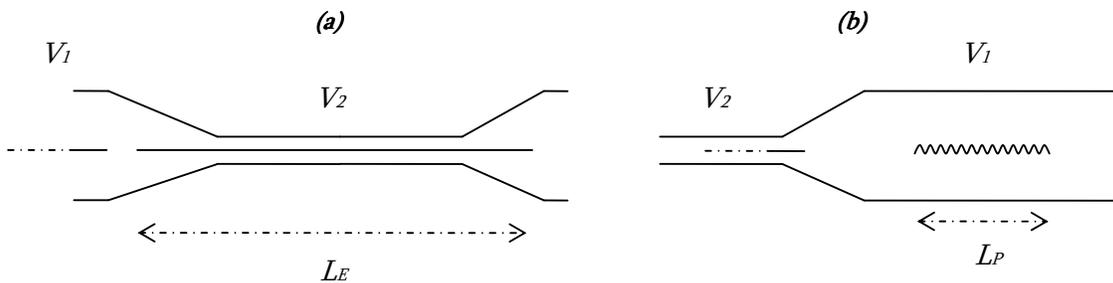
Dans l'exemple présenté, la conduite est élargie à nouveau à la sortie de la constriction pour revenir à un diamètre  $d_1$  (Figure IV- 12). Cet élargissement n'est pas nécessaire pour créer le cisaillement élongationnel qui tend à allonger et rompre les fibres. Il induit cependant un cisaillement élongationnel de sens opposé à celui juste en amont de la constriction. Ce cisaillement élongationnel opposé tend à exercer une compression dans l'axe de la pré-fibre. La pré-fibre ou les segments de pré-fibres qui arrivent dans cette zone de cisaillement élongationnel, avec ralentissement du fluide environnant, se plissent en réponse à la compression exercée par les contraintes hydrodynamiques (Figure IV- 16(c), (d)). Ces contraintes sont assimilables à une compression et le plissement à un phénomène de flambage.

Lorsque la pré-fibre n'a pas une tenue mécanique suffisante, au passage du goulet de constriction elle est divisée en segments de longueurs régulières, comme on peut le voir sur la Figure IV- 16(b). La pré-fibre est fortement étirée dans la zone où le fluide environnant circule le plus rapidement, c'est-à-dire dans la zone où la conduite a le diamètre minimum  $d_2$ . On note  $L_E$  la longueur des segments de pré-fibre étirée au maximum (Figure IV- 16(b)). On note  $L_P$  la longueur qu'occupe ce même segment de pré-fibre coupée lorsqu'il circule dans la conduite de section  $d_1$  plus large que  $d_2$  (Figure IV- 16(d)). La fibre est plissée lors du ralentissement qu'elle subit lorsqu'elle arrive dans une zone de moindre vitesse après avoir été étirée dans un passage où le fluide environnant circulait plus vite. Remarquons bien que la longueur  $L_P$  est la longueur occupée par le segment de pré-fibre coupée. Il ne s'agit pas de sa longueur réelle. Sa longueur réelle, non plissée, est plus grande que  $L_P$  et probablement plus proche de  $L_E$ . La différence entre la longueur réelle du segment de la pré-fibre coupée et  $L_E$  résulte uniquement de la relaxation de contraintes que subit la fibre lorsqu'elle passe du régime étiré au régime plissé.

Il est toutefois possible d'estimer l'allongement que la fibre a subi avant rupture soit  $(L_E - L_P) / L_P$  (Figure IV- 17). Cet allongement est une caractéristique liée au caractère visqueux ou plastique de la pré-fibre.



**Figure IV- 16 :** Suivi dans le temps du passage de la pré-fibre dans le goulet de constriction. Un segment, entouré sur les photographies, est suivi au cours du temps. Les temps sont indiqués sur chaque photographie.



**Figure IV- 17 :** Représentation schématique de la segmentation de la pré-fibre au passage du goulet de rétrécissement, (a) la pré-fibre arrivant à la vitesse  $V_1$  est étirée à la longueur  $L_E$  par le fluide qui est accéléré à la vitesse  $V_2$ ; (b) la pré-fibre arrivant à la vitesse  $V_2$  est ensuite plissée à la longueur  $L_P$  par le fluide qui est ralenti à la vitesse  $V_1$ .

Les mesures des longueurs de segments de pré-fibres étirées  $L_E$  et plissées  $L_P$  sont effectuées à partir de suivi des segments sur des photos du type de la Figure IV- 16 et de tracés à l'aide du logiciel Image J. Pour chaque donnée rapportée, une moyenne est faite sur plus d'une dizaine de mesures.

#### IV.2.4 PARAMETRE CLE : TEMPS DE RESIDENCE

L'extraction de la pré-fibre hors du bain peut se faire manuellement ou à l'aide d'un mandrin rotatif et soumet la pré-fibre à une contrainte mécanique. Cette expérience permet d'évaluer simplement et aisément un temps de résidence minimum de la pré-fibre dans le bain de coagulation à respecter pour l'extraire. Il suffit pour cela de choisir un goulet de constriction de géométrie adaptée pour induire des contraintes visqueuses comparables à la contrainte d'extraction et de le déplacer sur la ligne de filage.

En utilisant le goulet de constriction précédemment décrit ( $d_1 = 2.4\text{mm}$  ;  $d_2 = 1.6\text{mm}$  ;  $L_A = 6\text{mm}$ ), nous avons déterminé le temps de résidence minimum  $T_{RES\ MIN\ C}$  de la pré-fibre dans l'écoulement de la solution de polymère pour les conditions expérimentales détaillées précédemment, en détectant le passage du régime (c) au régime (a).

Le temps de résidence minimum  $T_{RES\ MIN\ C}$  est estimé à  $T_{RES\ MIN\ C} \approx 30\text{s}$ . Pour  $T_{RES} > T_{RES\ MIN\ C}$  la pré-fibre passe continûment le goulet de constriction. Pour  $T_{RES} < T_{RES\ MIN\ C}$ , la pré-fibre est segmentée. Ci-dessous sont reportées les caractéristiques des segments de pré-fibres pour  $T_{RES} < T_{RES\ MIN\ C}$  (Figure IV- 18).

$T_{RES}$ (s)	$L_E$ (mm)	$L_P$ (mm)	Allongement (%)
18	4.0	1.3	208
22	6.9	2.7	156
29	19.8	9.5	108

**Figure IV- 18** : Evolution des longueurs des segments étirés  $L_E$  et plissés  $L_P$  de pré-fibres, et de l'allongement de la pré-fibre en fonction du temps de résidence  $T_{RES}$  dans la conduite de coagulation.

Nous observons une augmentation de la longueur des segments de pré-fibres étirés ou plissés avec le temps de résidence  $T_{RES}$ . En d'autres termes, pour  $T_{RES\ 1} < T_{RES\ 2} < T_{RES\ MIN\ C}$ , on observe que  $L_{E\ 1} < L_{E\ 2}$ , et  $L_{P\ 1} < L_{P\ 2}$ . Cela signifie que la pré-fibre peut subir une plus grande contrainte hydrodynamique avant de rompre lorsqu'elle a passé un temps  $T_{RES}$  plus grand dans la conduite. De plus l'allongement à la rupture des fibres diminue avec le temps de résidence, ce qui valide l'idée que la pré-fibre se solidifie au cours de son écoulement dans la solution de polymère.

Le calcul des estimations basse et haute de la contrainte de rupture de la pré-fibre en fonction de son temps de séjour dans la conduite de coagulation, à partir des équations précédemment présentées, confirme cette appréciation qualitative de la solidité de la pré-fibre (Figure IV- 19). En effet, la contrainte de rupture est estimée entre 2.1 et 4.4kPa pour des pré-fibres ayant séjourné seulement  $T_{RES} = 18\text{s}$  dans la conduite de coagulation,

tandis qu'elle est comprise entre 4.1 et 9.6kPa pour des pré-fibres y ayant séjourné  $T_{RES}=29s$ .

$T_{RES}$ (s)	$X_R$ (mm)	$L_B$ (mm)	Contrainte (kPa), $V_M$	Contrainte (kPa), $V_1$
18	3.88	0.97	2.1	4.4
22	4.90	2.73	3.2	6.5
29	5.26	4.8	4.1	9.6

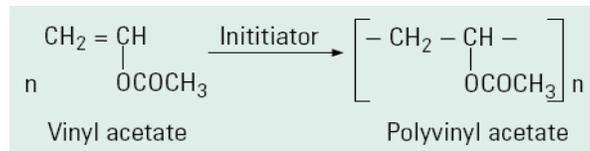
*Figure IV- 19 : Evolution de la contrainte de rupture de la pré-fibre en fonction de son temps de séjour dans la conduite de coagulation. Les estimations basses sont obtenues en fixant la vitesse de la pré-fibre à une vitesse moyenne  $V_M$  comprise entre les vitesses maximales  $V_1$  et  $V_2$  du fluide. Les estimations hautes en considérant la pré-fibre comme un solide, se déplaçant donc à la vitesse  $V_1$ .*

Ces résultats montrent que, bien que la cinétique de coagulation des chaînes polymères autour des nanotubes soit relativement rapide, un processus de solidification beaucoup plus lent intervient. En effet, il est probable que la solidification soit ralentie par la difficulté d'accès par gêne stérique des chaînes polymères au cœur de la pré-fibre. Aux vues des objectifs de cette étude, il est alors intéressant de déterminer via cette expérience les paramètres pouvant influencer sur le temps de résidence minimum  $T_{RES MIN C}$ . C'est ce que nous proposons d'effectuer dans les paragraphes suivants.

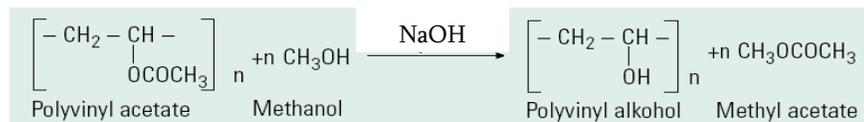
### IV.3 INFLUENCE DE LA SOLUTION COAGULANTE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE LA PRE-FIBRE

#### IV.3.1 PROPRIETES DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (PVA)

L'Alcool PolyVinyle (PVA) est un polymère semi cristallin dont les propriétés sont fortement dépendantes en premier lieu de son poids moléculaire et du taux résiduel de groupements acétyles [Mowiol]. En effet l'alcool vinylique n'existant pas sous forme stable, le PVA est synthétisé en deux étapes. Tout d'abord l'acétate de polyvinyle est obtenu par une polymérisation radicalaire en chaîne d'acétate de vinyle dans le méthanol.



Le polyvinyle acétate ainsi produit est ensuite hydrolysé en milieu basique pour obtenir du PVA :



En faisant varier la quantité de soude, la température et le temps de réaction il est possible de contrôler le taux de groupes acétyles résiduels. On définit ainsi des PVA partiellement ou complètement hydrolysés.

Il y a une tendance forte à l'orientation mutuelle et locale des chaînes de polymère grâce à leur polarité, que ce soit en solution ou à l'état solide (Figure IV- 20). Les chaînes polymère interpénétrées s'alignent parallèlement dans certaines régions formant les domaines cristallins du polymère. La présence des groupements acétyles résiduels est un facteur limitant à l'orientation des chaînes et donc à la cristallinité du polymère. Le taux de cristallinité du polymère a une grande influence sur les propriétés de solubilité du PVA. Ainsi, par traitement thermique, le PVA fortement hydrolysé peut devenir très cristallin et de ce fait, complètement résistant à l'eau [Sakurada].

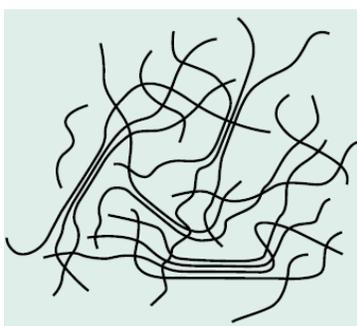


Figure IV- 20 : Modèle structural des chaînes de PVA selon I. Sakurada [Mowiol]

Nous proposons dans les paragraphes suivants d'étudier les effets des propriétés du PVA utilisé sur la coagulation et les propriétés mécaniques des pré-fibres, et plus particulièrement les effets de son poids moléculaires et de son taux d'hydrolyse.

### IV.3.2 EFFETS DU POIDS MOLECULAIRE DU POLYMERE

#### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons vu que la cinétique de coagulation de la pré-fibre est assez lente et peut probablement être liée à la cinétique de diffusion des chaînes polymères au cœur de la pré-fibre. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mené une étude quantitative des effets des poids moléculaires des polymères sur le temps de résidence. En effet, de manière intuitive, des chaînes polymères de petites tailles diffuseraient plus rapidement au cœur des pré-fibres et solidifieraient la pré-fibre à un temps de résidence minimum moindre. Nous avons ainsi utilisé différents grades de PVA Mowiol de même taux d'hydrolyse 98.4% mais de poids moléculaires variés : le Mowiol 4-98 ( $M_w = 27K$  g/mol), 10-98 ( $M_w = 61K$ g/mol), 28-99 ( $M_w = 145K$  g/mol) et 56-98 ( $M_w = 195K$  g/mol). Notons que le Mowiol 28-99 est légèrement plus hydrolysé à 99.4%.

La difficulté de caractérisation de ce système est en partie liée à la difficulté d'isoler les paramètres physico-chimiques variables. En effet, en modifiant par exemple le poids moléculaire du PVA, est modifiée par la même occasion la viscosité de la solution de polymère. Afin d'étudier les effets chimiques liés au filage par coagulation, il est nécessaire de fixer les paramètres hydrodynamiques. Ainsi, nous avons choisi de fixer tout d'abord le paramètre de viscosité de la solution coagulante à  $\mu=120-130\text{cP}$  et d'ajuster en conséquence les concentrations des solutions de polymères. Cela correspond à des concentrations de respectivement 15 wt%, 10 wt%, 6.5 wt% et 5 wt% pour les solutions de PVA Mowiol 4-98, 10-98, 28-99 et 56-98.

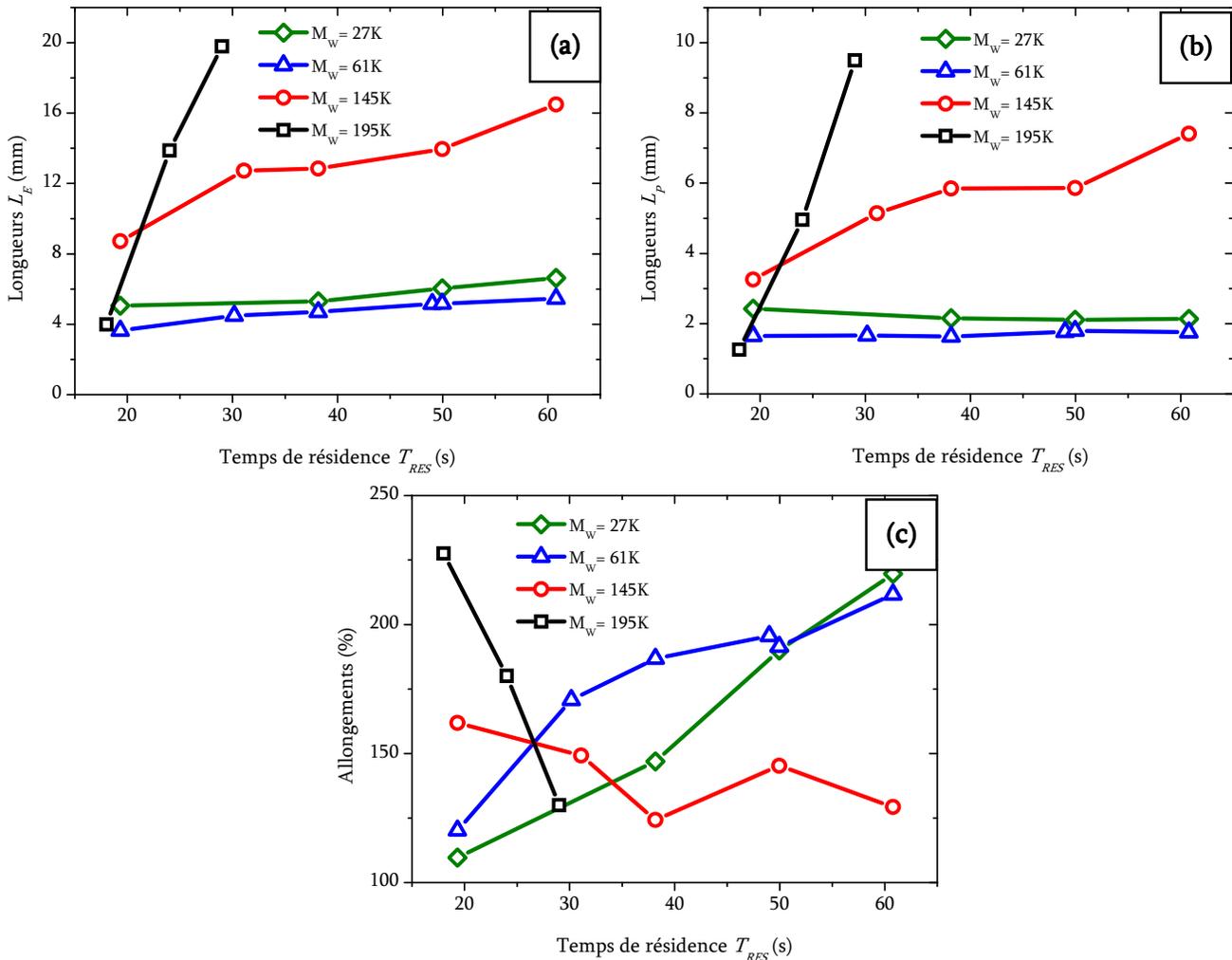
## RESULTATS

Est rapportée à la Figure IV- 21(a), (b), (c) l'évolution des longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  et plissées  $L_P$  et des allongements à la rupture en fonction du temps de résidence des pré-fibres formés à partir de solutions de PVA Mowiol 4-98 ( $M_W = 27\text{K g/mol}$ ), 10-98 ( $M_W = 61\text{Kg/mol}$ ), 28-99 ( $M_W = 145\text{K g/mol}$ ) et 56-98 ( $M_W = 195\text{K g/mol}$ ).

