HAL open science

Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances

Thomas Périé

To cite this version:

Thomas Périé. Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . pastel-00634552

HAL Id: pastel-00634552

https://pastel.hal.science/pastel-00634552

Submitted on 21 Oct 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.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux
(ED 397)

Présentée par

M. Thomas Périé

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances

Soutenue le 04 octobre 2011 devant le jury composé de :

Mme Christine Jérôme	Rapporteur
M. Philippe Poulin	Rapporteur
M. François Boué	Président
M. Philippe Barboux	Examinateur
M. Ludwik Leibler	Directeur de thèse
Mme Sylvie Tencé-Girault	Co-directrice de thèse

Université Pierre & Marie Curie - Paris 6
Bureau d'accueil, inscription des doctorants et base de données
Esc G, 2ème étage
15 rue de l'école de médecine
75270-PARIS CEDEX 06

Tél. Secrétariat : 01 42 34 68 35
Fax : 01 42 34 68 40
Tél. pour les étudiants de A à EL : 01 42 34 69 54
Tél. pour les étudiants de EM à MON : 01 42 34 68 41
Tél. pour les étudiants de MOO à Z : 01 42 34 68 51
E-mail : scolarite.doctorat@upmc.fr

A mes parents,

Remerciements

Je remercie tout d'abord Ludwik Leibler de m'avoir accueilli au Laboratoire Matière Molle et Chimie. Merci bien sûr pour ses conseils et la vision précise de la science des polymères dont j'ai pu profiter lors des discussions passionnées et passionnantes que nous avons partagées.

Merci à Sylvie Tencé-Girault d'avoir co-encadré cette thèse et de m'avoir fait confiance tout au long de ces trois années. Au-delà de son expertise pour les expériences de diffractions et de microscopie électronique, son optimisme et sa bonne humeur sans faille m'ont permis de réaliser cette thèse dans une ambiance toujours agréable. Merci.

Je suis reconnaissant à Madame Christine Jérôme et Monsieur Philippe Poulin d'avoir rapporté ce travail et à Monsieur Philippe Barboux d'avoir accepté le rôle d'examinateur. Merci également à Monsieur Francois Boué, mon président de jury. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eues.

Ce travail s'inscrit dans un projet européen HARCANA en collaboration avec plusieurs entreprises belges et allemandes. Ce contexte industriel et favorable aux échanges scientifiques, m'a permis de bénéficier d'un environnement stimulant tout au long de la thèse. Merci pour les moments de détente qu'ont procuré ces soirées européennes de Bucarest à Hambourg, en passant par Madrid et qui ont permis de poursuivre les discussions souvent fort tard dans la nuit.

Je remercie aussi toutes les personnes « permanentes » ou les « sages » du MMC, tuteurs de notre évolution au sein du laboratoire. En particulier Michel Cloitre pour ses discussions sur les SBM et la rhéologie, François Tournilhac et l'art de la conductivité, Sophie Norvez et Ilias Iliopoulos pour la préparation de la soutenance, Renaud Nicolaÿ et Laurent Corté pour les discussions scientifiques, mais aussi touristiques et sportives. Merci aussi à Michèle Milléquant pour son dynamisme et son efficacité, à Anne-Claire Dumanois pour mes demandes toujours urgentes de dépannage informatique et à Sylvia Karpati de

m'avoir débarrassé de ces nanotubes « super toxiques »… Enfin un grand merci à Marie-France Boucher pour son aide au jour le jour et toutes les tracasseries administratives…

Merci aussi à toute notre équipe d'étudiants fiers et valeureux ! A commencer par les plus anciens qui nous ont transmis leur savoir-faire et qui, petit à petit, nous ont laissé les clés des labos : Anne-Carine qui m'a initié aux nanotubes avec ses conseils précieux et très nombreux, Damien et Séverin et leurs trucs et astuces, Cécile et ses éclats de rires, Léa la pro des manips les plus pénibles.

Il y aurait tellement à dire au sujet de notre promo de thésards… Merci Myriam pour les moments à Cargèse où nous travaillions sur une plage à 30°C ! Merci à Julie et sa bonne humeur, à Etienne et wikipedia, à Florine la force tranquille et à Clémentine qui complète l'équipe gagnante. Merci au club des 5 de la promo 2011 pour avoir vécu en parallèle ces trois années. Puis merci aux « p'tits nouveaux » qui ont ramené leurs peps : Jessalyn, Alexandre, Mathieu et Ulysse et les concours divers et variés ; puis les « p'tits derniers » : Morgane et Thomas qui nous ont fait vieillir d'un coup !

Il y a aussi ceux qui ont partagé un bout de ces trois années : France, la maman des thésards, Victoria so british, Nick mon canadien favori, amoureux du pastis et fournisseur de sirop d'érable. Merci aussi à Cécile et à son dynamisme et … comment dire à sa foi en la science... Merci à Fabrice et à ses coups de pouce, à Angela et Chypre.

Merci à vous tous pour ces bons moments.

Au-delà du laboratoire, il y a beaucoup d'autres personnes qui ont suivi, parfois contre leur gré, cette thèse à mes côtés. Merci à mes parents, mes frères Vincent et Mathieu et toute ma famille, les amis, en France et ailleurs qui m'ont sorti la tête des nanotubes au cours de ces trois années riches en émotions. Vous êtes bien trop nombreux pour vous citer tous mais soyez certains que votre soutien m'a été des plus précieux.

Enfin et surtout merci à Clémentine d'avoir vécu ce quotidien à mes côtés, de m'avoir écouté, épaulé, motivé avec autant de bienveillance et de patience.

Merci pour tous ces beaux moments de vie, c'était une belle aventure et ce ne sera pas la dernière !

Introduction **3**

Notations **9**

Chapitre I. Etude bibliographique **11**

I.A. Les nanotubes de carbone (CNT) *12*
I.B. Dispersion des CNT dans les polymères *20*
I.C. Quelques propriétés des composites de CNT *31*
I.D. Conclusion *44*
I.E. Références *46*

Chapitre II.
Dispersion en solvant sélectif **51**

II.A. Introduction *53*
II.B. Experimental section *55*
II.C. Results and discussion *58*
II.D. Conclusion *71*
II.E. References *72*

Chapitre III.
Composite de copolymères triblocs ABC : Relation structure-propriété **75**

III.A. Introduction *77*
III.B. Experimental section *79*
III.C. Results and discussion *81*
III.D. Conclusion *94*
III.E. References *95*

Chapitre IV.
Synthèse de nanocomposites nanostructurés co-continus par masterbatch réactif **97**

IV.A Introduction *99*
IV.B. Experimental section *102*
IV.C. Results and discussion *105*
IV.D. Conclusion *117*
IV.E. References *118*

Chapitre V.
Composites nanostructurés obtenus par mélange fondu **121**

V.A. Synthèse et description des matrices nano-structurées *122*
V.B Nanocomposites à matrice co-continue *133*
V.C Du brasage de réseaux de nanotubes de carbone aux composites hautes performances *147*
V.D. Discussion et conclusion *169*
V.E. Références *172*

Chapitre VI.
Du brasage aux gels de nanotubes **175**

VI.A. Du brasage aux gels de nanotubes *176*
VI.B. Conclusion intermédiaire *199*
VI.C. Renforcement d'un gel thermoplastique PE/PA6* *200*
VI.D. Discussion et conclusion *206*
VI.E. Références *208*

Conclusion **209**

Annexes **213**

Annexe A. Protocoles expérimentaux *213*
Annexe B. Propriétés des alliages PE/10sPA6-NT* *217*
Annexe C. DMA de PE/5sPA11 et du composite PE*/5sPA11-5NT* *218*
Annexe D. DMA du gel sec G23PA6-26NT *219*

Introduction

Le bois, des coquilles d'animaux marins et le fuselage de l'airbus A380 possèdent un point commun : ce sont des composites. L'idée de la conception d'un composite est simple : associer plusieurs composants non miscibles entre eux pour obtenir un matériau avec des propriétés que chaque composant pris séparément ne possède pas.

Le bois est le premier composite (naturel) utilisé par l'homme : sa résistance, particulièrement utile dans la construction, est due à sa structure fibreuse maintenue par de la lignine. Certaines coquilles d'animaux marins sont aussi un exemple instructif. Celles-ci sont formées d'une alternance de couches minérales de carbonate de calcium et de couches organiques issues des sécrétions de l'animal. La structure en mille-feuilles limite la propagation de fissures et améliore la résistance de la coquille. Comme toujours l'homme s'inspire de la nature et utilise le même type d'organisation dans le GLARE (« Glass Laminate Aluminium Reinforced Epoxy »). Ce matériau utilisé aujourd'hui dans le fuselage de l'airbus A380 est formé de feuilles d'aluminium collées entre elles par des résines chargées de fibres de verre. Dans l'industrie des transports, l'usage de composites à la place d'alliages métalliques permet un gain de masse extrêmement rentable dans une ère où le prix du pétrole n'est plus assuré [1].

Dans un sens plus restrictif, un composite est un matériau composé d'une matrice dans laquelle on disperse une charge : c'est à cette famille de composites que nous nous sommes intéressés au cours de ce doctorat. L'impact économique est évident si l'ajout de quelques pourcents d'une charge transforme un matériau de base en matériau haute performance. Par exemple, le torchis ou la bauge est un mélange de terre ou d'argile avec de la paille : ces matériaux sont utilisés dans la construction depuis la préhistoire (**Figure 1**). Aujourd'hui le béton, matériau granulaire lié par du ciment, est renforcé par des tiges de métal. Le torchis et le béton armé possèdent des propriétés en traction que la terre et le béton classique ne possèdent pas.

Les composites avec une matrice de polymère sont une classe de matériaux particulièrement intéressante dans le contexte socio-économique actuel. Les polymères non chargés offrent déjà des avantages de légèreté et de ductilité combinés à une facilité de mise en œuvre ainsi qu'un faible coût de production. Ces caractéristiques les ont placés, moins d'un siècle après leur industrialisation, devant les métaux en termes de consommation annuelle. Cependant, les polymères sont moins rigides que les métaux et surtout non conducteurs ce qui limite leurs applications dans certains domaines techniques. Nous comprenons alors que les nouveaux matériaux hautes performances sont des composites de polymères renforcés par des charges conductrices afin d'allier légèreté, déformabilité, rigidité et conductivité.

Figure 1. Photo d'un mur de bauge montrant la dispersion de la paille dans l'argile [1].

Cette thèse s'inscrit dans le projet européen HARCANA (« High Aspect Ratio Carbon based NAnocomposites ») et dans la problématique de renforcement de matrices polymères par des charges de carbone de dernière génération [2]. Les matériaux composites synthétisés par les différents partenaires sont divisés en trois catégories : les matériaux massifs, les mousses et les membranes. Les charges de carbone dites de nouvelle génération sont des nanotubes, des nanofibres ou encore des feuillets de graphène. Ces charges sont toutes anisotropes avec au moins une dimension inférieure au micromètre. Le projet a été stimulé par des études théoriques et expérimentales qui montrent que quelques pourcents seulement de ces charges atypiques peuvent améliorer les propriétés des composites lorsque 10% ou 20% de charges usuelles comme le noir de carbone sont souvent nécessaires. Toutefois, les modes

de dispersions et les mécanismes de renforcement des nanocomposites sont complexes et soulèvent encore beaucoup d'interrogations.
Le travail présenté a été effectué au sein du laboratoire Matière Molle et Chimie (Unité Mixte de Recherche ESPCI-CNRS 7167) sous les directions du Professeur Ludwik Leibler et du Docteur Sylvie Tencé-Girault. Notre motivation initiale a été d'optimiser la dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères pour réaliser des matériaux alliant à la fois conductivité et renforcement mécanique. Dans un deuxième temps, nous avons réfléchi à la conception de composites et de polymères nanostructurés afin d'obtenir une réelle synergie entre les constituants de la matrice et les nanotubes.

Parmi les charges de carbone, les nanotubes ont des propriétés intrinsèques tout à fait uniques : ils sont longs de plusieurs microns, larges de seulement quelques nanomètres et cumulent à la fois résistance mécanique et conductivité [3,4]. Ces propriétés en font le candidat idéal pour le renforcement des matrices polymères. Malheureusement, les nanotubes de carbone (CNT) ont une forte tendance à s'agréger [5]. De plus, les industriels fournissent les nanotubes sous formes de pelotes denses (**Figure 2**), ce qui rend encore plus délicat leur dispersion dans les composites.

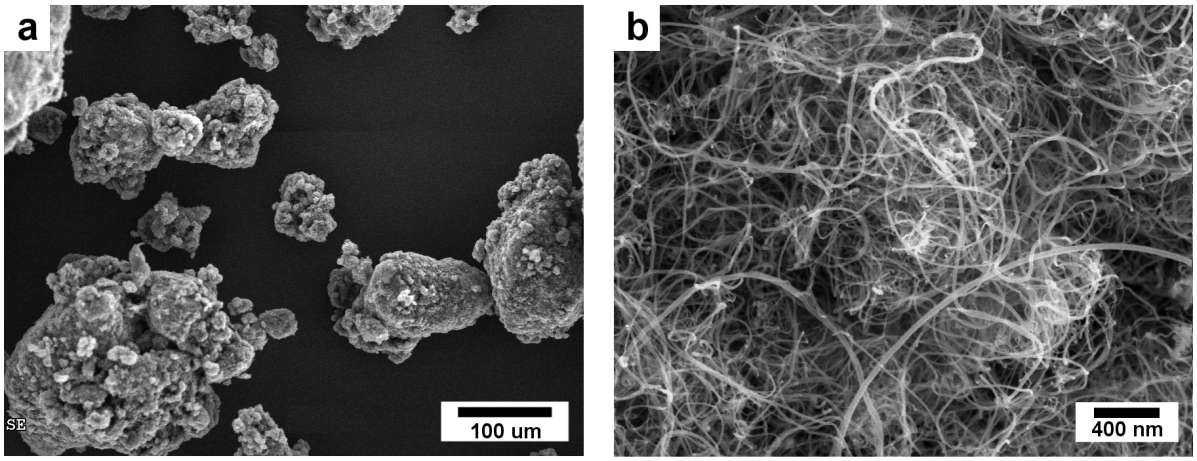


Figure 2. Photos en microscopie électronique à balayage d'agglomérats de CNT utilisés dans cette thèse : a) à faible grossissement, b) à fort grossissement.

Au-delà de la présence d'agrégats qui ont une incidence dramatique sur les propriétés des composites, l'adhésion charge/matrice nécessite une attention particulière. En effet, si l'adhésion est « faible », les contraintes s'accumulent aux interfaces et ne seront pas transmises aux nanotubes. Les méthodes les plus élaborées afin d'obtenir une bonne adhésion charge/matrice consistent à greffer à la surface des nanotubes des chaînes de polymères de

même nature que la matrice. La fonctionnalisation altère l'intégrité des CNT et n'est pas réversible pourtant il n'y a pas ou peu de méthodes efficaces et purement physiques permettant d'améliorer l'adhésion charge/matrice.
Une autre limitation à l'utilisation des nanotubes de carbone découle de leur potentielle toxicité, notamment par inhalation [6]. Une réponse pratique conduit à l'utilisation de masterbatch : ce « pré-composite » est constitué de polymère fortement chargé en CNT (de l'ordre de 10 à 50%) [7,8]. Le masterbatch est plus sûr à transporter et à manipuler qu'une poudre de CNT. Pour obtenir un composite avec un faible taux de charge, il ne reste alors qu'à re-disperser le masterbatch dans une matrice de son choix. Toutefois, si le polymère utilisé dans le masterbatch est différent de celui de la matrice les propriétés du composite seront modifiées, un alliage de polymères se substituant à la matrice homopolymère.

L'utilisation de matrices de plus en plus complexes est une manière simple d'élargir le spectre de propriétés des composites. Dans ce cadre, les alliages de polymères sont particulièrement intéressants car ils cumulent les propriétés des polymères utilisés. Cependant, les alliages couramment utilisés comme matrice sont macro-séparés : la dimension des phases est considérablement plus grande que les nano-charges qui y sont dispersées. L'ajout de nanotubes de carbone dans des alliages de dimensions mesoscopiques reste encore peu exploré. L'obtention d'une réelle synergie entre un alliage nanostructuré et des charges de même dimension est un défi scientifique intéressant auquel nous avons voulu participé.

Au cours de cette thèse, nous avons abordé ces différents problèmes de dispersions de nanotubes de carbone dans les polymères avec comme souci permanent de lier la microstructure aux propriétés macroscopiques des composites. Deux masterbatches qui permettent d'induire la nanostructuration dans des matrices hôtes ont été synthétisés. Comme nous pouvions le penser, cette structuration fine améliore les propriétés macroscopiques des matériaux. De plus, l'étude de la dispersion des CNT dans des alliages de polymères nanostructurés a montré une interaction entre la phase polaire de l'alliage et les CNT. En adaptant la microstructure de l'alliage nous avons optimisé cette interaction : ces composites possèdent alors un réseau de nanotubes consolidé par le polymère polaire adsorbé à ses jonctions. Cette approche a conduit à l'élaboration d'un nouveau concept de gel où l'élasticité est induite par le réseau de CNT consolidé par du polymère.

Ce mémoire est divisé en 6 parties :

- Le chapitre 1 est une étude bibliographique de l'état de l'art des composites de CNT.
- Le chapitre 2 introduit une méthode de dispersion en solution des CNT par des copolymères triblocs ABC. Les masterbatches obtenus après évaporation du solvant ont permis, après re-dispersion dans une matrice de polymère fluoré, d'obtenir des composites nanostructurés avec des propriétés mécaniques intéressantes.
- Le chapitre 3 est une étude de l'influence des CNT sur la morphologie, le renforcement et la conductivité d'une matrice de copolymère tribloc ABC.
- Le chapitre 4 démontre qu'il est possible de synthétiser une large gamme de composites nanostructurés co-continus à l'aide d'un masterbatch réactif.
- Le chapitre 5 étudie l'influence des nanotubes sur des alliages binaires nanostructurés. Nous démontrons aussi que dans certaines limites nous arrivons à adsorber une phase spécifique sur un réseau de nanotubes.
- Le chapitre 6 découle du chapitre 5 où à partir de la même idée nous obtenons un gel possédant des propriétés dynamiques de gonflement et de conductivité.

Tous les chapitres à l'exception du chapitre 1 et 6 sont écrits sous forme d'articles en anglais. Ils sont précédés d'une courte introduction en français précisant les motivations de l'étude et les situant dans le contexte de la thèse.

Références

[1] Guyon E, Pedregosa A, Salviat B, Poss R, Rojat D, Tolédano JC, Valeur B, Widemann T. Matière et matériaux. 2010, Belin.

[2] www.harcana.eu

[3] Ajayan PM. Chem. Rev 1999;99,1787-1799.

[4] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff SR. Science 2000;287:637-640.

[5] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. Phys Rev B 2000;62:13104-13110.

[6] Wang L, Luanpitpong S, Castranova V, Tse W, Lu Y, Pongrakhananon V, Rojanasakul Y. Nano Letters 2011 ;11 :2796-2803.

[7] www.future-carbon.de

[8] Pötschke P, Pegel S, Claes M, Bonduel D. Macromol Rapid Commun 2008;29:244-251.

Notations

ABS	Terpolymère d'acrylonitrile/butadiène/styrène
CNT	Nanotubes de carbone
CVD	Décomposition chimique en phase vapeur
DMA	Analyse mécanique différentielle
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
E, E_c	Module d'Young
E'	Module élastique ou module de conservation
E''	Module visqueux ou module de perte
EA	Poly(éthylène-*stat*-acrylate de méthyl)
G	Module de cisaillement
GPC	Chromatographie d'exclusion stérique
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre
MWNT	Nanotubes de carbone multi-parois
NMR ^{1}H	Résonance magnétique nucléaire du proton
p_c	Seuil de percolation
PA	Polyamide
PB	Polybutadiène
PC	Polycarbonate
PCL	Poly(ε-caprolactone)
PDI	Indice de polymolécularité
PE	Polyéthylène
PE*	Polyéthylène maléisé
PE*-g-PA6	Copolymère greffé avec un squelette de PE* et des greffons de PA6
PEG	Poly(éthylène glycol)
PMMA	Poly(méthyl méthacrylate)
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polychlorure de vinyle

PVA	Alcool polyvinylique
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PVP	Poly(vinylepirrolidone)
PSAN	Poly(styrene-*co*-acrylonitrile)
Q	Facteur de gonflement du gel
Q_c	Valeur critique de gonflement apparent
Q_p	Facteur de gonflement du polymère
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SB	Copolymère dibloc poly(styrène-*b*-butadiène)
SBM	Copolymère tribloc poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-méthyle méthacrylate)
SEM, MEB	Microscope électronique à balayage
SR	Taux de recouvrance
SWNT	Nanotubes de carbone mono-paroi
Tan δ	Rapport du module de conservation et du module de perte
TEM	Microscopie électronique à transmission
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
Φ,φ	Fraction volumique de charge
ρ	Résistivité
ρ_m	Résistivité au gonflement maximum
ρ_0	Résistivité du gel sec
σ_b	Contrainte à la rupture
σ_s, Y_s	Contrainte seuil
ε	Déformation
ε_b	Déformation à la rupture
χ	Paramètre d'interaction de Flory
χ_c	Taux de cristallinité
δ	Paramètre de solubilité
Π	Pression osmotique
ν	Facteur de Poisson

Chapitre I.

Etude bibliographique

Nous dressons dans ce chapitre un bilan des études portées sur la dispersion des nanotubes de carbone dans des matrices polymères. Depuis 20 ans la science de ces composites nouvelles générations s'est considérablement développée. Notre objectif n'est pas de réaliser un résumé exhaustif de l'état de l'art, mais de montrer l'étendue du chemin parcouru en nous appuyant sur des exemples concrets et en gardant toujours à l'esprit les applications finales des matériaux renforcés nanotubes.

Dans une première partie nous décrivons les nanotubes de carbone, leurs modes de synthèses et leurs propriétés intrinsèques. Ensuite, nous présentons les grandes voies de dispersion des nanotubes de carbone dans les homopolymères et les mélanges de polymères afin d'obtenir des composites. Ces voies de synthèses sont divisées en trois groupes : les voies solvant et fondue à partir de nanotubes dits pristines, i.e. utilisés sans modification après leur synthèse et la fonctionnalisation telle que le greffage de macromolécules à la surface des nanotubes comme alternative pour améliorer la dispersion de ces charges. Dans la dernière partie nous présentons les propriétés des composites de nanotubes de carbone les plus intéressantes pour des applications futures : les propriétés électriques, mécaniques et rhéologiques. De nombreuses matrices utilisées étant semi-cristallines nous détaillons aussi l'impact de l'introduction des nanotubes sur la cristallisation de ces matériaux.

I.A. Les nanotubes de carbone (CNT)

I.A.1. Description des nanotubes de carbone

La première observation de nanotubes de carbone (CNT) est reportée par Iijima en 1991 [1] (**Figure 1**). Celui-ci parle alors de microtubules de carbone graphitique en référence à la structure en forme d'épingle allongée de plusieurs microns pour un diamètre de quelques nanomètres. Ces tubes sont formés de feuillets de carbone hybridé sp^2, appelés aussi feuillets de graphène, enroulés en cylindre. En raison de la courbure des feuillets, les atomes de carbone possèdent aussi un caractère sp^3 partiel qui augmente avec la diminution du rayon du cylindre. L'appellation nanotubes de carbone attribuée ensuite à ces structures se subdivise en deux sous catégories avec les nanotubes possédant une seule paroi (SWNT) et ceux possédant un nombre supérieur de parois (MWNT). L'espace entre feuillets est le même que dans le carbone graphite et vaut ~ 0.34 nm dans la direction normale [2]. Les extrémités des nanotubes de carbone peuvent être soit ouvertes soit fermées par des demi-fullerènes composés de pentagones.

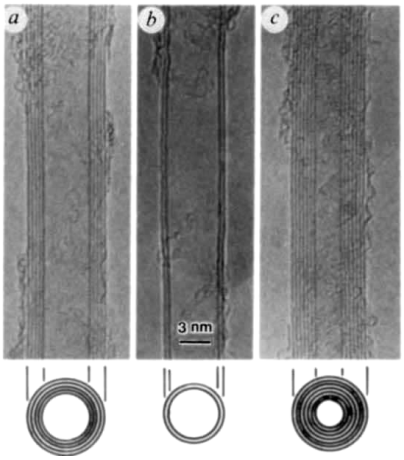


Figure 1. Premières images TEM de nanotubes de carbone. Les lignes sombres correspondent aux feuillets graphitiques. a) Tube de 5 feuillets de graphites. b), c) Tubes de respectivement 2 et 7 feuillets. [1]

Un nanotube peut donc être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Ce repliement est réalisé de telle sorte qu'il va déterminer la structure atomique et la chiralité du CNT. Sur la **Figure 2**, nous définissons comment la « découpe » et l'enroulement d'un feuillet de graphène selon un vecteur chiral conduisent à un tube de structure bien établie. La chiralité est définie par le vecteur d'enroulement ou vecteur chiral $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$; où les entiers (*n, m*) sont les nombres de pas selon les vecteurs unitaires ($\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$) de la maille

hexagonale. L'angle chiral θ représenté sur la **Figure 2a** varie entre les deux valeurs limites 0° et 30°. La configuration $\theta = 0°$ ($n = 0$ ou $m = 0$) est appelée «zig zag» et la configuration $\theta = 30°$ ($n = m$) est appelée «arm chair» étant donné la géométrie des liaisons carbone le long du périmètre du nanotube ; toutes les autres configurations sont dites chirales.

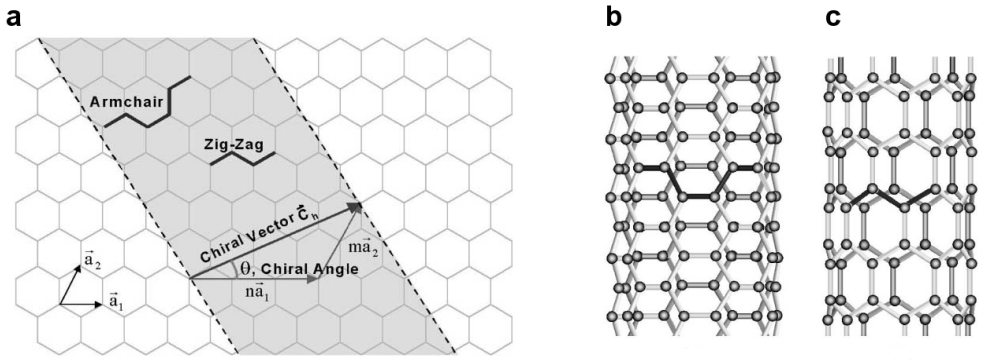


Figure 2. a) Schéma représentant l'enroulement d'un feuillet de graphène pour obtenir un nanotube de vecteur chiral $\vec{C}_h$. b-c) Illustration de la structure atomique d'un nanotube «arm chair» (b) et «zig zag» (c). [3]

La chiralité des nanotubes de carbone a une influence sur leurs propriétés et notamment les propriétés électriques. Les nanotubes mono-paroi « arm chair » sont tous métalliques avec une bande de conduction de 0 eV. Les SWNT avec $n - m = 3i$ (i entier $\neq 0$) sont semi métalliques avec une bande de conduction de quelques meV alors que ceux avec $n - m \neq 3i$ sont semi conducteurs avec une bande de conduction de 0.5 à 1 eV [4]. Les nanotubes multi parois possèdent un mélange de chiralité et par conséquent leurs propriétés sont plus difficiles à prévoir.

Il faut aussi avoir conscience que les nanotubes de carbone ne sont pas des structures parfaites. Les parois peuvent contenir des défauts structuraux développés au cours de la synthèse. Par exemple la **Figure 3** fait apparaître à la place des hexagones des paires heptagone-pentagone appelées défaut « Stone-Wales », des défauts d'hybridation sp^3 ou encore des lacunes dans la structure atomique. Ces défauts de structure ainsi que les extrémités des CNT sous tension sont des zones plus réactives pouvant être facilement fonctionnalisés ou oxydés, lors de l'étape de purification par exemple (cf. chapitre suivant).

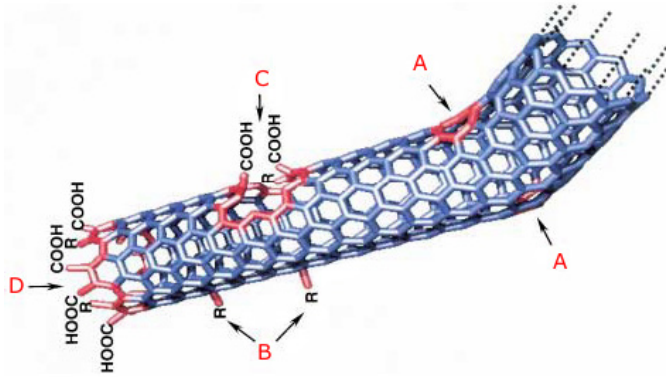


Figure 3. Défauts usuels des SWNT. A : Cycles à 5 ou 7 carbones dans la structure conduisant à un coude. B : site hybridé sp^3 (R = H ou OH). C : Endommagement par des conditions oxydantes laissant un trou dans la structure et des fonctions acides. D : Ouverture d'un SWNT à une extrémité et terminé par des fonctions acides. En plus des terminaisons -COOH, des terminaisons $-NO_2$, -OH, -H et C=0 sont possibles. [5]

I.A.2. Synthèse des nanotubes de carbone

Actuellement, trois méthodes sont principalement utilisées pour produire des CNT: l'arc électrique, l'ablation laser et la décomposition chimique en phase vapeur (CVD) [6]. La méthode d'arc électrique et d'ablation laser nécessitent la condensation d'un gaz d'atomes de carbone généré à partir de carbone solide. Pour la méthode CVD une source de carbone gazeux (hydrocarbure, CO) est décomposée par voie catalytique et les nanotubes se déposent sur un substrat ou grandissent à partir de celui-ci.

La première observation des nanotubes de carbone a été obtenue par la technique de l'arc électrique. Celle-ci repose sur l'utilisation de deux électrodes de graphite de grande pureté en présence d'un gaz inerte dans un four à haute température (T > 3000 °C) (**Figure 4a**). Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes jusqu'à l'obtention d'un arc électrique stable. Le graphite de l'anode est alors consumé et se dépose sous forme de CNT et d'autres particules de carbone sur la cathode. La distance entre l'anode et la cathode est maintenue constante tout au long de la synthèse. Cette méthode est usuellement utilisée pour la synthèse de nanotubes multi-parois mais l'ajout de catalyseur métallique (mélange Ni-Co, Co-Y ou Ni-Y) permet d'obtenir aussi des nanotubes mono-paroi [7]. L'ablation laser consiste à vaporiser une cible de carbone solide par un laser dans un four à haute température (ex. 1200 °C), le matériel synthétisé étant ensuite récupéré sur un collecteur en cuivre (**Figure 4b**). Cette méthode a été adaptée pour obtenir des nanotubes mono-paroi en dopant le graphite par des mélanges Co/Ni [8]. Après optimisation, les méthodes d'ablation laser et d'arc électrique permettent d'obtenir des rendements se limitant à plusieurs dizaines de grammes de CNT par jour. De plus, un taux d'impuretés relativement élevé de type

carbone amorphe et fullerènes non tubulaires produits lors de ces synthèses a conduit au développement de la CVD.

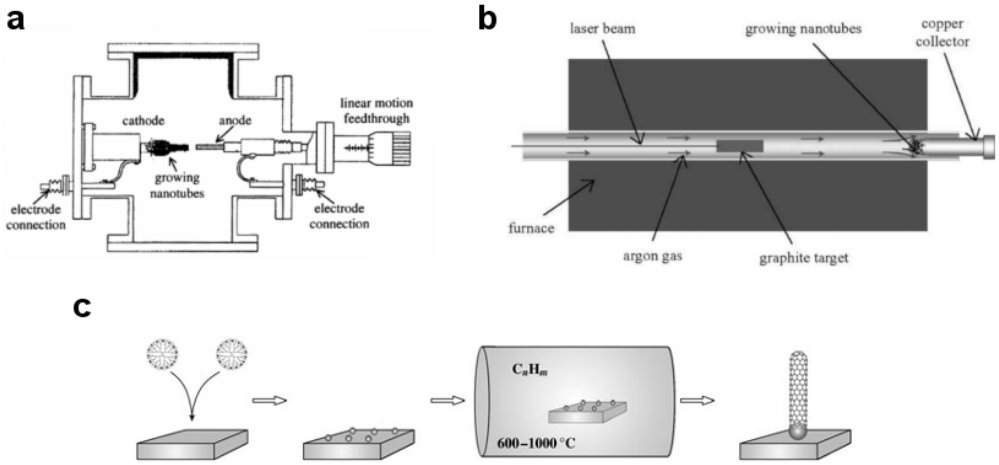


Figure 4. a) Schéma illustrant la méthode d'arc électrique [9]. b) Schéma du procédé d'ablation laser [6]. c) Schéma de la méthode de décomposition chimique en phase vapeur sur un catalyseur fixe [10].

Pour la méthode CVD une source de carbone gazeux (hydrocarbure, CO) est décomposée à haute température par voie catalytique (Ni, Fe, Co). Ce procédé permet une synthèse en continu par l'apport d'une source de carbone sous forme de gaz (**Figure 4c**). La décomposition dépend de la source de carbone et peut descendre jusque 600-700 °C pour les hydrocarbures ce qui permet d'utiliser une grande variété de substrats y compris les verres. Les premières synthèses sont faites sur des substrats recouverts d'une couche de catalyseur. Ce procédé bien que permettant la synthèse de nanotubes alignés (**Figure 5**) est limité par une désactivation de la surface du catalyseur due au dépôt progressif de carbone amorphe, sous produit de synthèse. Le développement de catalyseur injecté sous forme d'aérosol, appelé croissance flottante, a permis de palier à ce problème. La méthode CVD comparée aux voies de synthèse précédentes offre plus de confort et permet d'ajuster la longueur et le diamètre des CNT plus facilement en modifiant la nature du catalyseur. De plus les rendements élevés, pouvant atteindre plusieurs dizaines de kilogrammes par jour, et le taux d'impuretés moindre rendent ce procédé plus adapté à l'industrialisation. Ainsi, plusieurs compagnies commercialisent des MWNT produits par CVD comme FutureCarbon, Arkema, Nanocyl, Hyperion Catalysis International. Carbon Nanotechnology propose aussi des SWNT produits par une méthode issue de la CVD connue sous le nom de décomposition catalytique à haute pression de monoxyde de carbone ou HiPco [3].

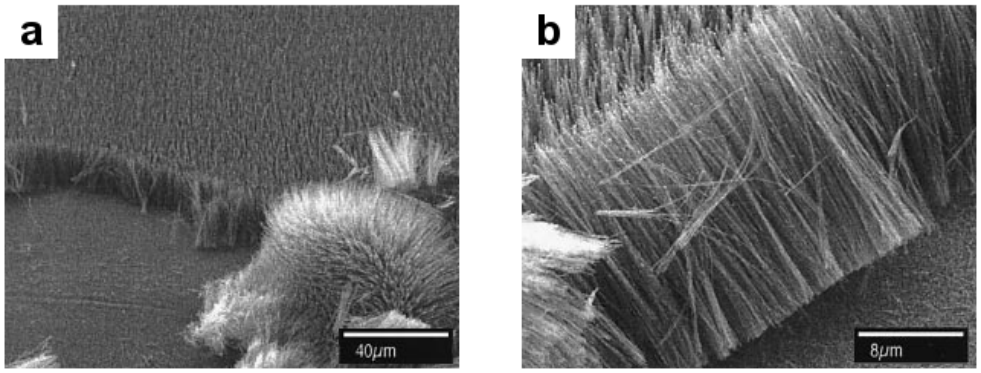


Figure 5. a) Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de CNT perpendiculaires au substrat (verre) obtenu par CVD ; b) Zoom. [11]

Même si les modes de synthèse ont évolué, toutes les méthodes existantes produisent des mélanges de CNT de différentes chiralités avec des taux d'impuretés parfois non négligeables. Usuellement, les particules de catalyseur et les particules de carbone non tubulaires sont oxydées soit par un traitement thermique sous atmosphère oxydante soit dans un bain d'acide (H_2SO_4 et/ou HNO_3) suivi par des lavages successifs (**Figure 6**) [12]. Ces conditions peuvent conduire à une oxydation des nanotubes de carbone par des fonctions hydroxyles ou acides changeant ses propriétés de surface. Si cette nouvelle fonctionnalité n'est pas recherchée les fonctions de surface peuvent être éliminées par un traitement thermique à haute température (T > 1000 °C). Une méthode de purification plus douce consiste à disperser les CNT en solution à l'aide de surfactants. Après centrifugation de la dispersion obtenue, les CNT présents dans le surnageant sont récupérés alors que les impuretés, plus denses, forment le culot [13].

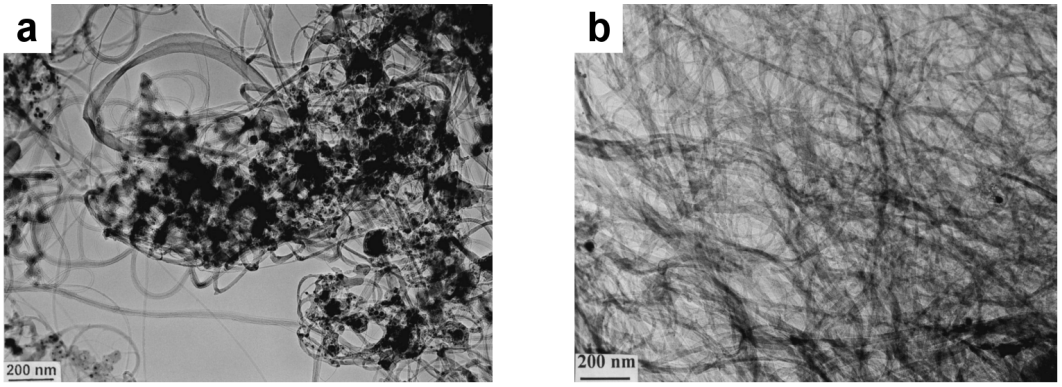


Figure 6. Photos TEM de SWNT synthétisé par la méthode d'ablation laser: a) avant purification montrant la présence explicite de catalyseur et b) après traitement acide. [12]

I.A.3. Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont tout d'abord uniques par leurs dimensions car avec un diamètre (*d*) de l'ordre du nanomètre et une longueur (*L*) de plusieurs microns ils possèdent un facteur de forme $a = L/d$ entre 100 et 1000. Au-delà de ces caractéristiques géométriques, les nanotubes possèdent des propriétés électriques, thermiques, mécaniques, magnétiques impressionnantes. Le **Tableau 1** résume les caractéristiques théoriques et expérimentales des CNT comparées à titre indicatif au carbone graphite.