Aux vues des résultats, le filage de nanotubes de carbone par coagulation est nettement favorisé par l'utilisation de solution de PVA de haut poids moléculaire. Avec le Mowiol 56-98 ( $M_W = 195\text{K g/mol}$ ), le temps de résidence minimum précédemment défini est  $T_{RES\ MIN\ C} \approx 30\text{s}$  tandis que pour les autres Mowiol de moindre poids moléculaire le temps de résidence minimum est supérieur à 60s. En effet, la pré-fibre casse systématiquement pour des temps inférieurs à  $T_{RES} = 60\text{s}$ .

De plus, pour  $T_{RES} < T_{RES\ MIN\ C}$ , les longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  (Figure IV- 21(a)) ou plissées  $L_P$  (Figure IV- 21(b)) augmentent rapidement en fonction du temps de résidence pour les Mowiol ( $M_W = 145\text{K g/mol}$ ) et 56-98 ( $M_W = 195\text{K g/mol}$ ) tandis que pour les Mowiol 4-98 ( $M_W = 27\text{K g/mol}$ ) et 10-98 ( $M_W = 61\text{Kg/mol}$ ), les longueurs évoluent peu. Cela suggère que le temps de résidence minimum pour ces dernières pré-fibres est très grand par rapport aux temps de résidence considérés.

Concernant les allongements à la rupture (Figure IV- 21(c)), les évolutions en fonction du temps de résidence sont très différentes selon le poids moléculaire. Alors que pour les hauts poids moléculaires, l'allongement de la pré-fibre à la rupture semblent diminuer fortement de 240% à 140% en allongeant son temps de résidence dans la solution coagulante, elle augmente au contraire de 110% à 230% pour les bas poids moléculaires.



**Figure IV- 21 :** Evolution des longueurs des segments de pré-fibre étirée  $L_E$  (a) et plissée  $L_P$  (b) et de l'allongement à la rupture (c) des pré-fibres en fonction du temps de résidence  $T_{RES}$  dans des solutions de PVA Mowiol à  $M_w = 27K$  g/mol (triangles bleus),  $M_w = 61K$  g/mol (losanges verts),  $M_w = 145K$  g/mol (ronds rouges) et  $M_w = 195K$  g/mol (carrés noirs)

## DISCUSSIONS

Pour les hauts poids moléculaires, l'augmentation des longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  ou plissées  $L_P$  en fonction du temps de résidence de la pré-fibre dans la solution coagulante tend à valider l'hypothèse que la pré-fibre se solidifie au cours du temps. La contrainte de rupture des pré-fibres qui dépend de la longueur quadratique des segments des pré-fibres étirées augmente donc au cours du temps. La diminution des allongements à la rupture en fonction du temps de résidence signifie aussi que la pré-fibre se rigidifie au cours du temps. Il est possible d'attribuer ces effets à l'amélioration du pontage des nanotubes de carbone par les chaînes polymères et la diffusion cinétiquement lente des chaînes polymères au cœur de la pré-fibre.

Cependant pour les faibles poids moléculaires, les longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  ou plissées  $L_P$  évoluent peu en fonction du temps de résidence et

l'allongement à la rupture de la pré-fibre a tendance à augmenter en fonction du temps de résidence. On ne constate pas de réduction du temps de résidence minimum espérée par une diffusion plus rapide des courtes chaînes au cœur de la pré-fibre. La faible évolution des longueurs des segments de pré-fibres étirées ou plissées tend à montrer que le temps de résidence minimum de la pré-fibre dans la conduite est très grand devant les temps de résidence considérés. En effet, la diffusion des chaînes polymères est certes favorisée par l'emploi de courtes chaînes, mais ce paramètre ne semble pas conférer à la pré-fibre de hautes propriétés mécaniques. Cela peut être imputé à un pontage moins efficace des courtes chaînes sur les nanotubes de carbone. Il est possible d'expliquer l'augmentation de l'allongement avec le temps de résidence, pour les faibles poids moléculaires, par la compaction des nanotubes de carbone au cours du procédé. En effet, la probabilité de pontage de deux nanotubes par une chaîne polymère dépend de la longueur de cette dernière. Au fur et à mesure de la coagulation de la pré-fibre, l'eau solvatant les nanotubes de carbone est progressivement expulsée vers la solution de polymère pour équilibrer la pression osmotique. Les nanotubes de carbone, auraient donc tendance à être progressivement compactés ce qui augmente la rigidité de la pré-fibre.

L'efficacité de la coagulation des nanotubes de carbone semble donc régie par un bon pontage des chaînes polymères autour des nanotubes de carbone et la cinétique de diffusion des chaînes n'est pas prédominante sur l'évolution des propriétés mécaniques des pré-fibres de nanotube de carbone.

Cette hypothèse semble avérée par résultats obtenus pour les pré-fibres ayant séjourné un temps de résidence « infini » dans les différentes solutions de polymères (Figure IV- 8). En effet, nous avons vu que les propriétés mécaniques, que ce soit la contrainte ou l'allongement à la rupture sont améliorées par l'utilisation de hauts poids moléculaires de PVA. Il faut toutefois être prudent sur une comparaison quantitative des valeurs d'allongements et des contraintes de rupture obtenues car les vitesses de sollicitation de la pré-fibre ne sont pas comparables.

### **IV.3.3 TAUX D'HYDROLYSE DU POLYMERE**

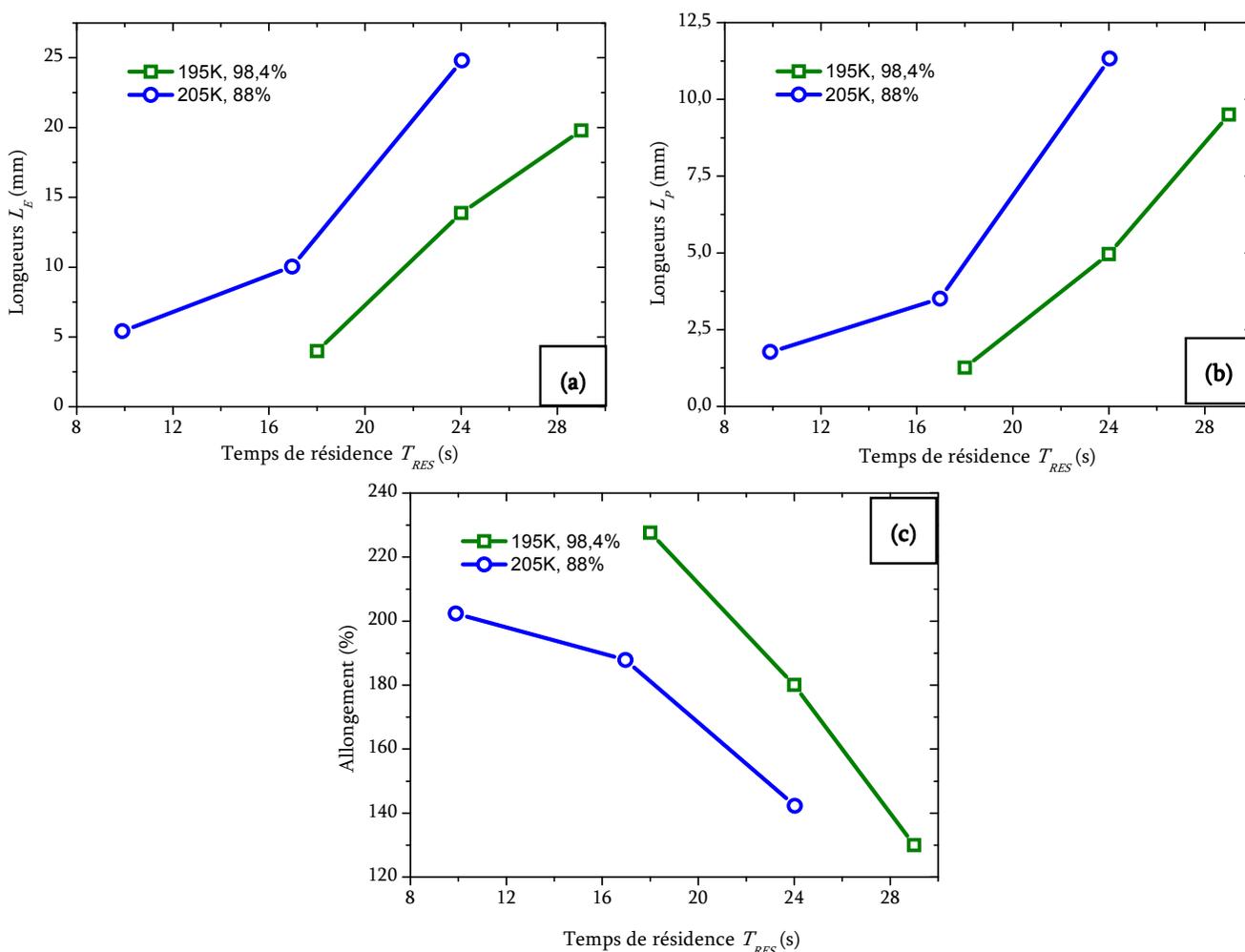
Nous pouvons nous attendre à des modifications des propriétés des pré-fibres en fonction du taux d'hydrolyse du polymère en solution. Le taux d'hydrolyse du PVA définit son caractère plus ou moins cristallin. Nous avons donc caractérisé les performances mécaniques de pré-fibres obtenues à partir d'une solution de PVA Mowiol de poids moléculaire proche du Mowiol 56-98 mais de taux d'hydrolyse différent.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons opté pour le Mowiol 40-88 de poids moléculaire  $M_W=205K$  g/mol et partiellement hydrolysé à 88% alors que le Mowiol 56-98 est complètement hydrolysé à 98.4%. La solution a été concentrée à 5.5wt% pour maintenir la viscosité de la solution constante par rapport aux expériences avec le Mowiol 56-98.

## RESULTATS

Sur la Figure IV- 22(a), (b), (c) sont présentées les évolutions des longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  et plissées  $L_P$  et des allongements à la rupture en fonction du temps de résidence des pré-fibres formées à partir de solutions de PVA Mowiol 56-98 ( $M_W = 195K$  g/mol ; hydrolyse : 98.4%) et 40-88 ( $M_W = 205K$  g/mol ; hydrolyse : 88%).



**Figure IV- 22 :** Evolution des longueurs des segments de pré-fibre étirée  $L_E$  (a) et plissée  $L_P$  (b) et de l'allongement à la rupture (c) des pré-fibres en fonction du temps de résidence  $T_{RES}$  dans des solutions de PVA Mowiol de poids moléculaires proches de  $M_W = 200K$ g/mol et de taux d'hydrolyse différents 98.4% (vert) et 88% (bleue).

Le temps de résidence minimum dans la solution coagulante est de l'ordre de  $T_{RES\ MIN\ C} \approx 30s$  pour les pré-fibres formées à partir des PVA Mowiol 56-98 et 40-88. Pour les temps  $T_{RES} < T_{RES\ MIN\ C}$ , les longueurs des segments de pré-fibres étirées  $L_E$  (Figure IV- 22(a)) ou plissées  $L_P$  (Figure IV- 22(b)) augmentent rapidement en fonction du temps de résidence. Les pré-fibres formées à partir des solutions du PVA Mowiol 40-88 de  $M_W = 205K$  et de taux d'hydrolyse 88% semblent être coupées par la contrainte hydrodynamique en plus grands segments qu'avec des solutions du PVA Mowiol 56-98 de  $M_W = 195K$  et de taux d'hydrolyse 98.4%. De plus l'allongement des pré-fibres semble diminuer à des temps de résidence plus courts qu'avec le PVA Mowiol 56-98 (Figure IV- 22(c)). Ces résultats suggèrent que les pré-fibres de nanotubes de carbone coagulent plus rapidement dans des solutions de PVA partiellement hydrolysé. On peut corrélérer ces résultats à la différence d'affinité du polymère, selon le taux de groupement acétyles résiduels issus de sa synthèse, avec les nanotubes de carbone.

Cependant nous avons vu que les propriétés mécaniques de pré-fibres ayant séjourné un temps de résidence « infini » dans le bain de coagulation sont proches pour des PVA complètement ou partiellement hydrolysés.

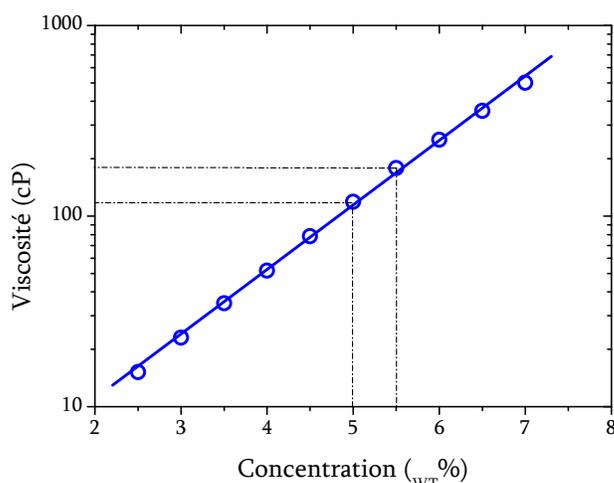
Ces résultats préliminaires obtenus sur les effets du taux d'hydrolyse du PVA sur la coagulation et les propriétés mécaniques des pré-fibres suggèrent que bien que la coagulation des pré-fibres semble légèrement plus rapide avec un PVA partiellement hydrolysé, les propriétés mécaniques finales des pré-fibres sont peu dépendantes du taux d'hydrolyse du polymère.

#### IV.3.4 CONCENTRATION ET VISCOSITE DE LA SOLUTION

Il est possible de modifier les conditions hydrodynamiques du procédé notamment en variant la viscosité des solutions de PVA. En effet, nous observons de manière empirique que la stabilité hydrodynamique est favorisée en augmentant la viscosité du polymère. L'écoulement de la pré-fibre dans la solution est moins perturbé lorsque la solution « porte » la pré-fibre et la maintient bien au centre de l'écoulement. Cependant, la viscosité peut avoir aussi un effet sur l'efficacité de la coagulation. En effet, une solution moins visqueuse favoriserait la diffusion des chaînes polymères et la coagulation des nanotubes de carbone pourrait en être accélérée. Néanmoins, en augmentant la viscosité du polymère nous augmentons aussi la concentration en chaînes polymères en solution et les différences de pression osmotique qui ont pour effet de condenser les nanotubes de carbone, ce qui favoriserait aussi la cinétique de coagulation du polymère sur les nanotubes.

## CONDITIONS EXPERIMENTALES

Nous avons effectué des essais préliminaires en comparant les propriétés de pré-fibres obtenues à partir de solutions de polymères concentrées à 5<sub>WT</sub>% et à 5,5<sub>WT</sub>%, respectivement de viscosités  $\mu \approx 120\text{cP}$  et  $\mu \approx 180\text{cP}$  (Figure IV- 23). Les viscosités des solutions de polymères augmentent très rapidement en fonction de leur concentration (Figure IV- 23). Il n'a pas été possible dans ce travail d'étudier des solutions plus visqueuses car nous étions limités par le manque de puissance des pompes utilisées. Il serait cependant intéressant de compléter cette étude pour des viscosités nettement différentes.

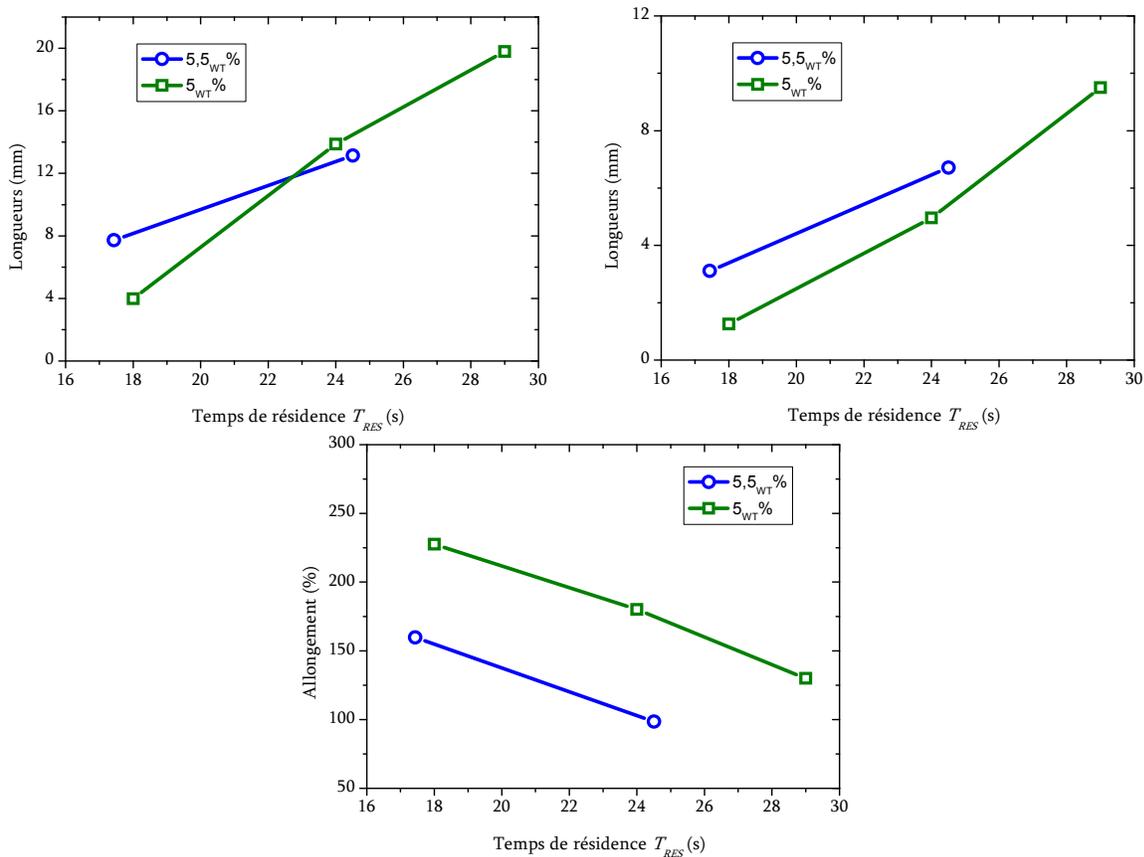


**Figure IV- 23** : Evolution de la viscosité en fonction de la concentration massique des solutions de PVA Mowiol 56-98 (195K g/mol) à 20°C

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

La tendance que révèlent ces résultats préliminaires est qu'une solution de polymère à forte concentration et de haute viscosité semble favoriser la cinétique de coagulation des pré-fibres de nanotubes de carbone. En effet, les segments de pré-fibres coupés semblent plus longs pour cette solution, comparés à ceux mesurés pour la solution de basse concentration et de basse viscosité. L'allongement des segments de pré-fibres est aussi moindre avec une solution à forte concentration et de haute viscosité (Figure IV-24). Il faut cependant tempérer les interprétations des paramètres de viscosité et de concentration de la solution dans la mesure où il est très difficile de découpler les aspects hydrodynamiques du procédé des effets chimiques. En effet lorsque la viscosité de la solution est augmentée, la contrainte de cisaillement élongationnel exercée par le fluide sur la pré-fibre dans le goulet de constriction est différente. De plus, la modification de la viscosité est susceptible de modifier la pré-fibre car elle modifie aussi les profils hydrodynamiques lors de l'injection de la dispersion dans l'écoulement de la solution de

PVA. Il est donc aventureux d'interpréter ces résultats tels quels. Cependant, cette expérience préliminaire montre que la viscosité et la concentration de la solution de polymère ont probablement un effet sur la résistance mécanique de la pré-fibre.



**Figure IV- 24 :** Evolution des longueurs des segments  $L_E$  et  $L_P$  et de l'allongement à la rupture de pré-fibre en fonction du temps de résidence  $T_{RES}$  pour des solutions de PVA Mowiol de poids moléculaires de  $M_w = 195K$  g/mol et de concentrations  $5_{wt}\%$  et  $5.5_{wt}\%$  et respectivement de viscosités :  $\mu=120cP$  (vert) et  $\mu=180cP$  (bleu).

## IV.4 INFLUENCE DE LA DISPERSION DE NANOTUBES DE CARBONE

### IV.4.1 COMPARAISON SWNTS/MWNTS

Des procédés précédemment cités permettent la production industrielle de MWNTs tandis que pour les SWNTs, les procédés de production sont encore difficilement adaptables à grande échelle. En vue d'une production à grande échelle de fibres à base de nanotubes de carbone, il serait donc préférable d'utiliser des MWNTs dont les coûts de production sont bien moindre comparée aux SWNTs. Néanmoins le filage continu par coagulation des nanotubes de carbone est plus ou moins aisé en fonction des nanotubes de

carbone utilisés. Parmi les lots de MWNTs Arkema Graphistrength C100, nous avons alors étudié l'aptitude au filage continu de MWNTs #6078 qui sont parmi les trois lots, de manière empirique, les MWNTs les mieux adaptés au filage discontinu dans un bain de coagulation rotatif.

### CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les dispersions aqueuses de MWNTs #6078 sont préparées sur le montage dédié aux petits volumes (paragraphe II-2.1) à l'aide de SDS et d'ultrasons ( $P_{US} = 20W$ ,  $T_{US} = 20mn$ ). Les concentrations sont  $[MWNTs ; SDS] = [0.9 ; 1.2] wt\%$ .

### RESULTATS

La coagulation des pré-fibres à base de MWNTs Arkema est très faible, comparée à la coagulation des pré-fibres à base de SWNTs Elicarb®. En effet alors que le temps de résidence minimum pour les SWNTs est relativement court et estimé à  $T_{RES\ MIN\ C} = 30s$  dans les conditions données, il n'est toujours pas atteint au bout de  $T_{RES} = 140s$  pour les MWNTs (Figure IV- 25).

	$T_{RES} (s)$	$L_E (mm)$	$L_P (mm)$	Allongement (%)
<b>SWNTs Elicarb®</b>	29	19.8	9.5	108
<b>MWNTs #6078</b>	70	3.4	1.6	113
	136	4.1	2	106

**Figure IV- 25:** Comparaison des caractéristiques de pré-fibres obtenues à partir de SWNTs Elicarb® et de MWNTs Arkema #6078 en filage continu par coagulation

Notons que les résultats rapportés sont obtenus en ajoutant 2wt% d'acide chlorhydrique 37% dans le bain de coagulation. Sans cela, la pré-fibre obtenue n'a pas de tenue suffisante. Pour les MWNTs, le temps de résidence minimum défini pour cette géométrie de constriction, est certainement situé à des temps très élevés devant les temps de résidence considérés. Dans ce travail, nous n'avons pas été en mesure d'atteindre des temps de résidence supérieurs du fait du manque de puissance des pompes servant à la mise en écoulement des solutions de polymères.

## DISCUSSIONS

Il est difficile de comprendre la différence de comportement des SWNTs et des MWNTs au filage linéaire. Elle n'est probablement pas liée à la différence de concentration des dispersions. En effet il a été impossible de faire coaguler une pré-fibre à partir de dispersions de MWNTs moins concentrées. Elle est probablement liée à la longueur et la tortuosité des nanotubes de carbone. Une fois dispersés aux ultrasons, les MWNTs sont relativement tortueux et courts, de longueurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres alors que les SWNTs ont des longueurs de l'ordre du micron. Etant encore très anisotropes ils seraient relativement bien alignés dans le flux d'injection de la dispersion et favoriseraient la coagulation de la pré-fibre. De plus, étant plus fins, ils présentent plus de surface de contact pour le pontage par les chaînes polymères.

Nous avons vérifié cet effet des longueurs sur le filage de MWNTs sur le montage du bain tournant. En effet, sur des lots de MWNTs #4028, #5077, #4037, #5058, #5040, #5060, #5059, obtenues avec différents taux de productivité, la seule dispersion permettant le filage sur le montage du bain tournant est la dispersion où les MWNTs sont les plus longs : le #4028 (Figure IV- 26). Le facteur de forme  $A$  pour le lot #4028 est de  $A \approx 80$  tandis que pour les autres lots le facteur de forme ne dépasse pas  $A \approx 20$ . Contrairement aux autres lots, le lot #4028 permet l'obtention de fibres de très hautes énergies de rupture [Miaudet 2005, Miaudet 2007]. Notons que les dispersions ont été obtenues après application d'ultrasons [ $P_{US}$ ;  $T_{US}$ ] = [20W, 45min].

<i>MWNTs</i>	<i>Longueurs moyennes (nm)</i>
#4028	803
#5077	183
#4037	157
#5058	141
#5040	137
#5060	126
#5059	124

**Figure IV- 26 :** Longueurs moyennes de MWNTs, obtenues avec différents taux de catalyseurs, et dispersés dans l'eau à l'aide de SDS : [MWNT, SDS] = [0.9 ; 1.2]wt% et d'ultrasons [ $P_{US}$  ;  $T_{US}$ ] = [20W, 45min]. Les longueurs moyennes sont calculées à partir de la technique de diffusion dynamique de la lumière

#### IV.4.2 AGENTS COAGULANTS

Des agents coagulants tels que des sels sont déjà utilisés pour optimiser la production de fibres de PVA [Sakurada]. A ces fins, nous avons testé l'utilisation de sels de borate. Ces derniers ne peuvent être ajoutés dans la solution de polymère car le PVA coagulerait quasi instantanément. Nous avons donc ajouté à une dispersion de SWNTs  $2.10^{-3}$ wt% de tétraborate de sodium. Expérimentalement, nous observons alors une forte coagulation de la pré-fibre dès l'injection de la dispersion de nanotubes dans l'écoulement de solution de PVA. Nous obtenons les propriétés reportées dans le tableau suivant pour les pré-fibres ainsi produites (Figure IV- 27).

<i>Sels de Borate</i>	<i>L<sub>E</sub> (mm)</i>	<i>L<sub>P</sub> (mm)</i>	<i>Allongement (%)</i>
<i>Non</i>	4	1.3	208
<i>Oui</i>	9.4	3.2	194

**Figure IV- 27 :** Effets d'ajout d'agents coagulants (tétraborate de sodium :  $2.10^{-3}$ wt%) dans la dispersion de nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques de la pré-fibre. Temps de résidence  $T_{RES} = 18s$ .

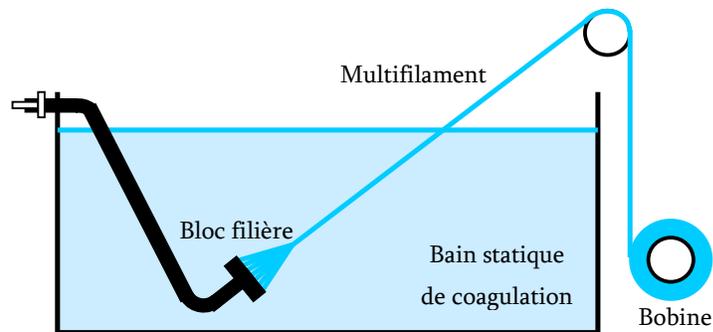
Pour un même temps de résidence de la pré-fibre dans la conduite de coagulation  $T_{RES} = 18s$ , les segments de pré-fibres coupées par un même cisaillement élongationnel sont bien plus longs d'un facteur deux, en présence de sels de borate dans la dispersion. La coagulation de la pré-fibre est beaucoup plus rapide. Cependant, la rapidité d'une telle coagulation peut engendrer des inconvénients au niveau technique puisque la pré-fibre coagulée peut créer un bouchon solide à la sortie de l'aiguille d'injection et stopper le bon fonctionnement du procédé.

Cependant, pour un système où la coagulation des pré-fibres est relativement lente tels que pour les MWNTs, il pourrait être particulièrement intéressant d'ajouter des agents chimiques favorisant la coagulation des nanotubes de carbone et réduire ainsi le temps de résidence minimum de la pré-fibre dans l'écoulement de solution de polymère.

## IV.5 CONCEPTION D'UNE LIGNE CONTINUE DE FILAGE PAR COAGULATION

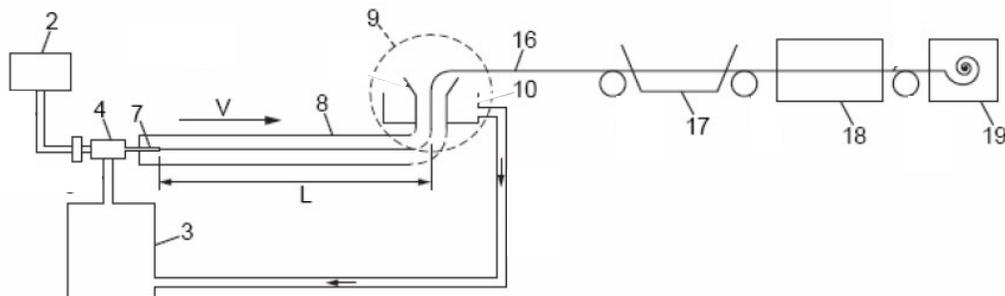
### IV.5.1 INTRODUCTION

Comme nous l'avons présentés au paragraphe I- 4 , dans les procédés classiques de filage continu par coagulation, les fibres sont formées via l'extrusion d'une solution dans un bain de coagulation statique à travers un bloc filière. Les multifilaments quasi immédiatement solides sont ensuite tirés du bain vers les autres éléments de la ligne de filage (Figure IV- 28).



*Figure IV- 28 : Représentation schématique d'un procédé classique de filage par coagulation*

Nous verrons dans les paragraphes suivants que la principale difficulté de notre procédé pour l'adaptation à une ligne continue de filage réside dans la mise en écoulement du bain de coagulation. De plus, nous avons vu que la pré-fibre individuelle n'a une tenue mécanique suffisante pour son extraction qu'après un certain temps de résidence dans le bain de coagulation en écoulement. Nous voyons déjà que ces importantes modifications par rapport aux procédés de filage classique vont avoir un impact direct sur les dimensionnements et l'adaptation des équipements de la ligne de filage. A partir de ces études nous avons conçu une ligne de filage continu schématisée à la Figure IV- 29.



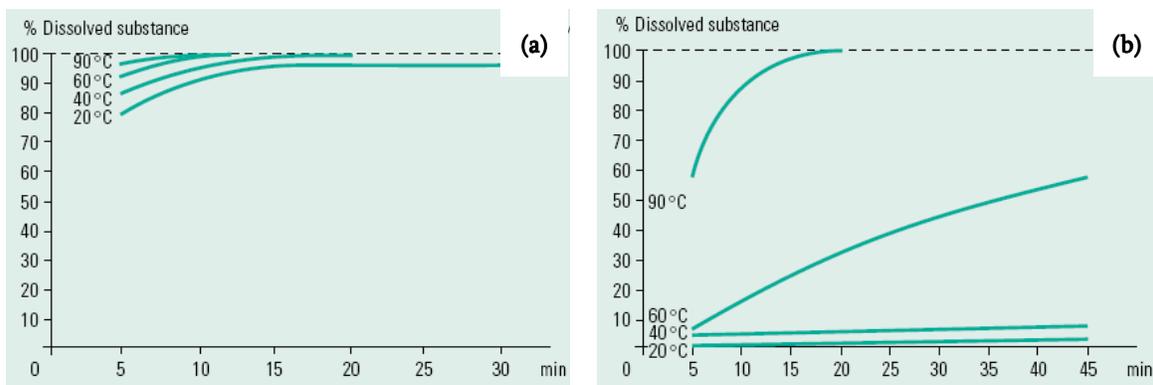
*Figure IV- 29 : Représentation schématique de la ligne continue de filage par coagulation des nanotubes de carbone [Derré]*

Cette ligne de filage peut être divisée en différentes parties que nous détaillerons par la suite : les systèmes d'injections des solutions (2, 3, 4, 7), la conduite de coagulation (8), l'extraction de la pré-fibre (9) et les modules de lavage (17) et séchage (18) de pré-fibre avant le bobinage (19). Nous proposons tout d'abord de nous intéresser à la préparation des solutions de PVA.

## IV.5.2 SOLUBILISATION DE PVA DANS L'EAU

### SOLUBILITE DU PVA DANS L'EAU

En règle générale les PVA partiellement hydrolysés et de faibles poids moléculaires se dissolvent très rapidement dans l'eau (Figure IV- 30(a)). Pour les PVA complètement hydrolysés et de hauts poids moléculaires, la solubilisation dans l'eau est très lente. Il est possible d'augmenter considérablement la cinétique de dissolution du PVA en augmentant la température de la solution (Figure IV- 30(b)).

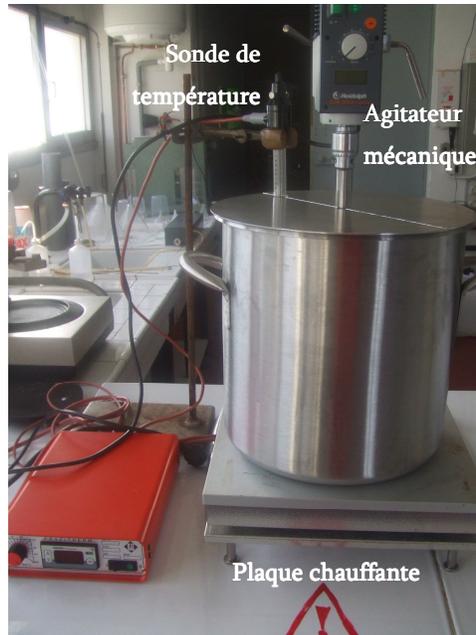


*Figure IV- 30: Taux de solubilisation de PVA en fonction du temps, pour une gamme de température  $T=[20, 40, 60, 90^{\circ}]$ ; (a) Mowiol 3-83 ( $M_w=14K$  g/mol, hydrolysé à 83%); (b) Mowiol 56-98 ( $M_w=195K$  g/mol, hydrolysé à 98.4%) [Mowiol]*

### PROTOCOLE EXPERIMENTAL

La production par coagulation des fibres composites nanotubes/PVA de manière continue nécessite l'utilisation de volumes relativement importants de solutions de PVA. Pour ce faire, nous solubilisons en une étape un volume  $V=15l$  de PVA à une concentration massique de 5wt%. Nous procédons en mélangeant à froid 750g de PVA Mowiol 56-98 de poids moléculaire  $M_w=195K$  g/mol et hydrolysé à 98.4% dans 14.25kg d'eau distillée. Le mélange est vigoureusement homogénéisé par un agitateur mécanique à 110tr/min pendant la montée en température de la solution. Notons que la vitesse d'agitation ne doit pas être trop élevée pour éviter la formation de mousse. Un thermostat permet de fixer la température de la solution à  $T=90^{\circ}C$  pendant 45 minutes. Enfin la

solution est agitée à froid pendant 12 heures pour la dégazer. Notons que l'enceinte est en acier inoxydable car les solutions de PVA sont légèrement acides. Elle est recouverte durant l'expérience pour éviter l'évaporation de la solution (Figure IV- 31).



*Figure IV- 31 : Montage expérimental pour la solubilisation de grands volumes de PVA dans l'eau.*

### IV.5.3 CONDUITE D'ÉCOULEMENT

#### STABILITE HYDRODYNAMIQUE

La pré-fibre formée à la sortie de l'aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes de carbone, circule dans une conduite horizontale constituée de cannes en verre et de section circulaire. *Badaire et al.* et *Razal et al.* ont utilisé des conduites cylindriques de diamètre interne  $d=6\text{mm}$ . Expérimentalement, les dimensions de la section peuvent être variables, de l'ordre de quelques millimètres. Nous avons notamment montré qu'une conduite de diamètre interne  $d=19\text{mm}$  permet l'obtention d'une pré-fibre. Cependant, pour de tels diamètres de section de la conduite, la pré-fibre a tendance à se décentrer progressivement de l'axe central et à plisser. Cette observation est probablement due aux effets de la gravité et/ou aux effets de flambage de la pré-fibre par la force de friction exercée par la solution de polymère.