On ne peut pas parler de nanotubes de carbone sans mentionner l'élément constitutif : le graphène à l'origine de ses principales propriétés. La découverte du graphène, rappelons-le, a permis à Andre Geim et Konstantin Novoselov d'obtenir en 2010 le prix Nobel de physique pour :

"[...] groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene" [14]

Tableau 1. Propriétés expérimentales et théoriques des nanotubes de carbone. [15,16]

Propriété	CNT	Graphite
Masse volumique	0.8 g/cm^3 pour SWNT 1.8 g/cm^3 pour MWNT (théorique)	2.26 g/cm^3
Module d'Young	~ 1 TPa pour SWNT ~ 0.3-1 TPa pour MWNT	1 TPa (dans le plan)
Contrainte à la rupture	50-500 GPa pour SWNT 10-60 GPa pour MWNT	
Résistivité	5-50 μΩ.cm	50 μΩ.cm (dans le plan)
Conductivité thermique	3000 W.m^{-1}.K^{-1}	3000 W.m^{-1}.K^{-1} (dans le plan) 6 m^{-1}K^{-1} (axe-*c*)
Susceptibilité magnétique	22x10^6 EMU/g (perpendiculaire au plan) 0.5x10^6 EMU/g (parallèle au plan)	
Expansion thermique	Négligeable (théorique)	-1.10^{-6} K^{-1} (dans le plan) 29.10^{-6} K^{-1} (axe-*c*)
Stabilité thermique	>700 °C (dans l'air) ; 2800 °C (sous vide)	450-650 °C (dans l'air)
Surface spécifique	10-20 m^2/g	

Les propriétés électriques et mécaniques des CNT ont pu être mesurées directement à l'aide de montages à l'échelle du nanomètre (**Figure 7**). Les performances électriques des CNT dépendent de leur chiralité et potentiellement de leur densité de défauts. Il en va de même pour les autres caractéristiques physiques.

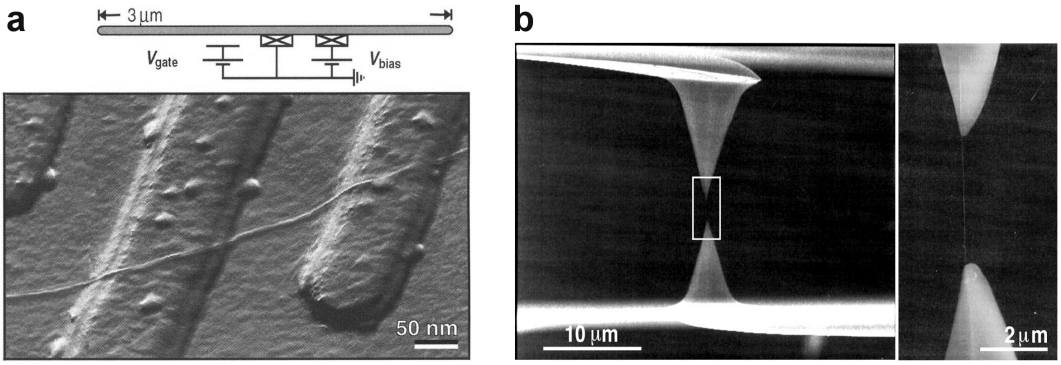


Figure 7. a) Image AFM d'un CNT déposé sur un substrat Si/SiO_2 avec deux électrodes de platine et le diagramme du circuit correspondant [17]. Le nanotube est déposé par spin-coating entre deux électrodes éloignées de 140 nm entre lesquelles un potentiel V_{bias} est appliqué. Un potentiel de porte est appliqué à la troisième électrode en haut à droite pour moduler le potentiel électrostatique du tube. b) Montage d'un nanotube fixé entre deux pointes d'AFM pour effectuer une courbe de traction *Contrainte vs. Déformation* à l'échelle « nano » [18].

Même si le module mesuré en traction uni-axiale est de l'ordre du TPa, le diamètre de l'ordre du nanomètre permet une certaine flexibilité des CNT. Pour démontrer cette vision Sano *et al.* ont fonctionnalisé les CNT par un traitement oxydant et couplé leurs extrémités par du dicyclohexylcarbondiimide (DCC) selon le schéma réactif de la **Figure 8a** [19]. Un grand nombre de CNT forme alors des anneaux de diamètre d'environ 540 nm (**Figure 8b**). En modélisant les CNT par le «modèle du ver» comme des chaines de polymères semi-rigides («worm-like polymers») ceux-ci présentent une longueur de persistance de environ $l_p \sim 800$ nm. Les nanotubes les plus courts $L < 1.5\ l_p$ sont rigides et restent sous forme de tubes en solution. Au contraire les CNT plus longs que 1600 nm ($2\ l_p$) sont sujets à des fluctuations thermiques importantes. Si l'on compare la longueur de persistance des CNT à d'autres systèmes, celle-ci est proche de celles des chaînes de polymères rigides comme l'ADN ($l_p \sim 50$ nm) [20] et même inférieure à celle des filaments d'actine ($l_p \sim 8$ µm) [21].

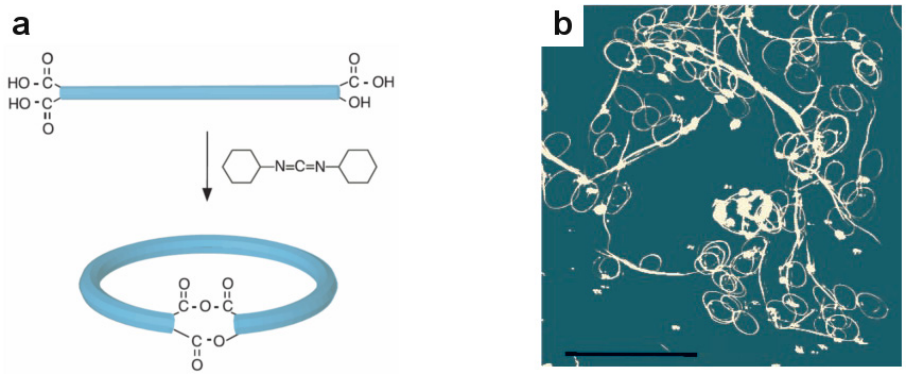


Figure 8. a) Schéma de fermeture des CNT par le DCC. b) Image AFM d'anneaux de CNT déposés sur du mica (échelle : 5 µm). [19]

La relation entre la longueur de persistance (l_p) et le module d'Young (E) mesuré en traction uni-axiale pour un cylindre de diamètre (d) est donnée par la formule suivante [22,23] :

$$l_p = \frac{\pi}{64}\frac{Ed^4}{k_b T} \qquad (1)$$

où k_b la constante de Boltzmann et T la température en Kelvin.

Ainsi à 298 K, avec E = 0.5 TPa, et d = 1nm; la longueur de persistance calculée selon (1) est égale à 6 µm. Cette valeur plus haute que la valeur expérimentale peut s'expliquer par l'influence des défauts qui peuvent faciliter la courbure des CNT (**Figure 3**).

La capacité des CNT à être mouillés par des polymères est une propriété critique pour transmettre les propriétés des CNT à une matrice dans le but de renforcer des matériaux. Nous préciserons plus loin cet aspect essentiel des composites qui est l'interface charge/matrice. Expérimentalement, des mesures de tension de surface ont été réalisées par une méthode proche de la balance de Wilhelmy sur des nanotubes mono-paroi [24]. La mesure directe des angles de contact CNT/polymères est aussi possible et a été effectuée sur des nanotubes multi-parois [25]. Les valeurs obtenues par les méthodes dites « de Wilhelmy » et « directe » sont résumées dans le **Tableau 2**. L'énergie de surface totale des CNT, indépendamment de la méthode, est proche de celle d'une fibre de graphite (40.3 mJ/m^2) [26] et conforme aux estimations théoriques [27] de 40-80 mJ/m^2. Cependant les valeurs diffèrent légèrement selon les méthodes expérimentales. Plusieurs facteurs sont mis en cause. Tout d'abord la nature de la surface des CNT (fonctions polaires, défauts topologiques) peut influer. De plus, pour la mesure directe l'effet de la température a été négligé, ce qui pourrait conduire à une surestimation de la composante polaire de l'énergie de surface.

Tableau 2. Tension de surface des nanotubes de carbone.

	Tension de surface $\gamma = \gamma^D + \gamma^P$ (mJ/m²)	Composante dispersive γ^D (mJ/m²)	Composante polaire γ^P (mJ/m²)	Polarité %
Wilhelmy	27.8	17.6	10.2	37
Directe	45.3	18.4	26.9	60

I.B. Dispersion des CNT dans les polymères

Grâce à leurs propriétés intrinsèques décrites précédemment, les nanotubes apparaissent comme des charges particulièrement intéressantes pour obtenir des matériaux composites polymère/CNT à forte valeur ajoutée. Cependant ces derniers ont une forte tendance à s'agglomérer et ainsi leur dispersion dans les polymères s'avère difficile. Le potentiel entre deux SWNT dans le vide a été dérivé d'un modèle universel développé pour les systèmes graphitiques [28] où les interactions de Van der Waals sont définies par un potentiel de Lennard Jones centré sur chaque atome. Ainsi comme nous pouvons le voir sur la **Figure 9**, un large potentiel attractif existe pour deux nanotubes distants de moins de 2 nm avec un minimum proche de 40 k_bT par nanomètre de contact. Si on considère des nanotubes de 1 µm de long et en contact sur cette longueur, l'énergie de contact devient 40.000 fois égale à l'énergie thermique !

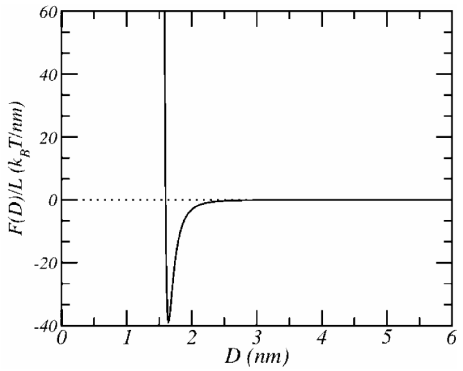


Figure 9. Potentiel spécifique d'interaction entre deux CNT parallèles en fonction de la distance les séparant [29].

I.B.1. Voies de préparations des composites à base de CNT

I.B.1.1. Dispersion physique par voie solvant

La voie solvant, par sa praticité et son efficacité, est certainement la méthode la plus utilisée pour obtenir des composites. Cette voie est décomposée en trois étapes : dispersion des CNT en solution, mélange avec le polymère souhaité et enfin précipitation du polymère ou évaporation du solvant pour obtenir le composite final. Cependant mis à part dans les solutions très acides, par exemple d'acide sulfurique ou chlorosulfonique [30], les CNT ne sont pas ou très peu solubles dans les solvants usuels tels que l'eau ou les solvants organiques. Ainsi il est préconisé d'utiliser un additif lors de la première étape de dispersion en solution.

De plus, une étape de sonication est souvent réalisée avant ou après l'ajout de ces agents dispersant pour initier la dé-agrégation des amas de CNT.

Une première méthode pour obtenir des dispersions stables se base sur l'adsorption d'homopolymère à la surface des CNT. Cette approche repose sur un bilan thermodynamique simple : le coût entropique causé par l'adsorption du polymère est négligeable par rapport au gain d'énergie libre dû à l'écrantage de l'interaction solvophobe entre le solvant et les CNT [31]. Ainsi des solutions stables de nanotubes ont été obtenues dans l'eau par sonication en présence de polyvinyle pyrrolidone (PVP) et de polystyrène sulfonate (PSS) [31]. Après dépôt de ces dispersions sur un substrat, les nanotubes apparaissent majoritairement individualisés (**Figure 10a**). Des possibilités de conformations du PVP à la surface des CNT sont montrées sur la **Figure 10b** dans le cas de l'adsorption d'une monocouche de polymère. Il est aussi possible d'utiliser des polymères conjugués [32,33] ou possédant des groupes pyrènes [34] qui par des interactions de type π-π avec la surface des CNT peuvent améliorer la dispersion des CNT en solution.

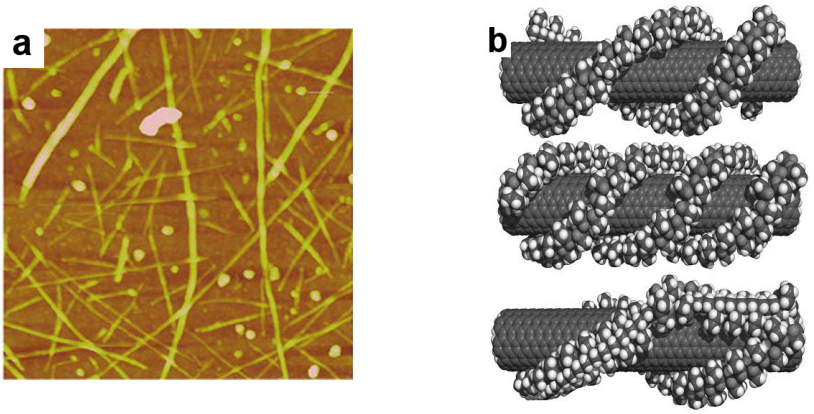


Figure 10. a) Images AFM d'une suspension de PVP-SWNT après dépôt sur un substrat (largeur de la photo : 1 µm). b) Arrangement possible d'adsorption de PVP sur un SWNT; du haut vers le bas : double hélice, triple hélice, changement d'orientation par rotation d'une liaison du squelette polymérique. [31]

L'adsorption d'homopolymère pour disperser des CNT en solution telle que développée précédemment est relativement peu décrite dans la littérature. Au contraire, l'utilisation de copolymère à bloc en solvant sélectif, par exemple d'un dibloc AB dans un bon solvant de B, est devenue courante. Dans ce cas le bloc A, en mauvais solvant, s'adsorbe à la surface du CNT alors que B, en bon solvant, reste en solution et permet une répulsion stérique entre les CNT. L'adsorption d'un copolymère AB peut être vue comme sur la **Figure**

11a. Ici seul B est libre et modélisé par une chaine de polymère greffé sur le nanotube et A est assimilé à la liaison covalente CNT-B [35]. Le résultat obtenu, dans le cas où B est du poly(éthylène glycol) (PEG), est représenté sur la **Figure 11b**. Il apparaît alors que la composante répulsive crée une barrière énergétique de plusieurs k_bT pour une chaine de PEG de 50 monomères. Cette barrière énergétique augmente aussi avec la densité de greffage. Cette approche développée par Shvartzman-Cohen *et al* est généralisable à tout copolymère dibloc [35,36].

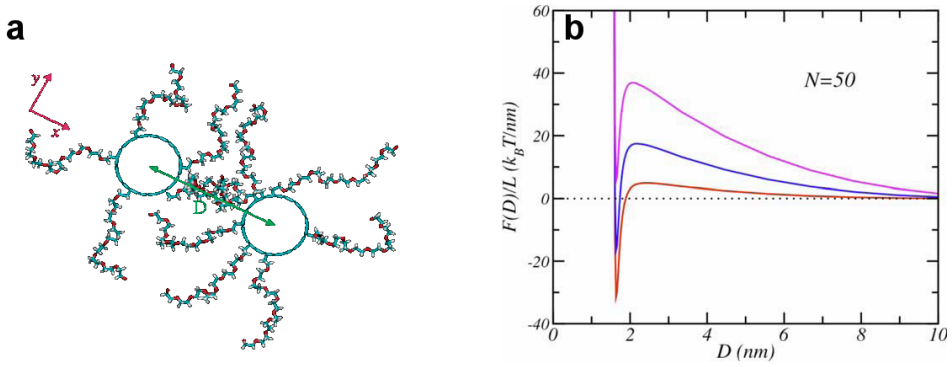


Figure 11. PEG attaché à la surface de deux CNT. a) Modélisation moléculaire de l'adsorption [35]. b) Potentiel entre ces deux CNT en fonction de la distance entre tubes pour 50 unités monomères (PEG) et les densités de greffage de : 2 nm^{-1}, 3.3 nm^{-1}, 4.7 nm^{-1} du bas vers le haut [29].

Les exemples de diblocs déjà utilisés pour obtenir des suspensions stables sont nombreux comme les copolymères diblocs de poly(éthylène glycol)-*b*-poly(propylène glycol) et de polystyrène-*b*-poly(tert-butyl acrylate) et les copolymères triblocs de poly(éthylène glycol)-*b*-poly(propylène glycol)-*b*-poly(éthylène glycol) et de poly(éthylène glycol)-*b*-polydiméthylsiloxane-*b*-poly(éthylène glycol) [36]. La **Figure 12a** montre une image en microscopie optique d'une dispersion de 1% en masse de CNT par du polystyrène-*b*-polyisoprene (PS-*b*-PI) dans du diméthylformamide (DMF), bon solvant du PS, après dépôt sur une plaque de verre [37]. Dans ces conditions, la suspension de couleur encre (insert) est bien dispersée et ne précipite pas au cours du temps. L'image en microscopie électronique de la **Figure 12b** met en évidence l'adsorption d'une couche de polymère d'une épaisseur ~ 5 nm. L'ajout de PS dans ces solutions permet par la suite d'obtenir des composites après évaporation de solvant.

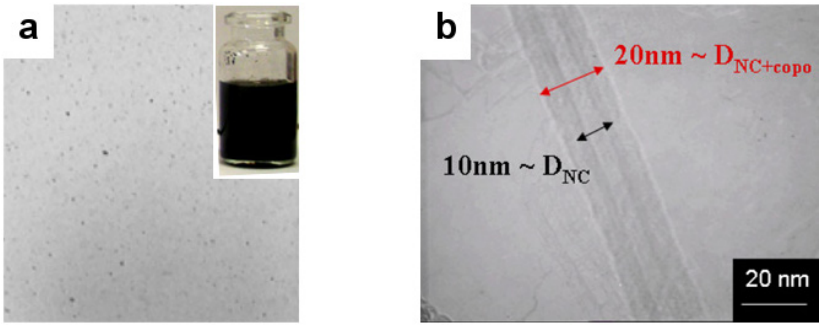


Figure 12. a) Microscopie optique d'une solution de CNT/PS-*b*-PI (horizontal = 300 µm), insert : vial de la solution. b) Image TEM. [37]

En lieu et place des polymères, l'utilisation de surfactants permet aussi d'obtenir des suspensions stables de CNT. Dans ce cas, un mécanisme en trois étapes a été démontré par spectroscopie de fluorescence: la sonication initie l'ouverture de l'agrégat de CNT, l'adsorption de surfactant permet ensuite de propager l'ouverture avant séparation complète des nanotubes [38]. Différentes possibilités d'auto-assemblages sont montrées sur la **Figure 13** : cylindrique, hémi-micellaire ou encore une adsorption aléatoire [39].

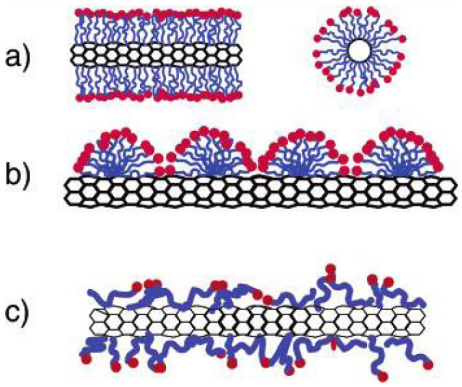


Figure 13. Types d'adsorption possibles de surfactants sur la surface des CNT : a) SWNT encapsulé dans une micelle cylindrique de surfactant ; b) adsorption hémi-micellaire ; c) adsorption aléatoire. [39]

De nombreux surfactants avec un haut HLB (Hydrophyle-Lypophyle Balance) ont été utilisés avec succès dans l'eau. Parmi eux nous pouvons citer les surfactants ioniques les plus courants tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) [39,40], le dodécylbenzène sulfonate de sodium (NaDDBS) [41] ou encore des surfactants non ioniques comme le Tween-60 ou Tween-80 [42]. Comme dans le cas des polymères, la possibilité d'interaction π-π entre la surface des CNT et les groupements aromatiques a été mise en avant pour expliquer la grande efficacité de dispersion du NaDDBS [41] ou du Dowfax anionique (alkyldiphenyl-oxide disulfonate) [43]. Les suspensions stables ont permis après solubilisation du polymère dans

l'eau d'obtenir, par exemple, des composites de PEG [42]. En milieu non aqueux, des surfactants non ioniques comme le polyoxyéthylène-8-lauryl dans l'acétone [44] et le Triton X-100 dans le tétrahydrofurane [45] ou dans la decaline [42] permettent aussi de stabiliser des CNT. Ainsi, après addition du polymère et évaporation du solvant une grande gamme de composites est obtenue dans des matrices époxy [44], acrylique [45] ou polypropylène (PP) [42]. La **Figure 14** compare des images de microscopie optique de composites de PP avec 1% en masse de MWNT avec ou sans ajout de Triton X-100 lors de la dispersion en solution. Nous pouvons voir que l'ajout de surfactant diminue considérablement la taille caractéristique des agrégats dans le matériau final.

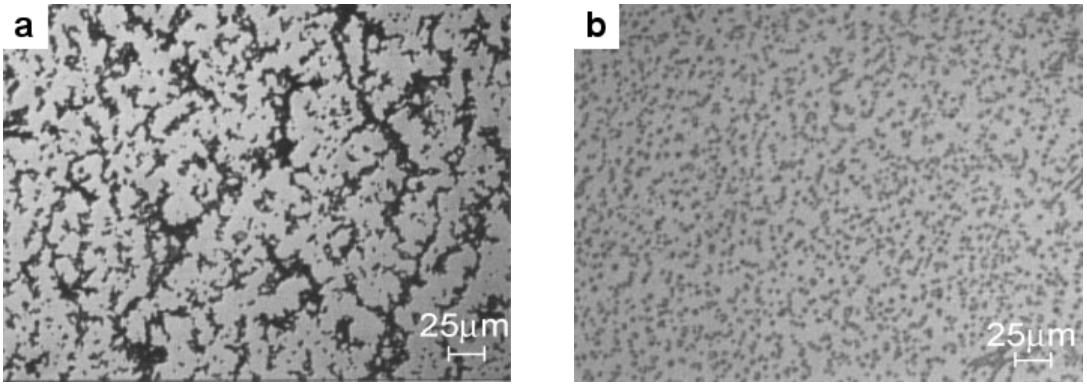


Figure 14. Microscopie optique: a) PP + MWNT ; b) PP + MWNT stabilisé par du Triton X-100. [42]

La dispersion des CNT en utilisant des homopolymères, des copolymères à bloc ou des surfactants de faible masse molaire permet donc d'obtenir des suspensions stables de CNT et des composites. Comme nous l'avons précisé au début l'usage de la sonication est toutefois nécessaire pour initier la séparation des CNT. Lors de la sonication, un phénomène de cavitation se produit dans la solution. Des bulles sont alors nucléés et vont générer localement des taux de déformations considérables lors de leurs implosions. Les forces de friction générées entre le liquide en mouvement et les CNT permettent ainsi de désagréger les amas denses mais peuvent aussi étirer les nanotubes jusqu'à provoquer leur rupture [41,46,47].

I.B.1.2. Dispersion par voie fondue

La méthode la plus directe, sans solvant ni à priori d'agent dispersant, pour obtenir des composites consiste à disperser les CNT par voie fondue en utilisant un mélangeur ou une extrudeuse. Le principe est de vaincre le potentiel attractif entre tubes grâce à l'énergie apportée lors d'un mélangeage intense. La qualité de la dispersion peut être modulée par la température, la vitesse de rotation et le temps de résidence.

Pour un fluide newtonien la contrainte appliquée aux agrégats de CNT, vus comme des particules, peut être approximée par la formule suivante $\tau=k.\eta.d\gamma/dt$ où $d\gamma/dt$ est le taux de cisaillement, k dépend de la forme de la particule et η est la viscosité du fondu [48]. Nous voyons donc que la contrainte dépend linéairement de la viscosité qui elle-même diminue avec la température pour les polymères fondus. Un exemple est donné pour des composites à base de polycarbonate sur la **Figure 15** où une élévation de la température de 50 °C conduit à un état de dispersion clairement inférieur [49]. Récemment il a aussi été montré que pour une même contrainte τ la viscosité du polymère a une influence sur la dispersion obtenue [50]. En effet, un polymère de plus faible viscosité peut éroder les agrégats par un mécanisme « d'infiltration désagrégation » [51] et conduire dans certaines limites à des dispersions plus efficaces.

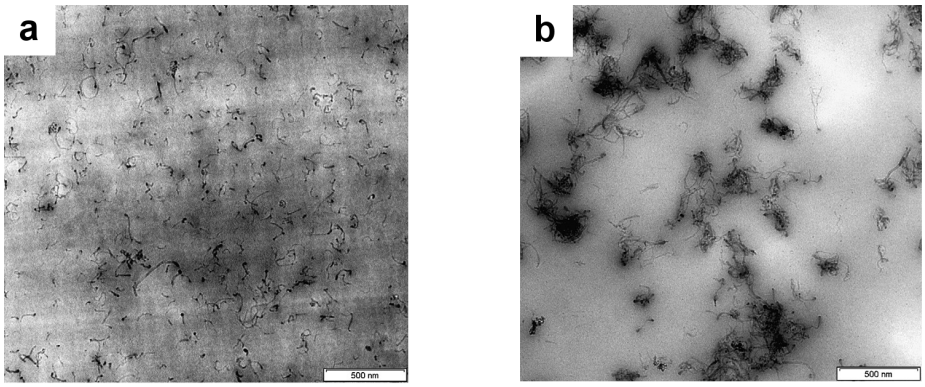


Figure 15. Images TEM de polycarbonate avec 0.875% en masse de MWNT: a) extrudé à 250 °C, 50 rpm et 15 min ; b) extrudé à 300 °C, 50 rpm et 15 min. [49]

La dispersion directe en fondu a été utilisée pour la plupart des thermoplastiques courants tels que les polyéthylènes (HDPE [52,53] et LDPE [53,54]), le polypropylène (PP) [55,56], le polystyrène (PS) [57], le poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) [58], le polyamide-6 (PA6) [59,60], le polycarbonate (PC) [61,62] ou encore des élastomères thermoplastiques [63]; cette liste n'est pas exhaustive. Une contrepartie existe néanmoins car ce mode de dispersion mécanique conduit inéluctablement à la rupture des CNT lors du mélangeage intense [57].

Cette voie en fondu est un procédé facilement extrapolable pour des applications industrielles par sa praticité et par la capacité de produire des gros volumes en des temps réduits. La vision industrielle a vu se propager une approche qui consiste à utiliser des « masterbatch » de polymères contenant des fortes teneurs de CNT, typiquement 10-50% en masse, à re-disperser dans des matrices hôtes choisies [64]. Cette approche possède plusieurs avantages : tout d'abord l'industriel final n'aura pas à utiliser une poudre pulvérulente et potentiellement

toxique [65,66] mais des granulés de polymère chargé en CNT, ensuite ce masterbatch pré-dispersé peut faciliter la dispersion des CNT dans la matrice hôte. L'inconvénient étant bien sûr que dans le cas où le polymère du masterbatch et le polymère hôte ne sont pas identiques, le polymère du masterbatch aura un impact qui ne peut être négligé sur la morphologie et les propriétés du composite.

Il faut aussi considérer le fait que la qualité de la dispersion par voie fondue dans les différentes matrices n'est pas uniquement dépendante de la force mécanique mise en jeu pour disperser les nanotubes. En effet, des interactions favorables entre la matrice et les nanotubes lors du mélange fondu peuvent faciliter la dispersion des CNT. Bien qu'un classement absolu entre les différents polymères soit impossible étant donné la complexité des phénomènes dynamiques et thermodynamiques en jeu lors d'un mélange en fondu, il apparait par exemple dans la littérature qu'il est plus difficile de disperser des nanotubes dans du PE que dans du PA6. La nature de ces interactions sera abordée plusieurs fois par la suite et notamment dans les paragraphes I.B.2 et I.C.3 ce qui permettra de comprendre qualitativement ces différences de comportement.

I.B.1.3. Dispersion grâce à la fonctionnalisation chimique des CNT

Une voie complémentaire à celles proposées précédemment consiste à modifier chimiquement la surface des nanotubes pour faciliter leurs dispersions dans les solvants et/ou polymères. Dans le cas de greffage de molécules courtes la modification d'énergie de surface permet de faciliter la dispersion. Le greffage de macromolécules, lui, engendre une répulsion d'origine stérique par un mécanisme analogue à celui discuté dans l'adsorption de copolymères à blocs en solvant sélectif.

Comme pour les fullerènes, la réactivité chimique des CNT repose sur la tension induite par la pyramidalisation des atomes du plan de graphène et sur des défauts d'alignement des orbitales π [67]. Le premier exemple de fonctionnalisation a été abordé implicitement lors du paragraphe sur la synthèse des CNT. En effet, la purification des CNT bruts par des acides forts (HNO_3, $KMnO_4/H_2SO_4$) [47,68] induit la formation de fonctions carboxyliques à la surface des nanotubes. Ces fonctions peuvent être utilisées pour obtenir une meilleure dispersion lors de mélanges en fondu avec des polymères polaires comme le PA6 [69] ou le poly(éthylène glycol) (PEG) [42]. La chimie des CNT s'est ensuite considérablement développée par transposition des réactions de la chimie organique. La **Figure 16** référence quelques réactions possibles à la surface des nanotubes : fluorination [70], ozonolyse [71], etc…

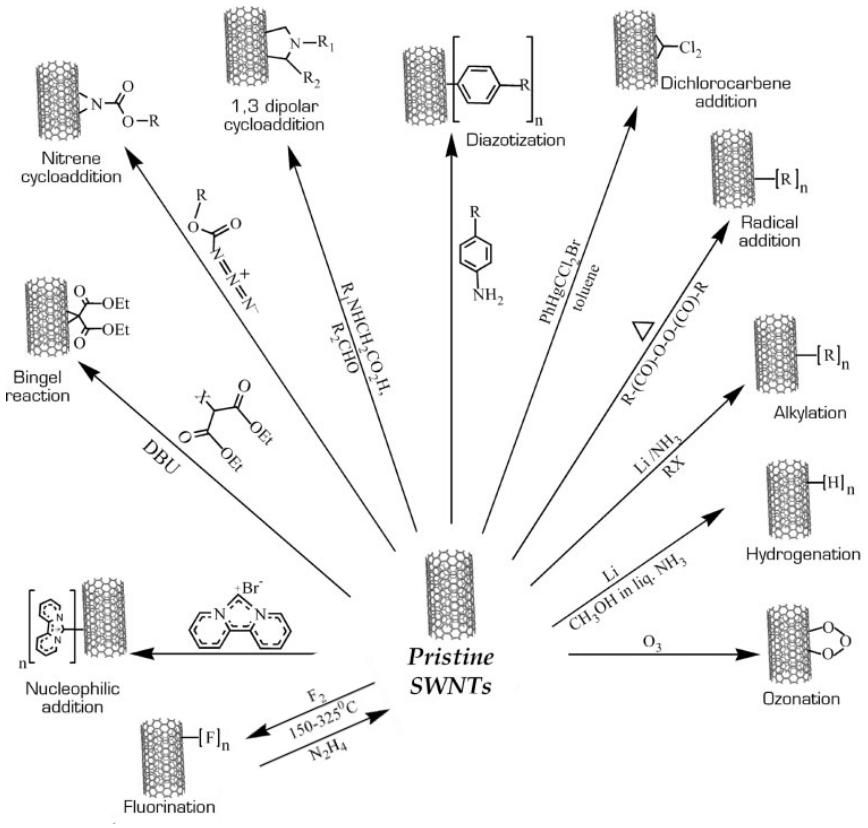


Figure 16. Schéma décrivant des réactions de fonctionnalisations des CNT [72].

Cet éventail de réactions peut être utilisé afin de greffer directement de manière covalente des polymères préparés en amont. Ainsi, des nanotubes greffés PS [73,74], PEG [75], PP [76], ou encore greffés avec des polymères hyper-branchés de polyamide-polyimide [77] ou de poly(ether cétone) [78] ont pu être synthétisés. A l'inverse de cette méthode dite « grafting onto », la polymérisation peut se faire à partir de la surface de nanotubes, cette approche est appelée « grafting from ». La **Figure 17** montre un schéma de greffage classique en deux étapes de PMMA [79]. Tout d'abord les CNT sont fonctionnalisés par un amorceur de polymérisation, un bromure dans ce cas, puis débute l'étape de polymérisation proprement dite, ici l'ATRP. D'autres techniques de polymérisation ont été utilisées comme l'ouverture de cycles [80-82], la polymérisation en émulsion [83], ou des synthèses radicalaires classiques [84] pour l'obtention de nanotubes greffés poly(ε-caprolactone) (PCL) [80], polypeptide [81], PA6 [82], PMMA [83] ou encore poly(4-vinylpyridine) [84].

L'avantage des méthodes de greffage de polymère soit par « grafting onto » ou « grafting from » réside en la possibilité de greffer un polymère de même nature que la matrice dans laquelle on souhaite disperser les nanotubes. Ainsi on optimise aisément les interactions et la dispersion entre le CNT greffé et la matrice.

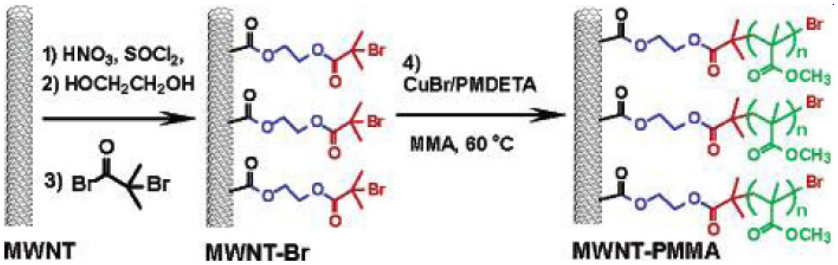


Figure 17. Synthèse d'un nanotube greffé PMMA par la méthode « grafting from » [79].

I.B.2. Dispersion de CNT dans des mélanges de polymères

Dans le chapitre I.B.1. nous avons traité de dispersion de CNT dans des homopolymères. Or les mélanges de polymères sont un moyen simple d'obtenir de nouveaux matériaux à coût réduit. L'avènement des matériaux composites conduit naturellement à l'introduction de charges conductrices telles que le noir de carbone dans ces mélanges de polymères [85,86]. Nous allons nous intéresser ici à la dispersion de nanotubes de carbone dans des mélanges de polymères immiscibles obtenus par voie fondue. Nous pouvons donc naturellement nous poser la question : comment se déroule la dispersion de nanotubes de carbone dans des mélanges de polymères? Est-il possible de ségréger les nanotubes dans une phase ou à l'interface entre les deux phases et peut-on prévoir la sélectivité de cette dispersion?

Nous pouvons citer par exemple des mélanges de PA6 et de terpolymère d'acrylonitrile/butadiène/styrène (ABS) [87] où les CNT sont répartis de manière homogène dans la phase PA6. De manière similaire une ségrégation dans la phase PA6 ou dans la phase PC a été obtenue respectivement dans les mélanges PE/PA6/CNT et PE/PC/CNT [64]. D'autres composites type A/B/CNT ont été obtenus en mélangeant en fondu des composites de PA6/CNT ou PA12/CNT avec un copolymère : le poly(éthylène-*stat*-acrylate de méthyl) (EA) [88]. Comme le montre explicitement la **Figure 18**, la localisation des CNT va dépendre du type de PA utilisé. Dans le cas de mélange EA/PA6/CNT les CNT se situent à l'interface entre les deux phases alors que dans les mélanges EA/PA12/CNT les nanotubes se trouvent dans la phase PA12.

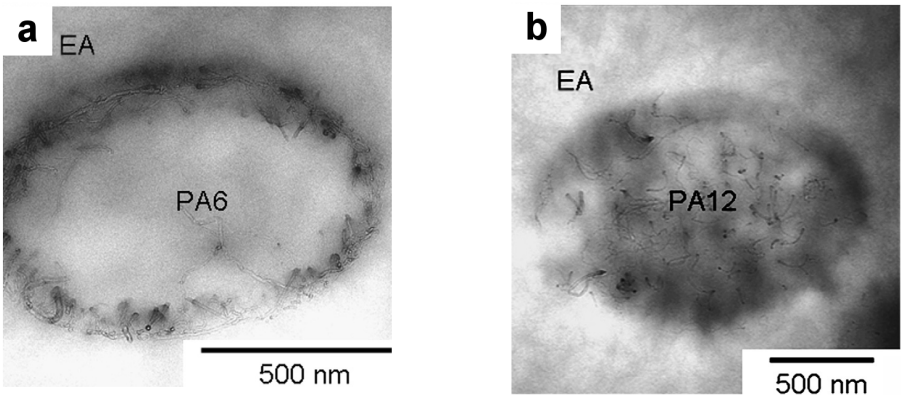


Figure 18. Images TEM des mélange a) EA/PA6/CNT et b) EA/PA12/CNT [88].

Dans le cas de composite A/B/CNT, la thermodynamique est souvent utilisée pour justifier les résultats expérimentaux. En effet, la minimisation des énergies interfaciales permettrait de prévoir la localisation des charges dans un système à l'équilibre. Selon l'équation d'Young la localisation d'une charge à l'équilibre est donnée par le coefficient de mouillage w_a [89] :

$$w_a = \frac{\gamma_{CNT-B} - \gamma_{CNT-A}}{\gamma_{A-B}} \tag{2}$$

γ_{CNT-A}, γ_{CNT-B}, γ_{A-B} sont respectivement les énergies interfaciales entre les CNT et le polymère A, entre les CNT et le polymère B et entre les polymères A et B.

Si w_a est supérieur à 1, les CNT sont préférentiellement dans la phase du polymère A et si w_a est inférieur à -1, les CNT sont dans la phase B. Dans le cas intermédiaire : $-1 < w_a < 1$, les CNT se situent à l'interface. Les énergies interfaciales sont directement calculées à partir des composantes polaires et dispersives des énergies de surfaces. Deux approches sont majoritairement pratiquées utilisant les équations de moyenne géométrique et de moyenne harmonique. L'équation de moyenne harmonique étant valide pour les systèmes de faibles énergies de surfaces et l'équation de moyenne géométrique pour ceux de plus hautes énergies.

Equation de moyenne harmonique :

$$\gamma_{i-j} = \gamma_i + \gamma_j - 4\left[\frac{\gamma_i^d \gamma_j^d}{\gamma_i^d + \gamma_j^d} + \frac{\gamma_i^p \gamma_j^p}{\gamma_i^p + \gamma_j^p}\right] \tag{3}$$

Equation de moyenne géométrique :

$$\gamma_{i-j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\left(\sqrt{\gamma_i^d \gamma_j^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma_j^p}\right) \tag{4}$$

où γ_i et γ_i sont les énergies de surface des espèces i et j, γ_i^p et γ_j^p sont les composantes polaires de i et j, γ_i^d et γ_j^d sont les composantes dispersives de i et j.

Le **Tableau 3** résume les prédictions thermodynamiques obtenues pour certains mélanges abordés dans ce chapitre. Les valeurs numériques et le détail du calcul sont présents dans les articles correspondants. Ainsi, nous pouvons voir que la corrélation avec les résultats expérimentaux est parfaite.

Tableau 3. Résumé de la localisation des CNT dans des mélanges binaires A/B.

Mélange	Ref.	w_a calculé selon (3)	w_a calculé selon (4)	Prédiction	Expérience
PE/PA6/CNT	64	-1.95	-2.32	PA6	PA6
PE/PC/CNT	64	-2.50	-3.83	PC	PC
EA/PA6/CNT	88	-0.7	-0.8	Interface	Interface
EA/PA12/CNT	88	-2.9	-4.0	PA12	PA12

Il arrive que la prédiction basée uniquement sur ces hypothèses thermodynamiques ne corresponde pas à l'expérience. En effet, l'ordre de mélange des trois composants peut avoir une influence sur la sélectivité de la dispersion. Ainsi dans les mélanges EA/PA12/CNT si les CNT sont d'abord pré-dispersés dans l'EA ou si les trois composants sont mélangés simultanément, les CNT vont se situer majoritairement à l'interface. Deux cas de figures sont avancés dans la littérature pour expliquer ces différences de comportement. Tout d'abord il peut arriver que le système soit dans un état hors équilibre conduisant à une morphologie « bloquée » cinétiquement. Une autre explication peut être une modification de l'énergie de surface des CNT par adsorption du polymère. Dans le cas d'une adsorption irréversible, l'équilibre thermodynamique est alors modifié. Cette adsorption peut être induite par des interactions de type Van der Waals et/ou électrostatique, par exemple des interactions CH-π entre polymères et CNT [90].

I.C. Quelques propriétés des composites de CNT

I.C.1. Propriétés électriques

Les nanotubes sont intrinsèquement plus conducteurs que la plupart des métaux. Ce potentiel a été utilisé avec succès dans de nombreuses matrices polymères.

I.C.1.1. Percolation et effet tunnel

Lorsque la dispersion obtenue est satisfaisante l'incorporation de CNT dans une matrice permet une augmentation de la conductivité (σ) de plusieurs ordres de grandeurs pour des taux de charges extrêmement faibles, i.e. en dessous de 1% massique de CNT [91,92,93]. La **Figure 19** montre un exemple de composite de CNT dans du PS où la conductivité augmente de 14 ordres de grandeurs comparée à la conductivité de la matrice seule (~ 10^{-14} S/m) [94]. Ce gain en conductivité sera d'une extrême utilité, que ce soit pour réaliser des revêtements et peintures électrostatiques ou des protections contre les interférences électromagnétiques.

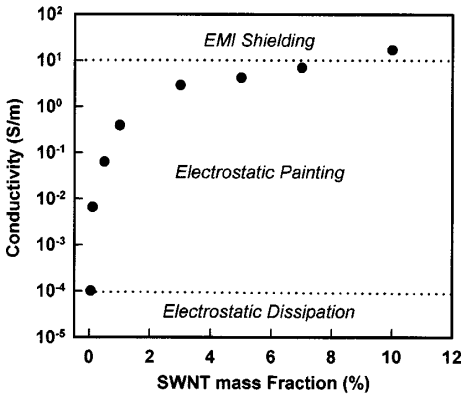


Figure 19. Conductivité électrique de SWNT-PPE/PS en fonction du pourcentage massique de CNT. Les lignes pointillées délimitent les frontières pour différentes applications. [94]

Comme le montre la **Figure 19**, lorsque des particules conductrices sont dispersées dans des matrices isolantes le composite devient brusquement conducteur au dessus d'un taux de charge précis. Cette frontière, définissant le seuil de percolation p_c, est due à l'établissement d'un réseau tridimensionnel des charges au sein de la matrice. La fraction critique p_c dépend à la fois de la géométrie et de l'orientation des particules [95]. Dans le cas de charges sphériques le seuil de percolation est usuellement au dessus de 20vol% [96]. Pour des charges tubulaires distribuées aléatoirement, le seuil de percolation dépend du ratio diamètre sur longueur (i.e. le facteur de forme), ce qui offre des seuils de percolation

beaucoup plus faible qu'avec des charges sphériques. Une prédiction de p_c est donnée par la relation [97] :

$$p_c \sim d/2L \quad (5)$$

où d est le diamètre du tube et L sa longueur.

La **Figure 20a** montre des courbes de conductivité pour des composites à matrice PE avec des fractions volumiques (Φ**)** croissantes de fibres de carbone (CNF) et de CNT [98]. Les deux types de charges ont des longueurs comparables mais des largeurs différentes : les fibres font 45 nm de large contre seulement 20 nm pour les CNT. Comme le précise la relation (5), le seuil de percolation pour les composites PE/CNT ($p_c \sim 2.2vol\%$) est plus faible que celui des composites de PE/CNF ($p_c \sim 7.8vol\%$).

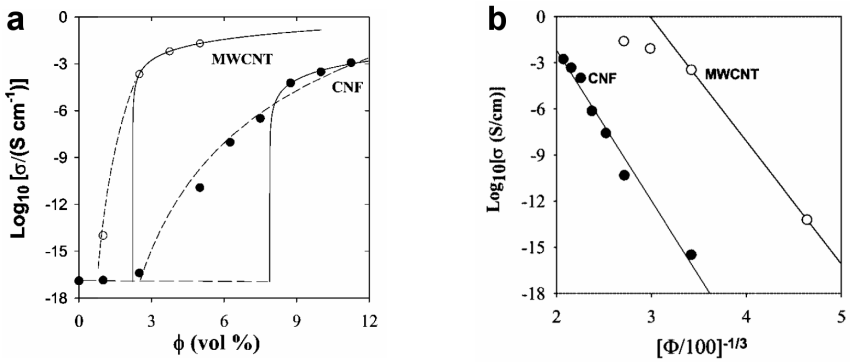


Figure 20. a) Logarithme de la conductivité électrique en fonction de la concentration volumique de charges. La ligne continue montre le fit selon la théorie de la percolation (6) et la ligne en pointillée le fit selon l'effet tunnel. b) Logarithme de la conductivité électrique en fonction de $\Phi^{-1/3}$. [98]

Dans la théorie classique de la percolation, au dessus de ce seuil de percolation la conductivité obéit à la loi [99] :

$$\sigma = (p - p_c)^t \quad \text{pour } p > p_c \tag{6}$$

où t est l'exposant critique, p la fraction volumique de charge et p_c le seuil de percolation. Les prédictions théoriques prévoient un exposant t égal à 2 pour des particules sphériques ou inférieurs jusqu'à 1.4, pour des objets allongés comme les nanotubes [100]. Sur la **Figure 20a** nous pouvons voir une bonne corrélation au dessus de p_c pour les composites de PE/CNT et PE/CNF avec des valeurs de t respectivement égales à 1.8 et 2.

La théorie de la percolation détermine le moment où les particules forment un réseau au sein de la matrice. Pourtant en dessous du seuil de percolation, les composites sont généralement déjà plus conducteur que la matrice seule. Cette propriété provient d'un mécanisme quantique bien connu: l'effet tunnel. La conduction électrique entre deux nanotubes espacés par du polymère de la matrice peut ainsi s'appréhender comme un transfert d'électrons à travers un espace isolant. La conduction par effet tunnel est régie selon :

$$\sigma \propto exp(-Ad) \tag{7}$$

où A représente la hauteur du potentiel de l'effet tunnel et d la distance entre charges. Si l'on suppose une distribution aléatoire de particules conductrices la distance moyenne entre elles est égale, en première approximation, à $\Phi^{-1/3}$. La dépendance linéaire entre Log(σ) et $\Phi^{-1/3}$ est représentée sur la **Figure 20b** pour les composites PE/CNT et PE/CNF et indique un mode de conduction par effet tunnel en dessous de p_c.

Dans une première approche le caractère conducteur des composites est donc assimilé à l'établissement d'un réseau de charges individuelles. La présence de polymères dans les nœuds de ce réseau influence largement la conductivité par effet tunnel. En pratique, le mode de mise en forme a une importance cruciale sur la qualité de la dispersion et la conductivité du matériau composite [101,102]. Pax exemple lors d'une dispersion en fondu si la vitesse de cisaillement est trop faible ou la température non adaptée la dispersion des CNT peut être mauvaise avec une distribution d'agrégats de CNT distants les uns des autres. Cette situation conduit à un matériau isolant même à fort taux de charges. De manière plus subtile une dispersion parfaite est aussi défavorable. En effet si l'état final de dispersion conduit à l'isolement des CNT le matériau est lui aussi isolant, c'est le cas pour le composite de PC/CNT de la **Figure 21a**. Cependant dans ce cas, un traitement thermique post extrusion peut conduire à une ré-agglomération des CNT en fondu. La **Figure 21b** montre qu'après

pressage à haute température du composite PC/CNT les CNT diffusent pour former des clusters interconnectés et ce matériau préalablement isolant devient alors conducteur [102].

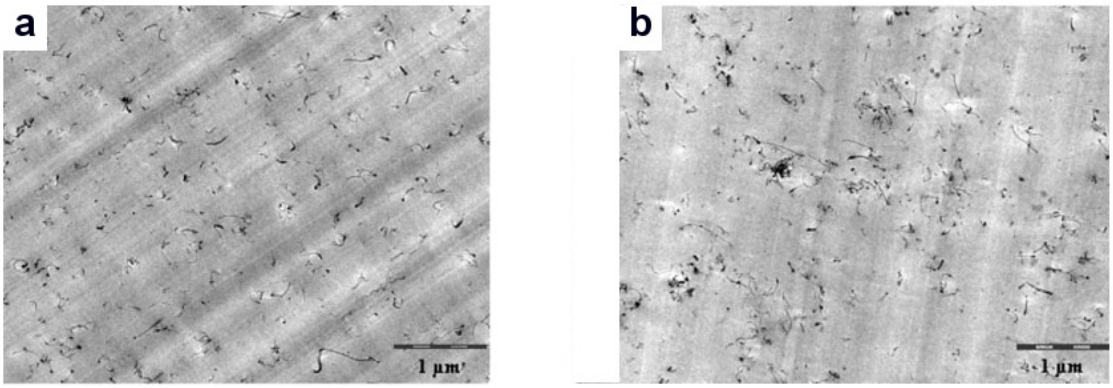


Figure 21. Photos TEM de PC + 1% de CNT a) après extrusion (échantillon non conducteur), b) après pressage à 300 °C, 7 min (échantillon conducteur) [102].

I.C.1.2. Double percolation

Le chapitre I.B.2 montre qu'il est possible de disperser sélectivement des CNT dans une phase ou à l'interface d'un mélange de polymères A/B macro-séparé. La propriété la plus recherchée découlant de cette dispersion sélective est la diminution du seuil de percolation électrique.

Des composites PE/PC/CNT sont réalisés en mélangeant des masterbatches de PC/CNT dans du PE. Pour ces composites la **Figure 22** montre que la conductivité est maximale (i.e. la résistivité est minimale) lorsque les phases PE et PC sont co-continues [103]. Les CNT étant dispersés dans la phase PC, la continuité de cette phase est nécessaire pour atteindre la percolation des CNT dans le matériau. La sélectivité de la dispersion dans le PC diminue le volume accessible par les CNT et donc le taux de charge nécessaire pour obtenir la percolation électrique (ici 1% en masse de CNT). La dispersion et la percolation des CNT dans une phase d'un alliage co-continu est appelée double percolation. Avec cette même stratégie la synthèse de composites de CNT et d'alliages co-continus PA6/ABS [87,104], PP/ABS [105] et PA6/PC [64] a permis d'atteindre des seuils de percolation électrique bas.

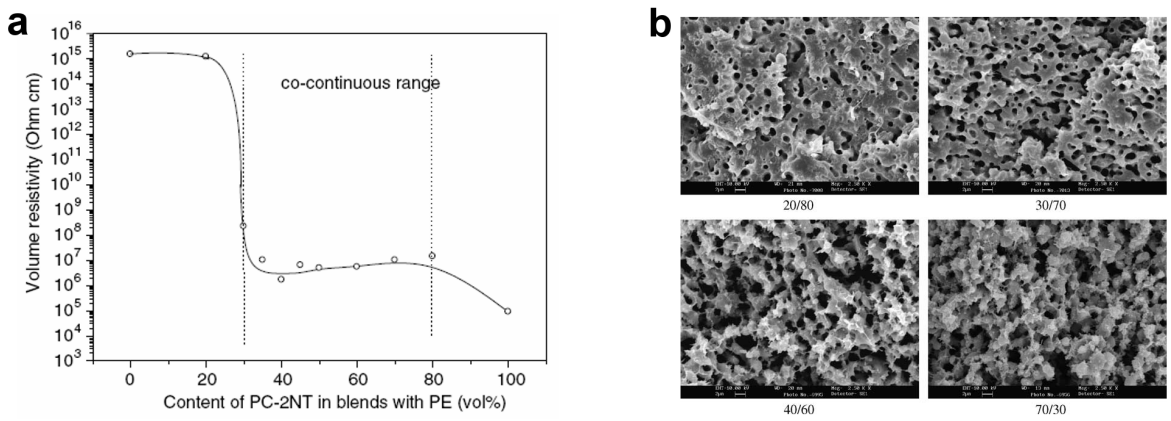


Figure 22. a). b) Résistivité en fonction de la proportion de PC+CNT dans le mélange PC/PE/CNT ; b) clichés MEB de mélanges PC/PE (vol%) [103].

I.C.2. Cristallisation

Les propriétés des matériaux polymères semi-cristallins dépendent de leur organisation cristalline et il est donc important de montrer ici comment les CNT peuvent affecter cette cristallinité.

L'introduction de CNT peut tout d'abord agir comme une «impureté» et augmenter le nombre de germes disponibles pour nucléer la cristallisation. Cette situation est favorable à la nucléation hétérogène et conduit à l'accélération de la vitesse de cristallisation isotherme [106,107]. Le cas de composite de PE/CNT est décrit sur la **Figure 23** et indique clairement que la cristallisation du PE est beaucoup plus rapide après l'ajout de CNT [108]. La mesure du temps pour lequel on obtient 50% de cristallinité ($t_{1/2}$) montre qu'à 122 °C, 1% en masse de CNT diminue $t_{1/2}$ à 7% du $t_{1/2}$ de la matrice seule, cette différence est encore plus significative à 123 °C. Par contre l'augmentation du taux de nanotubes de 1% à 10% en masse a une influence mineure sur la cinétique de cristallisation isotherme. En cristallisation non isotherme, un cas plus complexe mais plus proche des conditions industrielles, l'effet nucléant est visible par une augmentation dans les composites de la température de cristallisation de la matrice par rapport à la cristallisation de la matrice non chargée [106,107,59].

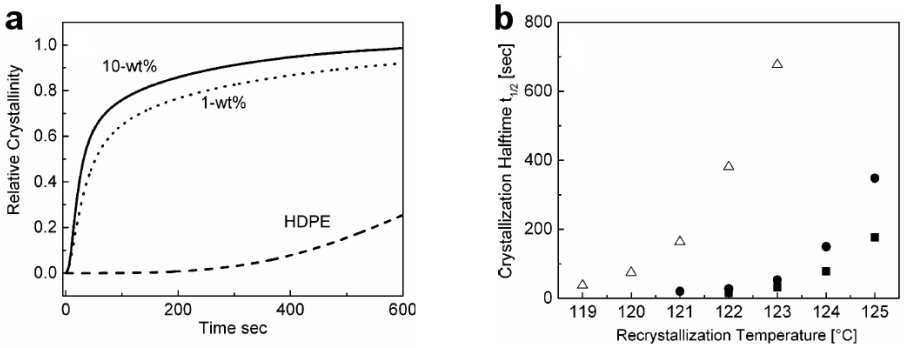


Figure 23. a) Taux de cristallinité à 123 °C b) Demi-temps de cristallisation en fonction de la température de cristallisation pour le PE (triangles), PE + 1%CNT (cercles), PE + 10%CNT (carrés) [108].

Une autre conséquence de la présence des CNT est la modification de la morphologie cristalline de la matrice. Le cliché de microscopie optique obtenu entre polariseurs croisés de la **Figure 24a** montre des sphérulites en croix de Malte typiques du PA6 de plusieurs dizaines de microns de diamètre [107]. Le composite de PA6/CNT obtenu dans des conditions similaires possède la morphologie cristalline présentée sur la photo de la **Figure 24b**. Nous constatons que la densité des sphérulites augmente considérablement mais ces derniers possèdent des tailles plus petites, de l'ordre du micron. La multiplication des germes et la gêne stérique lors de la croissance cristalline due à la présence des CNT expliquent ce phénomène.

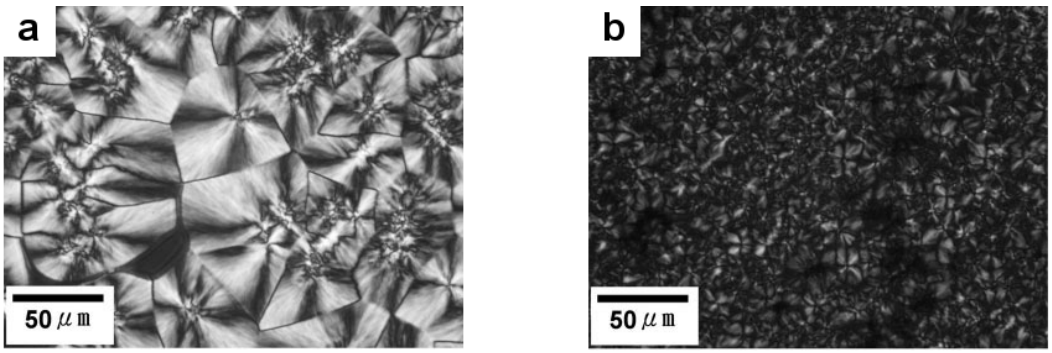


Figure 24. Microscopie optique entre polariseurs croisés : a) PA6 ;b) PA6+0.25%CNT [107].

D'autre part la croissance de lamelles trans-cristallines sur les nanotubes a été observée dans des composites PA6/CNT [59]. Cette croissance épitaxiale est réalisable grâce à un bon accord de mailles entre les CNT et la phase α du PA6. Comme le montre la **Figure 25a**, une signature de croissance est visible sur des thermogrammes de cristallisation par un dédoublement du pic de cristallisation du PA6. Le pic à plus basse température (T_{c1}) est attribué au PA6 de la matrice et le pic à haute température (T_{c2}) aux lamelles trans-cristallines

qui croissent à la surface des nanotubes. La proportion de PA6 trans-cristallin augmente avec la quantité de CNT et donc le ratio des intensités I_2/I_1 augmente aussi. La **Figure 25b** montre un cliché de microscopie électronique représentant les lamelles trans-cristallines (A) et les lamelles de la matrice (B). Cette nucléation perpendiculaire à la surface des CNT a aussi été observée pour des composites de PE/CNT [108] et PP/CNT [109]. Il a également été observé que la présence de CNT peut modifier la phase cristalline de la matrice polymère [110]. En effet, dans les composites de PA6/CNT nous pouvons observer la formation de la phase α dans des conditions où le PA6 cristallise en phase γ.

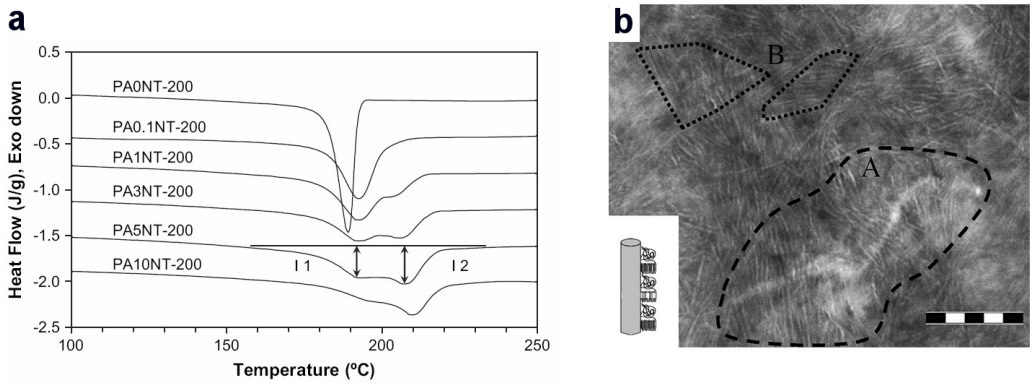


Figure 25. a) Thermogrammes du PA6 et des composites PA6xNT où x représente le taux de CNT extrudé à 200 rpm (PA6xNT-200); b) Cliché TEM du composite PA6 + 0.1% CNT – échelle 200 nm montrant les lamelles trans-cristallines (A) et les lamelles de la matrice (B). [59]

Nous avons vu deux exemples où l'influence des CNT sur la cristallisation est fréquemment observée :

- la modification de la cinétique de cristallisation qui parvient selon l'histoire thermique du matériau à augmenter la cristallinité de la matrice,
- la présence d'une couche trans-cristalline pouvant améliorer l'adhésion charge/matrice.

Ces deux situations peuvent conduire à de meilleures performances mécaniques.

I.C.3. Propriétés mécaniques

Les structures tubulaires alliées à des propriétés mécaniques extraordinaires et une faible densité font des CNT une charge avec un fort potentiel pour le renforcement des matériaux composites. Dès 1999 les premiers composites de CNT dans une matrice d'alcool polyvinylique (PVA) synthétisés par voie solvant ont montré une propension à augmenter la rigidité des matériaux [111]. Cependant, l'amélioration n'offrait qu'un gain décevant face aux attentes : cette amélioration étant uniquement favorable pour des taux de charges très élevés

(> 20% en masse). Avec le développement des méthodes de dispersion, les performances des composites à base de nanotubes se sont largement améliorées. Pour des composites à matrice PVA et poly(9-vinyl carbazole) les modules d'Young augmentent respectivement d'un facteur 1.8 et 2.8 après l'ajout de 1% et 8% en masse de CNT [112]. Par la suite, les CNT introduits dans des matrices semi-cristallines comme le PA6 [113] ou amorphes comme le PS [114] ont permis des augmentations de modules respectives de 72% et 42% pour seulement 1% en masse de CNT.

Un modèle répandu pour prédire le module d'Young (E_c) d'un composite comportant des charges anisotropes non orientées est le modèle Halpin-Tsai [115] :

$$E_c = \left[\frac{3}{8}\,\frac{1+2(l_{CNT}/d_{CNT})\eta_L\varphi_{CNT}}{1-\eta_L\varphi_{CNT}} + \frac{5}{8}\,\frac{1+2\eta_T\varphi_{CNT}}{1-\eta_T\varphi_{CNT}}\right]E_M \qquad (8)$$

$$\eta_L = \frac{(E_{CNT}/E_M)-1}{(E_{CNT}/E_M)+2(l_{CNT}/d_{CNT})}$$

$$\eta_T = \frac{(E_{CNT}/E_M)-1}{(E_{CNT}/E_M)+2}$$

où l_{CNT}/d_{CNT} est le rapport longueur sur diamètre des CNT; E_c, E_M et E_{CNT} sont respectivement les modules d'Young du composite, de la matrice et des CNT; φ_{CNT} est la fraction volumique de charge.

La formule (8) suppose une adhésion parfaite entre les charges et la matrice, si cette condition n'est pas respectée le modèle surévalue le module du composite. Un mauvais transfert de contraintes entre la matrice et les CNT dû à la présence d'agrégats ou à une adhésion matrice/CNT insuffisante peut limiter fortement l'effet renforçant des charges [116,117]. Nous voyons aussi l'importance du ratio l_{CNT}/d_{CNT} qui montre que le module augmente avec le rapport de forme. La rupture des nanotubes engendrée lors de la mise en forme des composites est donc un élément essentiel à prendre en compte. De plus un autre paramètre sensible est le module d'Young des CNT (E_{CNT}) : E_{CNT} reste difficile à estimer puisque de nombreux paramètres tels que la densité de défauts et les caractéristiques géométriques (nombre de parois, diamètre, longueur) [18,118] influent sa valeur réelle. Une prise en compte sérieuse de tous ces facteurs aboutit à une modélisation correcte des modules mesurés [119,120].

Nous savons maintenant que les CNT influencent la cristallinité des polymères semi-cristallins [113,118]. Cette modification de cristallinité de la matrice contribue de manière

difficilement quantifiable au module final. La nucléation trans-cristalline à partir de la surface des CNT renforce également l'adhésion polymère/CNT et améliore les propriétés mécaniques du composite.

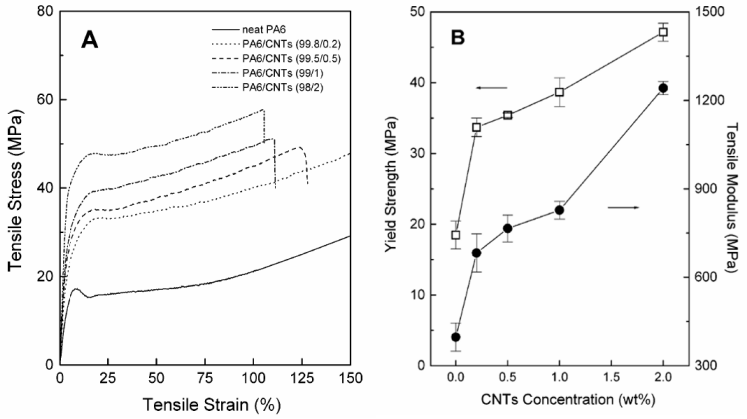


Figure 26. a) Courbe contrainte-déformation du PA6 et des composites de CNT-PA6 ; b) Module d'Young et contrainte seuil pour le PA6 et les composites de CNT-PA6. [113]

La **Figure 26** représente les propriétés aux grandes déformations de composite de PA6/CNT. Nous constatons que le module d'Young et la contrainte seuil augmentent considérablement avec le taux de charges [113]. Cette augmentation est aussi due à une cristallisation de la matrice PA6 du composite supérieure au PA6 non chargé après la mise en forme par trempe. Cependant, l'élongation jusqu'à rupture du composite comparée à celle de la matrice révèle une fragilisation du matériau causée par un transfert de contrainte matrice/CNT non parfait. Le greffage de polymères compatibles avec la matrice peut permettre d'améliorer cette adhésion matrice/charge. La **Figure 27** montre des courbes de traction uni-axiale de polypropylènes chlorés (CPP) dans lesquels des taux croissants de CNT greffés CPP sont dispersés [76]. Les propriétés mécaniques des matériaux composites augmentent avec le taux de charges : pour 0.6vol% (1% en masse) de CNT fonctionnalisés le module est alors multiplié par un facteur 3. Grâce à une adhésion CNT/CPP forte, l'allongement et la contrainte augmentent par rapport à la matrice seule. Dans du PA6, l'utilisation de 0.5% en masse de CNT greffés PA6 a aussi permis d'obtenir une augmentation du module d'Young de 80% sans perte de ductilité [82].

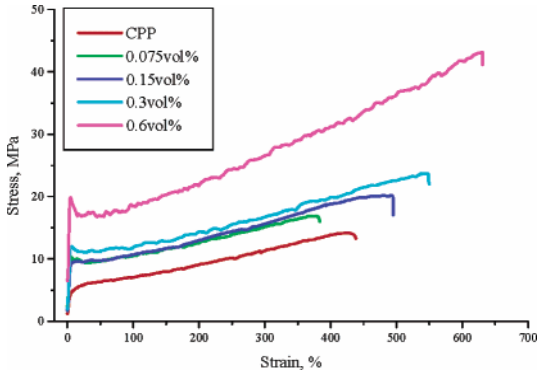


Figure 27. Courbe contrainte-déformation de composites de CPP et de CNT fonctionnalisés CPP [76].

L'observation en microscopie électronique permet de remarquer *in-situ* les mécanismes de déformations des matériaux composites et la force de l'adhésion polymère/nanotube [121]. Qian *et al.* ont étudié la fracture de films de PS contenant 1% en masse de CNT [114]. Comme le montre la **Figure 28**, les CNT forment des ponts entre les deux fronts de la fracture. Lorsque la largeur de cette fracture atteint la taille critique (~ 800 nm) les CNT commencent soit à se casser (A) soit à se déchausser de la matrice (B). Certains CNT cassent à cause de défauts évidents comme une particule de catalyseur (C). Les CNT les plus parallèles à la fracture ont tendance à casser plutôt dans la fissure que dans la matrice (D). Une bonne interaction interfaciale se caractérise ici par la propagation d'une fracture au sein de la matrice polymère et non à l'interface polymère/CNT.

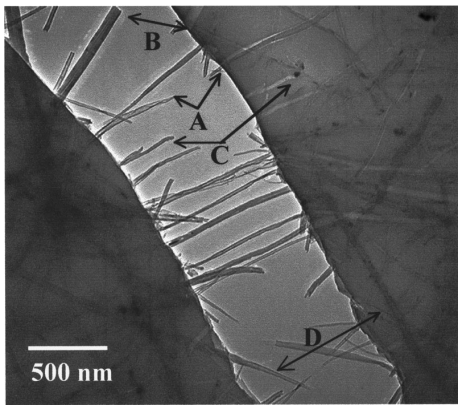


Figure 28. Observation *in-situ* de la propagation d'une fissure en microscopie électronique qui montre la fracture de CNT (A,C,D) et le déchaussement de CNT de la matrice (B) [114].

Nous avons vu que les CNT introduits en faible proportion dans des matrices polymères ont la capacité d'améliorer sensiblement les propriétés mécaniques des matériaux. Ces composites peuvent être utilisés comme matériaux structurels haute performance et sont désormais industrialisés dans certaines matrices thermoplastiques [122]. Cependant, le

potentiel des CNT est beaucoup mieux exploité lorsque les CNT sont utilisés comme composant majoritaire pour la fabrication des fibres. Par exemple, Vigolo *et al.* ont obtenu des fibres de CNT par injection d'une solution de CNT dispersés dans du SDS dans un bain de PVA, le composite final est récupéré après séchage [123]. Les fibres obtenues sont orientées dans la direction de l'écoulement et possèdent un module allant de 15 GPa à 40 GPa, une contrainte à la rupture ~ 150 MPa ainsi qu'une grande flexibilité (**Figure 29**) [123-125]. Ce même procédé a été adapté pour obtenir des fibres de PVA, chargés avec ~ 60% en masse de CNT. Ces fibres sont très déformables (autour de 100% d'élongation) et possèdent une résistance à la traction de l'ordre de 1.8 GPa [126]. Ces propriétés comparables à la soie d'araignée permettent d'utiliser ces fibres dans des textiles et ont des applications en électronique.

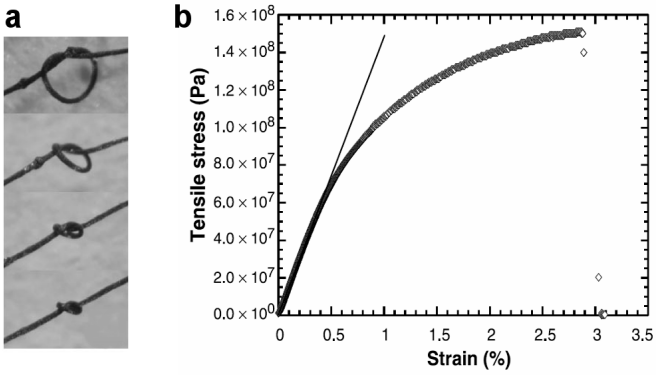


Figure 29. a) Photos de fibres de CNT; b) courbe contrainte-déformation d'une fibre de CNT [123].

I.C.4. Propriétés rhéologiques

Les propriétés des composites en fondu constituent un des éléments essentiels à explorer pour la mise en forme des matériaux et pour leurs tenues dans des conditions de températures élevées.

Trois régimes peuvent être considérés pour des composites de polymère/CNT en fondu. A très faible concentration, les CNT sont dans un régime dilué, les nanotubes peuvent se mouvoir librement sans interaction avec leurs voisins et la rhéologie du polymère est peu affectée par les CNT. Dans un régime intermédiaire, peu étudié, les CNT ne peuvent plus pivoter librement et commencent à interagir avec leurs voisins. Des solutions de CNT semi-diluées dans du PDMS ont montré des temps de relaxation de l'ordre de 10^5 secondes dus au mouvement Brownien des CNT [127]. Le régime le plus intéressant reste le régime concentré où les particules interagissent fortement, les dispersions présentent un comportement de

solide. On observe aussi une transition isotrope-nématique pour des concentrations de CNT plus élevées.

Le comportement en rhéologie linéaire d'un composite PC/CNT à 260 °C est représenté sur la **Figure 30** [128]. Le module de conservation (G') et le module de perte (G'') présentent une évolution typique en fonction de la fréquence pour des composites de polymère/CNT correctement dispersés. A haute fréquence l'introduction de CNT a peu d'influence, ce qui indique qu'aux temps courts la réponse dynamique du polymère est peu affectée par la présence des CNT. A plus faible fréquence le comportement évolue avec la teneur en CNT. Pour des faibles teneurs en CNT, le comportement est proche de celui du polymère seul en régime terminal, avec G'' > G', G' $\propto \omega^2$ et G'' $\propto \omega$. L'ajout de CNT change progressivement le comportement du composite en comportement solide et G' devient supérieur à G''. De plus pour ces taux de charges les deux modules deviennent indépendants de la fréquence. Il est à noter que le régime semi-dilué n'est pas mis en évidence dans cette étude, ce qui est généralement le cas. Cela s'explique par une durée d'expérience trop courte ou une sensibilité insuffisante de l'appareil. Ce comportement solide est assimilé à la formation d'un réseau physique de nanotubes s'associant par des interactions CNT-CNT de l'ordre de 40 kT/nm [22]. Cette transition liquide-solide définit un seuil de percolation rhéologique. Comme dans la discussion sur la percolation électrique, le seuil de percolation rhéologique dépend du facteur de forme des CNT, de l'état de dispersion et aussi de l'orientation des CNT.

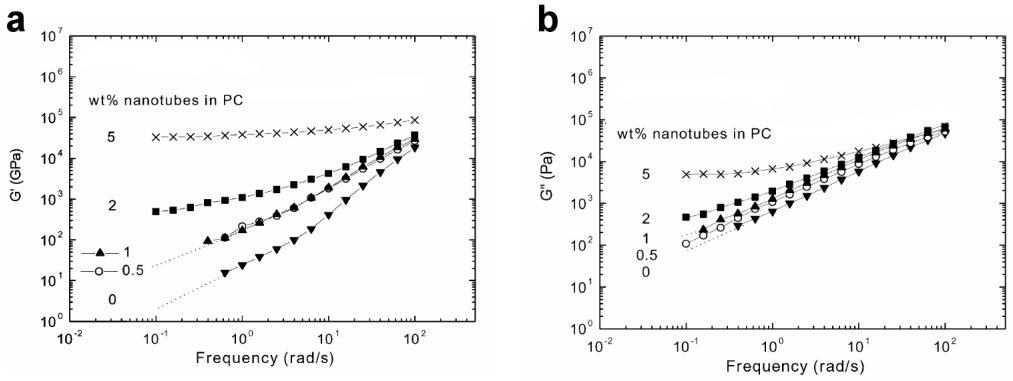


Figure 30. a) Module de conservation (G') et b) module de perte (G'') de PC chargés CNT (260°C) [128].

L'introduction de CNT dans des matrices polymères a aussi une influence importante sur le comportement du composite fondu sous écoulement [129]. La **Figure 31a** montre qu'à 200 °C, la viscosité des composites de PP avec 2.5vol% de CNT diminue fortement avec le taux de cisaillement. Ce caractère rhéo-fluidifiant est plus important pour le composite que pour la matrice seule. Sous écoulement nous observons aussi une diminution de la

conductivité avec le taux de cisaillement. Les diminutions de la viscosité et de la conductivité sont assimilées à la diminution de la densité de contact CNT-CNT et à l'orientation des nanotubes lors de l'écoulement du composite fondu. Il est important de noter que les valeurs de la **Figure 31a** sont normalisées par les valeurs initiales à 0.001 s^{-1} et que la viscosité du composite est 100 fois supérieure à la viscosité du PP.

Les propriétés non linéaires comme la contrainte normale permettent aussi d'obtenir des informations importantes pour la mise en forme des ces matériaux. Par exemple, l'effet d'une force normale positive ($\Delta N > 0$) se traduit par une montée du fluide le long d'une tige en rotation (effet Weissenberg) ou par un gonflement du jonc en sortie de filière d'une extrudeuse. Nous voyons sur la **Figure 31b** que pour le PP, la variation de la force normale est positive et que le PP gonfle en sortie de filière d'extrudeuse (B **Figure 31c)**. Au contraire pour les composites PP/CNT et pour des teneurs en CNT au-delà du seuil de percolation rhéologique la variation de force normale est négative. La valeur absolue de ΔN augmente avec le taux de CNT et aussi avec la vitesse de cisaillement. En pratique, lors d'une mise en forme par extrusion cette force normale négative se traduit par une suppression du gonflement en sortie de filière comme le montre le jonc du composite (A) sur la **Figure 31c**.