En effet, la pré-fibre de nanotube de carbone ayant une densité supérieure à celle de la solution de PVA, elle peut être progressivement décentrée par les forces de gravitation. La pré-fibre circulant dans un écoulement de Poiseuille, la partie de pré-fibre, plus en amont et encore centrée, circule à une vitesse proche de la solution de polymère,

c'est-à-dire la vitesse maximale du fluide, deux fois supérieure à la vitesse moyenne du fluide. La partie de la pré-fibre la plus avancée et légèrement décentrée est située dans le gradient de vitesse du fluide. La pré-fibre serait donc ralentie à cet endroit. La différence de vitesse des parties de la pré-fibre provoquerait alors son plissage et accentuerait son décentrage. De plus, la viscosité de la pré-fibre en cours de solidification évolue au cours de sa circulation dans l'écoulement. A la sortie de l'aiguille d'injection de la dispersion, la pré-fibre, à peine coagulée, a une viscosité faible. La pré-fibre s'écoule alors à une vitesse très proche de la vitesse du fluide environnant. Après un certain temps de séjour de la pré-fibre dans la conduite, sa viscosité est élevée, beaucoup plus grande que celle de la solution de polymère. Les forces de friction du fluide sur la pré-fibre seraient donc d'intensités différentes entre le début et un point situé à une certaine longueur de conduite. Cette différence des forces de friction induit une compression de la pré-fibre dont la réponse est sa plissure. Une fois plissée, les différentes parties de la pré-fibre sont situées dans le gradient de vitesse du fluide et provoque son décentrage. Les deux phénomènes étant probablement couplés, la pré-fibre a tendance à se replier sur elle-même et à s'emmêler. Le temps de séjour de la pré-fibre dans le bain de coagulation, une fois emmêlée, n'est plus contrôlable ce qui modifie ses propriétés mécaniques. Le centrage et la linéarité de la pré-fibre sont donc des paramètres primordiaux pour une approche de production continue.

Il est possible de réduire les effets de décentrage et de plissure de la pré-fibre en modifiant la viscosité des solutions de PVA et le diamètre de la section de la conduite de coagulation. En effet, de manière empirique, le confinement des écoulements semble favoriser le bon centrage et la linéarité de la pré-fibre dans l'écoulement. Cela est probablement lié à la minimisation des effets de la gravité sur la pré-fibre. Enfin, l'utilisation de petits diamètres est avantageuse pour le procédé car cela permet l'utilisation de quantités moindres de solutions de PVA. Par conséquent, nous travaillons actuellement avec une conduite constituée de cannes en verre de diamètre  $d=2,4\text{mm}$ . Il est envisageable de diminuer encore le diamètre de la conduite mais cela nécessite l'emploi de pompes adaptées. Une solution radicale serait d'adapter le procédé en configuration verticale pour s'affranchir des effets de gravité. Dans ce travail de thèse, nous n'avons pas privilégié cette configuration de par des limitations techniques. Cependant, nous verrons plus tard que pour une adaptation de ce procédé continu de filage à plus grande échelle, nous privilégierons une telle configuration. Une augmentation de la viscosité de la solution de polymère favorise également le maintien de la pré-fibre au centre de la conduite et sa linéarité. En effet, la plissure de la pré-fibre due au changement de sa viscosité apparaît ainsi à des temps de coagulation plus importants. Nous utilisons des solutions de PVA Mowiol 56-98 de poids moléculaire  $M_w=195\text{K g/mol}$  et de taux d'hydrolyse égale à 98.4%. Des solutions concentrées à 7wt% et de viscosité  $\mu\approx 500\text{cP}$  avaient été testées et permettaient la disparition des phénomènes de plissure et de décentrage de la pré-fibre dans la conduite de coagulation mais la haute viscosité de la solution s'est révélée rédhitoire pour l'extraction verticale de la pré-fibre hors de la

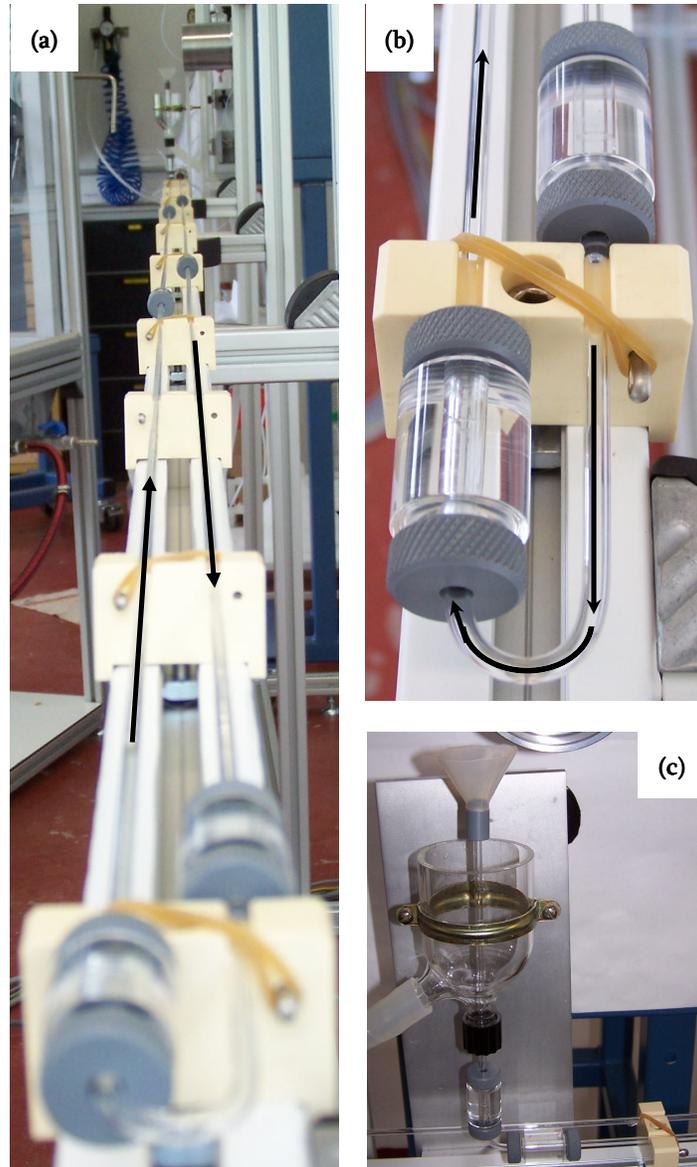
conduite de coagulation. Les solutions concentrées à 5<sub>WT</sub>% et de viscosité  $\mu \approx 120$ cP permettent un relativement bon centrage et une bonne linéarité de la pré-fibre en écoulement, tout en permettant une extraction continue de la pré-fibre.

### LONGUEUR DE LA CONDUITE DE COAGULATION

La longueur  $L$  de la conduite de coagulation est un paramètre clé du procédé car elle définit directement le temps de résidence  $T_{RES} = L/V$  de la pré-fibre dans l'écoulement de la solution de polymère. Elle doit être de longueur  $L_{MIN}$  suffisamment grande pour permettre l'extraction continue hors de la conduite de coagulation d'une pré-fibre ayant séjourné un temps de résidence minimum  $T_{RES\ MIN\ E}$  selon :  $L > L_{MIN} = V \times T_{RES\ MIN\ E}$ .

Les vitesses d'écoulement  $V$  de la pré-fibre dans la conduite de coagulation sont de l'ordre de  $V = 10$ m/min. Le temps de résidence minimum  $T_{RES\ MIN\ E}$  est défini à  $T_{RES\ MIN\ E} = 30$ s pour le système considéré. La longueur minimale de la conduite est donc de  $L_{MIN} = 5$ m. Cependant à cette longueur minimale la pré-fibre est encore difficilement manipulable. Pour permettre une extraction aisée de la pré-fibre hors de la conduite de coagulation, nous avons fixé sa longueur à  $L = 10$ m (Figure IV- 32(a)). Le temps de résidence de la pré-fibre dans la conduite de coagulation est alors à  $T_{RES} = 1$ min.

Par les limitations techniques, cette longueur de conduite n'a pu être atteinte de manière rectiligne. Nous avons par conséquent installé un virage à 180° à la conduite de coagulation permettant à la pré-fibre d'effectuer un aller-retour (Figure IV- 32(b)). La pré-fibre n'est pas endommagée par ces virages si on choisit un rayon de courbure faible. Si le rayon de courbure est grand, la pré-fibre parcourt une grande distance et passe un long temps dans ce virage. Elle s'écarte alors progressivement de l'axe jusqu'à frotter sur les parois du tube, s'emmêler et/ou casser. La réussite de ce demi-tour pourrait donc être régie par un compromis entre l'intensité de la force centrifuge appliquée à la pré-fibre et le temps de passage dans ce virage. Pour l'extraction de la pré-fibre en configuration verticale, il est nécessaire d'ajouter un coude à 90° et un rayon de courbure faible est aussi nécessaire (Figure IV- 32(c)). Notons cependant que pour une production continue de la pré-fibre à plus grande échelle, il est préférable de constituer une conduite de coagulation entièrement rectiligne, ce qui est réalisable avec une configuration verticale dans un espace adéquat.



*Figure IV- 32 : Conduite de coagulation dans le procédé continu de filage des nanotubes de carbone ; (a) conduite horizontale aller-retour ; (b) virage à 180° permettant d’allonger le temps de résidence de la pré-fibre ; (c) coude à 90° pour permettre l’extraction continue de la pré-fibre en configuration verticale.*

#### IV.5.4 POMPAGES DES SOLUTIONS

Les systèmes de pompages des solutions ont une importance primordiale quant au bon fonctionnement du procédé. En effet, les pompes utilisées assurent la stabilité des profils hydrodynamiques dans la conduite de coagulation.

## **SOLUTION DE POLYMERE**

Nous avons testé différents systèmes pour le pompage de la solution de polymère. Nous avons notamment travaillé avec une pompe à turbine à entraînement magnétique qui présente l'avantage d'être adaptée aux liquides fortement visqueux. Cependant, nous avons rapidement entrevu les limites d'utilisation d'une telle pompe pour notre procédé. En effet, en réduisant considérablement la section et en augmentant la longueur de la conduite de la coagulation, les débits délivrés par la pompe à turbine étaient difficilement contrôlables du fait des pertes de charge importantes dans la conduite. Cette pompe ne permettait donc pas un contrôle aisé des co-écoulements, essentiel au bon fonctionnement du procédé. De plus, le fonctionnement aux hauts débits provoquait une élévation thermique de la solution polymère, modifiant par conséquent sa viscosité.

Nous avons dans un second temps utilisé une pompe volumétrique à engrenage qui présente l'avantage d'un meilleur contrôle des débits délivrés dans la conduite. Cependant, avec l'optimisation du procédé est apparue de manière évidente que les faibles pulsations lors de l'injection de la solution de polymère ne permettaient pas l'obtention d'une fibre homogène. En effet, l'injection des solutions de PVA doit être parfaitement continue pour maintenir constants les paramètres régissant la focalisation hydrodynamique.

Ces différents essais ont montré la nécessité d'utiliser un autre type de pompe permettant de délivrer un débit contrôlé et parfaitement constant dans la conduite de coagulation, indépendamment des caractéristiques géométriques de la conduite de coagulation. De nouvelles pompes à piston de type pousse seringue sont actuellement à l'étude au laboratoire.

Notons enfin qu'une vanne à trois voies peut être ajoutée sur le circuit d'injection de la solution de polymère pour permettre de manière aisée l'injection d'eau de lavage dans la conduite de coagulation en fin d'expérience.

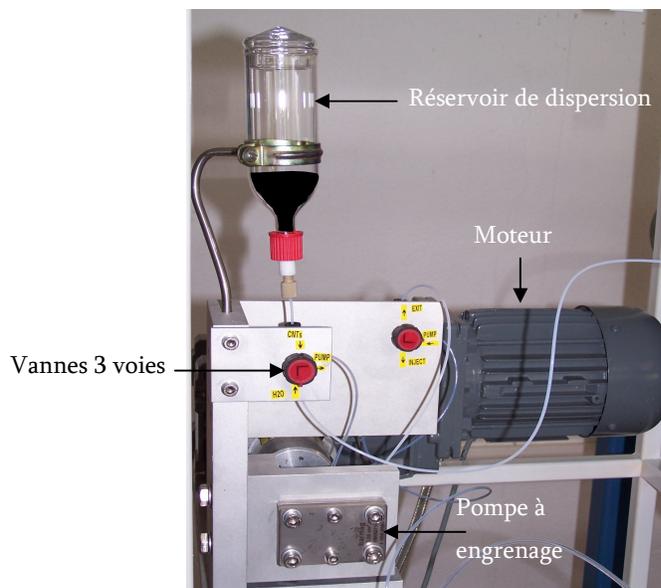
## **DISPERSION DE NANOTUBES DE CARBONE**

La ligne de filage a été fournie avec une pompe à engrenage utilisée généralement dans les procédés de filage classique (Figure IV- 33). Elle permettait un bon fonctionnement de l'expérience. Cependant l'optimisation et l'amélioration du procédé ont montré les limites de l'utilisation d'une telle pompe.

Nous observons notamment des fuites entre les engrenages et les parois, faussant par la même occasion le contrôle des débits d'injection de la dispersion. Les fuites peuvent être dues à la faible viscosité des dispersions de nanotubes de carbone. Les frottements des engrenages sur les parois peuvent entraîner des dégradations des parois et induire au final des fuites de la pompe. En effet, les pompes à engrenage sont généralement utilisées pour des polymères visqueux qui sont « autolubrifiants » pour les engrenages.

De plus, comme pour les solutions de PVA, l'injection de la dispersion doit être parfaitement continue pour éviter des défauts sur la pré-fibre dus à une coagulation inhomogène des nanotubes de carbone. Les pompes à engrenages semblent injecter la dispersion de nanotubes de carbone de manière pulsée et ne sont donc pas parfaitement adaptées à notre procédé. Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation d'un autre type de pompe, qui pourrait être des pompes seringues. Ces tests sont aussi en cours au laboratoire.

Notons que sur le circuit d'injection est aussi ajoutée une vanne trois voies permettant l'injection d'un autre fluide que la dispersion de nanotubes, qui peut être de l'eau permutée (Figure IV- 33). Cette vanne a un intérêt en début et fin d'expérience. En effet, lors du lancement d'une expérience, l'injection de la solution de polymère dans la conduite peut boucher l'aiguille d'injection de la dispersion. La vanne à trois voies permet l'injection d'eau en début d'expérience pour éviter le bouchage de l'aiguille et ensuite le basculement continu à l'injection de la dispersion. De même, en fin d'expérience elle permet le lavage du circuit d'injection de la dispersion en évitant encore le bouchage de l'aiguille.

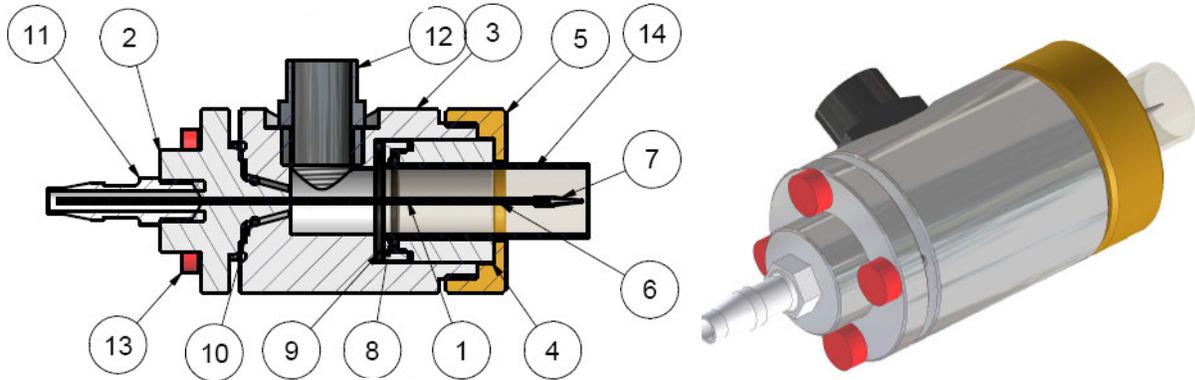


*Figure IV- 33: Montage expérimental pour le pompage de la dispersion de nanotubes de carbone par une pompe volumétrique à engrenage.*

## IV.5.5 GEOMETRIES D'INJECTION

### INJECTEUR COAXIAL

Un montage expérimental permettant l'injection coaxiale des solutions a été mis au point au laboratoire en collaboration avec Philippe Barboteau de l'Atelier Mécanique. Sur la Figure IV- 34 est représenté, de manière schématique, l'injecteur utilisé.



*Figure IV- 34 : Représentations schématiques d'un injecteur coaxial des solutions de polymère et des dispersions de nanotubes de carbone. La représentation de gauche est une coupe transversale de l'injecteur.*

La solution de polymère est injectée (12) dans la conduite en verre (14) encastrée dans l'injecteur. La pièce (8) permet une modification aisée du diamètre des sections de conduite. La bague (5) permet un serrage de la conduite par pression sur un joint torique.

Une aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes de carbone est placée dans l'axe central de la conduite de coagulation (6). L'aiguille est encastrée dans l'injecteur et dans la pièce (2). Celle-ci est plaquée contre l'injecteur sur un joint torique. Les quatre vis de serrage (13) permettent ainsi d'ajuster la position de la pièce (2) et par conséquent permettent un centrage précis de l'aiguille d'injection dans l'axe de la conduite de coagulation. Notons que l'embout de l'aiguille d'injection est placé loin dans la conduite de coagulation pour un meilleur contrôle des co-écoulements. En effet, il faut s'assurer notamment que l'écoulement de la solution de PVA injectée via un tube (12) soit stabilisé et proche d'un écoulement de Poiseuille.

### INJECTEUR DE LA DISPERSION

L'injection de la dispersion de nanotubes de carbone peut se faire directement à travers une aiguille de section cylindrique. Nous avons testé des aiguilles standard en inox, Popper réf. 7937 18G de diamètre interne  $d = 800\mu\text{m}$ . La pré-fibre formée est relativement épaisse et sa coagulation est assez faible. Une buse conique (Figure IV- 35) de diamètre de

sortie  $D=300\mu\text{m}$  peut être emboîtée à l’embout de cette aiguille pour favoriser une orientation préférentielle des nanotubes de carbone dans la direction de l’écoulement. Nous obtenons ainsi des pré-fibres fines et fortement coagulées.

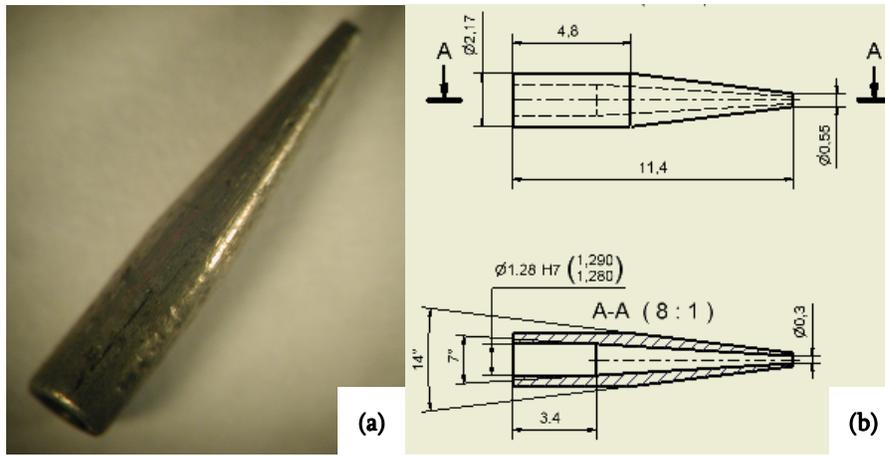


Figure IV- 35 : Buse d’injection de la dispersion de nanotubes de carbone : (a) photo sous loupe binoculaire ; (b) cotes géométriques internes.