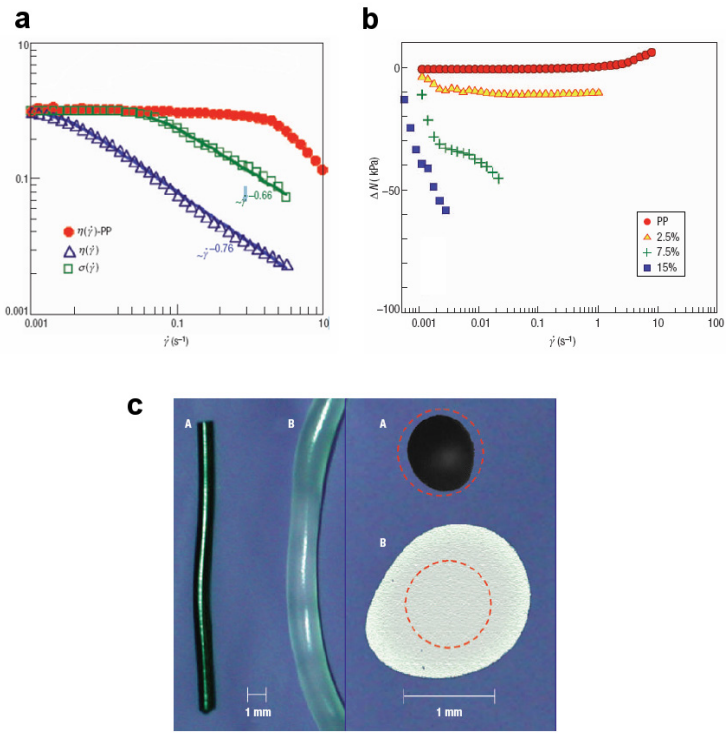


Figure 31. a) Viscosités normalisées du PP à 200 °C (ronds) et du PP/CNT (2.5vol%) (triangles), conductivité normalisée du PP/CNT (carrés) ; b) force normale pour le PP et les composites PP/CNT; c) Jonc de PP/CNT (2.5vol%) (A) et de PP (B) en sortie d'extrudeuse, le diamètre de la sortie de filière est représenté par les lignes rouges. [129]

I.D.Conclusion

Les nanotubes de carbone sont des charges exceptionnelles : d'une part pour leurs géométries fortement anisotropes de plusieurs microns de longueur pour un diamètre de quelques nanomètres et d'autre part car ils possèdent des propriétés électriques et un comportement mécanique digne des métaux. Ces caractéristiques font des CNT des charges idéales pour le renforcement des matériaux polymères. Les matrices polymères ont l'avantage d'être légères, faciles à mettre en œuvre, ductiles et réutilisables mais sont généralement des isolants électriques et possèdent des modules élastiques peu élevés. La combinaison des avantages des polymères et des CNT semble donc prometteuse. De plus, depuis l'apparition des CNT dans les laboratoires, les modes de synthèse se sont largement développés rendant possible le passage à l'échelle industrielle. Cependant l'arrivée de ces charges dans le monde économique demande encore de considérables efforts de recherches pour améliorer leurs dispersions et obtenir des matériaux hautes performances aux taux de charges peu élevés.

La première difficulté pour obtenir des composites à base de CNT consiste à les disperser. D'une part la transposition des techniques « classiques » comme l'usage d'agent dispersant ont permis assez rapidement d'obtenir des solutions colloïdales stables de CNT qui après évaporation du solvant ont conduit aux premiers composites de CNT. D'autre part les méthodes de mise en forme en fondu sous fort cisaillement permettent aussi de disperser ces charges dans de nombreux polymères thermoplastiques. Cette approche a l'avantage d'être la plus viable économiquement pour l'obtention de matériaux composites en gros volumes. Parfois, l'usage de la chimie reste nécessaire pour l'amélioration de la qualité des dispersions. Cette étape complémentaire a pourtant deux inconvénients notables : la détérioration possible des propriétés intrinsèques aux CNT due à la modification de la surface des CNT et un coût final plus élevé diminuant malheureusement la rentabilité de l'approche. Les approches « physiques » semblent donc plus intéressantes.

A première vue il semble que si la dispersion des polymères est « parfaite » et donc qu'il ne reste plus d'agrégats de CNT dans le système, les propriétés des matériaux sont optimisées. Cependant l'obtention de composites cumulant propriétés mécaniques et électriques est subtile. Si les CNT sont dispersés individuellement, les matériaux ne sont plus conducteurs puisque les contacts locaux permettant la conduction sont éliminés. Dans le cas

ou des agrégats persistent dans le système, ceux-ci peuvent favoriser la conduction mais fragilisent systématiquement le matériau par leur à propension à concentrer les contraintes. De plus, les CNT peuvent avoir une influence non intuitive sur la matrice. L'introduction de CNT dans des polymères semi-cristallins pouvant modifier l'organisation cristalline et potentiellement le taux final de cristallinité du composite. Ainsi, l'augmentation du module pour le composite vient à la fois de la modification de cette cristallinité et de la contribution mécanique des charges. La mise en forme et la gestion de la dispersion des CNT est donc un art en soi.

Quand l'objectif est de synthétiser des composites avec des propriétés mécaniques améliorées l'interface CNT/polymère nécessite une attention particulière. Une mauvaise adhésion entre la charge et la matrice fragilise le composite. Pour améliorer le transfert de contrainte entre CNT et polymère, la fonctionnalisation des CNT est pour l'instant l'alternative la plus utilisée et il n'existe pas d'approche physique visant à consolider l'interface charge/matrice.

Les composites homopolymères/CNT ont permis une bonne compréhension de l'impact des CNT sur les propriétés mécaniques et électriques des composites. L'étude de mélanges complexes est majoritairement limitée à des alliages macro-séparés A/B pour confiner les charges soit dans une phase soit à l'interface afin d'obtenir des seuils de percolation électrique bas. Le cas de composites de CNT dans des matrices nanostructurées n'est pas ou peu abordé pour l'instant. On pourrait s'attendre à ce que l'usage de matrices de ce type avec des tailles caractéristiques du même ordre de grandeur que les CNT, c'est-à-dire de quelques dizaines de nanomètre, conduise à des situations nouvelles et une synergie entre la structuration de la matrice et les CNT.

I.E. Références

[1] Iijima S. Nature 1991;354:56-8.

[2] Awasthi K, Srivastava A, Srivastava O. J Nanosci Nanotechnol 2005;5:1616-36.

[3] Moniruzzaman M, Winey KI. Macromolecules 2006; 39:5194-205.

[4] Dyke CA, Tour JM. J Phys Chem A 2004;108:11151-9.

[5] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS. Adv Mater 2005;17:17-29.

[6] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Composites Sci Technol 2001; 61:1899-1912.

[7] Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, Lamy de la Chapelle M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer JE. Nature 1997;388:756-8.

[8] Rinzler AG, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman CB, Rodriguez-Macias FJ, Boul PJ, Lu AH, Heymann D, Colbert DT, Lee RS, Fischer JE, Rao AM, Eklund PC, Smalley RE. Appl Phys A 1998;67:29-37.

[9] Saito Y, Nishikubo K, Kawabata K, Matsumoto T. J Appl Phys 1996;80:3062-7.

[10] Balasubramanian K, Burghard M. Small 2005;1:180-92.

[11] Ren ZF, Huang ZP, Xu JW, Wang JH, Bush P, Siegal MP, Provencio PN. Science 1998;282:1105-7.

[12] Monthioux M, Smith BW, Burteaux B, Claye A, Fischer JE, Luzzi DE. Carbon 2001;39:1251-72.

[13] O'Connell MJ, Bachilo SM, Huffman CB, Moore VC, Strano MS, Haroz EH, Rialon KL, Boul PJ, Noon WH, Kittrell C, Ma J, Hauge RH, Weisman RB, Smalley RE. Science 2002;297:593-6.

[14] http://nobelprize.org

[15] Xie XL, Mai YW, Zhou XP. Materials Science and Engineering 2005;89-112.

[16] Nalwa HS. Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, vol. 5, Academic Press, New York, USA, 2000.

[17] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, Dekker C. Nature 1997;386:474-86.

[18] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Science 2000;287:637-40.

[19] Sano M, Kamino A, Okamura J, Shinkai S. Science 2001;293:1299-301.

[20] Bednar J, Furrer P, Katritch V, Stasiak AZ, Dubochet J, Stasiak A. J Mol Biol 1995;254:579-94.

[21] Gardel ML, Shin JH, MacKintosh FC, Mahadevan L, Matsudaira P, Weitz DA. Science 2004;304:1301-5.

[22] Hough LA, Islam MF, Janmey PA, Yodh AG. Phys Rev Lett 2004;93:168102-4.

[23] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Nature 1996;381:678-680.

[24] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Phys Rev Lett 2004;92:1861031-4.

[25] Nuriel S, Liu L, Barber AH, Wagner HD. Chem Phys Lett 2005;404:263-6.

[26] Owens DK, Wendt RC. J Appl Polym Sci 1996;1:139.

[27] Neimark AV. J Adhes Sci Technol 1999;13:1137.

[28] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. Phys Rev B 2000;62:13104-10.

[29] Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Polymer 2005;46:7803-18.

[30] Davis VA, Parra-Vasquez ANG, Green MJ, Rai PK, Behabtu N, Prieto V, Booker RD, Schmidt J, Kesselman E, Zhou W, Fan H, Adams WW, Hauge RH, Fischer JE, Cohen Y, Talmon Y, Smalley RE, Pasquali M. Nat Nanotechnol 2009;4:830-4.

[31] O'Connell MJ, Boul P, Ericson LM, Huffman C, Wang Y, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman KD, Smalley RE. Chem Phys Lett 2001;342:265-71.

[32] McCarthy B, Cleman JN, Czerw R, Dalton AB, in het Panhuis M, Maiti A, Crury A, Bernier P, Nagy JB, Lahr B, Byrne HJ, Carroll DL, Blau WJ. J Phys Chem B 2002;106:2210-6.

[33] Rice NA, Sper K, Zhou N, Merschrod E, Zhao Y. Chem Commun 2006;4937-9.

[34] Lou X, Daussin R, Cuenot S, Duwez AS, Pagnoulle C, Detrembleur C, Bailly C, Jérôme R. Chem Mater 2004;16:4005-11.

[35] Shvartzman-Cohen R, Nativ-Roth E, Baskaran E, Levi-Kalisman Y, Igal Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. J Am Chem Soc 2004;126:14850-7.

[36] Shvartzman-Cohen R, Levi-Kalisman Y, Nativ-Roth E, Yerushalmi-Rozen R. Langmuir 2004;20:6085-8.

[37] Sluzarenko N, Heurtefeu B, Maugey M, Zakri C, Poulin P, Lecommandoux S. Carbon 2006;44:3207-12.

[38] Strano MS, Moore VC, Miller MK, Allen MJ, Haroz EH, Kittrell C. J Nanosci Nanotechnol 2003;3:81-5.

[39] Yurekli K, Mitchell CA, Krishnamoorti R. J Am Chem Soc 2004;126,9902-3.

[40] O'Connell MJ, Bachilo SM, Huffman CB, Moore VC, Strano MS, Haroz EH, Rialon KL, Boul PJ, Noon WH, Kittrell C, Ma J, Hauge RH, Weisman RB, Smalley RE. Science 2002;297:593-6.

[41] Islam MF, Rojas E, Bergey DM, Johnson AT, Yodh AG. Nano Lett 2003;3:269-73.

[42] Vaisman L, Marom G, Wagner HD. Adv Funct Mater 2006;16:357–363

[43] Tan Y, Resasco DE. J Phys Chem B 2005;109:14454-60.

[44] Gong X, Liu J, Baskaran S, Voise RD, Young JS. Chem Mater 2000;12:1049-52.

[45] Velasco-Santos C, Martinez-Hernandez AL, Fisher F, Ruoff R, Castano VM. J Phys D: Appl Phys 2003;36:1423-8.

[46] Hennrich F, Krupke R, Arnold K, Rojas Stütz JA, Lebedkin S, Koch T, Schimmel T, Kappes MM. J Phys Chem B 2007;111:1932-7.

[47] Liu J, Rinzler AG, Dai H., Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman CH, Rodriguez-Macias F, Shon YS, Lee TR, Colbert DT, Smalley RE. Science 1998;280:1253-6.

[48] Cox RG, Zia IYZ, Mason SG. J Colloid Interface Sci 1968;27:7-18.
[49] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Polymer 2008;49:974-84.
[50] Kasaliwal GR, Göldel A, Pötschke P, Heinrich G. Polymer 2011;52:1027-36.
[51] Kasaliwal GR, Pegel S, Göldel A, Pötschke P, Heinrich G. Polymer 2010;51:2708-20.
[52] Tang W, Santare MH, Advani SG. Carbon 2003;41:2779-85.
[53] Valentino O, Sarno M, Rainone NG, Nobile MR, Ciambelli P, Neitzert HC, Simon GP. Physica E 2008;40:2440-5.
[54] Mc Nally T, Pötschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ, Brennan GP, Bein D, Lemoine P, Quinn JP. Polymer 2005;46:8222-32.
[55] Kashiwagi T, Grulke E, Hilding J, Groth K, Harris R, Butler K, Shields J, Kharchenko S, Douglas J. Polymer 2004;45:4227-39.
[56] Lopez Manchado MA, Valentini L, Biagiotti J, Kenny JM. Carbon 2005;43:1499-505.
[57] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Macromol Eng 2002;287:395-403.
[58] Jin Z, Pramoda KP, Xu G, Goh SH. Chem Phys Lett 2001;337:43-7.
[59] Brosse AC, Tencé-Girault S, Piccione PM, Leibler L. Polymer 2008;49:4680-6.
[60] Liu T, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang WD. Macromolecules 2004;37:7214-22.
[61] Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. Polymer 2002;43:3247-55.
[62] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Eur Polym J 2004;40:137-48.
[63] Li Y, Shimizu H. Polymer 2007;48:2203-7.
[64] Pötschke P, Pegel S, Claes M, Bonduel D. Macromol Rapid Commun 2008;29:244-51.
[65] Magrez A, Kasas S, Salicio V, Pasquier N, Seo JW, Celio M, Catsicas S, Schwaller B, Forro L. Nano Letters 2006 ;6 :1121-1125.
[66] Muller J, Huaux F, Moreau N, Misson P, Heilier JF, Delos M, Arras M, Fonseca A, Nagy JB, Lison D. Toxicol Appl Pharmacol 2005 ; 207 :221-231.
[67] Hamon MA, Itkis ME, Niyogi S, Alvaraez T, Kuper C, Menon M, Haddon RC. J Am Chem Soc 2001;123:11292-3.
[68] Hiura H, Ebbesen TW, Tanigaki K. Adv Mater. 1995;7:275-6.
[69] De Zhang W, Shen L, Phang IY, Liu T. Macromolecules 2004;37:256-9.
[70] Khabashesku VN, Billups WE, Margrave JL. Acc Chem Res 2002;25:1087-95.
[71] Banerjee S, Wong SS. J Phys Chem B 2002;106:12144-51.
[72] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS. Adv Mater 2005;17:17-29.
[73] Qin S, Qin D, Ford WT, Resasco DE, Herrera JE. Macromolecules 2004;37,752-7.
[74] Li H, Cheng F, Duft AM, Adronov A. J Am Chem Soc 2005;127:14518-24.
[75] Jung DH, Ko YK, Jung HT. Mater Sci Eng 2004;C24:117-21.

[76] Blake R, Gun'ko YK, Coleman J, Cadek M, Fonseca A, Nagy JB, Blau WJ. J Am Chem Soc 2004;126:10226-7.

[77] Feng QP, Xie XM, Liu YT, Zhao W, Gao YF. J Appl Polym Sci 2007;106:2413-21.

[78] Choi JY, Oh SJ, Lee HJ, Wang DH, Tan LS, Baek JB. Macromolecules 2007;40:4474-80.

[79] Kong H, Gao C, Yan D. J Am Chem Soc 2004;126:412-3.

[80] Zeng H, Gao C, Yan D. Adv Funct Mater 2006;16:812-8.

[81] Yao Y, Li W, Wang S, Yan D, Chen X. Macromol Rapid Commun 2006;27:2019-25.

[82] Gao G, Zhao B, Itkis ME, Bekyarova E, Hu H, Kranak V, Yu A, Haddon RC. J Am Chem Soc 2006;128:7492-6.

[83] Hwang GL, YT, Hwang KC. Adv Funct Mater 2004;14:487-91.

[84] Qin S, Qin D, Ford WT, Herrera JE, Resasco DE. Macromolecules 2004;37:9963-7.

[85] Soares BG, Gubbels F, Jérôme R, Teyssié P, Vanthalem E, Deltour R. Polymer Bulletin 1995;35:223-8.

[86] Cheah K, Forsyth M, Simon GP. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2000;38:3106-19.

[87] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H. Polymer 2004;45:739-48.

[88] Baudouin AC, Devaux J, Bailly C. Polymer 2010;51:1341-54.

[89] Wu S. Polymer interface and adhesion. Marcel, New York: Dekker Inc.; 1982.

[90] Baskaran D, Mays JM, Bratcher MS. Chem Mater 2005;17:3389-97.

[91] Bryning MB, Islam MF, Kikkawa JM, Yodh AG. Adv Mater 2005;17:1186-91.

[92] Kim YJ, Shin TS, Choi HD, Kwon JH, Chung YC, Yoon HG. Carbon 2005;43:23-30.

[93] Barrau S, Demont P, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C. Macromolecules 2003;36 :51875194.

[94] Ramasubramaniam R, Chen J. Appl Phys Lett 2003;83:2928-30.

[95] Balberg I, Anderson CH. Phys Rev B 1984;30:3933-43.

[96] Powell M. J. Phys Rev B 1979;20:4194-8.

[97] Kyrylyuk AV, van der Schoot P. PNAS 2008;24:8221-6.

[98] Linares A, Canalda JC, Cagiao ME, Garcia-Gutierrez MC, Nogales A, Martin-Gullon I, Vera J, Ezquerra TA. Macromolecules 2008;41:7090-7.

[99] Stauffer D. Introduction to the percolation theory. London: Francis and Taylor;1991.

[100] Foygel M, Morris RD, Anez D, French S, Sobolev VL. Phys Rev B 2005;71:104201-8.

[101] Zhang R, Dowden A, Deng H, Baxendale M, Peijs T. Composites Sci Technol 2009;69:1499-504.

[102] Kasaliwal G, Göldel A, Pötschke P. J Appl Polym Sci 2009;112:3494-509.

[103] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Carbon 2004;42:965-9.

[104] Bose S, Bhattacharyya AR, Bondre AP, Kulkarni AR, Pötschke P. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2008:1619-31.

[105] Khare RK, Bhattacharyya AR, Kulkarni AR, Saroop M, Biswas A. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2008:2286-95.

[106] Wu D, Sun Y, Wu L, Zhang M. J Appl Polym Sci 2008;108:1506-13.

[107] Chen EC, Wu TM. J Polym Sci Part B: Polym Phys 2008;46:158-69.

[108] Haggenmueller R, Fischer JE, Winey K. Macromolecules 2006;39:2964-71.

[109] Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam YM, Shaffer MSP. J Macromol Sci Part B: Phys 2003;42:479-88.

[110] Phang IY, Ma J, Shen L, Liu T, Zhang WD. Polymer International 2006;55:71-9.

[111] Shaffer MS, Windle AH. Adv Mater 1999;11:938-41.

[112] Cadek M, Coleman JN, Barron V. Appl Phys Lett;81:5123-5.

[113] Liu T, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang WD. Macromolecules 2004;37:7214-22.

[114] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Appl Phys Lett 2000;76:2868-70.

[115] Mallick P. K. Fiber-reinforced Composites, Marcel Dekker, New-York, 1993, p. 130.

[116] Wagner HD, Vaia RA. Materials Today 2004:38-42.

[117] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Carbon 2006;44:1624-52.

[118] Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A, Nagy JB, Szostak K, Béguin F, Blau WJ. Nano Lett 2004;4:353-6.

[119] Zhang X, Liu T, Sreekumar TV, Kumar S, Moore VC, Hauge RH, Smalley RE. Nano Lett 2003;3:1285-8.

[120] Liu L, Barber AH, Nuriel S, Wagner HD. Adv Funct Mater 2005;15:975-80.

[121] Cooper CA, Cohen SR, Barber AH, Wagner HD. Appl Phys Lett 2002;3873-5.

[122] www.graphistrength.com

[123] Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Patrick B, Poulin P. Science 2000;290:1331-4.

[124] Poulin P, Vigolo B, Launois P. Carbon 2002;40:1741-9.

[125] Vigolo B, Poulin P, Lucas M, Launois P, Bernier P. Appl Phys Lett 2002;81:1210-2.

[126] Dalton AB, Collins S, Muñoz E, Razal JM, Ebron VH, Ferraris JP, Coleman JN, Kim BG, Baughman RH. Nature 2003;423:703.

[127] Marceau S, Dubois P, Fulchiron R, Cassagnau P. Macromolecules 2009;42:1433-8.

[128] Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. Polymer 2002;43:3247-55.

[129] Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, Migler KB. Nature Mater 2004;3:564-8.

Chapitre II.

Dispersion en solvant sélectif

Nous décrivons ici une méthode versatile pour obtenir des nanocomposites de nanotubes de carbone (CNT) combinant rigidité et ductilité par l'utilisation des copolymères triblocs ABC en solvant sélectif. Dans un premier temps, nous montrons comment obtenir des solutions colloïdales stables de CNT et de poly(styrène-*block*-butadiène-*block*-méthyle méthacrylate) (SBM). La taille des différents blocs et la polarité du solvant ont été optimisées pour obtenir des solutions qui ne sédimentent pas même après plusieurs mois. L'observation en microscopie électronique montre l'adsorption des blocs en mauvais solvant à la surface des nanotubes (cf. ci-dessous).

Dans un deuxième temps, nous avons obtenu des masterbatches de SBM/CNT contenant jusqu'à 25% massique de CNT après évaporation du solvant. Des composites ont alors été préparés par dispersion en fondu des pré-composites avec du polyfluorure de vinylidène (PVDF). Cette matrice a la particularité d'être compatible avec le bloc M des SBM ce qui a permis d'obtenir une nanostructuration de la matrice avec la présence de particules cœur-couronne de SBM et une couche de SBM adsorbée à la surface des CNT. Finalement, les propriétés mécaniques aux grandes déformations montrent le gain en ductilité grâce à la nanostructuration validant l'approche présentée ici.

Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans Polymer.

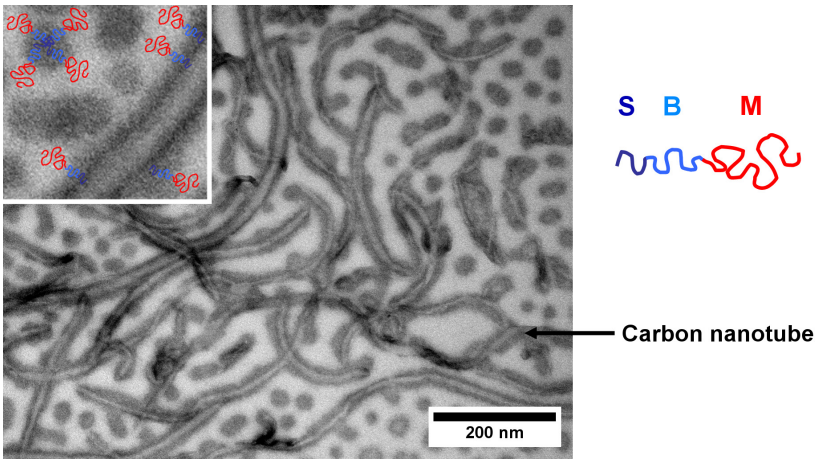


Photo TEM d'un film de SBM/CNT

Nanostructured films and composites from carbon nanotubes dispersed by ABC block terpolymers in selective solvent

Thomas Périé, Anne-Carine Brosse, Sylvie Tencé-Girault, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

***Polymer* 2011**;52:3065-3073

We report a versatile method to achieve strong and tough structured composites by the use of ABC block terpolymers. First, multi-walled carbon nanotubes (MWNT) have been dispersed in solution by poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-methyl methacrylate) (SBM). The influence of the solvent quality and the block molecular weights have been optimized to obtain long time stability of MWNT suspensions. Electron microscopy observations of the solution show specific localization of the SB blocks close to the nanotubes. Secondly, SBM loaded with 25wt% of MWNT was obtained from solvent cast of the stable suspensions. Composites have been prepared by melt blending this masterbatch with polyvinylidene difluoride (PVDF). Thanks to compatibility of PVDF and PMMA blocks, the composite is structured exhibiting a mesoscopic dispersion of SBM core shell particles and with SBM copolymers coating carbon nanotubes (CNT). Tensile tests show the toughening of the nanostructured composites.

Keywords: Block terpolymer, Multi-walled carbon nanotubes, Mesoscopic ordering

II.A. Introduction

Multi-walled carbon nanotubes (MWNT) have a diameter in the range 5-20nm, a length of a few micrometers and the aspect ratio, length over diameter, above 100. Their outstanding intrinsic properties [1-3] lead to the development of multi-functional nanocomposites [4] with wide range of application such as air and space technologies [5], energy storage [6] and nanometer size electronic device [7]. Because of their strong Van der Waals interactions, MWNT have a strong tendency to agglomerate and much effort has been made to design methods of dispersion of carbon nanotubes (CNT) in solutions and polymers.

Many synthetic routes rely on the chemical modification of the π-unsaturated surface of the CNT. For example it was shown that an oxidative treatment is able to disperse carbon nanotubes in water or in polymer matrices [8,9]. Polymers, such as polystyrene, poly(methyl methacrylate) or polyamide may also be covalently bonded to the carbon nanotube surface by in-situ polymerization or grafting techniques [10-12]. Grafting chlorinated polypropylene has lead to excellent dispersion and interfacial stress transfer between the filler and the polypropylene matrix, improving both strength and toughness of the corresponding composites [13]. However, the strong non-reversible modifications of the CNT surface can affect the intrinsic properties of the carbon nanotubes [14].

An alternative way avoiding irreversible surface modification requires a physical sonication process in aqueous or organic solvent with the assistance of dispersing agents such as surfactants [15,16] or polymers [17-21]. The polymer wrapping, i.e. adsorption of dispersants onto the carbon nanotubes surface, is now a well established method of stabilization of carbon nanotubes suspensions [17,18]. The steric hindrance provided by the polymer layer avoids re-aggregation between the CNT. The resulting dispersion of individualized carbon nanotubes can be stable over weeks. The wrapping can be favoured by specific interaction between the polymer and the carbon surface. Indeed the use of conjugated polymers [19,20] or pyrene-containing polymers [21] enables dispersion by π-π stacking interaction with the CNT.

Even without specific interaction between the dispersing polymer and the carbon nanotubes, block copolymers, e.g. diblock copolymer AB, can be used to disperse CNT. In this case, a selective solvent of one of the two blocks is needed. The block in bad solvent (e.g. A) is adsorbed onto the carbon nanotubes surface while the other block (e.g. B) in good solvent ensures long term stability of the CNT suspension by steric stabilization [22]. The dispersion efficiency can be tuned by the chemical composition and the molecular weight of the polymer blocks as well as the solvent polarity [23].

While the dispersion of carbon nanotubes using diblock copolymers in selective solvent has been widely studied, the use of triblock ABC terpolymer has not been reported. Yet, ABC block terpolymers form a rich variety of fascinating compartimentalized nanostructures [24-29] and thus can open new routes towards interesting nanostructured composites. By appropriate choice of the chemical nature of the three blocks and of the composition, it should be possible to design nanocomposite blends which combine electrical conductivity with unique compromise between ductility and strength that exhibit ABC/homopolymer blends [30,31].

We chose to use poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-methyl methacrylate) (SBM) triblock copolymer as dispersant in solution and in a polymer matrix as it presents several advantages. The morphologies and structures of these SBM triblock copolymers are various and already studied [32,33]. Thanks to its PMMA block, the use of SBM masterbatches allows to obtain stable microstructured composites from melt mixing in a very large range of matrices. The PMMA is indeed known to be compatible with a wide range of commercially relevant polymers including polyvinyl chloride (PVC), poly(styrene-*co*-acrylonitrile) (PSAN), polyvinylidene difluoride (PVDF), polycarbonate (PC), epoxy and so on [30,34-36]. Next, the presence of an elastomeric middle block, the polybutadiene block, can also be used to toughen several semi-crystalline polymers such as polyamide-12 [37] and PVDF [31].

First, we study the dispersion of MWNT in selective solvent using SBM block terpolymer. Secondly, we use the stable SBM/CNT suspensions to obtain masterbatches with 25wt% of CNT by solvent casting. Eventually, we melt blend these masterbatches with PVDF to obtain composites structured at the mesoscale and study their properties.

II.B. Experimental section

II.B.1. Materials

Three grades of SBM were provided by Arkema [38]. These copolymers synthesized by anionic polymerization are composed of pure SBM triblocks with non negligible amount of diblocks poly(styrene-*block*-polybutadiene) (SB) from the synthesis. The SBM were used as raw materials or purified by precipitation of the triblock in boiling cyclohexane/n-heptane (6:4) [39]. Successive steps of purification were done until the total removal of the diblock SB monitored by NMR. In the next paragraphs, the raw SBM are noted SBMX (X = 1,2,3) and the purified ones SBMXp (X = 1,2,3) with their compositions detailed in **Table 1**.

The results shown here were obtained with MWNT produced by chemical vapor deposition. Two grades of purified MWNT were provided by Arkema [38] and FutureCarbon [40] leading to similar results. This fact highlights the high reproducibility of our results. In each case, the MWNT are composed of 8 to 15 concentrically bent single graphene layers with an average diameter of about 15nm and 1-10µm length.

The polyvinylidene difluoride (Arkema, Kynar® 1000HD) (PVDF) was dried at 80 °C for 12 h before use.

Table 1. Composition of the different SBM used.

Name	% Diblock (wt%)	Triblock composition (wt%)			Diblock composition (wt%)		M_n (PS) ($kg.mol^{-1}$)
		PS	PB	PMMA	PS	PB	
SBM1	22%	16	20	64	45	55	11
SBM1p	< 3%	16	20	64	-	-	11
SBM2	21%	27	30	43	47	53	11.5
SBM2p	< 3%	27	30	43	-	-	11.5
SBM3	39%	39	11	50	78	22	15
SBM3p	< 3%	39	11	50	-	-	15

II.B.2. Sample preparation

SBM polymer films were obtained by solvent cast during two weeks from 10wt% polymer solutions in chloroform.

The SBM/CNT solutions were prepared in two successive steps. First, The SBM was solubilized in various solvents. Then CNT were dispersed in the SBM solutions using sonication. The ultrasonic dispersions were carried out using a Vibracell 75115 (Bioblock Scientific) in pulse mode (5 s interrupted by 5 s breaks) offering a nominal power of 500 W. All ultrasonication processes were performed during one hour at 30% of the nominal power and with solution of 0.1wt% of CNT. These parameters have been adjusted to achieve the best dispersion assessed by optical microscopy and UV-Vis spectroscopy.

Stable CNT (0.1wt%) SBM (0.3wt%) solutions dispersed in acetone were solvent cast to obtain masterbatches. SBM-CNT-PVDF composites were obtained by melt-blending the SBM-CNT masterbatch using a DACA microextruder with PVDF to reach composites of 2wt% of MWNT. The experimental conditions were taken as 10min extrusion at 200 °C with a screw rotational speed of 100 rpm under a N_2 atmosphere. In order to compare, CNT-PVDF composites with 2wt% CNT were done by direct melt blending in a similar way but with different extrusion conditions (240 °C, 10 min, 100 rpm). Prior to mechanical characterization, the samples were compression moulded at the extrusion temperature.

II.B.3. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

SAXS was performed at room-temperature using a Cu Kα radiation (λ = 1.54 Å) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 40 kV and 25 mA. Solvent cast films were tested with no further treatment. Transmitted scattered intensity was collected on a LPS55 linear detector from INEL. The sample-detector distance was 1.9m, resulting in a q range from 0.008 to 0.06 $Å^{-1}$. Standard data corrections were applied; the spectra were normalized by the transmission and the thickness of the sample, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering. Intensity will be given in arbitrary units as a function of wave vector $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$, where θ is half the scattering angle and λ is the wavelength.

II.B.4. Microscopy characterization

Transmission optical micrographs were done with a Leitz DMRXE microscope (Leica, Germany) at 5 or 10 times magnification. Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed with a CEM 902 Zeiss microscope operated under a voltage acceleration of 80 kV. Thin sections (50 nm) were cut from the composites at -100 °C using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife. The sections were stained by osmium tetroxyde (OsO_4) vapour, staining specifically the polybutadiene (PB) in black and the polystyrene (PS) in light gray. However, the samples prepared by drop deposition of SBM/CNT dispersions onto carbon grids did not show a defined contrast between the polybutadiene and the polystyrene blocks.

II.B.5. UV-Vis characterization

Before UV-Vis characterization, samples were centrifuged at 4000 rpm during 30 min at room temperature (Sorvall, Super T21). The absorption values were recorded with a UV-2401PC Shimadzu spectrophotometer after 10 times dilution and measured in 5 mm width vials. The intensity at 500 nm was taken as the reference for dispersion efficiency. In the range of concentration studied, the absorbances of the block copolymers were checked to be negligible. Consequently the total absorbance could be linked to the amount of CNT in solution.

II.B.6. Mechanical characterization

Strain-stress behavior was established using an Instron machine with two different crosshead speeds: 20 mm/min and 500 mm/min. Dumbbells of 10 mm of effective length and 2 mm of width were cut in 0.6-0.8 mm thick compression moulded samples. For each samples, a minimum of three specimens were tested.

II.C. Results and discussion

II.C.1. Morphologies of the SBM block terpolymers

The morphologies of the SBM were investigated by TEM and SAXS after solvent cast in chloroform ($CHCl_3$), a good solvent for the three blocks of the copolymer (**Figure 1**). The mixtures of SBM triblocks and SB diblocks studied here are composed of nearly 20wt% diblock for SBM1 and SBM2 and 40wt% of SB diblocks for SBM3. For each block copolymers, the PS and PB of the diblocks have the same molecular weight than the PS and PB in the triblocks (**Table 1**). After staining with OsO_4 vapor the PB appears in dark and the PS in gray.

For SBM1, the mesophase observed (**Figure 1a**) can be interpreted as a core shell cylindrical morphology with a core of PS, a shell of PB and a matrix of PMMA. For this block copolymer, no macrophase separation occurred and the SB diblocks appear well incorporated in the SBM triblock microstructure, as it is usually observed for this amount of diblock [41]. The characteristic distance, between two cylinders, deduced from the TEM observation is evaluated at 55 nm. The SAXS profile in **Figure 1b** exhibits mainly three broad peaks localized at q*, 2q* and 3q*. The first peak at q* leads to a period around 65 nm ($d = 2\pi/q^*$). As no other reflections peaks are clearly detected it is difficult to conclude on the arrangement of the cylinders in a tetragonal or hexagonal lattice. Similar morphologies were observed for SBM [42] and other ABC triblocks such as poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-2-vinylpyridine) [43]. For the SBM2 block copolymers (**Figure 1c**) the complete incorporation of the diblock in the SBM morphology is also observed. This time, TEM and SAXS experiments reported in **Figure 1c** and **1d** show a lamellar bi-layer organization. The lamellar morphology is coherent with the fact that all blocks are present in almost equal amount [26,44]. The gray thin layer between the two black ones does not have a uniform contrast; this is probably due to the incorporation of the SB diblocks in the SB layer of the SBM. The bi-layer organization could be due to this non uniform layer. The characteristic distance extracted from the SAXS and TEM experiments is evaluated at 45nm. TEM and SAXS analysis for SBM3 reported in **Figure 1e** and **1f** show a more disordered organization. The high amount of SB in SBM3 leads to phase separation and some of the SB diblocks are expelled from the ordered triblock domains. Consequently the ordered domains are smaller and the diffraction peaks are broader. The SAXS profile is probably an overlay of peaks from the SBM structuration (q^*_1) and from the SB organization (q^*_2) (**Figure 1f**). In the triblock region (cf. inset of 1e), we are also able to observe spherical inclusions of PB at the PS-

PMMA lamellae interface. The same spherical inclusion of PB between PS-PMMA lamellae has already been observed for SBM with similar composition: symmetric PS and PMMA blocks and a short PB block; this morphology was named *"ls"* or "ball at the wall" [26].

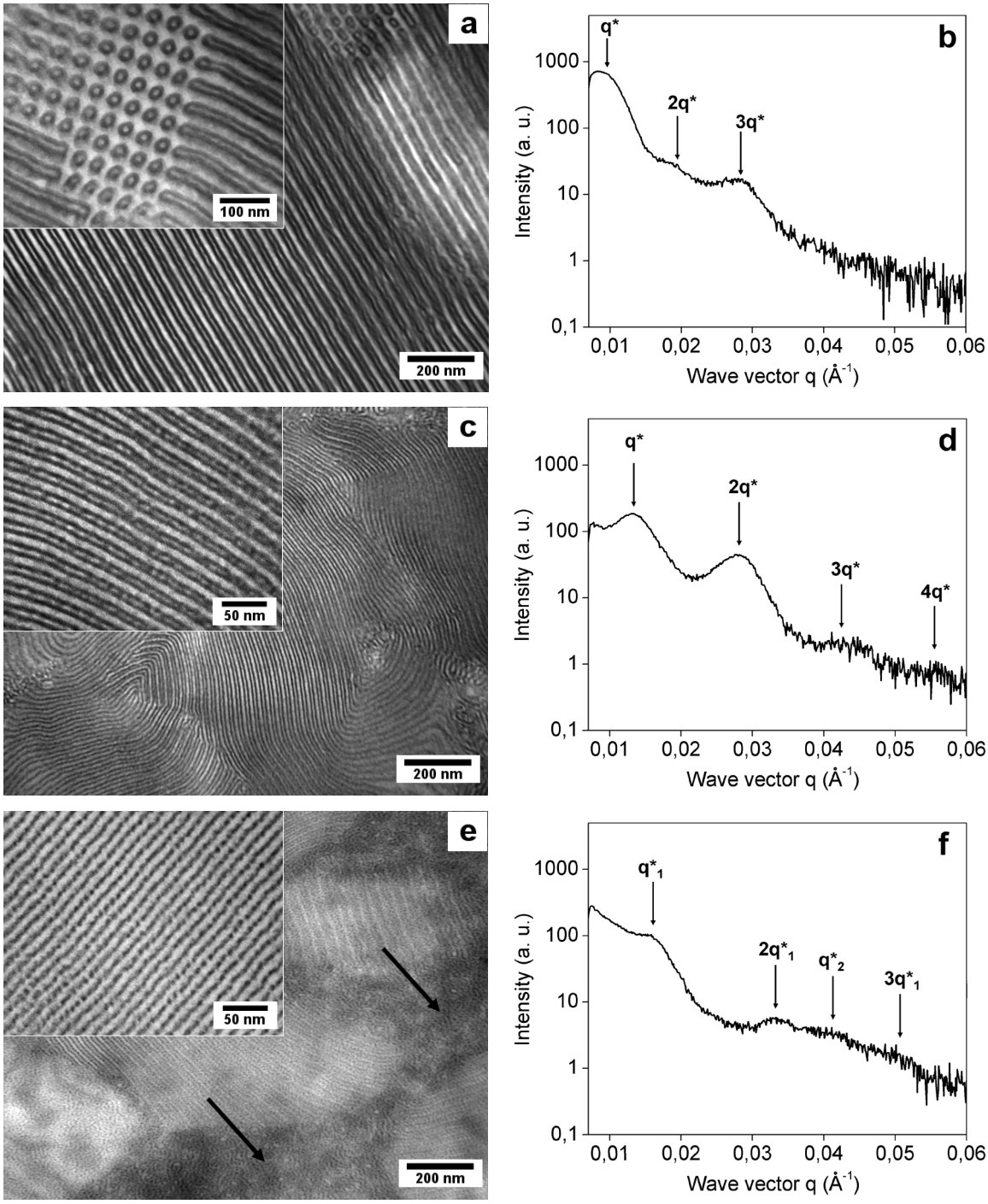


Figure 1. TEM morphologies and SAXS profiles of the raw SBM obtained after solvent cast in $CHCl_3$. a), b) Cylinder staking for SBM1; c), d) Lamellae morphology for SBM2; e), f) PS-PMMA lamellae with PB spherical inclusions and area of demixed diblock (pointed with arrows) for SBM3. The PB is stained in black and the PS in light gray by OsO_4 vapor.

II.C.2. Stabilization of CNT suspensions using a selective solvent

We will now use the three types of SBM triblock terpolymer to disperse carbon nanotubes in solution. The influence of the solvent and the triblock composition will be assessed to understand the stabilizing efficiency of these copolymers.

Figure 2 shows some pictures of SBM1/CNT solutions in solvents of different polarities after sonication. The suspension made in chloroform (**Figure 2a**) is unstable and precipitates just after dilution. On the contrary, the SBM1/CNT mixture in acetone (**Figure 2b**) appears after sonication as an ink-like suspension. After diluting 10 times this stable suspension in $CHCl_3$, the CNT precipitate very quickly (**Figure 2c**). When acetone is the solvent, the CNT solution appears ink-like and does not evolve for weeks while in chloroform the CNT tend to aggregate in a unique cluster after a few minutes.

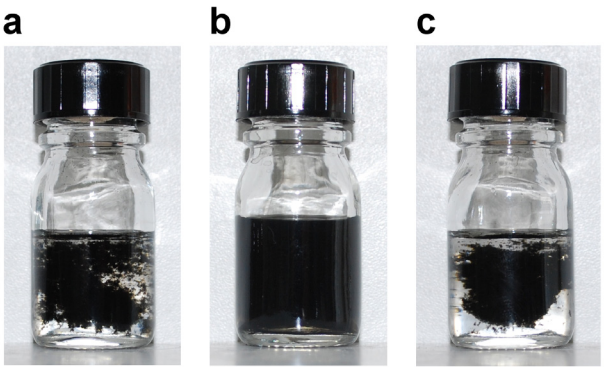


Figure 2. Photos of SBM1/CNT (ratio = 3:1) mixtures. Suspension of CNT (0.1wt%) after sonication in chloroform (a and acetone b), the solutions were diluted 10 times in the same solvent. c) Suspension (b) in acetone after dilution 10 times in chloroform.

The transition from both behaviors depending on the solvent nature is shown by the optical micrographs in **Figure 3**. We use the same concentrations of SBM1 and CNT but we modify the ratio of acetone over chloroform prior to sonication. The pictures were obtained by pouring a drop of the sonicated CNT suspension onto a glass slide. CNT suspension in acetone exhibits no aggregates at a microscopic scale while in acetone/chloroform mixtures the CNT precipitate. At low chloroform content, below 40%, we observe the formation of individual aggregates around hundreds of micrometers. When chloroform is in majority, the CNT aggregates percolate the suspension. These observations can be linked to the selectivity of the solvent.

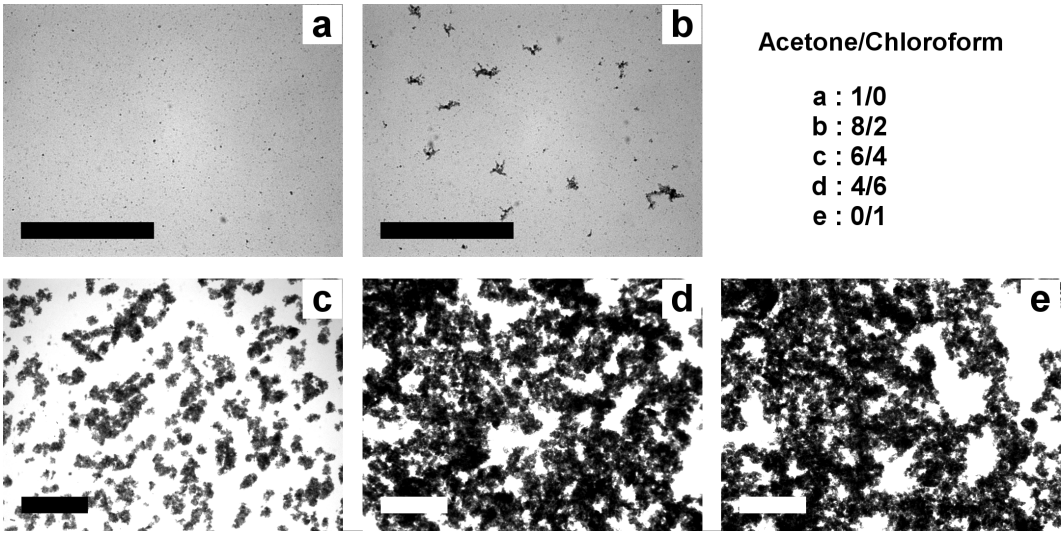


Figure 3. Optical microscopy micrographs of CNT suspensions after 1 h of ultrasonication in presence of SBM1 (ratio SBM/CNT = 3). Scale bar = 400 µm.

The affinity of a polymer P and a solvent S is described by the Flory-Huggins theory. As a first approximation, the Flory interaction parameter can be written in terms of difference solubility parameter (δ) between the polymer (δ_p) and the solvent (δ_s):

$$\chi = \frac{v_0}{kT} \left(\delta_p - \delta_s\right)^2$$

where v_0 is the site volume, k the Boltzmann constant and T the temperature. The solubility parameters δ in $(MPa)^{1/2}$ are summarized in **Table 2**. The values of δ are representative of what is existing in the literature and useful for a crude estimation of the phenomena involved [45,46]. The data in **Table 3** represents the energy per lattice site taken with $v_0 = 500$ Å^3.

Table 2. Solubility parameter taken from ref. [45,46].

Component	Acetone	Chloroform	PS	PB	PMMA
δ ($MPa^{1/2}$)	20.3	19.0	18.6	17.5	20.4

Table 3. Calculation of the Flory interaction parameter between the polymer block and the solvent.

	Chloroform	Acetone
Polystyrene	0.02	0.35
Polybutadiene	0.27	0.95
Poly(methyl methacrylate)	0.24	0.00

The choice of the solvent deeply affects the Flory interaction parameter. Chloroform is a non-selective solvent of the SBM with χ around 0.0-0.3 for each block. When dissolving SBM in acetone, the situation is different. Flory parameters are respectively around 0.4 and

1.0 for PS and PB, while for PMMA χ tends to nil. In such condition, the PB and in less extent the PS, will be less swollen than the PMMA. Having at least one block in bad solvent should be a sufficient driving force to stabilize carbon nanotubes using SBM triblock copolymers. Indeed, the blocks in bad solvent will be strongly adsorbed onto the carbon nanotube surface to minimize their interaction with the solvent while the PMMA will ensure sufficient solubilisation of the SBM. The polymer adsorbed onto the nanotube surface provides long time stabilization of entropic nature. Please note that the PS block of the SBM, despite possible π-stacking effects with the surfaces of the CNT, is not sufficient to lead to good CNT dispersion in chloroform. The solvophobic effect seems to be dominant.

In order to assess the efficiency of the three block copolymers to disperse CNT, we changed the ratio SBM/CNT with a fixed amount of CNT in acetone (0.1wt%). The solutions were then sonicated and centrifuged; the supernatants diluted 10 times were used for UV-Vis analysis. Based on the strong CNT absorption in the UV-Vis spectrum, we can correlate the intensity of the absorption to the amount of carbon nanotubes dispersed. We chose arbitrarily the value found at 500nm (A_{500}) as a dispersion index. **Figure 4a** compares the absorption versus the SBM over CNT ratio for each triblock. The absorbance values increase markedly for SBM1 and SBM2 with the ratio SBM/CNT while for SBM3 the supernatant stays completely transparent even at high amount of polymer. The behaviors of SBM1 and SBM2 are similar, the dispersion increases steeply at a precise ratio SBM/CNT ~ 1.5 before reaching a plateau around SBM/CNT ~ 2-3. The absorbance at the plateau is slightly higher for SBM1 (A_{500} ~ 0.9) than for SBM2 (A_{500} ~ 0.7) indicating that the stabilizing efficiency is superior for SBM1.

The results were obtained with non purified SBM, i.e. containing around 20wt% of SB diblocks for SBM1 and SBM2 and 40wt% for SBM3. Nevertheless, the data with neat triblocks did not exhibit significant differences (**Figure 4b**). This confirms that for SBM3 the relative composition of the blocks is the main cause of poor stability of the CNT suspension. For SBM1 or SBM2 the role of the diblocks can be more subtle. Even though the SB diblocks do not possess any PMMA block, which enables the solubility of the polymer in acetone, they do not precipitate in solution. It is then possible that the diblocks participate to the CNT stabilization by their incorporation onto the CNT surface.

To understand the role of the different blocks in the ranking SBM1>SBM2>>SBM3 in the dispersing ability, we look further into the block terpolymer composition. All of the SBM used exhibit similar PS block with M_n between 11 and 15 kg.mol^{-1}. However, for SBM3 the middle PB block is significantly smaller (4 kg.mol^{-1}) when compared to SBM1 and SBM2 with a PB of respectively 14 and 13 kg.mol^{-1}. As this block possesses the lowest affinity with the solvent, the use of a too short PB block prevents an efficient wrapping of the nanotubes and thus their stabilization and explains the failure of SBM3 to stabilize the CNT suspensions. The difference between SBM1 and SBM2 comes from the length of the PMMA block. This block in good solvent is swollen, giving additional entropic repulsion between the CNT. A larger PMMA block of 44 kg.mol^{-1} for SBM1 provides a higher repulsive barrier against CNT-CNT agglomeration when compared to the PMMA block of SBM2 (M_n = 18 kg.mol^{-1}). This explains the slightly higher absorption plateau for SBM1 found after centrifugation.

We showed here that the SBM has to possess at least a long enough block in bad solvent in order to achieve a proper CNT dispersion. The block in good solvent can then tune the efficiency of the dispersion playing with entropic forces. Moreover, the presence of SB diblock in industrial grades does not seem to be an issue and all results showed from now on will be the ones obtained for the non purified triblocks.

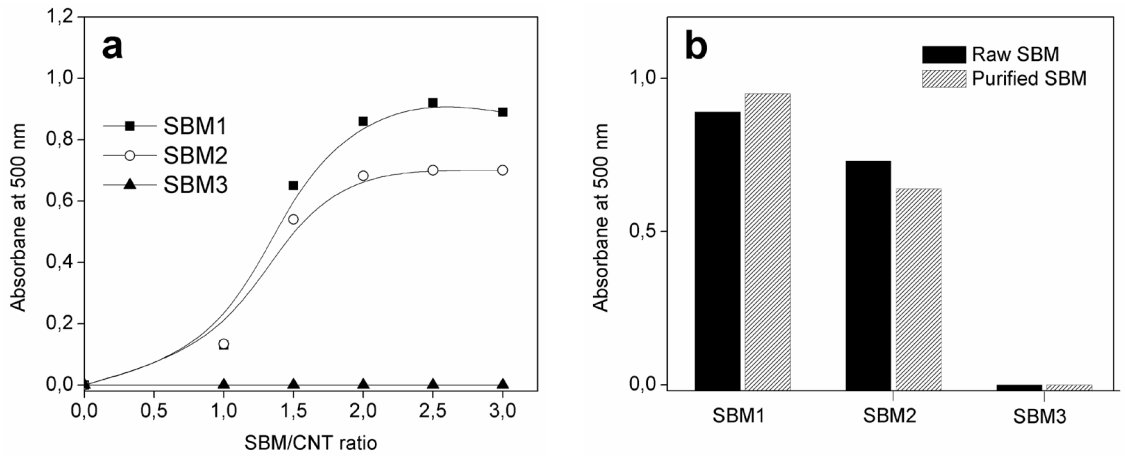


Figure 4. a) Absorbance at 500 nm of the SBM/CNT suspension supernatant in acetone. b) Comparison between the raw and the purified triblock for a ratio SBM/CNT equal to 3.

II.C.3. Microscopy characterization of the CNT dispersed by the SBM

Suspensions of CNT stabilized by SBM2 in acetone previously described were diluted 10 times. One drop of these solutions was deposited onto a carbon grid to permit the TEM observations in **Figure 5**. All the observations done here are also true for SBM1. At low magnification, the nanotubes appear individually dispersed (**Figure 5a**) in agreement with the high absorbance found by UV-Vis characterization. At higher magnification, a gray coating shows the repartition of the PS-PB blocks, stained by OsO_4 vapor, onto the CNT surface (**Figure 5b** and **5c**). It appears that wherever we look onto the TEM grids, either a regular coating or a wavy layer of PS-PB around 15-20 nm thick appears onto the CNT surface. **Figure 5d** shows the presence of SBM micelles in dilute solution of 0.3wt% triblock in acetone. The use of SBM block terpolymer induces a micellization of the polymer or aggregation in a selective solvent. The cores of the micelles are composed of the PS-PB solvophobic part and the PMMA is in the outer part of the micelles. Only the PS-PB is stained by OsO_4 vapor and we can deduce from the TEM micrographs that the size of the core of the micelles is between 20 and 25 nm, close to the polymer corona observed onto the carbon nanotubes. This suggests that the micelles or micelle aggregates could be adsorbed during the sonication process and spread to form the previously observed layer of polymer. The threshold at SBM/CNT ~ 1.5 for the steep increase of the CNT dispersion found in **Figure 4a** could thus correspond to the beginning of the saturation of the CNT surface by the block copolymer. The plateau at SBM/CNT ~ 2-3 would then correspond to a complete wrapping of the CNT surface by the SBM. One can notice that the micellization of the SBM solution and polymer wrapping have the same driving force: the solvophobicity in acetone of the PB block and in less proportion of the PS block.

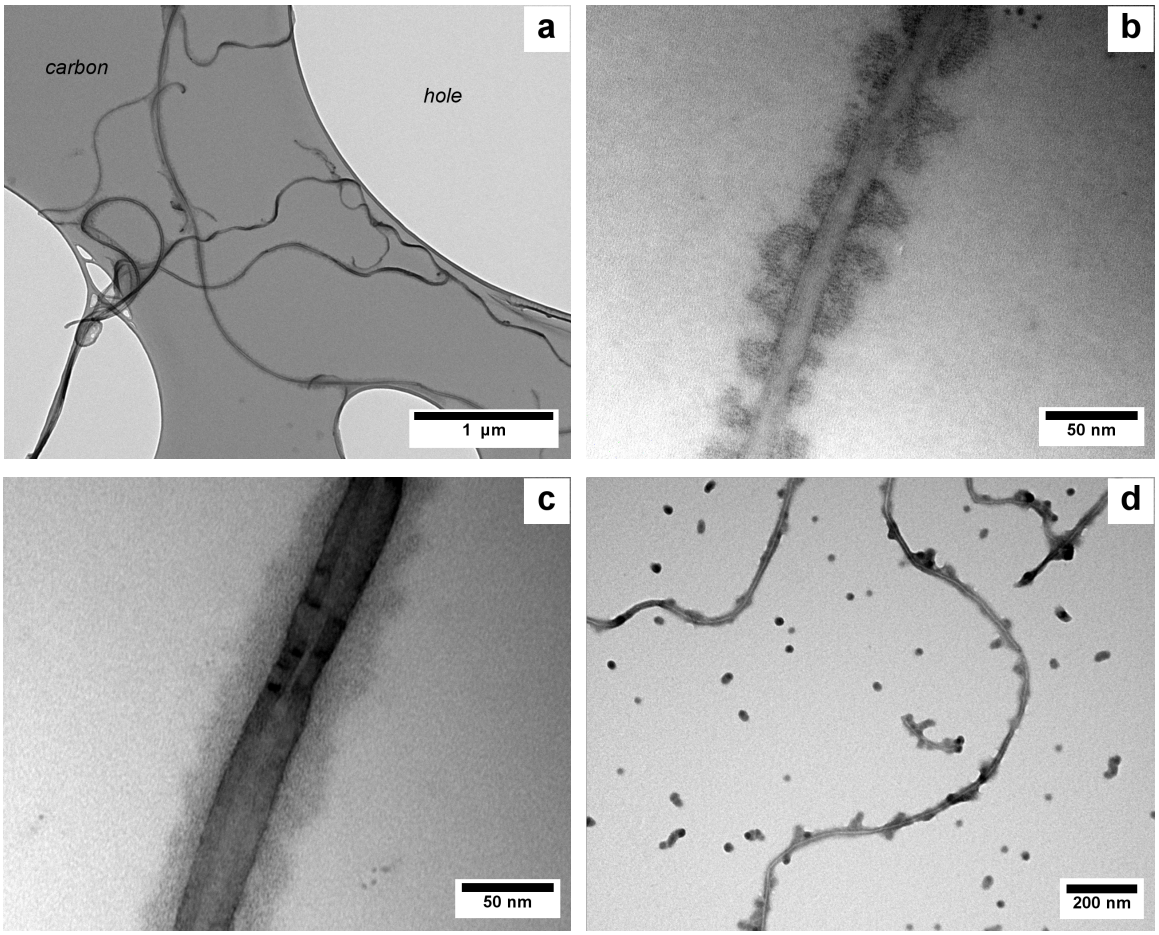


Figure 5. TEM micrographs of SBM2/CNT (ratio 3:1) stable dispersion after 10 times dilution. a) individualized CNT obtained from a SBM/CNT dispersion, the carbon from the background comes from the use of a holey carbon grid; b),c) adsorption of the PS-PB layer in gray onto the nanotube surface; d) view of SBM2 micelles.

We also used the CNT dispersed by either SBM1 or SBM2 (ratio SBM/CNT = 3) to obtain thin films. They were obtained by a simple dip coating of the stable suspensions onto a carbon grid. **Figure 6** shows the TEM observations of the microstructured films after drying. A continuous wrapping of the CNT by the PS-PB blocks stained in dark by OsO_4 vapor is present independently of the type of SBM used. This organisation close to the nanotube is in great agreement with what was observed with the solution of dispersed CNT after dilution (**Figure 5**). Nevertheless, the morphologies far from the CNT surface are characteristic of each SBM. SBM1 exhibits a staking of micelles well separated by PMMA due to the length of this last block compared to the length of PS-PB block. Because of a shorter PMMA block in SBM2, the micelles of SBM2 are merging allowing the formation of more elongated PS-PB domains.

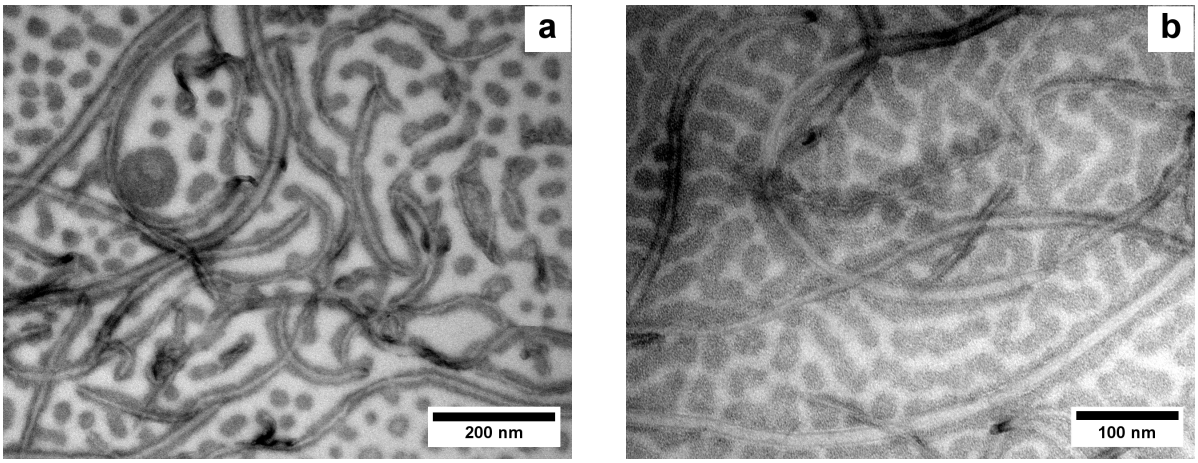


Figure 6. Thin films obtained by quick evaporation of the SBM/CNT dispersions on TEM grids a) SBM1/CNT; b) SBM2/CNT.

II.C.4. Use of the SBM/CNT dispersions as masterbatches in PVDF

The method developed to disperse CNT in solution by SBM block copolymers will now be used to produce masterbatches. Indeed, after solvent cast of stable suspensions with the SBM/CNT ratio of 3 we obtained masterbatches with as much as 25wt% CNT. It seems interesting to study the influence of such masterbatches in PVDF which have the interesting ability to be miscible with PMMA, the SBM end block. SBM1 with the largest ability to disperse the CNT is used to make the SBM-CNT masterbatch and to be re-dispersed in the semi-crystalline matrix.

We compare in **Figure 7** the dispersion of pristine CNT by direct melt-blending in PVDF to the dispersion of the SBM-CNT masterbatch in the same PVDF matrix. The composites are loaded with 2wt% of CNT and the SBM-CNT-PVDF contains in addition 6wt% of SBM1. Looking at the dispersion state for direct melt-blending of CNT, micron-size aggregates are present inside the PVDF matrix (**Figure 7a**). For the SBM-CNT-PVDF ternary composite, some black areas between 10 and 100 nanometers are detected (**Figure 7b**). These spots are composed of aggregates of nanotubes filled by SBM from the masterbatch. The dispersion appears improved by the SBM masterbatch. The most impressive difference comes from the structure of the matrix. For the CNT directly blended, the PVDF matrix does not seem very affected. Some spherolites of micrometer size due to the crystallization of PVDF seems unperturbed by the CNT as shown at the left corner of **Figure 7a**. On the contrary, the use of SBM-CNT masterbatch structures the matrix at the mesoscale with the appearance of SBM micelles and the disappearance of the PVDF spherolites.

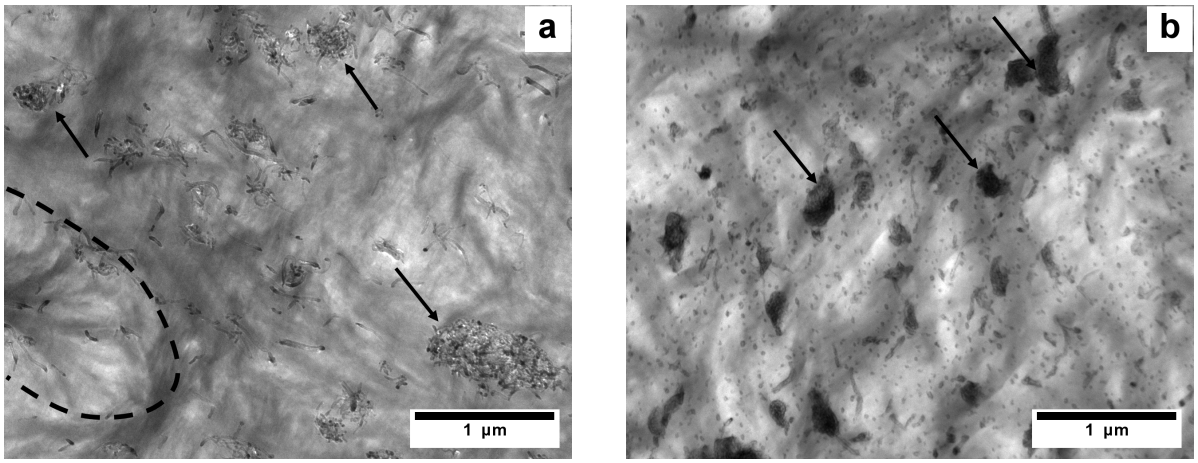


Figure 7. a) TEM micrograph of PVDF extruded with 2wt% CNT, a spherolite is surrounded by the dotted line. b) TEM micrograph of the SBM-CNT-PVDF (6:2:92) nanocomposite. The SB blocks of the SBM appear dark due to OsO_4 staining. In both cases, the aggregates are indicated by the black arrows.

The miscibility of PMMA and PVDF in the molten state enables the migration of the SBM out of the SBM-CNT masterbatch during the melt mixing process. The incorporation of some SB diblocks into SBM core shell structure leads to a fine mesoscopic ordering with a core around 20 nm inside the PVDF matrix (**Figure 8**). The presence of the SBM particles also prevents the formation of large crystallites of PVDF. Moreover, unlike the composite made from pristine nanotube, a large proportion of the nanotubes appear fuzzy due to the adsorption of a polymer layer. The staining by OsO_4 confirms the presence of SBM wrapping onto CNT surface (**Figure 8**). This selective localization of the PS-PB block is analogous to the observations done in solution. A preferred interaction between the nanotube surface and the PS-PB phase or a strong adsorption of the PS-PB polymer layer onto the nanotube along the process could lead to such segregation. We can notice that this encapsulation is not complete as few nanotubes appear not coated or partially coated in some areas.

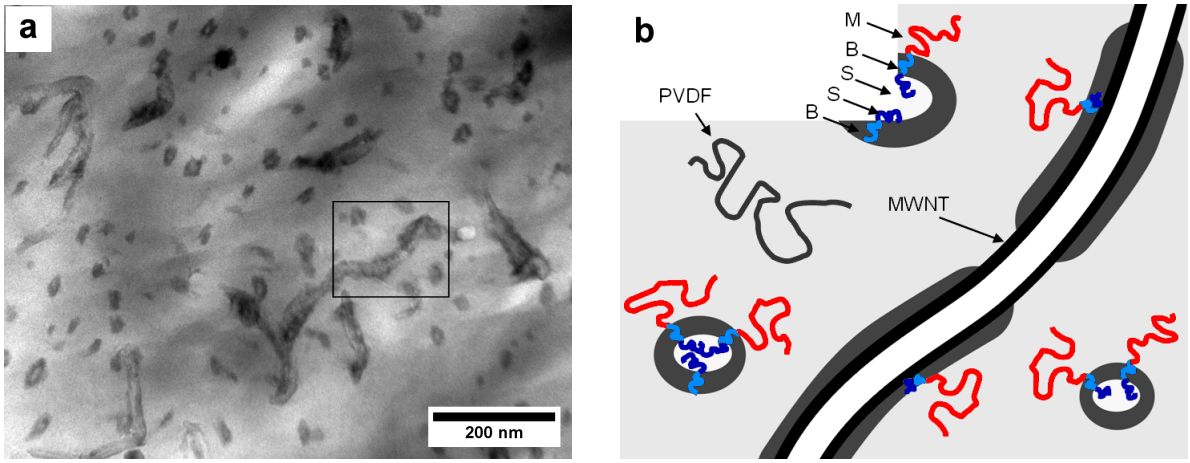


Figure 8. a) Zoom in the SBM-CNT-PVDF (6:2:92) nanocomposite micrograph. A SBM coated nanotube is marked by a rectangle. The PS and PB of the SBM appear respectively in gray and black. b) Scheme of the mesoscopic ordering.

PMMA and PVDF are known to possess a negative Flory parameter ($\chi < 0$). When two densely grafted brushes are immersed in a polymer melt of the same nature, they have a tendency to attract each other via depletion interaction. On the contrary, the use of two polymer species with attractive enthalpic interaction ($\chi < 0$) can stabilize colloidal dispersion in melt. The mechanism comes from a structural change from the dry brush to a wet brush, where the free chains penetrate the brush and force the chains to extend into the melt. The swelling of the brush increases the distance between the surfaces of the particles to a point where the Van der Waals interactions become too weak to provoke aggregation or phase separation [34,36]. This situation permits to obtain stable dispersion of SBM with a SB core and a PMMA shell penetrated by PVDF chains of the matrix. Because of the same attractive interaction, the SBM coating of the CNT with the PMMA exposed to the PVDF can also favour the stability of the CNT dispersion in melt reinforcing the adhesion between the filler and the matrix.

II.C.5. Mechanical properties of the SBM-CNT-PVDF composite

To check the efficiency of the SBM coating and the matrix nanostructuration, we perform tensile experiments on the neat PVDF matrix and the composites with 2wt% CNT obtained either by direct melt-blending (CNT-PVDF) or from melt blending PVDF with the SBM1-CNT masterbatch (SBM-CNT-PVDF). Two different deformation speeds (v) are tested, a low one: $v = 20$ mm/min and a higher one: $v = 500$ mm/min. The strain-stress curves are presented in **Figure 9** and all data extracted from the tensile curves are summarized in **Table 4**.

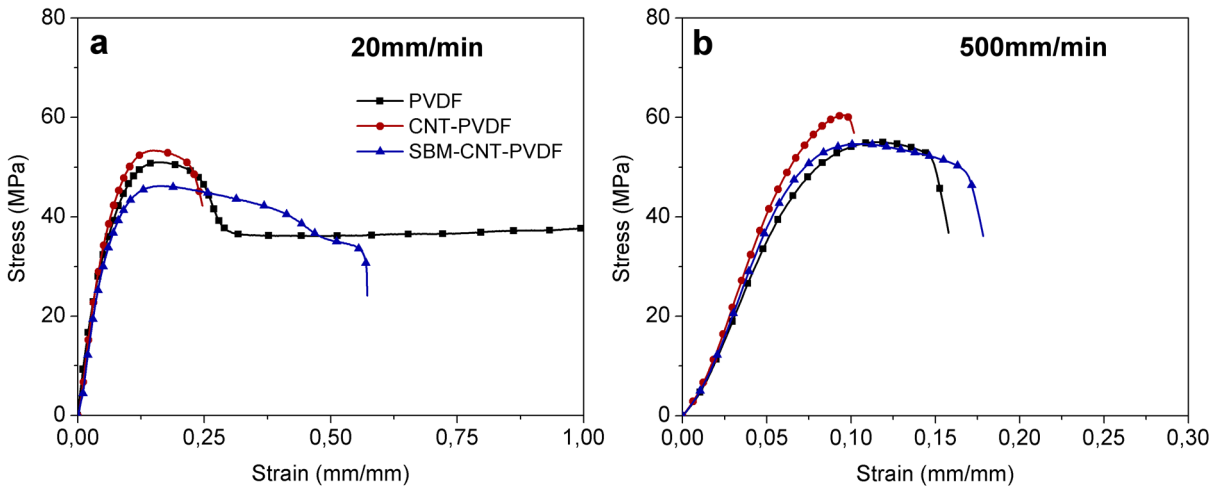


Figure 9. Tensile properties of PVDF (squares), CNT-PVDF (circles) and SBM-CNT- PVDF (triangles) at a deformation speed of a) 20mm/min and b) 500mm/min.

At low deformation speed (v = 20 mm/min) the PVDF is ductile and can be deformed several times its initial length (**Figure 9a**). Some necking appears around 20-30% deformation and propagates up to the break of the sample. We also observed the whitening of the strained area starting at the yield stress. This whitening under stress has already been observed with PVDF and was attributed to a cavitation phenomenon [47]. The Young's modulus (E) can be obtained from the slope of the stress-strain curves at low deformation and is equal to 837 MPa for the neat PVDF. The introduction of CNT in neat PVDF degrades the properties of the matrix. The CNT-PVDF composite shows a strain at break (ε_b) of 28% deformation. The composite possesses a Young's modulus of E = 814 MPa close to the value found for the neat matrix. Compared to the CNT-PVDF composite, the SBM-CNT-PVDF nanostructured composite is toughened and the strain at break is doubled with ε_b = 58 MPa even if a small decrease of the Young's modulus (E = 770 MPa) is also observed. To assess further the toughening properties of the SBM-CNT masterbatch the tensile experiments are done at a higher speed.

Table 4. Young's Modulus (E) and strain at break (ε_b) of the different samples.

	v = 20 mm/min		*v = 500 mm/min*	
Sample	E (MPa)	ε_b (%)	E (MPa)	ε_b (%)
PVDF	837 ± 88	610 ± 90	820 ± 14	18 ± 2
CNT-PVDF	814 ± 20	28 ± 10	977 ± 16	11 ± 1
SBM-CNT-PVDF	770 ± 17	58 ± 17	962 ± 35	17 ± 3

The stress-strain curves obtained at a crosshead speed of 500 mm/min are presented in **Figure 9b**. The PVDF becomes more brittle as the samples can only bear a deformation of 18% before break. No propagation of the necking is observed and the calculated Young's modulus is almost unchanged (E = 820 MPa). The incorporation of CNT either by direct melt blending or using the SBM-CNT masterbatch permits to strengthen the matrix (E ~ 970 MPa) with an increase close to 20% for the Young's modulus compared to the unloaded PVDF. Like at low speed, the CNT-PVDF composite is more brittle than PVDF with ε_b = 11%. On the contrary, the SBM-CNT-PVDF nanostructured composite exhibits a ductility comparable to the neat matrix (ε_b = 17%).

We showed that the introduction of CNT by direct melt-blending can in some conditions strengthen the PVDF but always degrades the deformability of the matrix. This behavior is usually observed in composites and induced by local stresses caused by the presence of aggregates or a weak adhesion between the filler and the matrix. In the case of the SBM-CNT-PVDF composite we are able to recover some ductility compared to the direct melt-blending of CNT. This effect is more pronounced at high speed where the nanostructured composite exhibits the same ductility than the neat matrix. Besides a slightly better dispersion thanks to the use of a masterbatch, the toughening of the composite can be due to two reasons. First, the stable dispersion of the SBM core-shell particles can bring some ductility thanks to the presence of the elastomeric middle block of the SBM [30,31]. Secondly, the strong adsorption of SBM onto the CNT could increase the adhesion between the filler and the PVDF matrix. The negative interaction parameter between the matrix and the PMMA block of the SBM makes both mechanisms possible.

II.D. Conclusion

We have shown that with an appropriate choice of molecular parameters and solvent, SBM block terpolymers leads to an efficiently dispersion of carbon nanotubes in solution. After a simple and quick evaporation of the stable CNT suspensions thin films structured at mesoscales can be obtained. In these films, the CNT are localised in the PS-PB phase domains thanks to a selectivity of the employed solvent.

The stable suspensions have been dried to obtain masterbatches with 25wt% of CNT. When dispersed in PVDF, miscible with PMMA, the matrix is nanostructured with a mesoscopic dispersion of SBM core shell particles and in addition adsorption of the PS and PB block of the SBM onto the nanotube surface. Tensile tests showed that the SBM-CNT-PVDF composites exhibit improved mechanical properties with noticeable toughening compared to the direct melt blending of CNT in PVDF. The matrix nanostructuration and the increased adhesion between the SBM coated CNT can be responsible for such toughening effect. Because PMMA is miscible with many matrices (PVC, PSAN, PC, epoxy, etc.) it should be possible to use SBM-CNT masterbatches to obtain a wide range of nanostructured composites of industrial relevance.

The use of the proposed strategy yields composites with unique combination of strength and toughness.

Acknowledgements

The authors acknowledge FutureCarbon for providing the multi-walled carbon nanotubes samples and Arkema for providing multi-walled carbon nanotubes, block copolymers samples and for facilitating X-ray scattering experiments. We thank Michel Cloître for helpful discussions. We are also grateful to EU in the frame of the 7th Framework Program research project “HARCANA” (Grant Agreement No: NMP3-LA-2008-213277), to ESPCI ParisTech and to Arkema for financial support.

II.E. References

[1] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff SR. Science 2000;287:637-40.

[2] Ajayan PM. Chem Rev 1999;99:1787-99.

[3] Kashiwagi T, Du F, Douglas JF, Winey KI, Harris RH, Shields JR. Nat Mater 2005;4:928-33.

[4] Deng H, Zhang R, Reynolds CT, Bilotti E, Peijs T. Macromol Mater Eng 2009;294:749-55.

[5] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Science 2002;297:787-92.

[6] Che G, Lakshmi BB, Fisher ER, Martin CR. Nature 1998;398:346-9.

[7] Tans SJ, Verschueren ARM, Dekker C. Nature 1998;393:49-52.

[8] Shaffer MSP, Fan X, Windle AH. Carbon 1998;36:1603-12.

[9] Vaisman L, Marom G, Wagner HD. Adv Funct Mater 2006;16:357-63.

[10] Qin S, Qin D, Ford TW, Resasco DE, Herrera JE. Macromolecules 2004;37:752-7.

[11] Zeng H, Gao C, Wang Y, Watts PCP, Kong H, Cui X, Yan D. Polymer 2006;47:113-22.

[12] Kong H, Gao C, Yan D. Am Chem Soc 2004;126:412-3.