Cependant, la forte coagulation de la pré-fibre dès la sortie de l’aiguille d’injection de la dispersion de nanotubes de carbone a tendance à y créer progressivement un « bouchon » solide (Figure IV- 36). Ce bouchon solide reste accroché aux parois de l’aiguille d’injection et une pré-fibre est formée à partir de la dispersion de nanotubes de carbone ayant traversé ce bouchon. Lorsque le bouchon solide est trop important, l’écoulement de la solution de polymère le détache. Ainsi la pré-fibre formée présente des inhomogénéités dues aux détachements de ce bouchon solide.

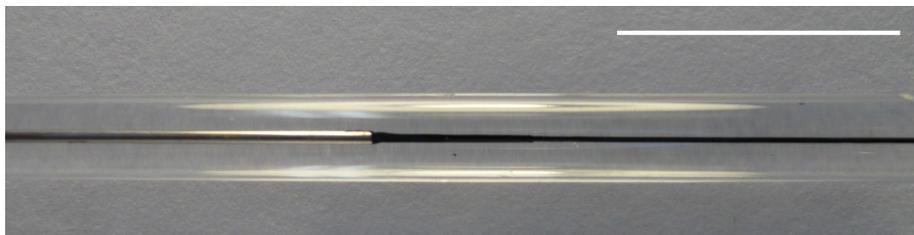
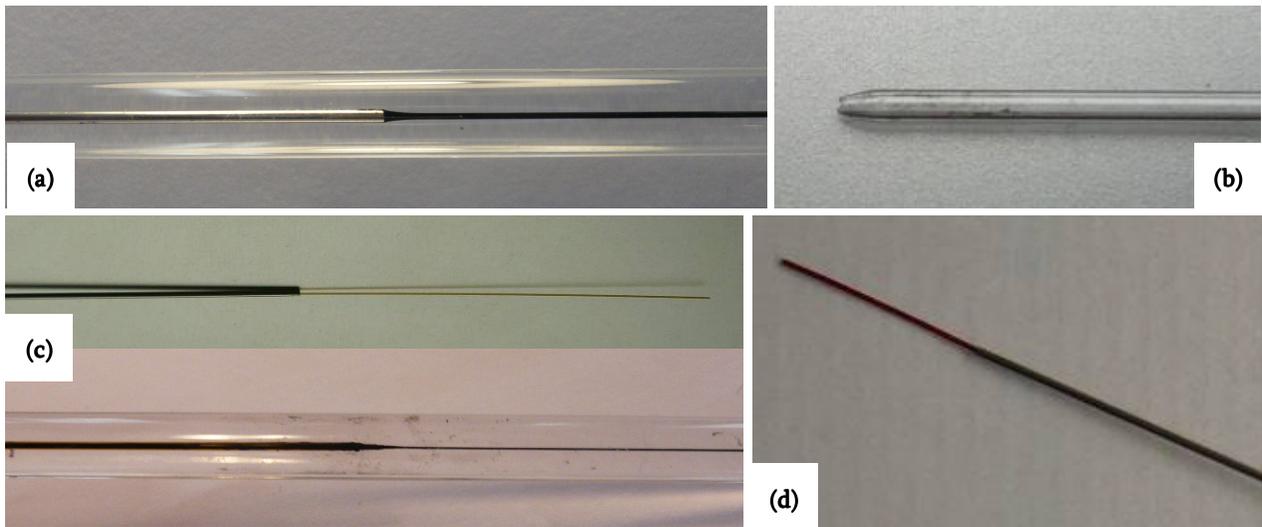


Figure IV- 36 : Apparition et propagation d’un bouchon solide à la sortie de l’injection de la dispersion de nanotubes de carbone. Echelle : 1cm.

Ce bouchon solide est créé très rapidement si l’aiguille d’injection de la dispersion n’est pas bien centrée dans l’écoulement laminaire de la solution de polymère. En effet, si l’aiguille est décentrée, la focalisation hydrodynamique est dissymétrique. La fraction de dispersion injectée dans la partie de l’aiguille située dans la région lente de l’écoulement laminaire de solution de polymère a alors tendance à coaguler sur la paroi de l’aiguille et crée rapidement un bouchon solide. Razal *et al.* ont montré que le décentrage d’une distance  $R$  de l’aiguille d’injection de diamètre  $D$  par rapport au centre de l’écoulement de Poiseuille de la solution de polymère doit être contrôlé tel que  $R/D < 1/4$ .

Malgré le bon centrage de l'injection de la dispersion de nanotubes dans l'écoulement de la solution de polymère, le bouchon solide apparaît pour de longs temps de filage. Nous pouvons supposer que cela est dû aux vitesses nulles du fluide à l'extrémité de l'aiguille, sur l'épaisseur de sa paroi et à l'affinité entre la dispersion de nanotubes et la nature chimique de la paroi. Par conséquent, nous avons envisagé de multiples solutions d'usinage des aiguilles d'injection pour limiter l'apparition de ce bouchon solide, rédhibitoire pour une production continue d'une pré-fibre homogène. Nous avons utilisé diverses aiguilles de nature chimique et d'épaisseur de paroi variées dont certaines sont présentées sur la Figure IV- 37.

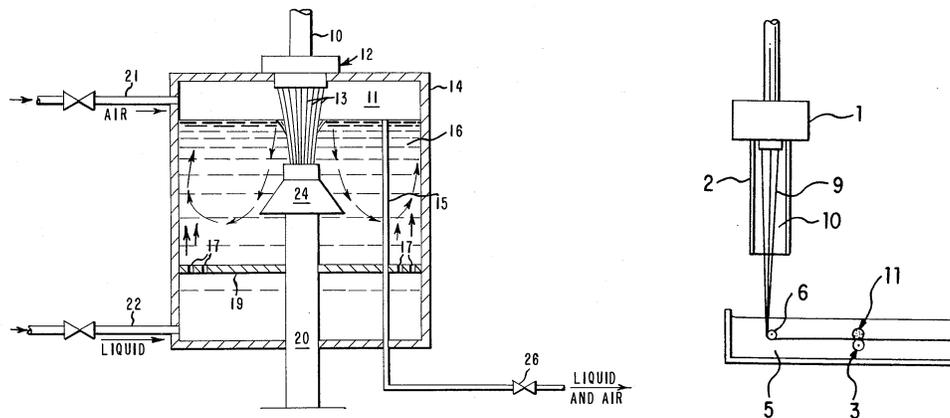


**Figure IV- 37 :** Photos d'aiguilles testées pour l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone. (a) aiguille en inox  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.45/0.3\text{mm}$  ; (b) capillaire en verre étiré, sortie conique  $d_{INT} \approx 0.5$  ; (c) micro fil à base de silice  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.35/0.25\text{mm}$  ; (d) Aiguille en polyéthylène  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.5/0.25\text{mm}$ .

Expérimentalement, l'épaisseur de la paroi de l'aiguille d'injection influence l'apparition et la propagation du bouchon solide. L'utilisation de l'aiguille en polyéthylène de diamètre  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.5/0.25\text{mm}$  fait apparaître rapidement le bouchon solide et n'est pas adaptée pour notre procédé (Figure IV- 37(d)). Avec le microfil à base de silice de diamètre  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.35/0.25\text{mm}$ , l'apparition du bouchon solide est moindre, cependant la silice ne semble pas optimale pour le procédé car une fois apparu, le bouchon solide se propage rapidement (Figure IV- 37(c)). L'aiguille en inox de diamètre  $d_{EXT}/d_{INT} = 0.45/0.3\text{mm}$  (Figure IV- 37(a)) et le capillaire en verre étiré et de sortie conique de diamètre  $d \approx 0.3\text{mm}$  (Figure IV- 37(b)) sont les injecteurs qui permettent de réduire au mieux le phénomène de bouchon solide à leurs sorties et sont les solutions retenues.

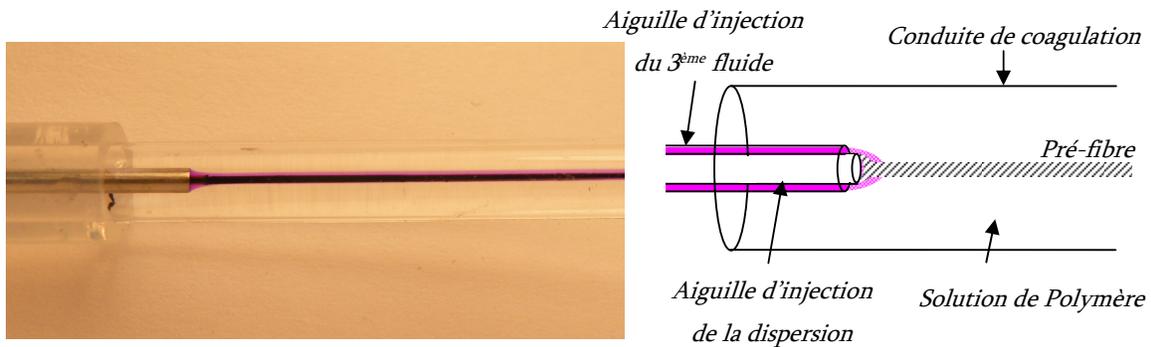
Pour pallier à cet inconvénient majeur pour l'obtention d'une pré-fibre homogène de manière continue, nous avons envisagé diverses autres solutions. Nous avons testé par exemple l'agitation de l'aiguille par des ultrasons à différentes fréquences pour éviter la formation du bouchon solide. Cette solution n'a malheureusement pas permis de résoudre

ce problème. Il est envisageable d'adapter certaines configurations développées pour les procédés de filage textile pour éloigner la coagulation de la pré-fibre de la sortie immédiate de l'aiguille d'injection de la dispersion. En effet, le problème posé par l'apparition du « bouchon » solide sur la buse de filage n'est pas uniquement spécifique à notre procédé. Différentes solutions ont été rapportés pour contourner ou résoudre ce problème (Figure IV- 38). Parmi les plus classiques, nous pensons notamment à l'injection de la dispersion à travers une bulle d'air comme employée sur les procédés de filage en « Dry-Jet-Wet-Spinning » permettant l'obtention des fibres aramides [Weinberger]. Une autre solution serait aussi l'injection d'un troisième fluide non coagulant constituant une couche protectrice entre la solution de polymère et la dispersion de nanotubes de carbone. Cette solution est d'ailleurs employée dans le procédé de filage des fibres aramides [Kawai].



**Figure IV- 38 :** Représentations schématiques de systèmes d'extrusion en « Dry-Jet-Wet-Spinning » pour l'obtention de fibres aramides. A gauche, un procédé où l'intervalle d'air peut être modulé [Weinberger] ; A droite, un procédé où l'extrusion du polymère est effectuée dans un fluide non coagulant (10) avant passage dans le bain de coagulation [Kawai].

Nous avons exploré de telles voies et discuté de ces technologies avec des fabricants de machines de filage dont Fourné à Bonn, et des instituts textiles en France, sans pour autant les privilégier en première approche car ces technologies complexifient le présent procédé de filage. Dans ce travail de thèse, ces configurations n'ont pas été mises en œuvre mais il est fort probable qu'elles puissent aider à la résolution du problème du bouchon solide à la sortie de l'aiguille d'injection de la dispersion. En effet, des tests préliminaires effectués au laboratoire par Sandy Moisan et Célia Mercader ont montré l'efficacité d'une telle approche pour notre procédé et ces travaux sont actuellement en cours de développement (Figure IV- 39). De plus, notons que des travaux en géométrie microfluidique ont été récemment rapportés par *Bonhomme et al.*, du Laboratoire du futur de Rhodia. Ils ont notamment démontré de manière élégante l'efficacité des co-écoulements pour minimiser la formation d'un bouchon solide sur une buse d'injection lors du filage par voie humide de cellulose [Bonhomme].



**Figure IV- 39 :** Photo et Représentation schématique de l'ajout d'une aiguille autour de l'aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes permettant l'injection d'un troisième fluide non coagulant (ici de l'eau colorée en violet) pour éloigner la coagulation de la pré-fibre de la sortie immédiate de l'aiguille d'injection de la dispersion.

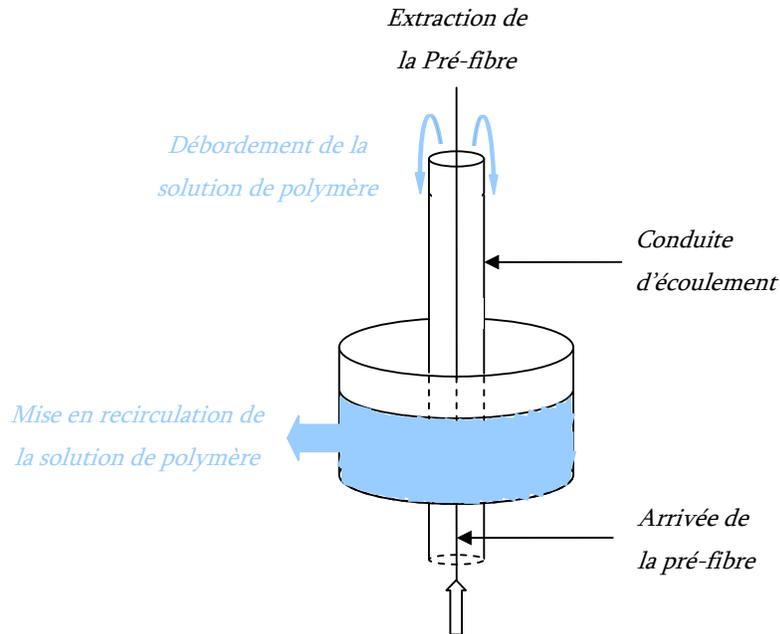
## IV.5.6 EXTRACTION DE LA PRE-FIBRE

### EXTRACTION PAR DEBORDEMENT

Concernant l'extraction de la pré-fibre, elle peut être effectuée, en configuration verticale, par débordement de la solution coagulante dans une enceinte placée autour de la conduite de coagulation où s'écoulent la pré-fibre et la solution coagulante (Figure IV-40). La pré-fibre est alors entraînée hors de la conduite de manière continue grâce à un mandrin cylindrique rotatif.

Cette configuration présente deux avantages majeurs pour l'obtention de manière continue de fibres à base de nanotubes de carbone à grande échelle. Premièrement, il est possible de rediriger cette solution de polymère vers son réservoir pour la mettre ensuite en recirculation. Deuxièmement, cette configuration permet l'obtention de fibres homogènes par l'ajustement précis de son temps de résidence dans la conduite. En effet, dans le procédé qui consiste à récupérer les fibres dans un bain où s'écoulent la fibre et la solution de coagulation [Razal 2007], le temps de résidence est défini par le temps passé par la fibre dans le bain de stockage. Le temps de résidence n'est donc pas contrôlable dans la mesure où les parties de fibre formées dans les premiers instants resteront un temps étendu en présence de la solution de coagulation tant qu'elles demeurent dans le bain de stockage. A l'inverse les portions de fibres formées en fin d'expérience avant d'être récupérées auront séjourné moins longtemps dans la solution de coagulation.

Dans ce présent procédé, du fait de l'extraction continue par débordement, chaque partie de la pré-fibre formée possède un temps de résidence précis et identique que ce soit en début ou en fin d'expérience. Il est déterminé par la longueur  $L$  de la conduite. Toute la pré-fibre aura donc eu le même temps de résidence  $T=L/V$  car à aucun moment elle n'est stockée dans un bain intermédiaire. Par conséquent la pré-fibre extraite de la conduite de coagulation sera homogène.

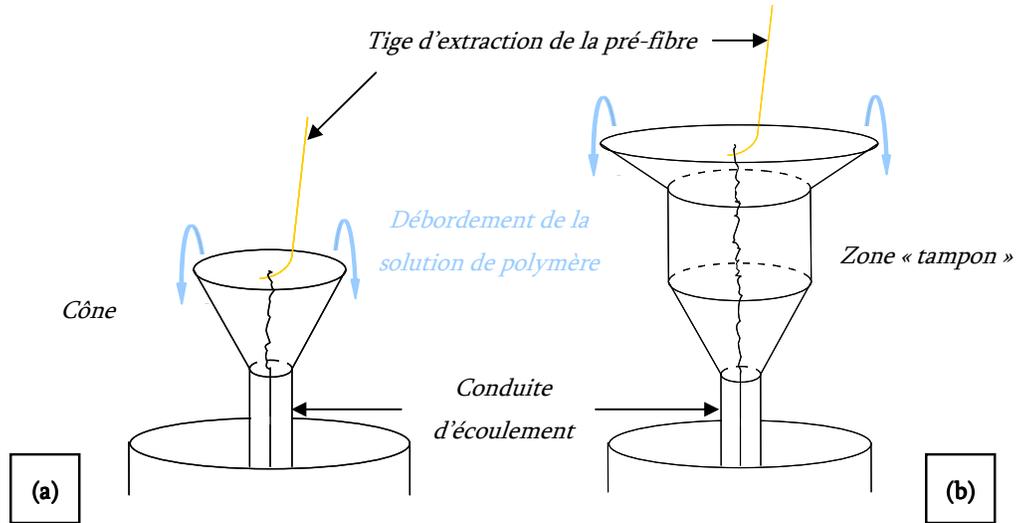


**Figure IV- 40 :** Représentation schématique de l'extraction de la pré-fibre hors de la conduite par débordement de la solution de polymère. La pré-fibre est entraînée par un mandrin rotatif. L'enceinte extérieure permet la mise en recirculation de la solution de polymère.