[13] Blake R, Gun'ko YK, Coleman J, Cadex M, Fonseca A, Nagy JB, Blau WJ. Am Chem Soc 2004;126:10226-7.

[14] Liu L, Etika KC, Liao K-S, Hess LA, Bergbreiter DE, Grunlan JC. Macromol Rapid Commun 2009;30:627-32.

[15] Jiang L, Gao L, Sun J. Colloid Interface Sci 2003;260:89-94.

[16] Yu J, Grossiord N, Konin CE, Loos J. Carbon 2007;45:618-23.

[17] O'Connell MJ, Boul P, Ericson L, Huffman C, Wang YH, Haroz EH, Kuper C, Tour J, Ausman KD, Smalley RE. Chem Phys Lett 2001;342:265-71.

[18] Bandyopadhyaya R, Nativ-Roth E, Regev O, Yerushalmi-Rozen R. Nano Lett 2002;2:25-8.

[19] McCarthy B, Coleman JN, Czerw R, Dalton AB, in het Panhuis M, Maiti A, Drury A, Bernier P, Nagy JB, Lahr B, Byrne HJ, Carroll DL, Blau WJ. Phys Chem B 2002;106:2210-6.

[20] Rice NA, Sper K, Zhou N, Merschrod E, Zhao Y. Chem Commun 2006;4937-9.

[21] Lou X, Daussin R, Cuenot S, Duwez A-S, Pagnoulle C, Detrembleur C, Bailly C, Jérôme R. Chem Mater 2004;16:4005-11.

[22] Yerushalmi-Rozen R, Szleifer I. Soft Matter 2006;2:24-8.

[23] Shvartzman-Cohen R, Levi-Kalisman Y, Nativ-Roth E, Yerushalmi-Rozen R. Langmuir 2004;20:6085-8.

[24] Gido SP, Schwark DW, Thomas EL. Macromolecules 1993;26:2636-40.

[25] Mogi Y, Kotsuji H, Kaneko Y, Mori K, Matsushita Y, Noda I. Macromolecules 1992;25:5408-11.

[26] Stadler R, Auschra C, Beckmann J, Krappe U, Voigt-Martin I, Leibler L. Macromolecules 1995;28:3080-97.

[27] Zheng W, Wang ZG. Macromolecules 1995;28:7215-23.

[28] Bates FS, Fredrickson GH. Physics Today 1999;32-8.

[29] Abetz V, Goldacker T. Macomol Rapid Commun 2000;21:16-34.

[30] Leibler L. Prog Polym Sci 2005;30:898-914.

[31] Ruzette AV, Leibler L. Nat Mater 2005;4:19-31.

[32] Corté L, Yamauchi K, Court F, Cloitre M, Hashimoto T, Leibler L. Macromolecules 2003;36:7695-706.

[33] Yamaguchi D, Cloitre M, Panin P, Leibler L. Macromolecules 2005;38:7798-806.

[34] Lach R, Grellmann W, Weidisch R, Altstädt V, Kirschnick T, Ott H, Stadler R, Mehler C. Journal of Appl Polym Sci 2000;78:2037-45.

[35] Borukhov I, Leibler L. Phys Rev E 2000;62.

[36] Borukhov I, Leibler L. Macromolecules 2002;35:5171-82.

[37] Corté L, Beaume F, Leibler L. Polymer 2005;46:2748-57.

[38] http://www.arkema.com.

[39] Di Cola E, Fleury C, Panine P, Cloître M. Macromolecules 2008;41:3627-35.

[40] http://www.future-carbon.de

[41] Fleury C. PhD Thesis, University of Pierre et Marie Curie – Paris, France 2001. Structuration et rhéologie des solutions de copolymères triblocs SBM: Smectiques frustrées d'intérêt industriel.

[42] Breiner U, Krappe U, Abetz V, Stadler R. Macromol Chem Phys 1997;198:1051-83.

[43] Hückstadt H, Göpfert A, Abetz V Polymer 2000;41:9089-94.

[44] Mogi Y, Nomura M, Kotsuji H, Ohnishi K, Matsushita Y, Noda I. Macromolecules 1994;27:6755-60.

[45] Bandrup J, Immergut EH. Polymer Hanbook. 3rd ed. Wiley Interscience; 1989.

[46] Van Krevelen DW. Properties of polymers. 2nd ed. Elsevier; 1976.

[47] Castagnet S, Girault S, Gacougnolle JL, Dang P. Polymer 2000;41:7523-30.

Chapitre III.

Composite de copolymères triblocs ABC : Relation structure-propriété

Nous avons vu dans le chapitre précédent comment obtenir des masterbatches de SBM/CNT par dispersion en voie solvant. Ces masterbatches avaient été re-dispersés par voie fondue dans une matrice de polyfluorure de vinylidène dans le but d'obtenir des composites ductiles. Ici, nous souhaitons obtenir des matériaux nanostructurés dans une matrice uniquement de copolymères tribloc ABC afin de comprendre l'effet des charges sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs et dans le but d'obtenir des composites avec des propriétés macroscopiques améliorées.

Les nanotubes sont dispersés en solution, les copolymères ABC utilisés comme agents dispersants et matrices finales sont des poly(styrène-*block*-butadiène-*block*-méthyle méthacrylate) (SBM). La morphologie des nanocomposites de SBM a été étudiée en microscopie électronique après évaporation du solvant. Ainsi, nous montrons que les procédés utilisés, tels que l'évaporation lente ou rapide et le moulage à chaud, peuvent engendrer différentes morphologies hors équilibre. L'impact des CNT sur la morphologie reste local et ne provoque pas de transition. La méthode par moulage à chaud nous a permis d'obtenir des composites de morphologies et propriétés reproductibles que nous avons caractérisés. Nous montrons ainsi que les nanocomposites ABC obtenus en solvant sélectif permettent d'atteindre des seuils de percolation électrique en dessous de 1% massique de CNT et en même temps une rigidité accrue. Ce renforcement dû aux charges, testé aux faibles déformations, est relié à l'état de dispersion et à la morphologie des SBM.

Ce chapitre fait l'objet d'un projet d'article.

Mechanical and electrical properties of nanocomposites of multi walled carbon nanotubes and ABC block terpolymer

Thomas Périé, Anne-Carine Brosse, Sylvie Tencé-Girault, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

Nanocomposites of multi-walled carbon nanotubes (MWNT) in ABC block terpolymer matrices of different compositions are studied here. The nanocomposites have been obtained by dispersion of MWNT by poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-methyl methacrylate) (SBM) in selective solvent followed by solvent evaporation and compression moulding. The morphologies of the SBM nanocomposites are investigated by transmission electron microscopy (TEM). The processing conditions, i.e. solvent cast or compression moulding, induce different non-equilibrium morphologies and the MWNT modifies the SBM morphologies only locally. We show that by fixing the processing procedure we are able to obtain samples with reproducible microstructure and properties. The electrical conductivity thresholds of these nanocomposites are lower than 1wt%. The reinforcing effect of the CNT measured by dynamical mechanical analysis is mainly related to the morphology and dispersion quality.

Keywords: Multi-walled carbon nanotubes, SBM block terpolymer, Morphology, Mechanical and Electrical properties

III.A. Introduction

Much effort is devoted to the use of outstanding electrical [1] and mechanical properties [2] of carbon nanotubes (CNT) in advanced technologies [3-5]. Their anisotropic shape of few nanometers wide by tens of micrometer long combined with extremely high Young's modulus and tensile strength make them ideal as reinforcing fillers in polymer matrix. Two major drawbacks hamper CNT/polymer composite development. First, the CNT have a strong tendency to agglomerate because of strong attractive interactions [6]. Secondly, a weak adhesion between the CNT and the polymer can lead to a loss of stress transfer and bad mechanical properties.

The most direct way to obtain a CNT/polymer composite consists in blending them with a polymer directly using common polymer processing and mixing methods. This strategy was applied successfully for a wide range of commercially relevant thermoplastics [7-11] to obtain composites. Using polymer blends matrices brings additional possibilities such as the segregation of the filler in one specific phase to decrease the amount of CNT needed to obtain conductive materials [12,13]. Composites have also been easily obtained from stable CNT dispersion. The dispersions are usually prepared by mixing CNT with a solution of polymer [14-16], block copolymer [17,18] or surfactant [19-21]. Composites are then easily obtained after addition of a polymer soluble with the CNT stable suspension and removal of the solvent [22-24]. As mentioned above good mechanical properties of polymer/CNT composites are related to a good quality of dispersion and to strong interfacial bonding between the fillers and the polymer matrix [7,8,11,14,24].

In comparison to composites of CNT and homopolymer or polymer blends, block copolymer matrices form a rich variety of fascinating compartmentalized nanostructures [25-29] and open new routes towards interesting nanostructured composites. Besides, block copolymers possess thermo-mechanical behaviors which strongly depend on their morphologies [30,31]. The introduction of CNT in block copolymer composites can impact the self-assembly and/or the thermo-mechanical properties of the matrix. For example, CNT have been segregated in specific microdomains of block copolymer [32-34]. Dispersion of CNT in poly(styrene-block-butadiene-block-styrene) (SBS) has also shown a propensity to reinforce the microstructured matrices [35,36]. In the case of SBS melt-blended with CNT, the reinforcement has been attributed to π-π interaction between the CNT and the SBS phenyl groups as well as chemical bonding of the CNT with the B segments. Unfortunately the morphologies of the previous SBS/CNT composites have not been investigated and it is not

clear whether the reinforcement comes from a transition in the SBS morphology or from the reinforcement induced by the CNT [35,36].

In fact the role of copolymer matrix morphology on properties and of the CNT dispersion on copolymer morphology has not been yet addressed simultaneously. This is our goal in the present article. We chose to use poly(styrene-*block*-butadiene-*block*-methyl methacrylate) (SBM) triblock copolymer as the morphologies and structures of these SBM triblock copolymers are various and already studied [37,38]. Moreover SBM disperse very efficiently CNT when used in a selective solvent [34].

We propose here to study and relate the nanocomposites morphologies and macroscopic behaviors for the case of SBM triblock terpolymers. The nanocomposites are obtained by a quick evaporation of SBM/CNT stable suspensions. Two SBM with very different morphologies are investigated. We characterize the state of dispersion of the SBM/CNT composites and we investigate the impact of the CNT and of the processing method on the composite microstructure. The macroscopic behaviors such as the electrical conductivity and the mechanical reinforcement are then studied and related to the SBM morphology and to the quality of dispersion.

III.B. Experimental section

III.B.1. Materials

Two grades of SBM were provided by Arkema [39]. These copolymers synthesized by anionic polymerization are composed of pure SBM triblock with non negligible amount of diblock poly(styrene-*block*-polybutadiene) (SB) from the synthesis. The SBM are noted SBMX (X = 1,2) with their compositions detailed in **Table 1**. Purified multi-walled carbon nanotubes (MWNT) produced by Chemical Vapor Deposition (CVD) were provided by FutureCarbon [40] (purity > 98%; amorphous carbon < 1wt%, catalyst < 1wt%). The MWNT are composed of 8 to 10 concentrically bent single graphene layers with an average diameter of about 12 nm and 1-10 µm length and a mass density assumed of 2.15 g.cm^{-3}.

Table 1. Composition of the different SBM used.

Name	% Diblock *(wt %)*	Triblock composition *(wt %)*			Diblock composition *(wt %)*		M_n (PS) *(kg.mol^{-1})*
		PS	PB	PMMA	PS	PB	
SBM1	22%	16	20	64	45	55	11
SBM2	21%	27	30	43	47	53	11.5

III.B.2. Sample preparation

SBM polymer films were obtained by solvent cast of 10wt% solutions in the specified medium (choloform or acetone). Solvent casts in chloroform were achieved during two weeks. Solvent casts in acetone lasted either one week under saturated pressure or 12 hours under ambient condition.

SBM nanocomposites were done in three successive steps. The dispersion of the CNT (0.1wt%) with SBM (0.3wt%) by ultrasonication were prepared in acetone with the method already published [34]. In the second step, the same SBM was solubilised in the previous solution to give a stable dispersion and enables to reach the desired ratio SBM/CNT in the nanocomposites. At last, the stable dispersion was solvent casted during 12 hours under ambient condition before drying under reduced pressure. Using this process SBM/CNT films were prepared with CNT loading ranging between 1wt% and 6wt%. The nanocomposites were studied either directly after solvent cast with no further treatment or after compression moulding of the solvent cast samples at 180 °C during 2 min.

III.B.3. Microscopy characterization

Transmission optical micrographs were done with a Leitz DMRXE microscope (Leica, Germany) at 10 times magnification. Thin films (1 μm) were pressed from the composites between two hot plates at 180 °C. A minimum area of 1 cm^2 was observed for each sample to check the dispersion homogeneity.

Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed with a CEM 902 Zeiss microscope operated under a voltage acceleration of 80 kV. Thin sections (50 nm) were cut from the composites at -100 °C using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife. The sections were stained by osmium tetroxyde (OsO_4) vapour, staining specifically the PB in black and the PS in light gray.

III.B.4. Electrical conductivity

The electrical conductivity was measured using a Keithley 2400 source-meter at room temperature. A home made four probes device was used by applying a current (I) between the two extreme electrodes and recording the voltage (V) measured between the central electrodes. Then, the sheet resistance (ρ) in ohm per square was calculated as follows:

$$\rho = \frac{V \times L}{I \times d}$$

where d is the distance between the central electrodes and L the length of the electrodes.

III.B.5. Dynamic mechanical analysis

The DMA curves were obtained by a Q800 dynamic mechanical analyzer from TA Instruments. Rectangular bars, Lxl = 20x5 mm, 0.5 mm thick, were placed in a sample holder operated in tension, and a small oscillatory tensile deformation with an amplitude of 0.1% was applied at a frequency of 1 Hz. Samples were cooled to -120 °C, and the evolutions of storage (E') and loss (E'') Young moduli were recorded upon heating to 220 °C at 3 °C/min. Glass transition temperatures were taken at the maxima of tan δ given by the ratio of loss to storage modulus, where δ is the phase lag between the imposed oscillatory deformation and the dynamical response of the material.

III.C. Results and discussion

III.C.1. Influence of the drying process on the solvent cast morphologies of SBM terpolymers

Casting films of SBM from non-selective solvent often induces the presence of strongly trapped structural defects [37]. In order to stabilize CNT in solution by block copolymer the use of a selective solvent is required therefore the situation is even more complex. We show here that depending on the drying conditions various non-equilibrium morphologies can be obtained in cast films. In the TEM micrographs, the microstructure is revealed by staining with OsO_4 the PB rich regions in black, the PS in gray and the PMMA in white.

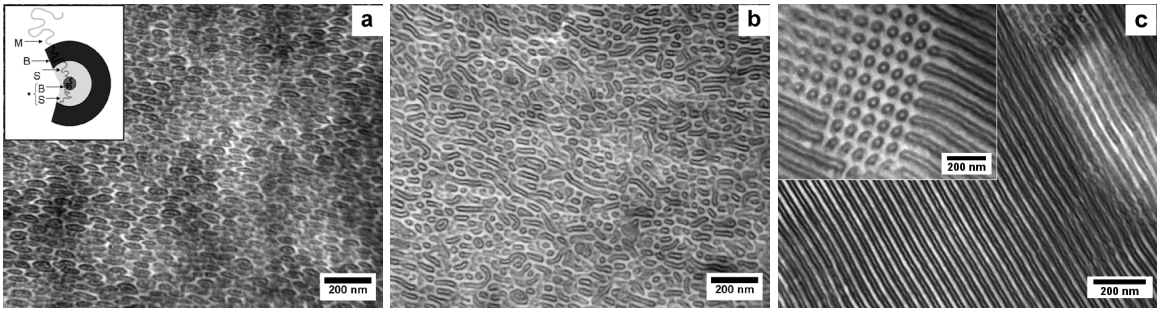


Figure 1. TEM micrographs of SBM1; a) SBM1 after a fast solvent cast in acetone (inset: scheme of the core-shell micelle); b) SBM1 after one week solvent cast in acetone; c) SBM1 after two weeks solvent cast in $CHCl_3$; the PB block is stained in black and the PS block in gray by OsO_4 vapor.

In order to understand the influence of the drying speed we performed solvent cast of SBM1 solution in acetone or chloroform without CNT at various drying speed. **Figure 1a** shows the morphology obtained after a fast drying at 25 °C for less than 12 hours. We observe a stacking of core-shell SBM micelles with a core of PS and PB and a corona of PMMA. The inset of **Figure 1a** shows a scheme of a micelle. SB diblocks are included in PS and PB domains of triblock micelles [41,42]. In **Figure 1b,** we show a micrograph of SBM1 obtained after solvent cast in acetone during one week instead of 12 hours. The morphology shows now both micelles and elongated domains.

The interaction parameter (χ) between the different blocks of a block copolymer and the solvent plays an important role for the microstructure resulting from solvent cast [43]. It can be related to the difference of the solubility parameters δ_i and δ_j as $\chi_{i-j} \propto |\delta_i - \delta_i|^2$. The values of δ_i relevant in our case are summarized in **Table 2**.

Table 2. Solubility parameter taken from ref. 44.

Component	Acetone	$CHCl_3$	S	B	M
δ ($MPa^{1/2}$)	20.3	19.0	18.6	17.5	20.4

$CHCl_3$ can be considered as the less selective solvent for SBM1 with $\chi \sim 0$ for all blocks of SBM. Consequently the cylinder morphology in **Figure 1c** obtained after a slow solvent cast can be considered to close to equilibrium. On the contrary acetone is a selective solvent with the following ranking for the interaction parameter: $\chi_{S\text{-acetone}} \sim \chi_{B\text{-acetone}} > \chi_{M\text{-acetone}}$ and $\chi_{M\text{-acetone}} \sim 0$. This configuration leads to the increase of the effective volume fraction of the M block in acetone and a more curved M/SB interface towards SB [43]. This explains why after a solvent cast in acetone we obtain micelles instead of cylinders. The scheme in **Figure 2** summarizes the effect of the increase of the M effective volume fraction in acetone. Then if we slow down the drying process in acetone the system tends to reach equilibrium and we obtain the intermediate morphology with micelles and some elongated domains.

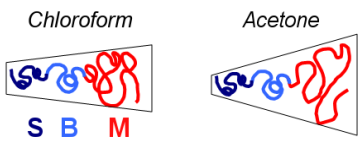


Figure 2. Scheme of the effect of solvents on the effective volume fraction of the SBM blocks.

The morphologies obtained for SBM2 are represented in **Figure 3**. After a fast solvent cast in acetone, the microstructure is a mix of lamellae and cylinders (**Figure 3a**). On the contrary after a slow solvent cast in $CHCl_3$ the morphology is well-ordered at long distance with lamellae of SBM2. As for SBM1, whatever the solvent used the diblock SB is integrated in the triblock microstructure. The mixture of lamellae and cylinders in the case of SBM2 casted in acetone is induced by the selectivity of the solvent towards the M blocks increasing the effective volume fraction of this phase.

For both SBM used, the morphology depends on the drying speed and solvent quality. The use of a selective solvent in the CNT dispersion requires the use of a selective solvent of the PMMA block. However after a fast solvent cast in acetone, i.e. for less than 12 hours, the metastable morphology is obtained in a reproducible way for both SBM. The same process is then used thereafter to obtain reproducible morphologies from casting of SBM/CNT dispersion in acetone.

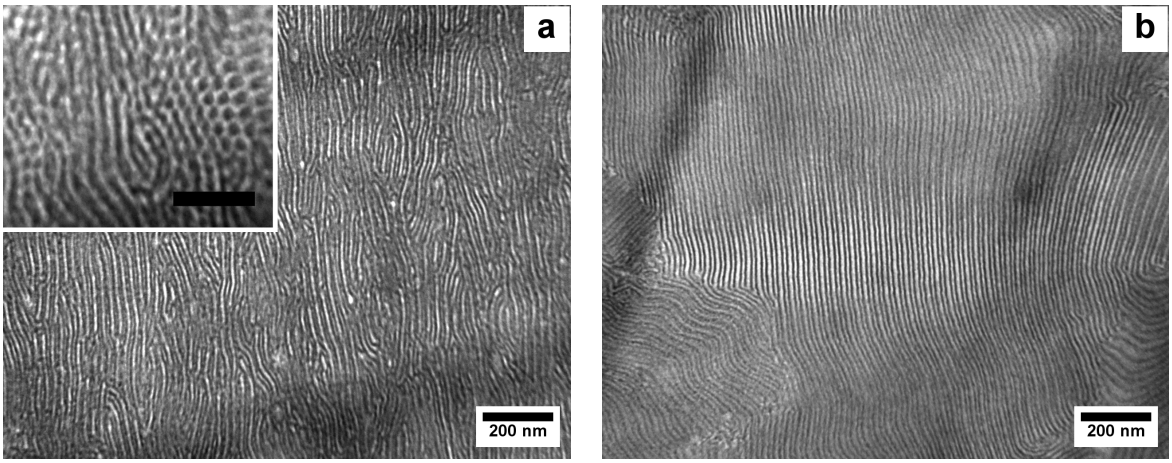


Figure 3. TEM micrographs of SBM2; a) SBM2 after a fast solvent cast in acetone (insert: evidence of cylinder - scale bar = 100 nm); c) SBM2 after two weeks solvent cast in $CHCl_3$. The PB block is stained in black and the PS block in gray by OsO_4 vapor.

III.C.2. Dispersion state of the SBM/CNT nanocomposites

The SBM/CNT nanocomposites were obtained from solvent cast of stable SBM/CNT dispersion in acetone. In order to avoid re-aggregation of the CNT upon drying and to obtain reproducible morphologies, the evaporation of acetone was done quickly (i.e. in less than 12 hours); the drying process was completed under reduced pressure. **Figure 4** and **Figure 5** show the level of dispersion at different scales.

The photos of **Figure 4** represent optical images taken for both SBM1/CNT and SBM2/CNT nanocomposites with 2wt% of CNT. The fraction of surface covered by black spots (S) was calculated according to the method detailed in ref. 9 and gives an indication on the degree of dispersion at the macroscale. As we can see for SBM1 no or very little agglomerates are clearly viewable and S < 0.1%. For SBM2 few agglomerates can be seen and the fraction of surface covered by dark spots ranges between ~ 1% and ~ 5% depending on the area observed by optical microscopy.

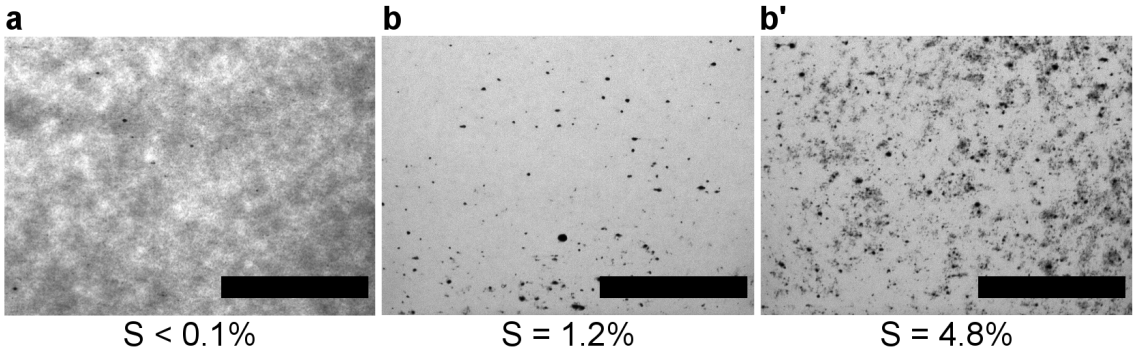


Figure 4. Optical transmission photos with the indication of the fraction of surface covered by black spots. a) SBM1/CNT composites with 2wt% CNT, b) and b') SBM2/CNT composites with 2wt% CNT. scale bar = 400 µm.

In the non-stained electron micrographs of **Figure 5** the CNT appear very well dispersed in both SBM1/CNT and SBM2/CNT composites. For SBM2/CNT, electron microscopy gives only local information on the quality of dispersion. The agglomerates of many microns are out of the observable range and the larger agglomerates can even be pulled out during the cryogenic cutting of the samples. For the SBM2/CNT composite, the electron micrograph still indicates that besides the agglomerates, many individual CNT are dispersed in the matrix.

The main difference between the two SBM compositions comes from the length of the M block with $M_n(M) = 44$ kg.mol^{-1} for SBM1 and $M_n(M) = 18$ kg.mol^{-1} for SBM2. The bigger M block for SBM1 provides better stabilization. Indeed the dispersion in solution from ultra-sonication of SBM1/CNT solution is more stable than the one obtained from SBM2/CNT solution [34]. Therefore it is not surprising that during drying less aggregation occurs for the system with SBM1. The fast drying of SBM/CNT suspensions provides an easy method to obtain nanocomposite films with different dispersion quality depending on the type of SBM used.

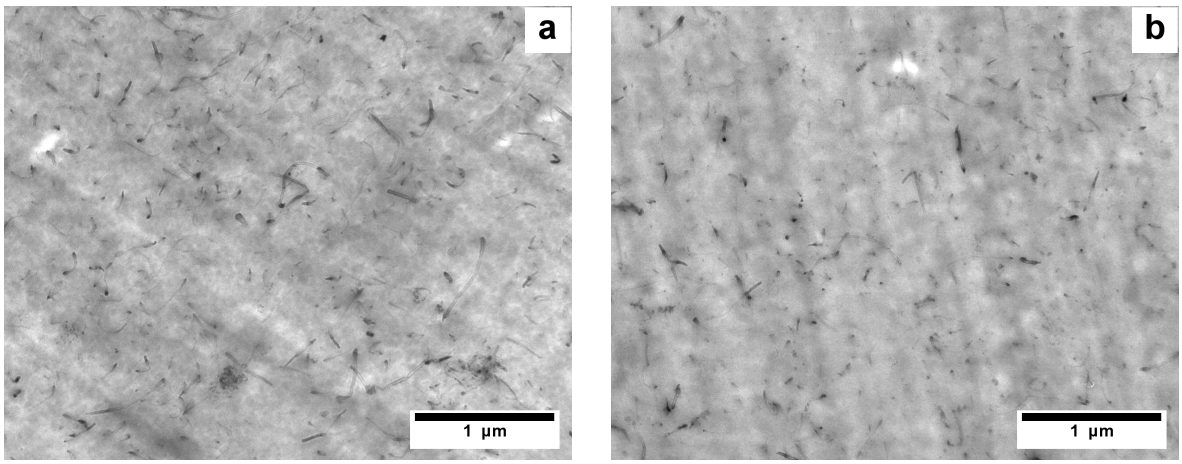


Figure 5. TEM micrographs of the SBM/CNT nanocomposites with 2wt% CNT for a) SBM1/CNT and b) SBM2/CNT.

III.C.3. Morphologies of the block copolymer matrix in the SBM/CNT nanocomposites

We investigate here the morphologies of the SBM/CNT nanocomposites obtained by a fast solvent cast in acetone and also after compression moulding of the solvent cast films. The fast solvent cast induces sometimes cracks in the films and therefore it is necessary to use the compression moulding process to obtain samples without any defect and with well defined sizes.

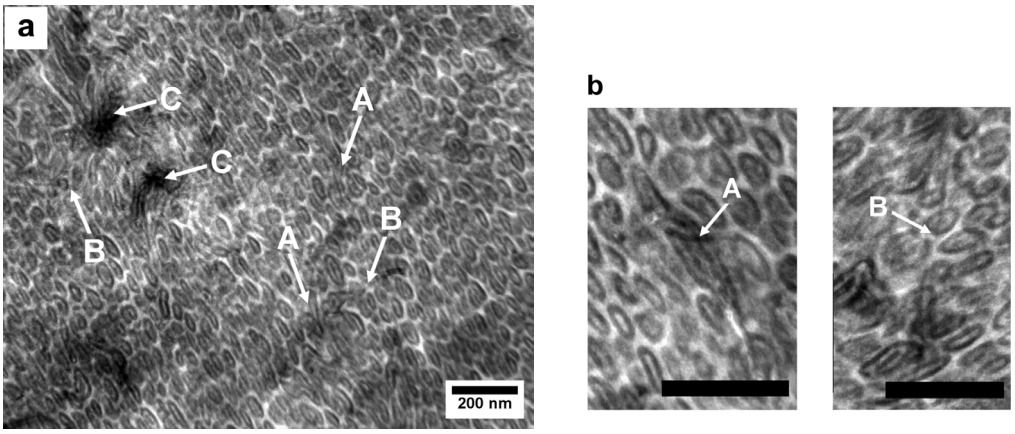


Figure 6. TEM micrographs of the SBM1/CNT nanocomposite with 2wt% CNT: a) at low magnification, b) zoom in CNT - scale bar = 200 nm. The PB block is stained in black and the PS block in gray by OsO_4 vapor.

TEM observations of the SBM1/CNT nanocomposite obtained after solvent cast in acetone are represented in **Figure 6**. We observe a stacking of core-shell micelles with a PS-PB core and a PMMA corona comparable to the SBM1 morphology reported previously (**Figure 1a**). Some CNT are coated by the SB blocks of the SBM (A in **Figure 6b**). The selective adsorption of SB blocks thanks to the selective solvent dispersion has already been observed after drop casting of SBM/CNT dispersed in acetone onto a substrate [34]. This coating is not universal and some CNT appear not wrapped by the SB blocks (B in **Figure 6b**). Besides we see that the SB local adsorption is not sufficient to induce a transformation and far from the CNT surfaces the SBM1/CNT global morphology is similar to the neat SBM1 morphology. Some dark spots (C in **Figure 6a**) are also present in the SBM1/CNT nanocomposites indicating the areas where CNT are more concentrated.

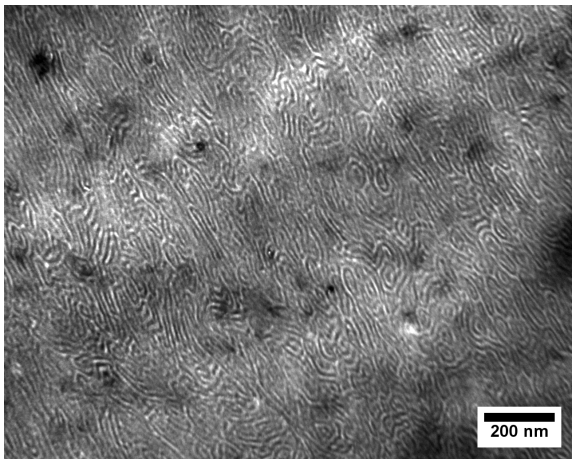


Figure 7. TEM micrograph of the SBM2/CNT nanocomposite with 2wt% CNT. The PB block is stained in black and the PS block in gray by OsO_4 vapor.

The microstructure of SBM2/CNT nanocomposite obtained after quick solvent cast in acetone is shown in **Figure 7**. The morphology of the nanocomposite is similar to the neat SBM2 matrix obtained in the same experimental condition with a mix between lamellae and cylinders (**Figure 3a**). In this case it is difficult to distinguish the CNT and the lamellae in the micrographs since they possess similar anisotropic shape with comparable characteristic sizes of few tens of nanometers of length and few nanometers of width; however looking to the non-stained micrograph in **Figure 5b** it is certain that many CNT are dispersed in the SBM2 microstructured matrix.

The TEM micrographs of the compression moulded SBM/CNT nanocomposite are shown in **Figure 8**. For the SBM1/CNT nanocomposite, the sample stays microstructured with the presence of some elongated domains linked together in a PMMA matrix. The elongated domains probably result from the merging of neighbouring micelles. The dark areas are due to the phase separation of the SB diblocks which are no longer fully incorporated in the microstructure. For SBM2/CNT, the morphology seems less affected with still a mix of lamellae and cylinders and some lamellae appear even longer than before the thermal treatment. The same treatment applied to neat SBM1 and SBM2 leads to morphologies similar to those of their corresponding nanocomposites confirming that the CNT have no real impact on the microstructure.

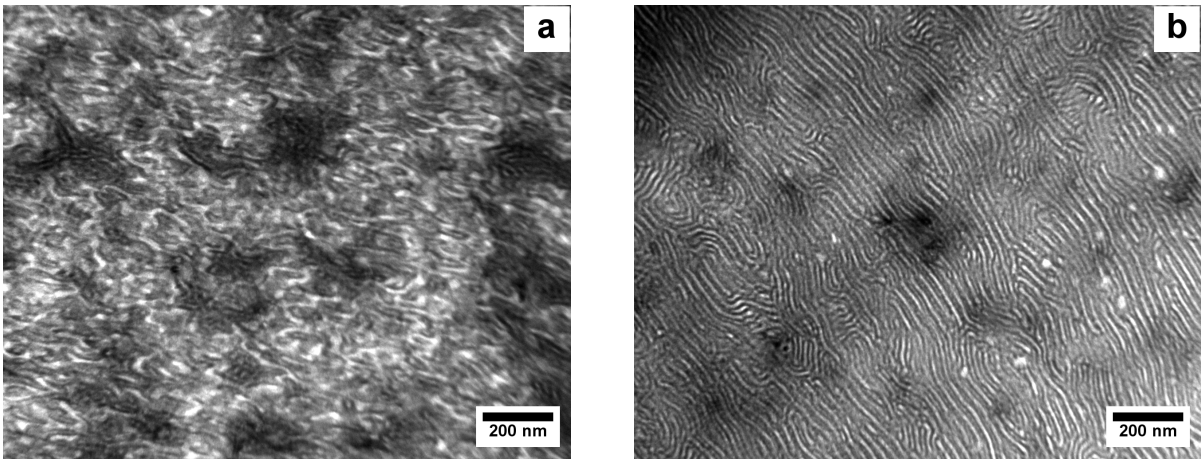


Figure 8. TEM micrographs of the SBM/CNT nanocomposites with 2wt% CNT after compression moulding for a) SBM1/CNT and b) SBM2/CNT. The PB block is stained in black and the PS block in gray by OsO_4 vapor.

III.C.4. Electrical properties of the SBM composites

The direct current resistivity of the compression moulded SBM/CNT nanocomposites was measured at room temperature as a function of the CNT loading (**Figure 9**). For each nanocomposite, the resistivity of the neat matrix is beyond the measurement accessible range (10^{13} Ω/square). The resistivity decreases monotically with the amount of fillers. For both SBM, the electrical percolation threshold is below 1wt%. According to the percolation theory, the resistivity (ρ) follows a power law above the percolation threshold [45]:

$$\rho \propto (p - p_c)^{-t} \quad (1)$$

where p is the concentration of nanotubes and p_c the percolation threshold.

The best fits are represented in the inset of **Figure 9** and are obtained for critical exponents t of 1.8 and 2.5 for respectively SBM1 and SBM2. These values are close to the value 2 already obtained in carbon-black/polymer composites or carbon nanotubes/polymer composites [46,47]. p_c is equal to 1wt% and 0.9wt% for respectively SBM1 and SBM2 which corresponds to a volume fraction $\varphi_p \sim 0.47$vol% for a polymer matrix with a density of 1.1 g/cm^3.

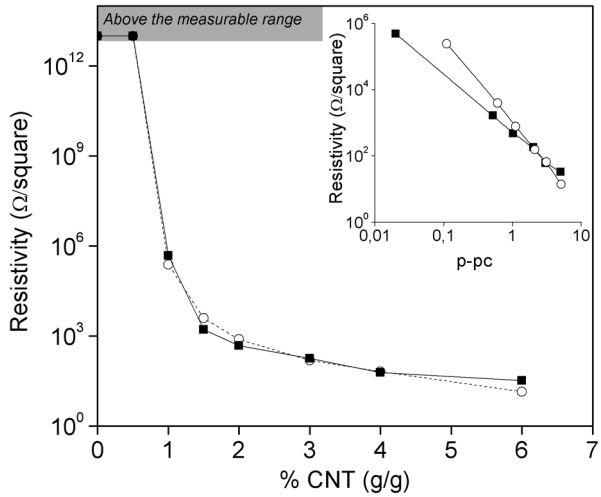


Figure 9. Electrical resistivity for the nanocomposites SBM1/CNT (black squares) and SBM2/CNT (empty circles). The inset represents log(Resistivity) in function of log(p – p_c).

In order to obtain theoretical estimation of the percolation threshold we need to have access to the size of the carbon nanotubes in the composites used. We thus performed the same ultra-sonication treatment than the one achieved to obtain SBM/CNT nanocomposites using SBM2 and CNT in acetone with the ratio SBM2/CNT = 3. After ultra-sonication a drop of the stable SBM2/CNT suspension obtained is deposited onto a TEM holey carbon grid. From the TEM micrographs we can directly measure by image analysis the length and diameter of the CNT (**Figure 10a**). The distributions of length and diameter obtained from approximately 200 carbon nanotubes are represented in **Figure 10b**. If we assume a Gaussian distribution, we find a mean value of 12.3 nm for the CNT diameter and 500 nm for the CNT length.

An estimation of the percolation threshold ($\varphi_{p,th}$) for rigid rods is then given by:

$$\varphi_{p,th} \sim d/2L \qquad (2)$$

where d is the diameter of the rod and L is the length [48]. With the experimental values of d and L we find $\varphi_{p,th}$ = 1.23vol%. This value is close to the experimental value φ_p = 0.47vol%. The slight overestimation from the model can be due to the negligence of the CNT polydispersity and hopping conductivity [48,49].

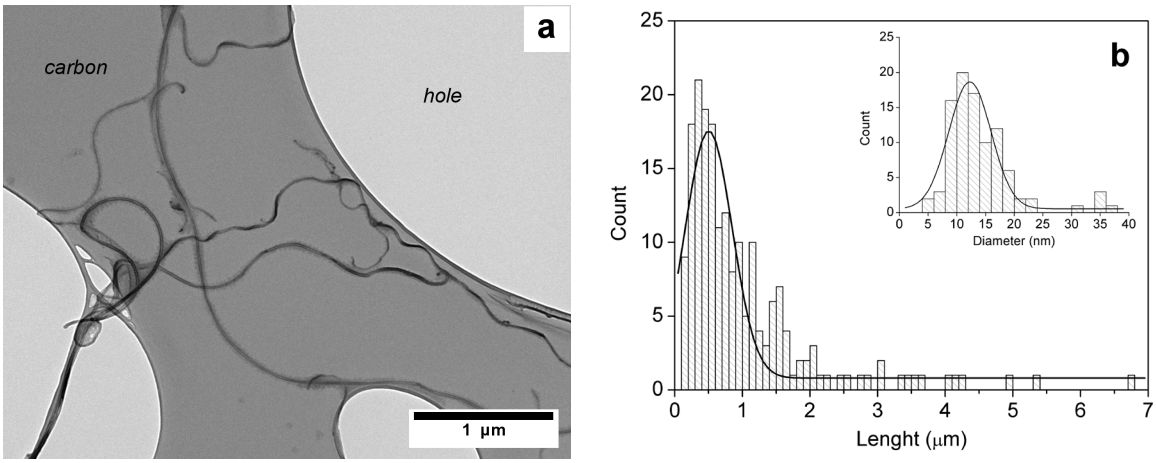


Figure 10. a) TEM micrograph of a drop of a stable SBM2/CNT dispersion, the carbon from the background comes from the use of a holey carbon grid; b) Length and diameter distributions for the CNT obtained by image analysis.

We have shown here that both SBM/CNT nanocomposites possess an electrical percolation threshold close to 1wt%. The fact that SBM1/CNT composites possess a better quality of dispersion does not lead to better electrical performance than for SBM2/CNT composites. For SBM2/CNT the presence of agglomerates of low resistivity and connected through pathway of CNT dispersed in the matrix can compensate the lower quality of dispersion.

III.C.5. Dynamical mechanical analysis of the SBM composites

In this section we study the impact of the CNT on the thermo-mechanical properties of the SBM matrices and composites after compression moulding.

Figure 11 shows the influence of the temperature on the storage modulus and tan δ for the neat SBM1 and SBM2. For both SBM three drops of the storage modulus (E') are observed in **Figure 11a** and thus they are related to glass transitions (T_g). Theses transitions are also distinguishable by maxima of tan δ suggesting that the microstructure is made of well-separated PS-, PB- and PMMA- rich phase for both SBM. The peaks of tan δ (**Figure 11b**) at -66 °C, 100 °C and 148 °C are respectively attributed to the T_{gs} of the PB-, PS- and PMMA-rich phase. The decrease in E' for SBM1 is less pronounced after the T_g of the PB- and PS-rich phase than for SBM2. This behavior indicates a more continuous PMMA phase for SBM1 in agreement with the SBM microstructure observed by electron microscopy in **Figure 8**.

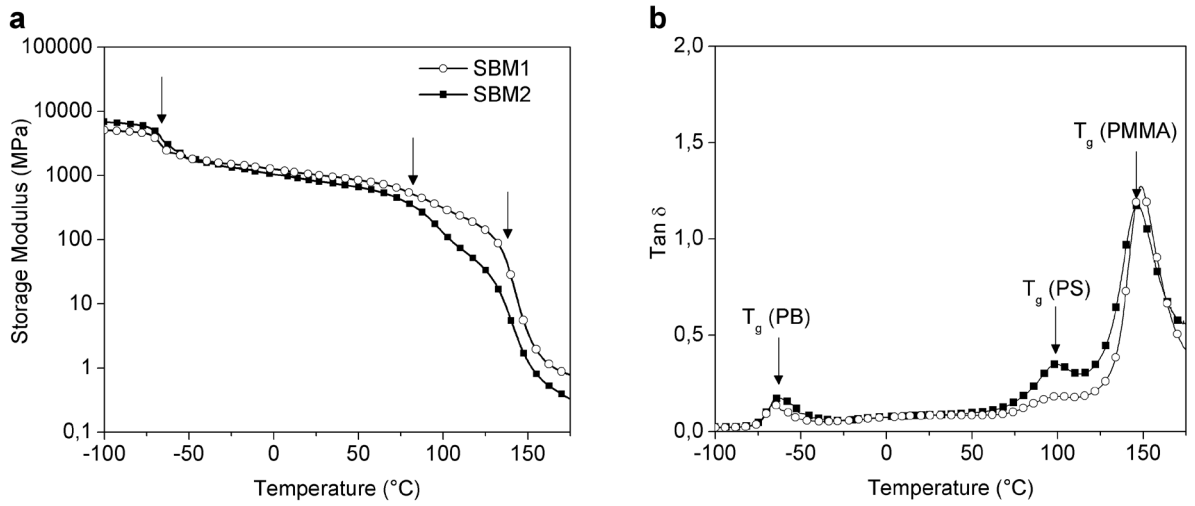


Figure 11. a) Storage modulus (E') and b) tan δ of SBM1 and SBM2 after compression moulding. The temperature corresponding to the maxima of the tan δ are indicated by arrows.

Figure 12a-b shows the storage modulus and tan δ of the SBM1/CNT and SBM2/CNT composites. The introduction of CNT in the SBM matrices decreases the dissipation in the SBM/CNT composites but does not affect the glass transition temperatures. For the storage modulus (E'), the fillers reinforce the matrix but the effect is subtle as the reinforcement depends on the CNT loading and on the temperature.

In order to investigate the effect of temperature on the storage modulus we plot in **Figure 12c-d** the storage modulus (E') normalized by the storage modulus of the neat matrix (E'_0). For SBM1, the reinforcing factor E'/E'_0 increases slightly at the T_g of the PB phase and then remains constant up to 80 °C. Between 80 °C and 100 °C, E'/E'_0 increases considerably to reach a new plateau between the T_g of the PS at 100 °C and up to the T_g of the PMMA at 150 °C. The behavior of E'/E'_0 follows the same trend whatever the CNT loading. For SBM2/CNT nanocomposites, the behavior of E'/E'_0 is similar than that of SBM1/CNT except that there is no significant increase of E'/E'_0 at the T_g of the PB.

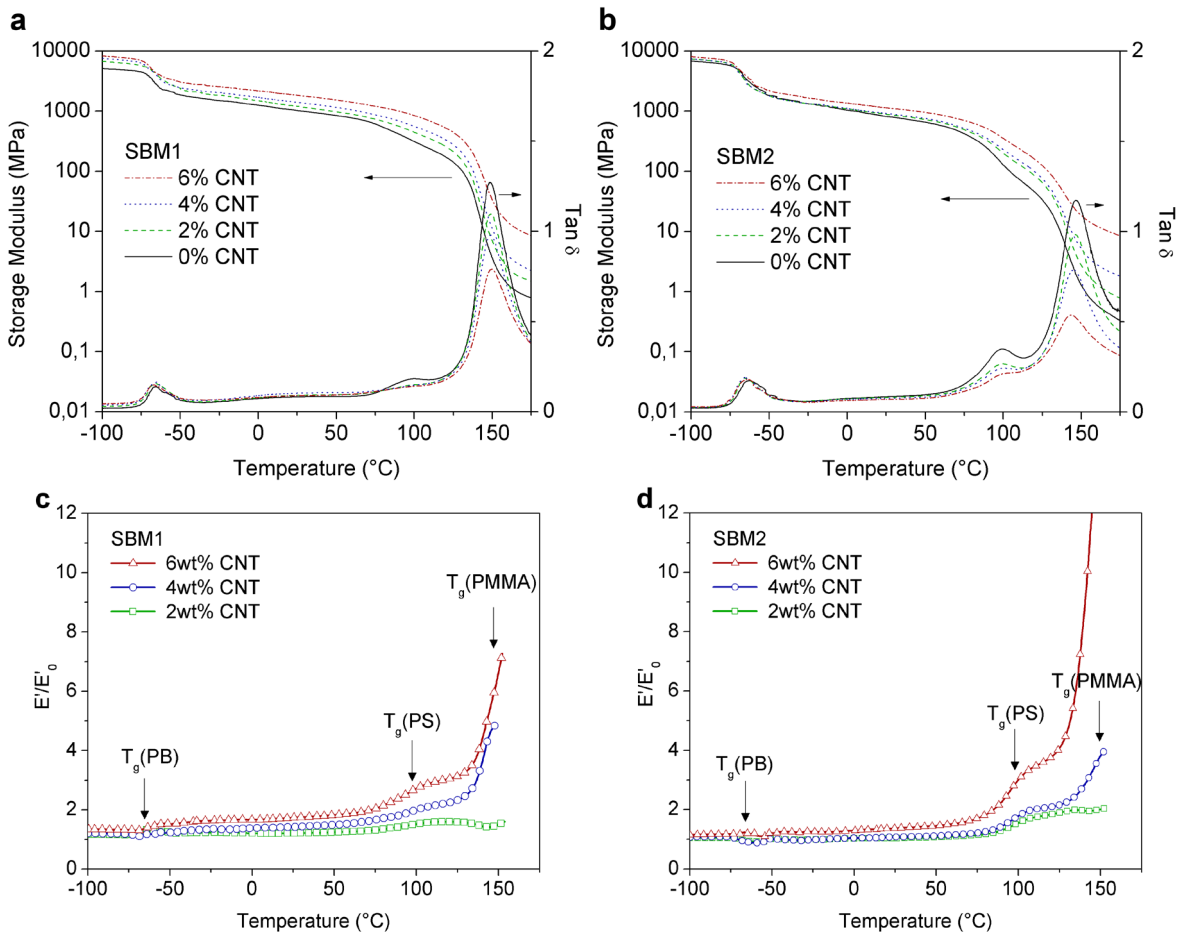


Figure 12. a-b) Storage modulus (E') and tan δ of a) SBM1/CNT composites and b) SBM2/CNT composites. c-d) Reinforcing factor E'/E'_0 for c) SBM1/CNT composites d) SBM2/CNT composites.

The influence of the CNT loading on E' at -100 °C, 25 °C and 115 °C is summarized in **Table 3**. For SBM1 below all glass transitions, i.e. at -100 °C, E' goes from 6.20 GPa to 8.28 GPa for the composite with 6wt% CNT (i.e. 3.1vol%) so an increase of 34%. With the same amount of fillers, the E' for the SBM2/CNT composite equals 8.01 GPa instead of 6.96 GPa for the neat SBM2 and the reinforcement is limited to 15%. This difference is still present at 25 °C where the composite SBM1/CNT with 6wt% CNT exhibits an increase of 74% when SBM2/CNT with the same loading shows a reinforcement of 36% compared to the neat matrix. At lower CNT loadings, the difference in reinforcement factor between the two SBM matrices is even more pronounced. For the composites with 2wt% CNT, the gain in E' at -100 °C and 25 °C are respectively close to 17% and 42% for SBM1 when for SBM2 E' increases less than 5wt% whatever the temperature. Above the T_g of the PS, the difference between the reinforcement for SBM1 and SBM2 vanishes: at 115 °C, the increase in E' is close to 3 for both matrices loaded with 6wt% CNT.

Table 3. Young modulus (E') of the SBM/CNT nanocomposites at -100 °C, 25 °C and 115 °C.

CNT *(wt%)*	E'(-100 °C) *(MPa)*	E'(25 °C) *(MPa)*	E'(115 °C) *(MPa)*
SBM1/CNT			
0	6196	1060	202
2	7260	1285	322
4	7451	1510	450
6	8277	1840	605
SBM2/CNT			
0	6960	838	58
2	7280	870	104
4	7460	899	119
6	8010	1138	198

The evolution of E' at -100 °C, 25°C and 115 °C obtained from the DMA with the amount of CNT is represented in **Figure 13**. We propose to model the Young Modulus (E') at a given temperature for the SBM/CNT composites using the Halpin-Tsai equation for randomly oriented fillers [50]:

$$\frac{E'}{E'_0} = \left[\frac{3}{8}\,\frac{1+2(l_{CNT}/d_{CNT})\eta_L\varphi_{CNT}}{1-\eta_L\varphi_{CNT}} + \frac{5}{8}\,\frac{1+2\eta_T\varphi_{CNT}}{1-\eta_T\varphi_{CNT}}\right] \quad (3)$$

$$\eta_L = \frac{(E_{CNT}/E'_0)-1}{(E_{CNT}/E'_0)+2(l_{CNT}/d_{CNT})}$$

$$\eta_T = \frac{(E_{CNT}/E'_0)-1}{(E_{CNT}/E'_0)+2}$$

where E_{CNT} and E'_0 are respectively the young modulus of the CNT and of the neat SBM matrix at the desired temperature, l_{CNT} is the CNT length, d_{CNT} is the outer diameter of the CNT and φ_{CNT} is the CNT volume fraction. The CNT volume fraction φ_{CNT} is calculated from the mass fraction assuming a CNT density of 2.15 g.cm^{-3} and a polymer density of 1.1g.cm^{-3}. l_{CNT} and d_{CNT} were measured experimentally respectively equal to 500 nm and 12.3 nm (**Figure 10**). According to the values found in the literature [2,51,52] we chose arbitrarily a modulus of 350 GPa. Substituting these parameters in eq.3 we represent in **Figure 13** the prediction obtained for both SBM/CNT composites at -100 °C, 25 °C and 115 °C.

For SBM1, Halpin-Tsai model fits well the linear increase of E' obtained experimentally for temperature ranging between -100 °C and 25 °C. Thanks to the softening of the matrix above the T_g of the PB, the reinforcement is higher at 25 °C than at -100 °C.

For SBM2, the reinforcement at -100 °C and 25 °C is overestimated by the model. In this case, the presence of large agglomerates observed in **Figure 4b** decreases the effective volume fraction of CNT in the matrix and thus the reinforcement effect of the CNT. Besides, the evolution of E'/E'_0 in function of the CNT loading is non linear and increases steeply at 6wt% CNT. This effect can be induced by an increase of the effective volume fraction of CNT dispersed at 6wt% loading.

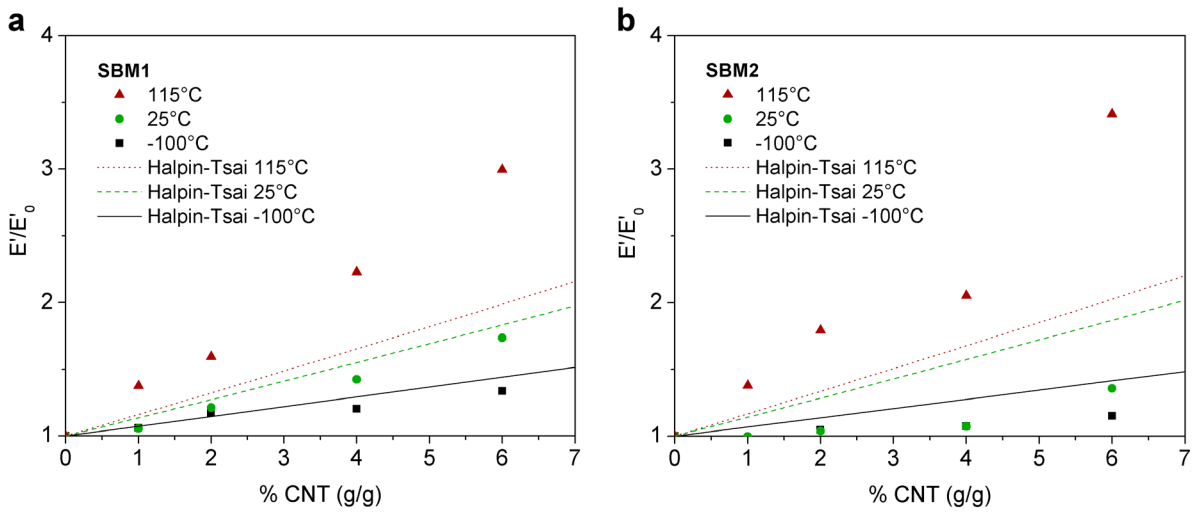


Figure 13. Experimental reinforcement factor E'/E'_0 at -100 °C (square), 25 °C (circle) and 115 °C (triangle) and the Halpin-Tsai prediction at -100 °C (full line), 25 °C (dash) and 115 °C (dot). a) SBM1/CNT nanocomposites. b) SBM2/CNT nanocomposites.

At 115 °C for both SBM matrices the reinforcement factor in function of the CNT loading is very similar. Besides for CNT loadings above 1wt%, E'/E'_0 is underestimated by the Halpin-Tsai model. At this temperature, only the PMMA is glassy while the PS and PB phases are soft. The percolated CNT network can thus be mechanically solicited thanks to the softening of the matrix. This hypothesis is supported by the fact that the electrical percolation threshold is below 1wt% for both SBM matrices. In addition, the CNT can also interact with the PMMA hard domains leading in further increase of E'/E'_0. Such reinforcement based on percolation is definitely out of the scope of the Halpin-Tsai model derived from self-consistent method with no contiguity between fillers [53]. Moreover, the fact that E'/E'_0 at 115 °C is similar for both SBM matrices suggests that the presence of agglomerates in SBM2/CNT (**Figure 4b**) in the percolated structure does not decrease significantly the reinforcement ability. This is possibly due to the fact that above 2wt% CNT the CNT loading is largely superior to the percolation threshold. The agglomerates for SBM2/CNT are then integrated in the network and they do not impact noticeably on a reinforcement mechanism based on percolation.

III.D. Conclusion

We report here a simple and versatile method to achieve ABC block terpolymers/CNT nanocomposites with different levels of dispersion and different mesoscale organizations. A SBM with a long M block (SBM1) and a SBM with a shorter M block (SBM2) were used to obtain the nanocomposites after drying stable dispersion of SBM and CNT. The best quality of dispersion at both macroscopic and microscopic scale is achieved with SBM1 thanks to a better steric stabilization in solution. We also show that by appropriate processing procedure we are able to obtain reproducible metastable morphologies and macroscopic properties.

The SBM/CNT nanocomposites possess an electrical threshold below 1wt% for both SBM/CNT composites but their mechanical reinforcement is different and depends on the range of temperature studied. For SBM1, the increase in E' with the CNT loading is linear between -100 °C and 80 °C and can be predicted using classical model for composites. In the same range of temperature, the reinforcement for SBM2 is reduced due to a lower quality of dispersion. For both SBM, the reinforcement above the T_g of the PS increases considerably and is not well described using the usual reinforcement model. The softening of the PB and PS phase enables the solicitation of the CNT network and leads to a strong reinforcement; the CNT from the network possibly bridge the different PMMA hard domains between 100 °C and 150°C increasing further the Young's modulus. In this temperature range the influence of the agglomerates in the proposed mechanism is negligible and the reinforcement is similar for both SBM1 and SBM2 matrices.

Acknowledgements

The authors acknowledge FutureCarbon for providing the multi-walled carbon nanotubes samples and Arkema for providing block copolymers. We are also grateful to EU in the frame of the 7th Framework Program research project "HARCANA" (Grant Agreement No: NMP3-LA-2008-213277), to ESPCI Paristech and to Arkema for financial support.

III.E. References

[1] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, Dekker C. Nature 1997;386:474-477.

[2] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff SR. Science 2000;287:637-640.

[3] Dalton AB, Collins S, Muñoz E, Razal JM, Ebron VH, Ferraris JP, Coleman JN, Kim BG, Baughman RH. Nature 2003;423:703.

[4] Jiang K, Li Q, Fan S. Nature 2002;419: 801.

[5] Baughman RH, Cui C, Zakhidov AA, Iqdal Z, Barisci JN, Spinks GM, Wallace GG, Mazzoldi A, De Rossi D, Rinzler AG, Jaschinski O, Roth S, Kertsz M. Science 1999;284:1340-1344.

[6] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. Phys Rev B 2000;62:13104-13110.

[7] Tang W, Santare MH, Advani SG. Carbon 2003;41:2779-2785.

[8] Mc Nally T, Pötschke P, Halley P, Murphy M, Martin D, Bell SEJ, Brennan GP, Bein D, Lemoine P, Quinn JP. Polymer 2005;46:8222-8232.

[9] Brosse AC, Tencé-Girault S, Piccione PM, Leibler L. Polymer 2008;49:4680-4686.

[10] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Polymer 2008;49:974-984.

[11] Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Macromol Eng 2002;287 :395-403.

[12] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Polymer 2003;44:8061-8069.

[13] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H. Polymer 2004;45:739-748.

[14] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Appl Phys Lett 2000;76:2868-2870.

[15] O'Connell MJ, Boul P, Ericson L, Huffman C, Wang YH, Haroz EH, Kuper C, Tour J, Ausman KD, Smalley RE. Chem Phys Lett 2001;342, 265-271.

[16] Bandyopadhyaya R, Nativ-Roth E, Regev O, Yerushalmi-Rozen R. Nano Lett 2002;2:25-28.

[17] Shvartzman-Cohen R, Levi-Kalisman Y, Nativ-Roth E, Yerushalmi-Rozen R. Langmuir 2004;20:6085-6088.

[18] Yerushalmi-Rozen R, Szleifer I. Soft Matter 2006;2:24-28.

[19] Vaisman L, Marom G, Wagner HD. Adv Funct Mater 2006;16:357-363.

[20] Jiang L, Gao L, Sun J. J Colloid Interface Sci 2003;260:89-94.

[21] Yu J, Grossiord N, Konin CE, Loos J. Carbon 2007;45:618-623.

[22] Cho J, Daniel IM, Dikin DA. Composites: Part A 2008;38:1844-1850.

[23] Sluzarenko N, Heurtefeu B, Maugey M, Zakri C, Poulin P, Lecommandoux S. Carbon 2006;44:3207-3212.

[24] Cadek M, Coleman JN, Barron V. Appl Phys Lett 2002;81:5123-5125.

[25] Leibler L. Macromolecules 1980;13:1602-1617.

[26] Khandpur AK, Förster S, Bates FS. Macromolecules 1995;28:8796-8806.

[27] Mogi Y, Kotsuji H, Kaneko Y, Mori K, Matsushita Y, Noda I. Macromolecules 1992;25:5408-11.
[28] Stadler R, Auschra C, Beckmann J, Krappe U, Voigt-Martin I, Leibler L. Macromolecules 1995;28:3080-97.
[29] Bates FS, Fredrickson GH. Physics Today 1999;32-8.
[30] Pakula T, Koynov K, Boerner H, Huang J, Lee Hi, Pietrasik J, Sumerlin B, Matyjaszewski K. Polymer 2011;51:2576-2583.
[31] Adhikari R, Michler GH. Prog Polym Sci 2004 ;29 :949-986.
[32] Peponi L, Tercjak A, Gutierrez J, Cardinali M, Mondragon I, Valentini L, Kenny JM. Carbon 2010;48:2590-2595.
[33] Sung J, Park JM, Choi UH, Huh J, Jung B, Min BG, Ahn CH, Park C. Macromol Rapid Commun 2007;28:176-182.
[34] Périé T, Brosse AC, Tencé-Girault S, Leibler L. Polymer 2011;52:3065-3073.
[35] Pedroni LG, Soto-Oviedo MA, Rosolen MJ, Felisberti MI, Nogueira AF. J Appl Polymer Sci 2009;112:3241-3248.
[36] Lu L, Zhou Z, Zhang Y, Wang S, Zhang Y. Carbon 2007;45:2621-2627.
[37] Corté L, Yamauchi K, Court F, Cloitre M, Hashimoto T, Leibler L. Macromolecules 2003;36:7695-7706.
[38] Yamaguchi D, Cloitre M, Panin P, Leibler L. Macromolecules 2005;38:7798-806.
[39] http://www.arkema.com
[40] http://www.future-carbon.de
[41] Leibler L. Prog Polym Sci 2005;30:898-914.
[42] Ruzette A-V, Leibler L. Nat Mater 2005;4:19-31.
[43] Fleury C. PhD Thesis, University of Pierre et Marie Curie - Paris, France 200.
[44] Bandrup J, Immergut EH. Polymer Handbook, 3rd edition; Wiley Interscience 1989.
[45] Stauffer D. Introduction to the Percolation Theory. Taylor & Francis, London, 1991.
[46] Balberg I, Azulay D, Toker D, Millo O. International J of Modern PhysB 2004;18:2091-2121.
[47] Kymakis E, Amaratunga GAJ. J Appl Phys 2006;99:083021-083027.
[48] Kyrylyuk AV, van der Schoot P. PNAS 2008;24:8221-8226.
[49] Otten RHJ, van der Schoot P. Phys Rev Lett 2009;103:225704.
[50] Mallick PK. Fiber-reinforced Composites (Marcel Dekker, New-York, 1993), p. 130.
[51] Loos MR, Abetz V, Schulte K. J Polym Sci A 2010;48:5172-5179.
[52] Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Nature 1996;381:678-680.
[53] Halpin JC, Kardos JL. Polymer Eng Sci 1976;16:344-352.

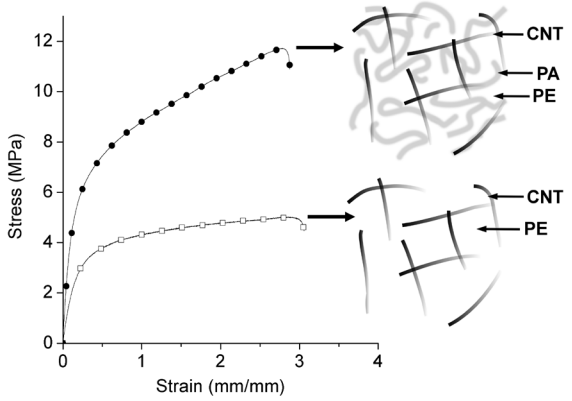
Chapitre IV.

Synthèse de nanocomposites nanostructurés co-continus par masterbatch réactif

L'utilisation du masterbatch de copolymères à blocs et de CNT obtenu par voie solvant dans le chapitre II a permis de synthétiser des composites nanostructurés avec des propriétés aux grandes déformations améliorées. Nous allons voir dans ce chapitre comment l'usage de masterbatches réactifs permet par simple mélange fondu d'obtenir des composites nanostructurés co-continus.

Les masterbatches sont composés de ~10% ou de ~17% de CNT et de polyamide-6 (PA6) fonctionnalisé amine. Ces masterbatches sont mélangés en fondu dans une matrice de polyéthylène maléisé (PE*). Au cours de l'extrusion, l'extrémité amine du PA6 réagit sur l'anhydride maléique du PE*, simultanément les nanotubes se dispersent dans la matrice. Les extractions sélectives réalisées sur les composites montrent qu'une grande quantité de copolymères greffés PE*-g-PA6 est synthétisée *in-situ* permettant d'atteindre la morphologie co-continue. Cette structuration de taille mesoscopique est confirmée par microscopie électronique. Finalement, la combinaison de la nanostructuration et de la dispersion des CNT permet d'obtenir facilement des composites conducteurs avec d'excellentes propriétés mécaniques et de résistance aux solvants comparées à un composite de PE* classique (cf. ci-dessous).

Ce chapitre fait l'objet d'un projet d'article.



Propriétés mécaniques des composites à matrice PE et à matrice PE*/PA6 co-continue*

Co-continuous nanostructured nanocomposites by reactive blending of carbon nanotube masterbatches

Thomas Périé, Anne-Carine Brosse, Sylvie Tencé-Girault, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

Masterbatches of reactive polymers containing carbon nanotubes are used to synthesize nanocomposites by reactive blending and nanostructured co-continuous blend morphologies are achieved. By mixing masterbatches of low molecular-weight amino-terminated polyamide-6 (PA6) containing ~10% or ~17% w/w of multi-walled carbon nanotubes (MWNT) with maleic anhydride functionalized polyethylene (PE*) at temperatures above melting of PA6 it is possible to obtain fine and homogeneous dispersions of carbon nanotubes. Selective extractions show that a high amount of graft copolymer PE*-g-PA6 is synthesised during mixing. The swelling experiments in selective solvents demonstrate co-continuous blend morphologies. Electron microscopy confirms good quality of MWNT dispersion and shows structures on mesoscopic scales. Fine dispersion of carbon nanotubes and the matrix co-continuity concur to yield a unique combination of properties such as solvent resistance, electrical conductivity, mechanical strengthening and ductility.

Keywords: multi-walled carbon nanotubes, reactive blending, co-continuous microstructure

IV.A. Introduction

Among the existing polymer morphologies, co-continuous structures are certainly one of the most promising as they can combine in unique and synergistic ways the advantages of various polymer components [1-4]. The polymer materials with co-continuous structures of sub-micrometer size are interesting for many applications such as solar cell panels or separation and catalytic membranes [5-8]. Introduction of fillers in such microstructures may bring added functionalities such as mechanical reinforcement and electrical conductivity. In this respect, multi-walled carbon nanotubes (MWNT) are promising because of their unique intrinsic electrical and mechanical properties [9,10], which are combined with a diameter between 10-20 nm and a high length over diameter ratio (from 100 to 1000).

Achieving stable co-continuous sub-micrometer structures is challenging and only a few successful strategies have been proposed so far. Moreover, carbon nanotubes (CNT) are difficult to disperse in polymer matrices and potentially toxic when used as powders [11,12]. To alleviate dispersion and toxicity problems in industrial compounding it is desirable to be able to use polymer masterbatches containing high concentration of carbon nanotubes rather than carbon nanotube powders. Masterbatches allow for a safer transport and loading into compounding machines and also facilitate CNT dispersion in a matrix [13]. Here, we propose to use a masterbatch not only as a convenient carrier for CNT, but as a mean to structure the composite on sub-micron scale: the masterbatch is indeed a reactive component.

As mentioned above, only a few methods allow for the obtention of polymer materials with stable co-continuous morphologies. Indeed, by adequately matching component viscosities and proportions micrometer size co-continuous morphologies can be achieved by melt mixing of two polymer species A and B [2,14,15]. Fast cooling can quench the morphology. However, the system is out of equilibrium, the morphology is metastable and delicate to preserve during (re)processing and/or thermal treatment. In the development of composites the incorporation of carbon fillers, e.g. carbon black and carbon nanotubes, in such morphologies has two major interests. First, the selective localization of the fillers in one phase or at the interface can considerably decrease the amount of fillers needed to achieve electrical conductivity [16-19]. Second, the introduction of fillers at the interface of macro-phase separated polymer blends can reduce the coarsening of the domains during annealing [20].

The first way to obtain stable co-continuous materials is based on self-assembly of block copolymers with two or more monomer sequences of precise molecular weights linked

together [21-24]. The composition range in which co-continuous morphologies are observed is very narrow. Another strategy, inspired by oil/water microemulsions, employs A-B block copolymers to stabilize co-continuous structures of a mixture of A and B homopolymers [25-28]. In a similar way, blends of A-B-A triblock copolymer with low molecular weights A homopolymer also lead to bicontinuous structures [29]. In such polymeric micro-emulsions, the structures obtained are thermodynamically stable but the co-continuous morphology can be obtained only in a very narrow domain of compositions. It is also possible to use functionalised nanoparticles rather than block copolymers to stabilize interfaces and form Pickering-like emulsions [30]. Particles designed to segregate at the interface of A-B diblock copolymer enable, above a critical concentration of particles, a transition from lamellar to stable bicontinuous microstructure [31].

In quite a different vain, reactive blending provides a very robust and easy to scale-up method of synthesis of materials with co-continuous morphologies [32-35]. The method employs fast and efficient amine-anhydride reactions to synthesise by end grafting of a large quantity of graft-copolymers. While the abovementioned methods rely on precise control of copolymer architectures and low polydispersity, the reactive blending strategy depends on concurrence of chain polydispersity and of random distribution of reactive groups along the chains backbones to yield co-continuous structures. Structures thus obtained are stable for a large composition domain. Two families of systems have been investigated: functionalised polyethylene (PE*) and functionalised poly(methyl methacrylate) blended with end-reactive polyamide-6 (PA6). Whether co-continuous structures can be also obtained in the presence of fillers and whether stable co-continuous morphology can maintained in a composite is an open question, which we address in the present work for the case of MWNT. The beneficial role of MWNT on material properties has also been investigated.

In this study a PA6-CNT masterbatch is used with the blending strategy depicted in **Figure 1**. The PA6-CNT masterbatch with amino-terminated PA6 are melt mixed with PE* bearing randomly distributed maleic anhydride functions (MAH). The use of low molecular weight PA6 allows to easily obtain a PA6-CNT masterbatch with a high loading of CNT. Then, the formation of graft copolymers during the reactive blending increases the viscosity of the blend and favours the quick dispersion of the CNT. From the combination of MWNT and the co-continuous morphology we obtain a unique combination of properties such as solvent resistance, high temperature creep resistance and electrical conductivity. The approach developed here could be generalized to many reactive systems starting from a masterbatch, safe to use, in order to achieve nanostructured nanocomposites.

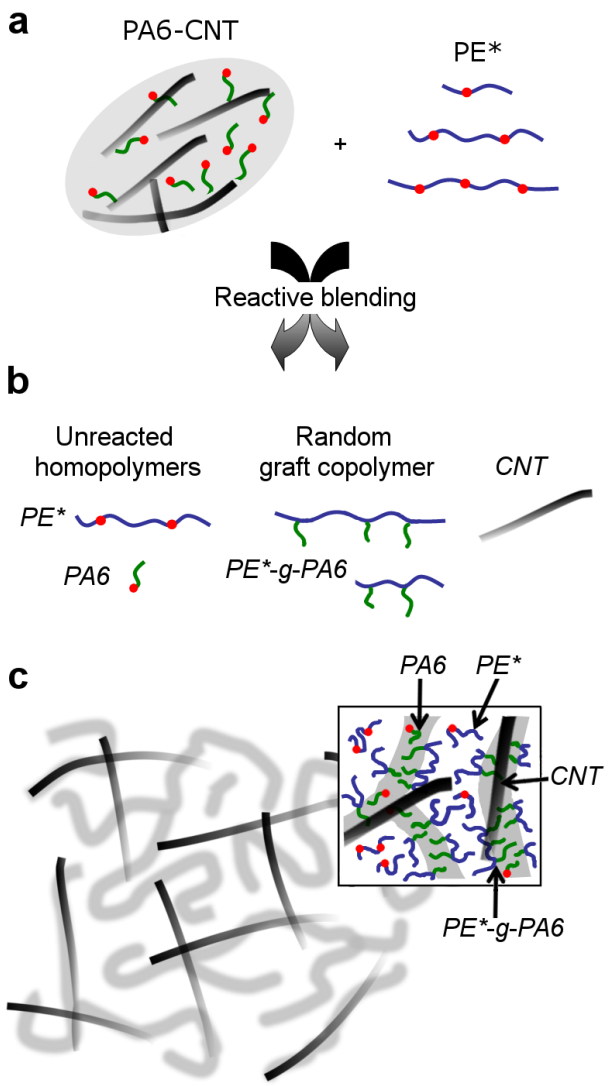


Figure 1. Reactive blending strategy: a) PA6-CNT masterbatch is melt mixed with PE*. b) Species in presence after reactive blending. c) Co-continuous morphology: the PA6 phase is in gray and the PE* in white. The inset is a zoom in the microscale organization with the graft copolymer swollen by the unreacted homopolymers.

IV.B. Experimental section

IV.B.1. Materials

Both the PA6 and PE* were provided by Arkema. The PA6 synthesized by polycondensation, is terminated at one end by a primary amine function and at the other by a methyl group, its number-average molecular weight (M_n) is equal 2.5 kg.mol^{-1} with a polydispersity index (PDI) of 2. The PE* consists in a random copolymer of ethylene, ethyl acrylate and maleic anhydride (2.9wt%) with a M_n of 16 kg.mol^{-1} and a PDI around 5.
MWNT produced by catalytic chemical vapor deposition were provided by Arkema (Graphistrength^{TM} C100) and purified by refluxing in sulphuric acid. Their average diameter is about 10 nm with a length between 0.1 and 10 µm.

IV.B.2. Sample preparation

Before use the polymers were dried at 80 °C under vacuum to remove moisture. Melt compounding was done using a DACA micro-compounder under nitrogen flux. This compounder is a 5 cm^3 capacity co-rotating twin-screw compounder with a feedback channel allowing various mixing times.
The PE*/PA6-NT nanocomposites were prepared in a two step process. First, the CNT and the PA6 were melt mixed to obtain PA6-CNT masterbatches with 9.3wt% (MB1) or 16.5wt% (MB2) of carbon nanotubes. The conditions taken were 8 min mixing at 220 °C with a screw rotational speed of 200 rpm. Second, the PE* was extruded (220 °C, 200 rpm, 4 min) with the PA6-CNT masterbatch to reach the nanocomposites; these lasts are designed as PE*/xPA6-yNT were x represents the weight fraction of PA6 and y the weight fraction of CNT (**Table 1**).
For comparison purpose composites with 78wt% PE*, 20wt% PA6 and 2wt% CNT were achieved with a different blending sequence. This time, the PE* and the PA6 were melt mixed at 220 °C during 4 min at the screw rotational speed of 200 rpm prior to the introduction of CNT. These nanocomposites are named [PE*/20PA6]-2NT-z' where z is the mixing time in min used for the melt blending of the PE*/PA6 blend with the CNT. A PE*-2NT composite with 2wt% of CNT was also achieved in the same way with different experimental conditions (190 °C, 200 rpm, 8 min). The compositions of all the nanocomposites studied are summarized in **Table 1**.
The PE*/PA6-NT and the PE*-2NT samples were respectively compression moulded at 280 °C and 190 °C during 2 min under a load of 4 tons.

Table 1. Compositions of the nanocomposites

Sample	Materbatch used	PE* *(wt%)*	PA6 *(wt%)*	CNT *(wt%)*
PE*/20PA6-2NT	MB1	78	20	2
PE*/19PA6-4NT	MB2	77	19	4
PE*/37PA6-4NT	MB1	59	37	4
PE*/30PA6-6NT	MB2	64	30	6
PE*-2NT	-	98	-	2
[PE*/20PA6]-2NT-4'	-	78	20	2
[PE*/20PA6]-2NT-12'	-	78	20	2

IV.B.3. Microscopy characterization

Optical transmission microscopy was performed on extruded rods. Sections of 5 µm thick were cut from the composites at ambient temperature on a Leica RM 2265 microtome. A minimum of four cuts are done to check the dispersion homogeinity.

Transmission Electron Microscopy (TEM) observations were performed with a CEM 902 Zeiss microscope operated under a voltage acceleration of 80 kV. Thin sections (50 nm) were cut from the composites at -100 °C using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife. When specified, the sections were stained by an aqueous solution of phosphotungstic acid ($H_3PO_4.12WO_3$) and benzyl alcohol [36,37]. After staining, PA6 appears in black and PE* in gray.

IV.B.4. Selective extraction

Selective extractions were performed on the extruded rods to characterize the composition of the blends. The unreacted PE* was first extracted with 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), selective of PE*, at 140 °C during 6 h. Afterwards the extraction of the unreacted PA6 chains was performed using hexafluoro-2-propanol (HFIP), selective of PA6, at room temperature during 18 h. Fractions of the unreacted PE*, unreacted PA6 and the grafted copolymer are thus known from mass balance [38].