#### RALENTISSEMENT DE LA PRE-FIBRE

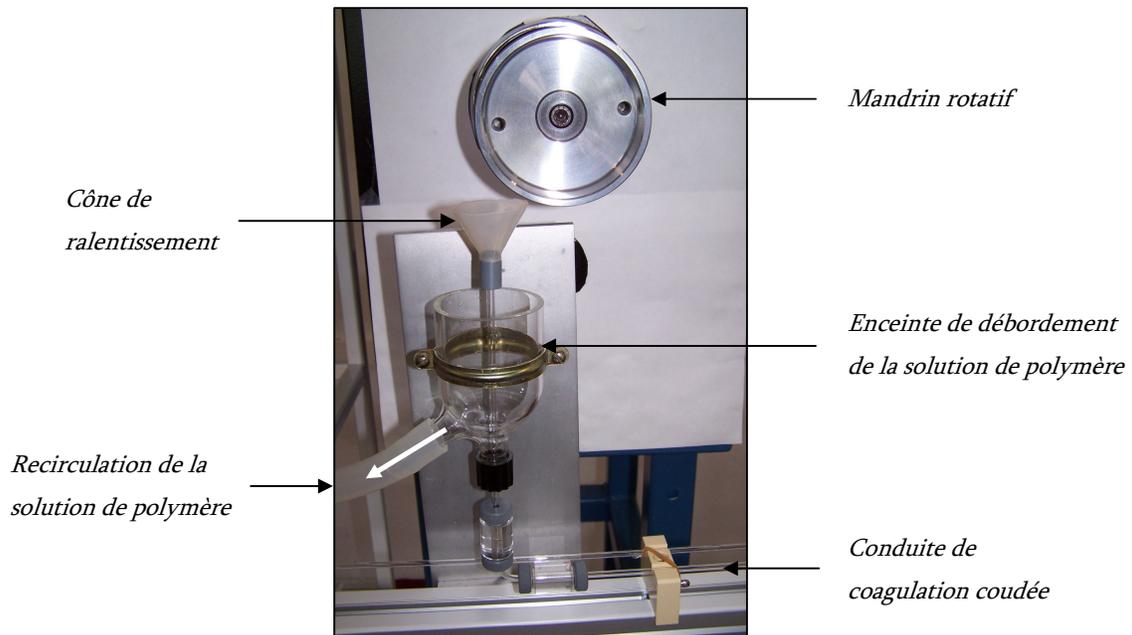
Néanmoins l'extraction de la pré-fibre lors du débordement de la solution de polymère dans l'enceinte extérieure peut être rendue difficile lorsque la vitesse d'écoulement  $V$  de la solution de polymère dans le tube est élevée. En effet la solution de polymère a alors tendance à entraîner la pré-fibre dans l'enceinte extérieure. On peut alors adapter des géométries en sortie de conduite pour provoquer un ralentissement de la pré-fibre et faciliter sa manipulation et son extraction. Cette géométrie peut être une pièce conique (Figure IV- 41(a)) ou avec des évasements successifs (Figure IV- 41(b)).

Dans notre cas, nous avons installé un cône de ralentissement au sommet de la conduite verticale d'écoulement de la pré-fibre. Etant donné que nous travaillons avec une ligne de filage horizontale, la conduite d'écoulement est coudée pour permettre une extraction verticale (Figure IV- 42). L'enceinte extérieure est en verre, avec une sortie pour permettre une recirculation de la solution de polymère. Notons que bien que le cône de ralentissement permette une manipulation plus aisée de la pré-fibre, cette dernière peut être extraite directement hors du bain de coagulation.



**Figure IV- 41 :** Représentations schématiques des géométries permettant le ralentissement de la pré-fibre en sortie de conduite pour favoriser sa manipulation et son extraction de manière continue ; (a) Cône ; (b) Evasements successifs avec une « zone tampon ».

Nous avons ainsi extrait des centaines de mètres de pré-fibres de manière continue à des vitesses entre  $V = 3$  m/min et  $V = 12$  m/min ce qui est comparable aux vitesses de fonctionnement des procédés actuels permettant l'obtention de fibres à hautes performances.



**Figure IV- 42 :** Photo du montage expérimental permettant l'extraction verticale d'une pré-fibre homogène et une recirculation de la solution de polymère.

### IV.5.7 RE-CIRCULATION

La solution de PVA est récupérée dans l'enceinte extérieure à la conduite lors de l'extraction de la pré-fibre. Elle peut être mise en recirculation par gravité ou par pompage vers le réservoir dédié à la solution de PVA. Néanmoins, la solution de PVA peut être polluée au fil de l'expérience. En effet, en début d'expérience, avant d'atteindre un point de fonctionnement, la pré-fibre n'a pas une tenue mécanique suffisante pour être manipulée et a tendance à rompre en fragments. Peuvent alors être ajoutés sur le circuit un filtre ou des tamis pour retenir les éventuels fragments de pré-fibres lors du lancement d'une expérience. Cela nécessite en outre l'ajout d'une pompe sur le procédé pour assurer la recirculation entre l'enceinte de récupération de la solution de polymère et le réservoir.

De plus, dans ce procédé, lors de la mise en contact de la dispersion de nanotubes de carbone et de la solution de polymère, les nanotubes de carbone sont déstabilisés et le tensioactif, désorbé des nanotubes de carbone, diffuse dans la solution de polymère. Au fil des recirculations de la solution de polymère, cette dernière se charge progressivement en tensioactif. Cependant des essais de filage sur le montage à bain tournant ont montré qu'une solution de polymère concentrée à plus de trois fois la concentration micellaire critique du SDS permet toujours une coagulation des fibres. Cela suggère qu'il est possible de faire recirculer la solution de polymère de multiples fois avant de nuire au bon fonctionnement du procédé. Par ailleurs, le réservoir permet un changement aisé de la solution de polymère pour éviter son usure par la présence de tensioactif.

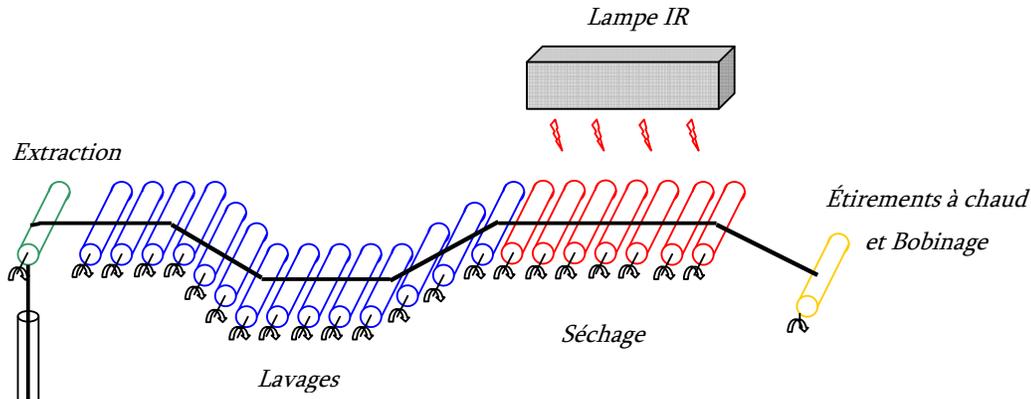
### IV.5.8 LAVAGE, TRAITEMENTS CHIMIQUES ET SECHAGE

#### LAVAGE DE LA PRE-FIBRE

Une fois la pré-fibre extraite de la conduite de coagulation, elle peut être lavée, éventuellement traitée chimiquement, et séchée de manière continue sur un « tapis roulant » (Figure IV- 43). Une pré-fibre extraite de la conduite de coagulation contient typiquement  $\sim 30_{\text{WT}}\%$  de nanotubes de carbone. Le lavage à l'eau permet en effet d'éliminer la « gaine » de PVA située à la périphérie de la pré-fibre. Le lavage de la pré-fibre permet ainsi la modification de la composition massique en nanotubes de carbone dans la fibre finale sèche, jusqu'à  $\sim 50_{\text{WT}}\%$ .

La pré-fibre, tant qu'elle n'est pas sèche a tendance à se déformer facilement et reste encore très fragile. Les essais de lavage de la pré-fibre par traction dans un bain statique d'eau, module classique de filage, n'ont pas été concluants. La masse d'eau provoque une résistance à la traction de la pré-fibre qui n'a pas encore une tenue mécanique suffisante. Par conséquent elle rompt dans le bain de lavage. Il est envisageable d'adapter le procédé pour réduire les forces de friction entre la pré-fibre et la masse d'eau,

notamment en utilisant un bain d'eau en écoulement à une vitesse proche de la vitesse de traction de la pré-fibre. D'autres solutions simples pour laver la pré-fibre sont aussi à l'étude. Notons qu'avant le lavage à l'eau la pré-fibre peut être traitée par une solution constituée d'agents chimiques tels que des sels ou des acides pour améliorer la coagulation.



*Figure IV- 43 : Représentation schématique de la ligne continue permettant le lavage, d'éventuels traitements chimiques et le séchage des pré-fibres à base de nanotubes de carbone.*

### SECHAGE DE LA PRE-FIBRE

Le séchage de la pré-fibre, peut s'effectuer au choix à l'issue de l'extraction de la pré-fibre ou après lavage selon la composition de la fibre souhaitée. Les fours à conduit d'air chaud, couramment employés dans l'industrie liée au filage ne sont pas adaptés pour le séchage d'une pré-fibre monofilament. Comme pour le lavage, la pré-fibre, tant qu'elle n'est pas sèche a tendance à se déformer facilement et reste encore très fragile. En effet, elle est trop légère pour subir un courant d'air chaud et est donc emportée par le courant d'air. Une solution, déjà démontrée pour sécher la pré-fibre, est l'utilisation d'une lampe Infra-Rouge (IR) qui peut être installée au-dessus du tapis roulant (Figure IV- 43).

Une fois la fibre séchée, elle peut subir des traitements thermiques visant à améliorer ses propriétés mécaniques. Elle peut éventuellement être étirée à chaud entre deux mandrins chauffants et tournant à des vitesses différentes. En effet *Miaudet et al.* ont montré que l'étirage à chaud des fibres ainsi produites permet d'augmenter leur module d'Young, et de réduire leur déformation. Ces effets sont attribués à un meilleur alignement des nanotubes de carbone dans l'axe de la fibre [Miaudet].

Enfin, la fibre séchée et traitée peut être bobinée à l'aide d'un appareillage classique de bobinage de fibres.

## IV.6 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Dans ce chapitre ont été présentés les travaux visant à adapter le procédé de filage discontinu de nanotubes de carbone par coagulation à la production continue d'une fibre composite homogène.

Tout d'abord, nous avons montré que la circulation de la pré-fibre dans un cisaillement élongationnel contrôlé, par l'utilisation d'un goulet de constriction calibré, permet une estimation in situ de la résistance mécanique et des propriétés de déformation d'une pré-fibre dans un milieu liquide.

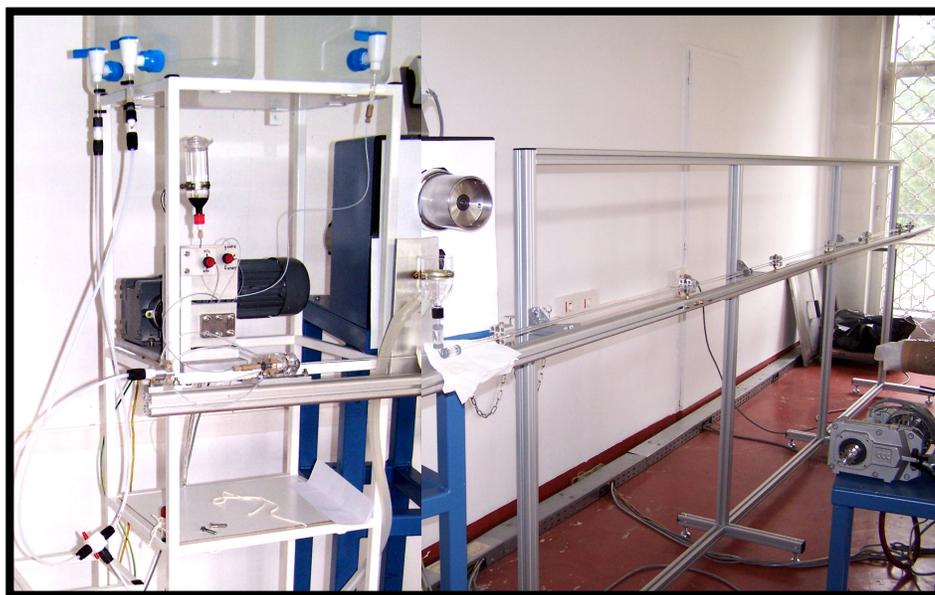
Cette expérience permet la segmentation de fibres homogènes coupées, de longueurs et de performances mécaniques contrôlées. Elle permet également de quantifier les effets des paramètres physico-chimiques liés à un procédé continu de filage d'objets colloïdaux. Concernant le procédé continu de filage des nanotubes de carbone, nous avons mis en évidence l'importance du contrôle du temps de résidence de la pré-fibre dans l'écoulement de la solution de polymère, correspondant au temps pendant lequel la pré-fibre est renforcée par l'amélioration de sa coagulation. Ce temps conditionne directement le dimensionnement des modules de filage.

Il peut être contrôlé en modifiant les propriétés de la solution de polymère tels que le poids moléculaire, la cristallinité, la concentration, la viscosité et le pH. Nous avons notamment montré que l'utilisation de hauts poids moléculaires améliore les propriétés mécaniques de la pré-fibre et ce, grâce à un probable meilleur pontage des nanotubes de carbone par les chaînes polymères. L'efficacité du pontage est l'effet dominant dans ce procédé de filage par rapport à la cinétique de diffusion des chaînes polymères.

Il peut aussi être modifié par l'emploi de différents types nanotubes de carbone. Nous avons montré que l'emploi de SWNTs est bien plus favorable pour l'obtention d'une pré-fibre rapidement coagulée et résistante. Les pré-fibres obtenues à partir de MWNTs Arkema quant à eux présentent de moins bonnes propriétés mécaniques. Cette différence peut être imputée à la différence importante d'anisométrie et de tortuosité des nanotubes de carbone. Les SWNTs relativement longs et droits auraient une plus grande propension que les MWNTs plus courts et tortueux, à s'aligner dans l'axe de la pré-fibre lors de l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone dans l'écoulement de la solution de polymère.

Prenant en compte les résultats de ces études, nous avons conçu et développé une ligne continue de filage des nanotubes de carbone par coagulation (Figure IV- 44). Par des observations empiriques, nous avons ainsi défini les paramètres techniques appropriés au procédé.

Les pompes utilisées doivent permettre une injection parfaitement continue et à haute pression des solutions. Un injecteur coaxial des solutions a été développé pour permettre une stabilité hydrodynamique optimale des solutions dans la conduite de coagulation. Les nombreux travaux sur les aiguilles d'injection de la dispersion de nanotubes de carbone ont validé la nécessité de l'utilisation d'une aiguille fine et de faible affinité avec la dispersion de nanotubes de carbone. Les sections des conduites de coagulation ont été réduites car un confinement des écoulements semble favoriser la stabilité des écoulements. Notons encore que la configuration horizontale, ici présentée a été utilisée par des raisons de limitations de l'espace de travail et qu'il faut privilégier une configuration verticale pour s'affranchir des effets de la gravité. D'autant plus qu'elle permet une extraction directe de la pré-fibre par débordement de la solution de polymère et la recirculation de cette dernière.



*Figure IV- 44: Vue globale de la ligne continue de filage par coagulation pour l'obtention de la pré-fibre de nanotubes de carbone.*

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse visait à adapter le procédé de filage discontinu par coagulation, développé au Centre de Recherche Paul Pascal, à une production à plus grande échelle et de manière continue. Du point de vue des applications, la mise au point d'un tel procédé est intéressante car elle ouvre la perspective d'applications. Elle est aussi utile d'un point de vue fondamental, car elle permet l'étude de fibres obtenues de manière reproductible.

Nous avons mené une étude sur les différentes étapes constituant le procédé, de la purification des nanotubes de carbone, à leur dispersion par les ultrasons, jusqu'au filage de la dispersion. Nous avons ainsi montré l'importance du contrôle des propriétés des nanotubes de carbone à chaque étape, pour permettre l'obtention de fibres composites.

Nous avons tout d'abord cherché à corrélérer les propriétés chimiques et structurales des nanotubes de carbone aux conditions expérimentales employées pour leur synthèse. Les travaux de caractérisations des nanotubes de carbone ont montré que les propriétés chimiques ne sont pas dépendantes des taux de catalyseurs employés pour la synthèse. Au niveau structural, bien que les diamètres soient sensiblement identiques, les taux de catalyseurs semblent modifier la tortuosité des nanotubes de carbone, de hauts taux permettant l'obtention de nanotubes moins tortueux. Pour des applications de filage par le procédé de coagulation, il est donc avantageux d'utiliser les MWNTs de faible productivité. Pour obtenir des informations quantitatives sur les longueurs moyennes des nanotubes de carbone, les méthodes d'imagerie sur les poudres de semblent pas adaptées et il est préférable d'étudier les nanotubes une fois dispersés.

Les travaux menés sur les dispersions ont montré que les ultrasons sont un traitement très efficace pour l'homogénéisation des dispersions car ils induisent des taux de cisaillement élongationnel très importants au-delà de  $10^{10}\text{s}^{-1}$ , tandis que les mélangeurs traditionnels n'atteignent que  $4000\text{s}^{-1}$ . Bien qu'elle reste pour le moment approximative, la méthode de « calibration » de la cavitation par des objets aux dimensions et aux propriétés mécaniques bien définies permet de contrôler les effets de coupure des nanotubes de carbone par les ultrasons. En effet, les études quantitatives à l'aide de la technique de la diffusion dynamique de la lumière montre l'impact de tels taux de cisaillement sur les nanotubes de carbone. Nous avons montré que les MWNTs Arkema ont des longueurs comparables. Les cinétiques de coupure observées vont à l'encontre des cinétiques rapportées dans la littérature, et suggèrent que les nanotubes de carbone pourraient être davantage coupés vers un plateau de saturation non atteignable expérimentalement.

Concernant la mise en forme des nanotubes de carbone par le procédé de filage par coagulation, nous avons mis au point des expériences permettant de caractériser les propriétés mécaniques de fibres gels. L'estimation des propriétés mécaniques de la fibre gel en cours de formation permet de quantifier les effets du temps de résidence de la pré-fibre dans le bain de coagulation sur la tenue mécanique de la pré-fibre. Ces informations sont nécessaires à l'extraction continue de la pré-fibre. Ainsi ces informations permettent de dimensionner les équipements nécessaires au bon fonctionnement du procédé de filage en continu.

Nous avons montré qu'il est possible d'optimiser le procédé, notamment en réduisant le temps de résidence de la pré-fibre dans le bain de coagulation. Il a ainsi été déterminé que des polymères de haut poids moléculaire, et de haut taux d'hydrolyse permettent l'obtention de pré-fibres aux meilleures propriétés mécaniques, dues à un meilleur pontage des nanotubes de carbone par les chaînes polymères. En outre, l'utilisation de nanotubes de carbone offrant de grandes surfaces pour l'adsorption des chaînes polymères, c'est-à-dire des nanotubes fins et longs et notamment les SWNTs, sont particulièrement adaptés au procédé de filage continu par coagulation.

Ces études ont permis de mettre au point une ligne continue de filage par coagulation. La ligne de filage est toujours en cours de développement, notamment pour optimiser les systèmes d'injection et les traitements post-extraction de la pré-fibre hors de la conduite de coagulation. Enfin, le développement d'une telle ligne continue de filage par coagulation d'un monofilament à base de nanotubes de carbone permet aujourd'hui d'envisager la production continue de multifilaments. En effet, pour toute production à plus grande échelle, il est nécessaire de former plusieurs pré-fibres dans un même temps pour permettre notamment la formation d'une fibre multifilament. Ces travaux sont actuellement menés au CRPP en collaboration avec Arkema.

## BIBLIOGRAPHIE

---

### A

- Agarwal** U.S., « Simulation of bubble growth and collapse in linear and pom-pom polymers », *e-Polymers*, **14**; **2002**
- Ahir** S.V., Huang Y.Y., Terentjev E.M., « Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials », *Polymer*, **49**, 3841; **2008**
- Andrews** R., Jacques D., Minot M., Rantell T., « Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing », *Macromolecular Materials and Engineering*, **287** (6), 395; **2002**
- Arkema**, <http://www.arkema.com/sites/group/fr/products/dossiers/nanotubes2.page>
- Ashokkumar** M., Grieser F., « A comparison between multibubble sonoluminescence intensity and the temperature within cavitation bubbles », *Journal of the American Chemical Society*, **127** (15), 5326; **2005**
- Atkinson** K.R., Hawkins S.C., Huynh C., Skourtis C., Dai J., Zhang M., Fang S., Zakhidov A.A., Lee S.B., Aliev A.E., Williams C.D., Baughman R.H., « Multifunctional carbon nanotube yarns and transparent sheets: Fabrication, properties, and applications », *Physica B*, **394**, 339; **2007**
- Ausman** K.D., O'Connell M.J., Boul P., Ericson L.M., Casavant M.J., Walters D.A., Huffman C., Saini R., Wang Y., Haroz E., Billups E.W., Smalley R.E., « Roping and wrapping carbon nanotubes », *AIP Conf. Proc.*, **591**, 226 ; **2001**

### B

- Badaire** S., Maugey M., Zakri C., Poulin P., « Procédé d'obtention de fibres à haute teneur en particules colloïdales, et fibres composites obtenues », *Brevet CNRS*, Dépôt n°FR0305379; **2003**

- Badaire S.**, Poulin P., Maugey M., Zakri C., « In-situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering », *Langmuir*, **10**, 10367; **2004-a**
- Badaire S.**, Pichot V., Zakri C., Poulin P., Launois P., Vavro J., Guthy C., Chen M., Fischer J.E., « Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes », *Journal of Applied Physics*, **96** (12), 7509; **2004-b**
- Badaire S.**, « Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone », *Thèse - Université Bordeaux I*, **2005**
- Bahr J.L.**, Tour J.M., « Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes », *Journal of Materials Chemistry*, **12**, 1952; **2002**
- Balavoine F.**, Schultz P., Richard C., Mallouh V., Ebbesen T.W., Miokowski C., « Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: A first step towards the development of new biosensors », *Angewandte Chemie International Edition*, **38**, 1913; **1999**
- Balberg I.**, Binenbaum N., Wagner N., « Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system », *Physical Review Letters*, **52**, 1465; **1984**
- Banerjee S.**, Hemray-Benny T., Wong S.S., « Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Advanced Materials*, **17** (1), 17; **2005**
- Barber A.H.**, Andrews R., Schadler L.S., Wagner H.D., « On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes », *Applied Physics Letters*, **87**, 203106; **2005**
- Barisci J. N.**, Tahhan M., Wallaca G., Badaire S., Vaugien T., Maugey M., Poulin P., « Properties of carbon nanotube fibers spun from DNA-stabilized dispersions », *Advanced Functional Materials*, **14** (2), 133; **2004**
- Bartholome C.**, Derré A., Roubeau O., Zakri C., Poulin P., « Electromechanical properties of nanotube-PVA composite actuators bimorphs », *Nanotechnology*, **19**, 325501; **2008**
- Basedow A.M.**, Ebert K.H., « Ultrasonic degradation of polymers in solution », *Advances in Polymer Science*, **22**, 83; **1977**
- Baughman R.H.**, Cui C., Zakhidov A.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*, **284**, 1340; **1999**
- Baytubes**, <http://www.baytubes.com>
- Benedict L.X.**, Louie S.G., Cohen M.L., « Static polarizabilities of single-wall carbon nanotube », *Physical Review B*, **52**, 8541; **1995**

- Bernholc** J., Brabec C., Buongiorno, Nardelli M., Maiti A., Roland C., Yakobson B.I., « Theory of growth and mechanical properties of nanotubes », *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, **67** (1), 39; **1998**
- Bethune** D.S., Klang C.H., de Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vasquez J., Beyers R., « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, **363**, 605; **1993**
- Bhattacharyya** S., Sinturel C., Salvétat J.P., Saboungi M-L., « Protein-functionalized carbon nanotube-polymer composites », *Applied Physics Letters*, **86** (11), 113104; **2005**
- Boehm** H.P., « Chemical identification of surface groups », *Advances in Catalysis*, **16**, 179-274; **1966**
- Boehm** H.P., « Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment », *Carbon*, **40**, 145; **2002**
- Bonhomme** O., Leng J., Colin A., « Fabrication de fibres dans des dispositifs microfluidiques », *soutenance de stage M2 à l'ENS Lyon* ; **2008**
- Breton** Y., Desarmot G., Salvétat J.P., Delpoux S., Sinturel C., Beguin F., Bonnamy S., « Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology », *Carbon*, **42** (5-6), 1027; **2004**
- Breuer** O., Sundararaj U., « Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites », *Polymer Composites*, **25** (6), 630; **2004**
- Broersma** S.J., « Viscous Force Constant for a Closed Cylinder », *Journal of Chemical Physics*, **32**, 1632; **1960**
- Broersma** S.J., « Viscous force and torque for a cylinder », *Journal of Chemical Physics*, **74**, 6989; **1981**

## C

- Cadek** M., Coleman J.N., Barron V., Hedicke K., Blau W.J., « Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semi-crystalline and amorphous polymer composites », *Applied Physics Letters*, **81** (27), 5123; **2002**
- Cadek** M., Coleman J.N., Ryan K.P., Nicolosi V., Bister G., Fonseca A., Nagy J.B., Szostak K., Béguin F., Blau W.J., « Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area », *Nano Letters*, **4** (2), 353; **2004**
- Casale** A., Porter R.S., « Polymer Stress Reactions », *Academic Press*, London; **1978**

- Chang** T.E., Jensen L.R., Kisliuk A., Pipes R.B., Pyrz R., Sokolov A.P., « Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube/polypropylene nanocomposite », *Polymer*, **46** (2), 439; **2005**
- Chiang** I.W., Brinson B.E., Huang A.Y., Willis P.A., Bronikowski M.J., Margrave J.L., Smalley R.E., Hauge R.H., « Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) », *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 8297; **2001**
- Choi** W.B., Chung D.S., Kang J.H., Kim H.Y., Jin Y.W., Han I.T., Lee Y.H., Jung J.E., Lee N.S., Park G.S., Kim J.M., « Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display », *Applied Physics Letters*, **75** (20), 3129; **1999**
- Clarke** S.M., Rennie A.R., Convert P., « A diffraction technique to investigate the orientational alignment of anisotropic particles: studies of clay under flow », *Europhysics Letters*, **35**, 233; **1996**
- Cohen** A.E., Mahadevan L., « Kinks, rings, and rackets in filamentous structures », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **100** (21), 12141; **2003**
- Coleman** J.N., Cadek M., Blake R., Nicolosi V., Ryan K.P., Belton C., Fonseca A., Nagy J., Gun'ko Y.K., Blau W.J., « High-performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase », *Advanced Functional Materials*, **14** (8), 791; **2004**
- Collins** P.G., Arnold M.S., Avouris P., « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown », *Science*, **292**, 706; **2001**
- Cox** H.L., « The elasticity and strength of paper and other fibrous materials », *Br. Journal Applied Physics*, **3**, 72; **1952**
- Crum** L.A., « Acoustic cavitation series: part five rectified diffusion », *Ultrasonics*, **22** (5), 215; **1984**

## D

- Dalton** A.B., Collins S., Munoz E., Razal J., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H., « Super-tough carbon-nanotubes fibres », *Nature*, **423**, 703; **2003**
- Dennis** L.A., Buchanan D.R., *Textiles Research Journal*, **57**, 625; **1987**
- Derré** A., Lucas A., Poulin P., « Procédé continu d'obtention d'une fibre composite à base de particules colloïdales et dispositif pour sa mise en œuvre », Brevet FR2007/06542, **2007** et PCT/FR2008/051679; **2008**

- Didenko** Y.T., Mcnamara III W.B., Suslick K.S., « Molecular emission from single-bubble sonoluminescence », *Nature*, **407**, 877; **2000**
- Didenko** Y.T., Suslick K.S., « The energy efficiency of formations of photons, radicals and ions during single-bubble cavitation », *Nature*, **418**, 394; **2002**
- Dieckmann** G.R., Dalton A.B., Johnson P.A., Razal J., Chen J., Giordano G.M., Munoz E., Musselman I.H., Baughman R.H., Draper R.K., « Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices », *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 1770; **2003**
- Dijon** J., Bridoux C., Fournier A., Geffraye F., De Monsabert G., Montmayeul B., Levis M., Sarrasin D., Meyer R., « Towards a low-cost high-quality carbon nanotube field-emission display », *Journal of the Society for Information Display*, **12** (4), 373; **2004**
- Doi** M., Edwards S.F., « The theory of polymer dynamics », *Oxford University Press*, New York; **1986**
- Doulah** M.S., « Proposed mechanism for the degradation of addition polymers in cavitating ultrasonics fields », *Journal of Applied Polymer Science*, **22** (6), 1735; **1978**
- Dufresne** A., Paillet M., Putaux J.L., Canet R., Carmona F., Delhaes P., Cui S., « Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites », *Journal of Materials Science*, **37** (18), 3915; **2002**
- DuPont**, <http://www2.dupont.com/Kevlar>
- DSM**, [http://www.dsm.com/en\\_US/html/hpf/home\\_dyneema.htm](http://www.dsm.com/en_US/html/hpf/home_dyneema.htm)

## E

- Ericson** L.M., Fan H., Peng H., Davis V.A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Vavro J., Guthy C., Parra-Vasquez A.N.G, Kim M.J., Ramesh S., Saini R.K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W.W., Billups W.E., Pasquali M., Hwang W.F., Hauge R.H, Fischer J.E., Smalley R.E., « Macroscopic, Neat, Single-Walled Carbon nanotube Fibers », *Science*, **305**, 5689, 1477; **2004**

## F

- Flahaut** E., Bacsa R., Peigney A., Laurent C., « Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes », *Chemical Communications*, **9** (12), 1442; **2003**
- Formhals** A. « Inventor electrical spinning of fibres from solutions », *U.S. Patent*, **2**, 123, 992; **1934**

**Fourné F.**, « Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture, Properties », *Hanser/Gardner Publications*, **1998**

**Fu K.**, Sun Y.P., « Dispersion and Solubilization of Carbon Nanotubes », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 351; **2003**

## G

**Gao J.**, Itkis M.E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R.C., « Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube–nylon composite fiber », *Journal of American Chemical Society*, **127** (11), 3847; **2005**

**Ge M.**, Sattler K., « Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon », *Applied Physics Letters*, **65** (18), 2284; **1994**

**Giz A.T.**, Catalgil-Giz H.H., Sunar M., « A new model for the evolution of the molecular weight distribution of polymers during ultrasonic chain scission », *Macromolecular Theory and Simulations*, **10** (2), 117; **2001**

**Gommans H.H.**, Alldredge J.W., Tashiro H., Park J., Magnuson J., Rinzler A.G., « Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy », *Journal of Applied Physics*, **88**, 2509; **2000**

**Greiner A.**, Wendorff H.H., « Electrospinning : A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers », *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 2; **2007**

**Grossiord N.**, van der Schoot P., Meuldijk J., Koning C.E., « Determination of the Surface Coverage of Exfoliated Carbon Nanotube by Surfactant Molecules in Aqueous Solution », *Langmuir*, **23** (7), 3646; **2007-a**

**Grossiord N.**, « A Latex-Based Concept for Making Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites », *Thèse Technische Universiteit Eindhoven*; **2007-b**

**Guo T.**, Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chemical Physics Letters*, **243**, 49; **1995**

## H

**Hafner J.H.**, Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., « Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles », *Chemical Physics Letters*, **296**, 195; **1998**

**Hagège R.**, « Filage textile », « Fibres, fils et tissus textiles », *Techniques de l'ingénieur*

- Haggenmueller** R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I., « Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods », *Chemical Physics Letters*, **330** (3-4), 219; **2000**
- Henrich** F., Krupke R., Arnold K., Rojas Stiiz J.A., Lebedkin S., Koch T., Schimmel T., Kappes M.M., « The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Journal of Physical Chemistry B*, **111**, 1932; **2007**
- Hilding** J., Grulke E.A., Zhang Z.G., Lockwood F., « Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids », *Journal of Dispersion and Technology*, **24** (1), 1; **2003**
- Hilgenfeldt** S., Brenner M.P., Grossmann S., Lohse D., « Analysis of Rayleigh-Plesset dynamics for sonoluminescing bubbles », *Journal of Fluid Mechanics*, **365**, 171; **1998**
- Honeywell**, <http://www51.honeywell.com/sm/afc/products-details/fiber.html>
- Hong** P., Miyasaka K., « Structure of the amorphous phase in highly drawn poly(vinyl alcohol) fibres », *Polymer*, **35** (7), 1369 ; **1994**
- Hwang** G.L., Shieh Y-T., Hwang K.C., « Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites », *Advanced Functional Materials*, **14** (5), 487; **2004**

## I

- Iijima** S., « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, **354**, 56; **1991**
- Iijima** S., Ichihashi T., « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, **363**, 603; **1993**
- Iijima** S., Brabec C., Maiti A., Bernholc J., « Structural flexibility of carbon nanotubes », *Journal of Chemical. Physics*, **104** (5), 2089; **1996**
- Ikeda** A., Hamano T., Hayashi K., Kikuchi J.I., « Water-Solubilization of Nucleotides-Coated Single-Walled Carbon Nanotubes Using a High-Speed Vibration Milling Technique », *Organic Letters*, **8** (6), 1153; **2006**
- Islam** M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., Yodh A.G., « High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water », *Nano Letters*, **3**, 269; **2003**

## J

- Janssen** L.P.B.M., Janssen-van Rosmallen R., « An analysis of flow induced formation of long fibers », *Rheologica Acta*, **17** (6), 503; **1978**

- Jeong** J.S., Moon J.S., Jeon S.Y., Park J.H., Alegaonkar P.S., Yoo J.B., « Mechanical properties of electrospun PVA/MWNTs composite nanofibers », *Thin Solid Films*, **515**, 5136; **2007**
- Jia** Z., Wang Z., Xu C., Liang J., Wie B., Wu D., Zhu S., « Study on poly(methylmethacrylate)/carbon nanotube composites », *Materials Science and Engineering A*, **271** (1-2), 395; **1999**
- Jiang** K.Q., Li, Fan S., *Nature*, **419**, 801; **2002**
- Jin** L., Bower C., Zhou O., « Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching », *Applied Physics Letters*, **73** (9), 1197; **1998**
- 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*, **388**, 756; **1997**

## K

- Kawai** K., « Dry-Jet Wet Spinning of Fibers including two steps of stretching before complete coagulation », *U-S Patent* 5-234-651; **1993**
- Kearns** J.C., Shambaugh R.L., « Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes », *Journal of Applied Polymer Science*, **86** (8), 2079; **2002**
- Keller** J.B., Rubinow S.I., « Slender-body theory for slow viscous flow », *Journal of Fluids Mechanics*, **75** (4), 705; **1976**
- Ko** F., Gogotsi Y., Ali A., Naguib N., Ye H., Yang G., Li C., Willis P., « Electrospinning of continuous carbon Nanotube-Filled Nanofibers Yarns », *Advanced Materials*, **15** (14), 1161; **2003**
- Koziol** K., Vilatela J., Moisala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A.H., « High-Performance Carbon Nanotube Fiber », *Science*, **318**, 1892; **2007**
- Kozlov** M.E., Capps R.C., Sampson W.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Baughman R.H., « Spinning Solid and Hollow Polymer-Free Carbon Nanotube Fibers », *Advanced Materials*, **17** (5), 614; **2005**
- Krätschmer** W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. « Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon », *Nature*, **347**, 354; **1990**
- Krishnan** A., Dujardin E., Ebbesen T.W., Yianilos P.N., Treacy M.J., « Young's modulus of single-walled nanotubes », *Physical Review B*, **58** (20), 14013; **1998**
- Kroto** H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., « C<sub>60</sub> : Buckminsterfullerene », *Nature*, **318**, 162; **1985**

- Kuijpers** M.W.A., van Eck D., Kemmere M.F., Keurentjes J.T.F, « Cavitation-Induced Reactions in High-Pressure Carbon Dioxide », *Science*, **298**, 1969; **2002**
- Kuijpers** M.W.A., Iedema P.D., Kemmere M.F., Keurentjes J.T.F, « The mechanism of cavitation-induced scission; experimental and computational verification », *Polymer*, **45**, 6461; **2004**
- Kumar** S., Dang T.D., Arnold F.E., Bhattacharyya A.R., Min B.G., Zhang X., Vaia R.A., Park C., Adams W.W, Hauge R.H., Smalley R.E., Rames S., Willis P.A., « Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites », *Macromolecules*, **35** (24), 9039; **2002**
- Kuraray**, <http://www.kuraray.co.jp/kii/english/>

## L

- Lau** K.T., Lu M., Lam C.K., Cheung H.Y., Sheng F.L., Li H.L., « Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: the role of solvent for nanotube dispersion », *Composites Science Technology*, **65** (5), 719; **2005**
- Launois** P., Marucci A., Vigolo B., Bernier P., Derré A., Poulin P., *Journal of Nanoscience & Nanotechnologies*, **1**, 125; **2001**
- Lee** J., Kentish S.E., Ashokkumar M., « Effects of surfactants on the rate of growth of an air bubble by rectified diffusion », *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, (30), 14595; **2005**
- Leighton** T.G., « The Acoustic Bubble », *Academic Press*, London; **1994**
- Li** F., Cheng H.M., Bai S., Su G., Dresselhaus M.S., « Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes », *Applied Physics Letters*, **77** (20), 3161; **2000**
- Li** Q.Q., Zaiser M., Koutsos V., « Carbon nanotube/epoxy resin composites using a copolymer as a dispersing agent », *Physica Status Solidi A*, **201** (13), R89; **2004**
- Li** Q., Zhang X., De Paula R., Zheng L., Zhao Y., Stan L., Holesinger T.G., Arendt P.N., Peterson D.E., Zhu Y.T., « Sustained Growth of Ultralong Carbon nanotube Arrays for Fiber Spinning », *Advanced Materials*, **18**, 3160; **2006**
- Li** Y-L., Kinloch I.A., Windle A.H., « Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis », *Science*, **304** (5668), 276; **2004**
- Liu** L., Barber A.H., Nuriel S., Wagner H.D., « Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites », *Advanced Functional Materials*, **15** (6), 975; **2005**

- Lobovsky** A., Matrunich J., Kozlov M., Morris R.C., Baughman R.H., Zakhidov A.A., « Spinning, Processing, and Applications of Carbon Nanotube Filaments, ribbons, and Yarns », U.S. patent US2002/013335 A1; **2002**
- Lohse** D., « Sonoluminescence Inside a micro-reactor », *Nature*, **418**, 381; **2002**
- Lourie** O., Wagner H.D., « Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. », *Journal of Materials Research*, **13**, 2418; **1998**
- Lu** K.L., Lago R.M., Chen Y.K., Green M.L., Harris P.J.F., Tsang S.C., « Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound », *Carbon*, **34**, 814; **1996**
- Lugli** F., Zerbetto F., « An introduction to bubble dynamics », *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 2447; **2007**
- Lynam** C., Moulton S.E., Wallace G.G., « Carbon-Nanotube Biofibers », *Advanced Materials*, **19**, 1244; **2007**

## M

- Mackley** M.R., « Shish kebabs; hydrodynamic factors affecting their crystal growth », *Colloid and Polymer Science*, **253** (5), 373; **1975**
- Mackley** M.R., Keller A., « hydrodynamic factors affecting the growth of fibrous crystals of extended-chain polymers », *Philosophical Transactions of the Royal Society (London)*, **278** (1276), 29; **1975**
- Maeda** H., Saitô N., « Spectral distribution of the light scattered from rodlike macromolecules in solution », *Journal of Physical Society of Japan*, **27** (4), 984; **1969**
- Maeda** H., Saitô N., « Spectral distribution of the light scattered from rodlike macromolecules in solution. II. The effect of optical anisotropy », *Polymer Journal*, **4** (3), 309; **1973**
- Manchado** M.A.L., Valentini L., Biagiotti J., Kenny J.M., « Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing », *Carbon*, **43** (7), 1499; **2005**
- Martel** R., Schmidt T., Shea H.R., Hertel T., Avouris P., « Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, **73** (17), 2447; **1998**
- Martin** C.A., Sandler J.K.W., Windle A.H., Schwartz M.K., Bauhofer W., Schulte K., Shaffer M.S.P., « Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites », *Polymer*, **46**, 877; **2005**
- Maser** W.K., Munoz E., Benito A.M., Martinez M.T., de la Fuente G.F., Maniette Y., Anglaret E., Sauvajol J.L., « Production of high-density single-walled nanotube

- material by a simple laser-ablation method », *Chemical Physics Letters*, **292**, 587; **1998**
- Mason** T.J., Lorimer J.P., « Sonochemistry, theory, applications and uses of ultrasound in chemistry », *Ellis Harwood Limited, John Wiley & Sons*, New York **1988**
- Mason** T.J., « Sonochemistry », *Oxford University Press*, New York; **1999**
- Mason** T.J., Lorimer J.P., « Applied Sonochemistry », *Wiley-VCH*, Verlag GmbH, Weinheim; **2002**
- Maugey** M., Neri W., Zakri C., Derré A., Pénicaud A., Noé L., Chorro M., Launois P., Monthieux M., Poulin P., « Substantial Improvement of Nanotube Processability by Freeze-Drying », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **7**(8),2633; **2007**
- Meincke** O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H., « Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/ butadiene/styrene », *Polymer*, **45** (3), 739; **2004**
- Melville** H.W., Murray J.R., « The ultrasonic degradation of polymers », *Transactions of the Faraday Society*, **46**, 996; **1950**
- Miaudet** P., Badaire S., Maugey M., Derré A., Pichot V., Launois P., Poulin P., Zakri C., « Hot-drawing of single and multiwall Carbon Nanotube fibers for High Toughness and Alignment », *Nano Letters*, **5** (11), 2212; **2005**
- Miaudet** P., « Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture », *Thèse de l'Université Bordeaux I*; **2007**
- Minus** M.L., Chae H.G., Kumar S., « Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol) », *Polymer*, **47**, 3705; **2006**
- Mochizuki** T., *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 839, **1959**
- Moulton** S.E., Minett A.I., Murphy R., Ryan K.P., McCarthy D., Coleman J.N., Blau W.J., Wallace G.G., « Biomolecules as selective dispersants for carbon nanotubes », *Carbon*, **43** (9), 1879; **2005**
- Mowiol** brochure Clariant GmbH
- Munoz** E., Suh D.S., Collins S., Selvidge M., Dalton A.B., Kim B.G., Razal J.M., Ussery G., Rinzler A.G., Martinez M.T., Bayghman R.H., « Highly Conducting Carbon Nanotube Polyethyleneimine Composite Fibers », *Advanced Materials*, **17** (8), 1064; **2005**

## N

**Nanocyl**, <http://www.nanocyl.com>

- Neri W.**, Maugey M., Miaudet P., Derré A., Zakri C., Poulin P., « Surfactant Free Spinning of Composite Carbon Nanotube Fibers », *Macromolecular Rapid Communication*, **27** (13), 1035; **2006**
- Nguyen T.Q.**, Kausch H.H., « Chain extension and degradation in convergent flow », *Polymer*, **33** (12), 2611; **1992**
- Nguyen T.Q.**, Liang Q.Z., Kausch H.H., « Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation: a comparative study », *Polymer*, **38** (15), 3783; **1997**
- Nikolaev P.**, Bronikowski M.J., Bradley R.K., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., « Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide », *Chemical Physics Letters*, **313**, 91; **1999**
- Niyogi S.**, Hamon M.A., Perea D.E., Kang C.B., Zhao B., Pal S.K., Wyant A.E., Itkis M.E., Haddon R.C., « Ultrasonic Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8799; **2003**

## O

- Oberlin A.**, Endo M., Koyama T, « Filamentous growth of carbon through benzene decomposition », *Journal of Crystal Growth*, **32** (3), 335; **1976**
- O'Connell M.J.**, Boul P., Ericson L.M., Huffman C., Wang Y., Haroz E., Kuper C., Tour J., Ausman K.D., Smalley R.E., « Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping », *Chemical Physics Letters*, **342**, 265; **2001**
- O'Connell M.J.**, Bachilo S.M., Huffman C.B., Moore V.C., Strano M.S., Haroz E.H., Rialon K.L., Boul P., Noon W.H., Kittrell C., Ma J., Hauge R.H., Weisman R.B., Smalley R.E., « Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, **297**, 593; **2002**
- Odell J.A.**, Keller A., Rabin Y. « Flow-Induced Scission of isolated Macromolecules », *Journal of Chemical Physics*, **88** (6), 4022; **1988**
- Odom T.W.**, Huang J-L., Kim P., Lieber C.M., « Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes », *Nature*, **391**, 62; **1998**
- Overney G.**, Zhong W., Tomanek D., « Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules », *Z. Phys. D* **27** (1), 93; **1993**

## P

- Poncharal** P., Wang Z.L., Ugarte D., de Heer W.A., « Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes », *Science* **283** (5407), 1513; **1999**
- Potschke** P., Bhattacharyya A.R., Janke A., Goering H., « Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites », *Composite Interfaces*, **10** (4-5), 389; **2003**
- Poulin** P., Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., « Procédé d'obtention de fibres et de rubans macroscopiques à partir de particules colloïdales et notamment de nanotubes de carbone », Brevet FR 2 805 179 A1; **2000**
- Price** G.J., Smith P.F., « Ultrasonic degradation of polymer solutions: 2. The effect of temperature, ultrasound intensity and dissolved gas on polystyrene in toluene », *Polymer*, **34** (19), 4111; **1993-a**
- Price** G.J., Smith P.F., « Ultrasonic degradation of polymer solutions: 3. The effect of changing solvent and solution concentration », *European Polymer Journal*, **29** (2-3), 419; **1993-b**
- Price** G.J., West P.J., Smith P.F., « Control of polymer structure using power ultrasound », *Ultrasonics-Sonochemistry*, **1** (1), S51; **1994**
- Putz** K.W., Mitchell C.A., Krishnamoorti R., Green P.F., « Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methylmethacrylate) nanocomposites », *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **42** (12), 2286; **2004**

## Q

- Qian** D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T., « Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites », *Applied Physics Letters*, **76** (20), 2868; **2000**

## R

- Ramanathan** T., Fischer F.T., Ruoff R.S., Brinson L.C., « Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems », *Chemistry of Materials*, **17** (6), 1290; **2005**

- Razal** J.M., Coleman J.N., Munoz E., Lund B., Gogotsi Y., Ye Haihui., Collins S., Dalton A.B., Baughman R.H., « Arbitrary Shaped Fiber Assemblies from Spun Carbon Nanotube Gel Fibers », *Advanced Functional Materials*, **17**, 2918; **2007**
- Razal** J.M., Gilmore K.J., Wallace G.G., « Carbon Nanotube Biofiber Formation in a Polymer-Free Coagulation Bath », *Advanced Functional Materials*, **18**, 61; **2008**
- Rhovyl**, <http://www.rhovyl.com/index1.html>
- Ruan** S., Gao P., Yu T.X., « Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers using multiwalled carbon nanotubes. », *Polymer*, **47**, 1604; **2006**

## S

- Saito** R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., « Physical properties of carbon nanotubes », *Imperial College Press*, London; **1998**
- Sakurada** I., « Polyvinyl Alcohol Fibers », *International Fiber Science and Technologies Series 6*; **1985**
- Salvetat** J-P., Briggs A.D., Bonard J-M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forró L., « Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes », *Physical Review Letters*, **82** (5), 944; **1999**
- Salvetat** J-P., Poulin P., « Renfort mécanique des composites par les nanotubes de carbone », *Techniques de l'ingénieur*
- Sander** J.T., Verschueren M., Dekker C., « Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube », *Nature*, **393**, 49; **1998**
- Sandler** J.K.W., Pegel S., Cadek M., Gojny F., van Es M., Lohmar J., Blau W.J., Schulte K., Windle A.H., Schaffer M.S.P., « A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres », *Polymer*, **45** (6), 2001; **2004**
- Schmid** G., Rommel O., *Z.Physik. Chem. A*, 185, 97; **1939**
- Shaffer** M.S.P., Windle A.H., « Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites », *Advanced Materials*, **11**, 937; **1999**
- Shao** Z., Vollrath F., « Materials: surprising strength of silkworm silk », *Nature*, **418**, 741; **2002**
- Shen** Y., Chen K., Wang Q., Li H., Hu H., Xu X., « Ultrasonic degradation and copolymerisation of poly(vinylalcohol) with acrylonitrile », *Journal of Macromolecular Science. Chemistry*, **A23** (12), 1415; **1986**
- Soficar** (fibres de carbone); <http://www.soficar-carbon.com>

- Steinmetz** J., Glerup M., Paillet M., Bernier P., Holzinger M., « Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method », *Carbon*, **43**, 2397; **2005**
- Steinmetz** J., « Production et étude des propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotube de carbone », *Thèse*, Université Montpellier 2; **2004**
- Strano** M.S., Moore V.C., Miller M.K., Allen M.J., Haroz E.H., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E., « The Role of Surfactant Adsorption during Ultrasonication in the Dispersion of Single-walled Carbon Nanotubes », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 81; **2003**
- Sun** X., Zaric S., Daranciang D., Welsher K., Lu Y., Li X., Dai H., « Optical Properties of Ultrashort Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotube Capsules Down to Sub-10nm », *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 6551; **2008**
- Suslick** K.S., Hammerton D.A., Cline R.E., « The sonochemical hot spot », *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 5641; **1986**
- Suslick** K.S., « Ultrasound, its chemical, physical and biological effects », *VCH Publishers*, New York **1988**
- Suslick** K.S., « Sonochemistry », *Science*, **247**, 1439; **1990**
- Suslick** K.S., Price G.J., « Applications of ultrasound to materials chemistry », *Annual Review Materials Science*, **29**, 295; **1999**

## T

- Teijin**, <http://www.teijinaramid.com/smartsite.dws?id=90>
- 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., Tománek D., Fischer J.E., Smalley R.E., « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, **273**, 483; **1996**
- Thomas Swan**, <http://www.thomas-swan.co.uk/ASP/ProductsAndServices/ProductsAndServices.asp?Type=CARBONNANOMATERIALS>
- Thostenson** E.T., Chou T.W., « On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: Modeling and characterization », *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (5), 573; **2003**
- Tibbets** G.G., « Why are carbon filaments tubular », *Journal of Crystal Growth*, **66** (33), 632; **1984**
- Treacy** M.J., Ebbesen T.W., Gibson J.M., « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, **381**, 678; **1996**

## V

- Vaisman** L., Wagner H.D., Marom G., « The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes », *Advances in Colloid and Interface Science*, **128-130**, 37; **2006**
- Vallés** C., Pérez-Mendoza M., Martínez M.T., Maser W.K., Benito A.M., « CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes », *Diamond and Related Materials*, **16** (4-7), 1087; **2007**
- Van der Hoff** B.M.E., Gall C.E., *Journal of Macromolecular Science. Chemistry*, **A11**, 1739; **1977**
- Velasco-Santos** C., Martinez-Hernandez A.L., Fisher F.T., Ruoff R., Castano V.M., « Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization », *Chemistry of Materials*, **15** (23), 4470; **2003**
- Vigolo** B., Penicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P., « Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. », *Science*, **290** (5495), 1331; **2000**
- Vigolo** B., « Rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et nanotubes de carbone : De l'étude des suspensions à leur mise en forme », *Thèse – Université Bordeaux I*, **2002 - a**
- Vigolo** B., Lucas M., Launois P., Bernier P., Poulin P., « Improved structure and properties of single-wall nanotube fibers », *Applied Physics Letters*, **81** (7), 1210; **2002 - b**
- Viry** L., Derré A., Garrigue P., Sojic N., Poulin P., Kuhn A., « Optimized carbon nanotube fiber microelectrodes as potential analytical tools », *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **389**, 499; **2007**

## W

- Wagner** H.D., Lourie O., Feldman Y., Tenne R., « Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix », *Applied Physics Letters*, **72** (2), 188; **1998**
- Walters** D.A., Ericson L.M., Casavant M.J., Liu J., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., « Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotubes ropes », *Applied Physics Letters*, **74** (25), 3803; **1999**
- Wang** J., Deo R., Maugey M., Poulin P., « Carbon nanotube fibre microelectrode », *Journal of American Chemical Society*, **125**, 14706; **2003**

- Weinberger** C.B., « Level control of Dry-Jet Wet Spinning Process », *US Patent* 3-996-321 Du Pont de Nemours; **1976**
- Williams** G., Watts D.C., « Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function », *Transactions of the Faraday Society*, **66**, 80; **1970**
- Wong** E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M., « Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes », *Science*, **277** (5334), 1971; **1997**

## X

- Xu** X., Thwe M.M., Shearwood C., Liao K., « Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon nanotube–reinforced epoxy thin films », *Applied Physics Letters*, **81** (15), 2833; **2002**

## Y

- Yakobson** B.I., Brabec C.J., Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear response, *Physical Review Letters*, **76** (14) 2511-4, **1996**
- Yu** M-F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S., « Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties », *Physical Review Letters*, **84** (24), 5552; **2000**
- Yu** M-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S., « Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load », *Science*, **287**, 637; **2000**
- Yurekli** K., Mitchell C.A., Krishnamootri R., « Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes », *Journal of the American Chemical Society*, **126** (32), 9902; **2004**

## Z

- Zhang** M., Atkinson K.R., Baughman R.H., « Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology. », *Science*, **306** (5700), 1358; **2004**
- Zhang** M., Yudasaka M., Iijima S., « Diameter Enlargement of Single-Wall Carbon Nanotubes by Oxidation », *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 149; **2004**
- Zhang** X., Li Q., Tu Y., Li Y., Coulter J.Y., Zheng L., Zhao Y., Jia Q., Peterson D.E., Zhu Y., « Strong Carbon Nanotube Fibers Spun from Long Carbon Nanotube Arrays », *Small*, **3** (2), 244; **2007**

**Zhang** Z., Lieber C.M., « Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy », *Applied Physics Letters*, **62** (22), 2792; **1993**

**Zheng** M., Jagota A., Semke E.D., Diner B.A., Mclean R.S., Lustig S.R., Richardson R.E., Tassi N.G., « DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes », *Nature Materials*, **2**, 338; **2003**

**Zheng** M., Jagota A., Strano M.S., Santos A.P., Barone P., Chou S.G., Diner B.A., Dresselhaus M.S., Mclean R.S., Onoa G.B., Samsonidze G.G., Semke E.D., Usrey M., Walls D.J., « Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly », *Science*, **308**, 1545; **2003**