IV.B.5. Mechanical analysis

Dynamic mechanical analysis was done by a Q800 dynamic mechanical analyzer from TA Instruments. Rectangular bars, L x l = 20 x 2 mm^2, 0.5-0.6 mm thick, were placed in a sample holder operated in tension and a small oscillatory tensile deformation with an amplitude of 0.1% was applied at a frequency of 1Hz. Samples were cooled to -120 °C, and the evolutions of storage (E') and loss (E'') Young moduli were recorded upon heating to

250 °C at 3 °C/min. Glass transition temperatures were taken at the maxima of tan δ given by the ratio of loss to storage modulus, where δ is the phase lag between the imposed oscillatory deformation and the dynamical response of the material.

Strain-stress behavior was established using an Instron machine with a crosshead speed of 50 mm/min, until break. Dumbbells of 10 mm of effective length and 2 mm of width were cut in a 0.4 mm thick compression moulded samples. For each samples, a minimum of three specimens were tested.

IV.B.6. Differential Scanning calorimetry

A TA instrument DSC Q1000 differential scanning calorimeter (DSC) was used and the composites were cooled down to -100 °C and heated back at 10 °C/min up to 260 °C under nitrogen atmosphere to analyze their melting.

IV.B.7. Electrical conductivity

The electrical conductivity was measured using a Keithley 2400 source-meter at room temperature. A home made four probes device was used by applying a current (I) between the two extreme electrodes and recording the voltage (V) measured between the central electrodes. Then, the sheet resistance in ohm per square was calculated as follows:

$$\rho = \frac{V \times L}{I \times d}$$

where d is the distance between the central electrodes and L the length of the electrodes.

IV.C. Results and discussion

IV.C.1. State of dispersion

The work presented here studies the use of a PA6-CNT masterbatch to obtain a microscopic ordering of the polymer matrix after blending it with PE*. The dispersion state of the composite is characterised to check the validity of the masterbatch approach before focussing on the microscopic ordering.

The first step is to check the level of dispersion at the macroscopic scale. At this scale we are able to quantify by image analysis the proportion of CNT agglomerates viewable as black spots by optical microscopy [39]. **Figure 2** shows optical microscopy images of transverse cuts of extruded rods with the following composition: 78wt% PE*, 20wt% PA6 and 2wt%CNT. **Figure 2a** corresponds to the PE*/20PA6-2NT composite obtained from melt blending 4 min a PA6-CNT masterbatch with PE*. The cut appears homogeneously gray without any macroscopic agglomerates and so S = 0%. In order to compare it we represent in **Figure 2b-c** the nanocomposites [PE*/20PA6]-2NT-4' and [PE*/20PA6]-2NT-12'. After melt mixing for 4 min the CNT with the PE*/PA6 blend, we observe by optical microscopy many black spots (S = 4.4%). The CNT agglomerates are tens of micrometers wide (**Figure 2b**). As we can see in **Figure 2c**, increasing the mixing time, up to 12 min, decreases the amount of agglomerates (S = 1.0%). It appears that the melt mixing of a PA6-CNT masterbatch with PE* is more efficient to disperse CNT than a direct mixing of the CNT with a pre-formed PE*/PA6 blend. Indeed, the break-up of the PA6-CNT masterbatch droplets during the reactive melt mixing with PE* can increase the dispersion of the CNT.

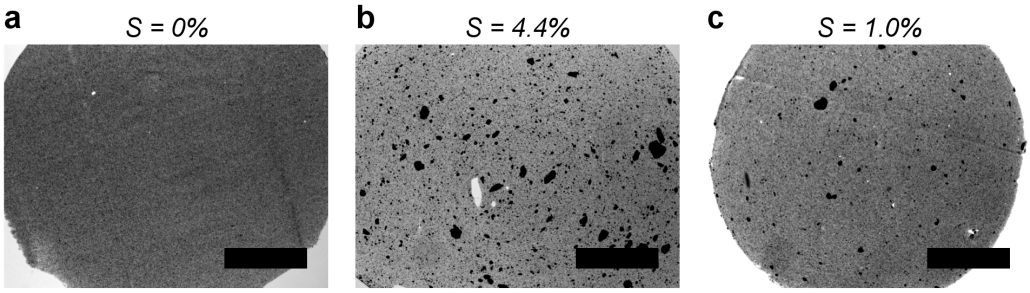


Figure 2. Optical microscopy images with the indication of the proportion of surface covered by black spots (S). a) PE*/20PA6-2NT using the masterbatch approach and b-c) the [PE*/20PA6]-2NT composites obtained after melt mixing the PE*/PA blend with 2wt% CNT during b) 4 min and c) 12 min (c). Scale bar = 500 µm.

As the PE*/20PA6-2NT blend appears well dispersed at the macroscopic scale smaller length scales can be explored to assess the level of dispersion in the composites. A TEM micrograph of the PE*/20PA6-2NT nanocomposite without any staining is shown in **Figure 3**. Even if only a few agglomerates of few hundreds nanometers are viewable many CNT appear homogeneously dispersed in the matrix. The ability of the masterbatch to disperse a large proportion of the CNT in only four minutes of melt blending validates the approach used here.

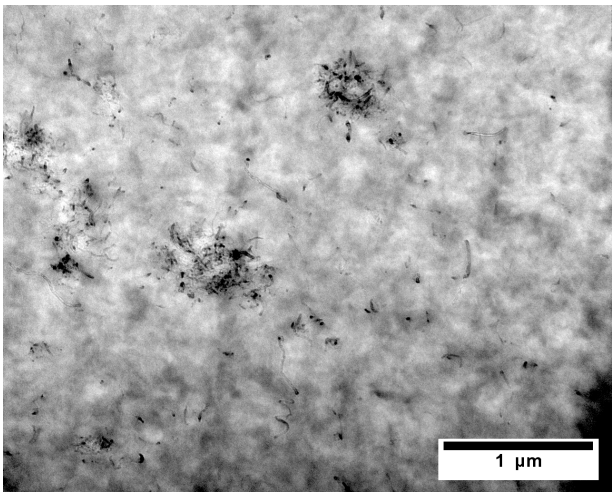


Figure 3. TEM micrograph of the PE*/20PA6-2NT nanocomposites without staining.

IV.C.2. Reactive blending of the nanostructured nanocomposite

Following the experimental approach depicted in **Figure 1**, four PE*/PA-NT nanocomposites were obtained with various contents of PA6 and CNT. The amount of PA6 in the nanocomposites is equal to ~ 20wt%, 30wt% and 37wt%. Two composites of equal PA6 amount (20wt%) were done but with different amount of CNT (2wt% and 4wt%). In order to check the co-continuity of the nanocomposites and to assess the amount of copolymer synthesized, extruded rods were immersed in different solvents. Each solvent was selective of a polymer phase.

The behaviors of all PE*/PA6-NT composites immersed in selective solvents are similar, therefore we only discuss the results for PE*/20PA6-2NT. **Figure 4a** shows a PE*/20PA6-2NT rod after 2 hours immersion at 140 °C in TCB, selective of the PE*. The nanocomposite stays solid and can be easily manipulated even after many hours. The composite made only of PE* and CNT was also immersed in TCB in similar conditions (**Figure 4b**). The vial containing the PE*-2NT appears like an ink suspension after a few minutes of immersion resulting from the melting and dissolution of the PE* matrix and the

dispersion of the CNT in the solvent. It seems that in the PE*/20PA6-2NT nanocomposite, the PA6 domains forms an interconnected microstructure which prevents the composite to dissolve after extraction of the unreacted PE*. In parallel to the previous experiments, extraction of the unreacted PA6 chains was done at ambient temperature by HFIP, selective of PA6 (**Figure 4c-d**). After days the PE*/20PA6-2NT extruded rods behave in HFIP like in hot TCB exhibiting only limited swelling but no dissolution (**Figure 4c**). The control experiment was done by immersion of an extruded rod of a PA6-CNT masterbatch (MB1) in HFIP. After 6 hours the rod appears solubilised and the suspension is black.

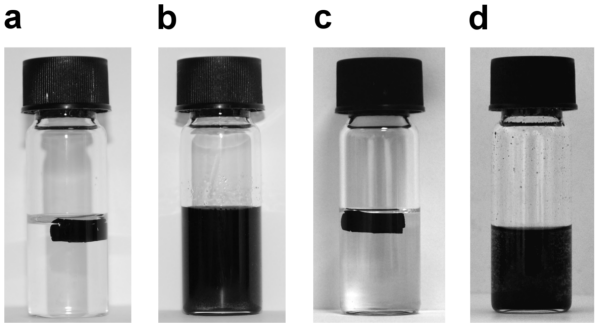


Figure 4. Picture of immersion in selective solvents of extruded rods. a-b) 2 h immersion in TCB at 140 °C for a) the PE*/20PA6-2NT composite and for b) the PE*-2NT composite; c-d) 24 h immersion in HFIP at 25 °C for c) the PE*/20PA6-2NT composite and for d) a PA6-CNT masterbatch (MB1).

The kinetics of the extractions of the different phases for PE*/20PA6-2NT is obtained by plotting the weight loss as a function of time as shown in **Figure 5**. For the extraction of the PE* in hot TCB (**Figure 5a**) the diffusion nature of the PE* out of the co-continuous microstructure is viewable in the first 30 min where the weight loss scales as the square root of time. Above this time, the extraction of PE* accelerates and the immersed rod begins to crack. After 2 hours a plateau is reached and the entire unreacted PE* is extracted. We can estimate the diffusion rate *(D)* of the PE* out of the microstructure with $D \sim h^2/t$; where h is half the thickness of the sample and t is the total time needed to extract the PE*. From this value we obtain a diffusion coefficient $D \sim 7.10^{-7}$ cm^2/sec in the range of cooperative diffusion coefficient based on the collective motion of polymer-solvent molecules [40,41]. The kinetics of extraction in HFIP is shown in **Figure 5b**. The extraction of the entire PA6 chains lasts almost 12 hours. This experiment is achieved at ambient temperature and so below the glass transition of the PA6. Consequently the time needed to plasticize the PA6 and to melt the PA6 crystallites considerably slows down the diffusion of the PA6 chains.

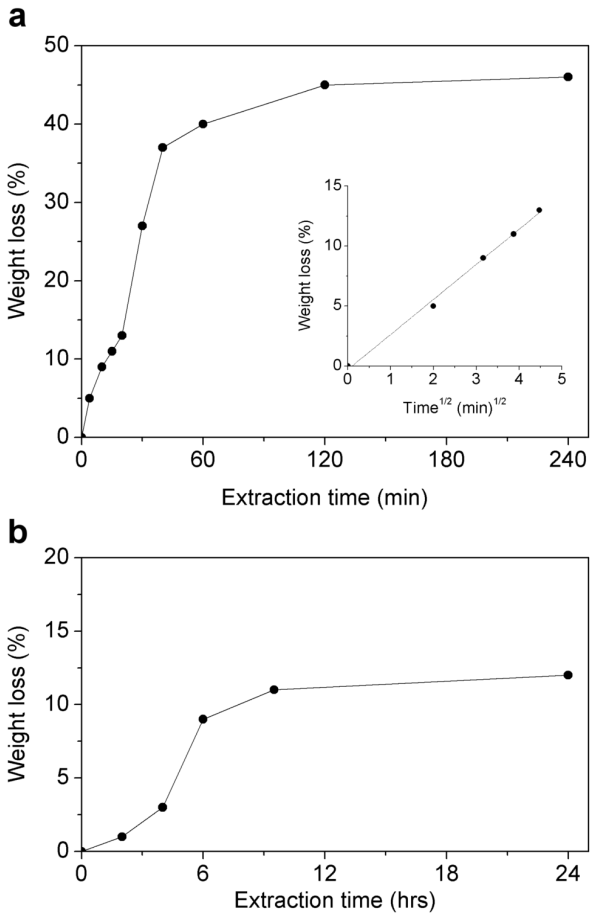


Figure 5. Selective solvents extractions - Kinetics for the PE*/PA6-NT composite. a) TCB at 140 °C. b) HFIP at ambient temperature.

Considering that none of the solvents used previously are capable of extracting the PE*-g-PA6 graft copolymer we obtained from the selective extractions the composition of the nanocomposites studied here. The results are summarized in **Table 2**. We can see that when the amount of PA6 increases, the amount of graft copolymer increases too. The synthesis of a high amount of graft copolymer is necessary to structure the PE*/PA6-NT blends into sub-micron micro-structure [32-34]. Meanwhile the reaction between the PA6 with PE* enables a dynamic break-up of the PA6 droplets into micro-domains leading to a quick and efficient dispersion of the CNT as shown previously.

Table 2. Weight fraction obtained from the solvent extraction of the unreacted PE* (x_{PE*}), the unreacted PA6 (x_{PA6}) and the graft copolymer ($x_{PE*-g-PA6}$).

Sample	x_{PE*}	x_{PA6}	$x_{PE*-g-PA6}$
PE*/20sPA6-2NT	0.45	0.12	0.41
PE*/19sPA6-4NT	0.46	0.11	0.39
PE*/30sPA6-6NT	0.27	0.20	0.47
PE*/37sPA6-4NT	0.15	0.27	0.54

The fact that both polymeric phases can be extracted without dissolution of the composite indicates that both phases are interconnected in a co-continuous network. Besides, in selective solvents the solutions stayed transparent without any evidence of CNT in solution. From simple selective solvent experiment it does not seem that the CNT are selectively located in one phase of the morphology. The morphology of the nanocomposites will now be discussed by direct observation using electron microscopy.

IV.C.3. Morphology of the nanocomposites

The morphologies of the PE*/PA6-NT nanocomposite with 20wt%, 30wt% and 37wt% of PA6 are shown in **Figure 6** after staining the PA6 in dark by phosphotungstic acid. Whatever the scale and the PA6 loadings a microstructure can be seen without any macro-phase separation between the two polymers involved. Besides the PA6 micro-domains appear linked in a sponge-like mesophase confirming the co-continuous morphology. The widths of the PA6 ligaments are between 10 to 50 nm and so in the same range of the CNT diameter.

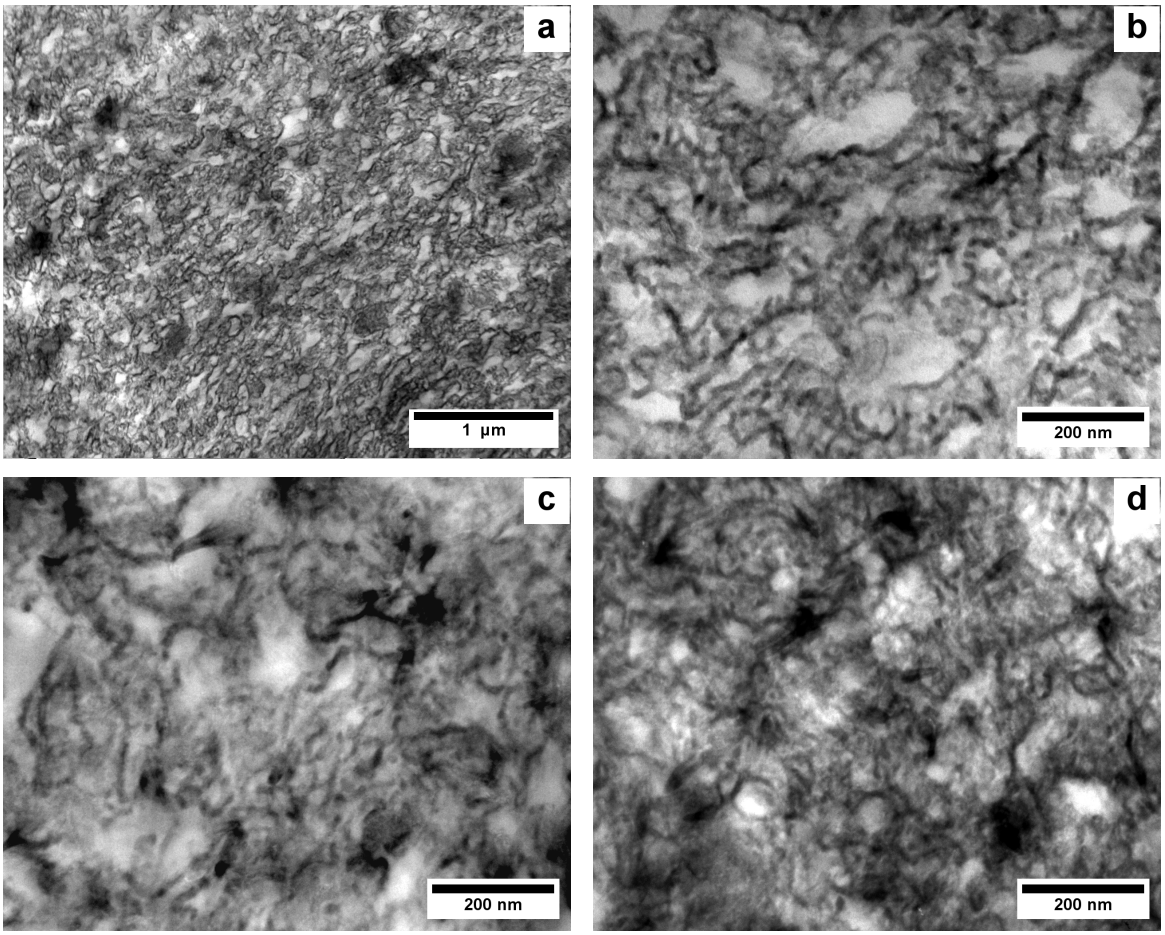


Figure 6. TEM micrographs. a-b) PE*/20PA6-2NT, c) PE*/30PA6-6NT, d) PE*/37PA6-4NT. The PA6 is stained in black by phosphotungstic acid.

Because of a lack of contrast between the CNT and the stained PE*/PA6 matrices, it is very difficult to distinguish the localization of the CNT in the microstructure. Thanks to a crack in a film of the PE*/20PA6-2NT nanocomposites, we are able to see in **Figure 7a** a CNT fully wrapped in a PA6 micro-domain. For composites with higher amount of PA6 such specific localization are also viewable. **Figure 7b** show a TEM micrograph of PE*/30PA6-6NT at high magnification, a large proportion of CNT appear embedded in PA6 even if some of them are bridging the different phases (**Figure 7b**).

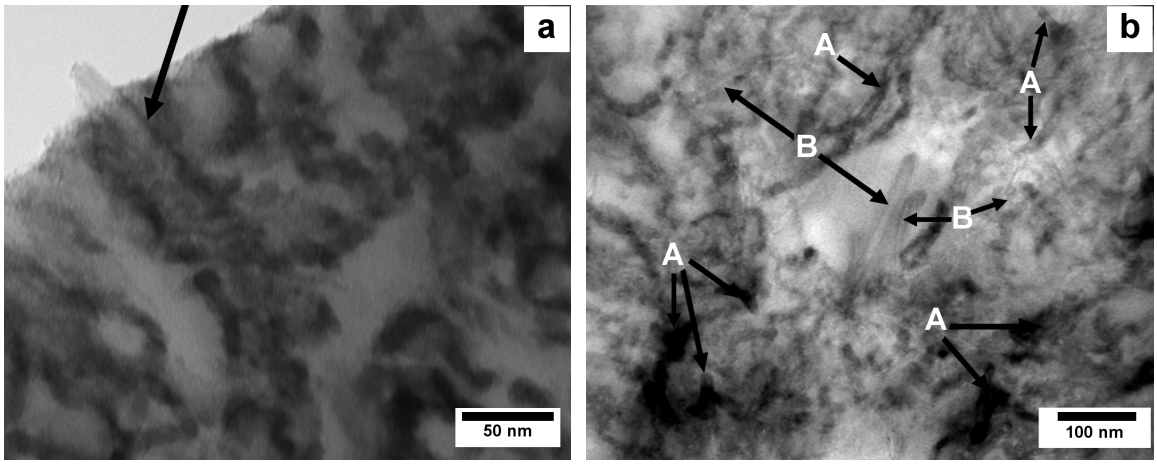


Figure 7. a) PE*/20PA6-2NT: CNT wrapped in a PA6 micro-domains; b) PE*/30PA6-6NT, A: CNT embedded in PA6, B: CNT bridging the different phases. The PA6 are stained in black by phosphotungstic acid.

Specific localization is commonly observed in macro-phase separated polymer blends where the selectivity is driven by a competition between the surface tension of the filler and the one of the polymers. In the case of polyethylene(PE)/polyamide(PA) binary blends, a lower interfacial energy between CNT and PA that the one between the CNT and PE has already been calculated predicting a localization of the CNT inside the polyamide phase [13,42]. The confinement of functionalized carbon nanotubes has also been observed in the lamellar polystyrene domains of a polystyrene-*block*-polyisoprene-*block*-polystyrene [43].

In the microstructured PE*/PA6-NT composites studied here the mesh size of the PA6 network is below 200 nm and the width of the PA6 ligaments are ranging between 10 and 50 nm. As CNT have a length of hundreds of nanometers, the PA6 micro-domains are too short and tortuous for a real confinement effect based only on thermodynamic assumptions. Similar conclusions were done in polyethylene/polycarbonate blends with domains of few micrometers, i.e. considerably larger compared to our system, where the CNT bridge both polymer phases [18].

IV.C.4. Reinforcement at low and high temperature

After investigation of the morphology we assess in this section the effect of the morphology and of the CNT on the mechanical properties at low strain. The value of the storage modulus (E') at 25 °C and 150 °C obtained by DMA are summarized in **Table 3**.

Table 3. Young's modulus (E') of the nanocomposites at 25 °C and 150 °C obtained by DMA.

Sample	E'(25 °C) *(MPa)*	E'(150 °C) *(MPa)*
PE*	38	-
PE*-2NT	51	-
PE*/20sPA6-2NT	135	5
PE*/19sPA6-4NT	158	9
PE*/30*s*PA6-6NT	255	27
PE*/37*s*PA6-4NT	392	51

Figure 8a shows the storage modulus as a function of the temperature for the neat PE*, the major component of the composites, the filled PE*-2NT and the PE*/20PA6-2NT co-continuous nanocomposite. The PE* as well as the PE*-2NT composite flow around 85 °C. The strengthening effect of the CNT in the PE* matrix is viewable as an increase in storage modulus above -10 °C. Indeed, the PE* and the PE*-2NT possess a storage modulus of respectively 38 MPa and 51 MPa at 25 °C, so a reinforcement of 34% is achieved thanks to the fillers. For the PE*/20PA6-2NT nanocomposite the storage modulus at 25 °C is equal to 135 MPa which constitutes an increase of 255% for E' compared to the neat PE*. Moreover, in contrast to PE*-2NT, PE*/20PA6-2NT exhibits an elastic plateau around 5 MPa between 100 °C and 215 °C where the microstructured composite starts to flow.

The transition temperatures are shown by the maxima of the tan δ in **Figure 8b**. The most striking feature is the low dissipation of the PE*/20PA6-2NT nanocomposite in the whole temperature range. From -50 °C to 90 °C, the dissipation behaviours appear complex for all samples because of the PE* polydispersity and composition, the presence of CNT and even graft copolymer for the PE*/20PA6-2NT composite. Indeed, only the glass transition (T_g) of the PE* can be easily distinguished close to -11 °C, the other transition in this temperature range could be attributed to α-relaxation processes already observed for various polyethylene samples [44].

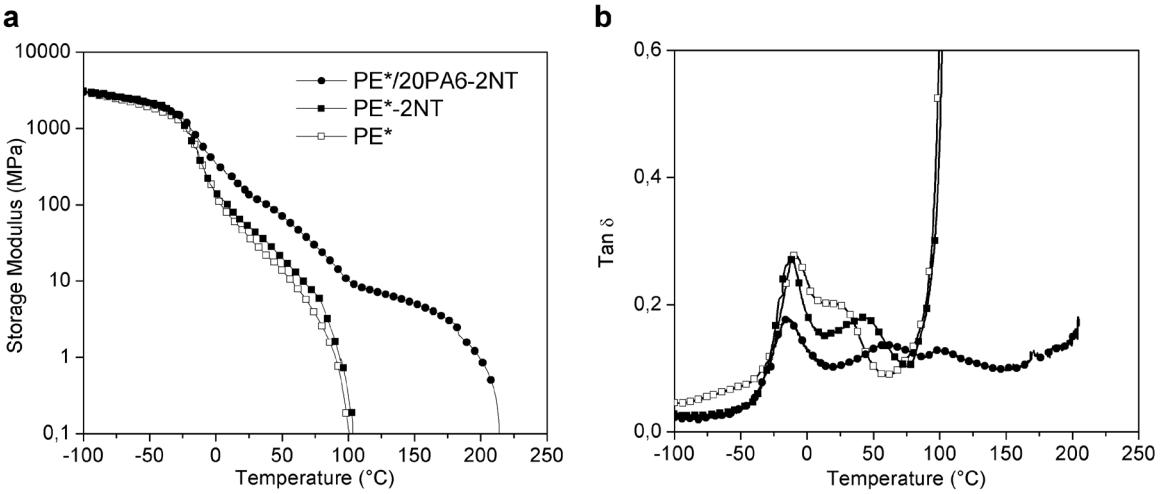


Figure 8. DMA experiments for the PE* (empty squares), the PE*-NT (filled squares) and the PE*/20PA6-2NT (filled circles). a) Storage modulus in MPa. b) Tan δ.

The mechanical performances at low strain as a function of the temperature for the different co-continuous nanocomposites studied are shown in **Figure 9**. We compare the effect of the CNT loading for the two PE*/PA6-NT nanocomposites containing ~ 20wt% PA6 but with respectively 2wt% CNT (PE*/20PA6-2NT) and 4wt% CNT (PE*/19PA6-4NT). At 25 °C, the increase of E' thanks to the CNT appears limited with E' = 135 MPa for PE*/20PA6-2NT compared to E' = 158 MPa for PE*/19PA6-4NT, so a reinforcement of only 14% is obtained. However, at 150 °C E' is multiplied by a factor 1.8 for the composite with 4wt% CNT (E' = 9 MPa) compared to the value E' = 5 MPa for the composite with 2wt% CNT. In parallel to the effect of the fillers, the amount of PA6 has also a reinforcement effect on E'. Indeed if we compare the composites with the same amount of CNT but with respectively 19wt% (PE*/19PA6-4NT) and 37wt% of PA6 (PE*/37PA6-4NT) of PA6, E' is multiplied by a factor 2.9 at 25 °C and by a factor 10.2 at 150 °C.

Considering the low loading of CNT in the nanocomposites, E' appears mainly governed by the amount of PA6. This fact is highlighted by the composite PE*/30PA6-6NT with the highest amount of CNT (= 6wt%) and 30wt% of PA6 which possesses a storage modulus in the whole range of temperature studied below the composite PE*/37PA6-4NT containing more PA6 (37wt%) and less CNT (4wt%). However, even at low CNT loading the amount of filler can noticeably enhances the mechanical performance of the composites, especially above the melting point of the PE*.

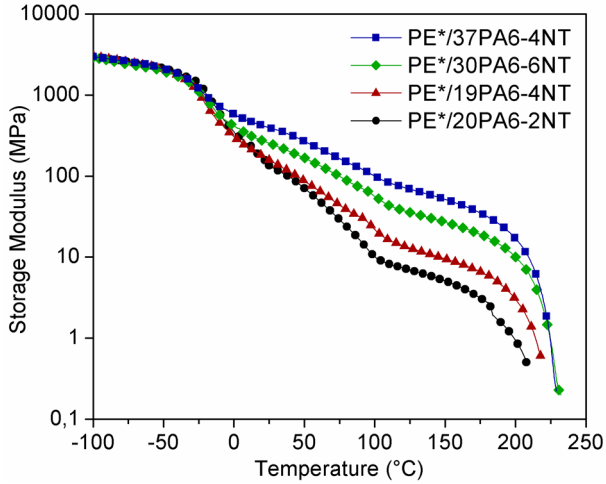


Figure 9. Storage modulus in function of the temperature for the co-continuous nanocomposites.

The heating curves of the PE*/PA6-NT composites are represented in **Figure 10**. The data obtained from these DSC curves are summarised in **Table 4**.

For all nanocomposites the melting of the PE* is very large and increases from ambient temperature to 90 °C. The PA6 possesses a melting point at 215 °C. By integration of the melting curve, we can estimate the crystallinity (χ_c) for both phases. After correction of the composition, we obtain for all nanocomposites $\chi_{c\text{-}PE*}$ ~ 0.14 for the PE* and $\chi_{c\text{-}PA6}$ ~ 0.29 for the PA6 with less than 10% deviation. Consequently, the cristallinity of the nanocomposites does not depend on the CNT amount but is directly related to the amount of PE* and PA6.

Table 4. Enthalpy (ΔH_f) and crystallinity (χ_c) of the PA6 and the PE*

Sample	$\Delta H_{f\ \text{-}PE*}$ (J/g)	$\Delta H_{f\ \text{-}PA6}$ (J/g)	$\chi_{c\text{-}PE*}$* (%)	$\chi_{c\text{-}PA6}$** (%)
PE*/37PA6-6NT	21	22	0.13	0.31
PE*/30PA6-6NT	25	16	0.14	0.28
PE*/19PA6-4NT	32	10	0.15	0.28
PE*/20PA6-2NT	34	10	0.16	0.27

*calculated from ΔH_f *(PE*) = 277 J/g* [45]
** calculated from ΔH_f *(PA6) = 190 J/g* [46]

The ability of the two polymers, PE* and PA6, to crystallize in confined morphologies is an asset. It permits us to obtain solvent resistant materials, which have mechanical properties with elastic moduli ranging between a few MPa and tens of MPa above the melting of the major component (PE*).

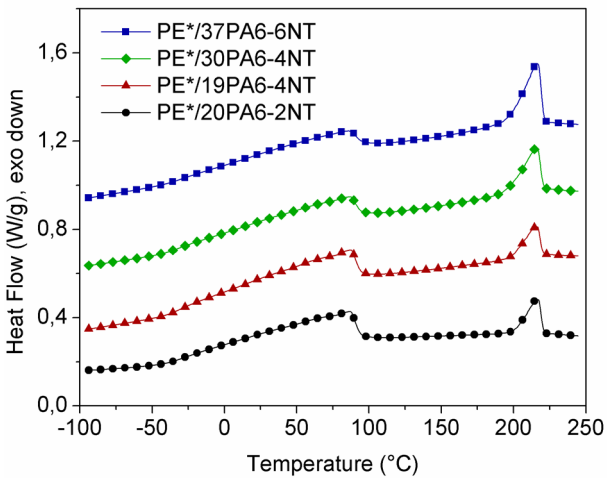


Figure 10. DSC heating curves of the co-continuous nanocomposites.

IV.C.5. High strain tensile properties

Thanks to the matrix co-continuity, the PE*/PA6-NT co-continuous composites possess an elastic behaviours at 150 °C. We show in this section that combining nanostructuration and CNT brings interesting properties even at room temperature; quantitative details are given in **Table 5**.

Table 5. Values of Yield stress (Y_s), stress at break (σ_b) and strain at break (ε_b) for the different samples studied.

Sample	Y_s *(MPa)*	σ_b *(MPa)*	ε_b *(mm/mm)*
PE*	3.3 ± 0.2	5.4 ± 0.4	8.7 ± 0.9
PE*-2NT	4.3 ± 0.3	5.3 ± 0.6	3.5 ± 0.9
PE*/20sPA6-2NT	8.6 ± 0.5	12.0 ± 0.8	3.1 ± 0.3
PE*/19sPA6-4NT	10.0 ± 0.2	12.8 ± 0.2	2.3 ± 0.1
PE*/30*s*PA6-6NT	14.7 ± 0.7	19.3 ± 0.3	1.8 ± 0.2
PE*/37*s*PA6-4NT	17.5 ± 0.6	21.3 ± 2.1	1.3 ± 0.4

The effect of the morphology on the large strain behaviours are assessed in **Figure 11** by comparing the stress-strain curves of the neat PE*, the PE*-2NT composite and the PE*/20PA6-2NT co-continuous composite. Because of its low crystallinity, the PE* can be deformed several times its initial length before breakage. For the PE*-2NT composite, the introduction of CNT reinforces the PE* until the strain at break (ε_b) of the sample at 350% deformation. The yield stress (Y_s) of the filled PE*-2NT is indeed multiplied by a factor 1.3 compared to the neat PE*. The increased fragility of the PE*-2NT composite compared to the neat PE* matrix is due to a larger density of defects because of the introduction of CNT. The

neat PE* and the filled PE*-2NT possess stresses at break around 5.3 MPa. The use of a PA6-CNT masterbatch dispersed in PE* permits to considerably increase the tensile properties of the composite. Compared to the PE*-2NT composite, the microstructured PE*/20PA6-2NT composite exhibits a similar ε_b around 300% deformation with σ_b and Y_s more than doubled and respectively equals to 12 MPa and 8.6 MPa. These improvements of mechanical properties come from a synergistic effect between the presence of filler and the nanostructuration of the matrix.

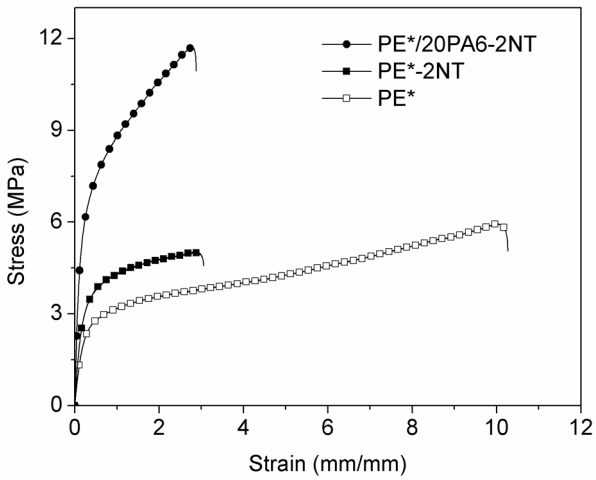


Figure 11. High strain tensile properties of the PE* (empty squares), the PE*-NT (filled squares) and the PE*/PA6-NT (filled circles).

In order to assess separately the effect of the filler and of the PA6 on the high strain tensile properties, the tensile properties of the different co-continuous PE*/PA6-NT composites were investigated and are shown in **Figure 12**. Like at low strain, the CNT reinforce the co-continuous nanocomposite with an increase of Y_s around 16% when we compare the composites with ~ 20wt% PA6 containing 2wt% CNT (PE*/20PA6-2NT) and 4wt% CNT (PE*/19PA6-4NT). The increase in CNT loading does not impact much the strain at break which stays close to 250% deformation. When comparing the two composites loaded with 4wt% CNT but containing 20wt% PA6 (PE*/19PA6-4NT) and 37wt% PA6 (PE*/37PA6-4NT), the increases of Y_s and σ_b thanks to a higher amount of PA6 are respectively equal to 100% and 80%. Once again, the composite with 6wt% CNT and 30% PA6 (PE*/30PA6-6NT) is, in terms of high strain tensile properties (Y_s and σ_b), slightly less performing than the composite with 4wt% CNT and 37% PA6 (PE*/37PA-4NT).

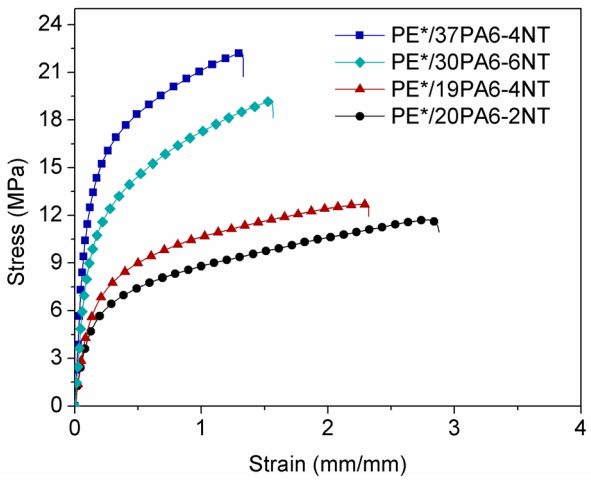


Figure 12. High strain tensile properties of the co-continuous nanocomposites.

The PE*/PA6 co-continuous nanocomposites enables to reach high performance materials compared to composites with a homopolymer matrix. The properties of the nanostructured composites are then linked to the amount of PA6 and CNT. Finally, the reactive blending of PE* with PA6-CNT masterbatches easily gives access to such composites with wide range of compositions and properties.

IV.C.6. Electrical properties

The electrical performance of the co-continuous nanocomposites blends were tested and are reported in **Table 6**. The composite with the lowest amount of CNT (PE*/20PA6-2NT) possesses a resistivity (ρ) above the sensitivity of the set-up (> $1x10^{13}$ Ohm/square). Then the resistivity tremendously decreases of at least 8 orders of magnitude for higher CNT loading, i.e. above 4wt%. This property can be linked to the formation of a conductive network of CNT. Both composites with 4wt% CNT show a resistivity of ~ 2-$4x10^5$ ohm/square independently of the PA6 loading. The resistivity of the most loaded composite is one order of magnitude below and ~ $4.1x10^4$ ohm/square.

Table 6. Sheet resistance (ρ) in Ohm/square for the co-continuous nanocomposites.

Sample	PE*/20PA6-2NT	PE*/20PA6-4NT	PE*/30PA6-6NT	PE*/37PA6-4NT
ρ (ohm/square)	> $1x10^{13}$*	$2.2x10^5$	$4.0x10^4$	$4.1x10^5$

* above the measurement sensitivity

IV.D. Conclusion

We have shown here how to synthesize co-continuous nanocomposites by direct melt blending of PE* with PA6-CNT masterbatches. The co-continuous morphology of the nanocomposites is achieved by the formation in the melt of a high amount of PE*-g-PA6 graft copolymers and their self-assembly with the unreacted homopolymers. The dynamic break-up of the masterbatch droplets favored by the grafting reaction permits to disperse the CNT in the matrix and yields a microstructure in a few minutes. By combination of the CNT and the co-continuous morphology, the nanocomposites exhibit solvent resistance and reinforcement with no loss of ductility. Besides, the use of PA6-CNT masterbatches permits to reach easily conductive nanocomposites of various compositions with wide range of high performance mechanical properties.

This method of combining masterbatch and reactive mixing is a safe and simple way to yield nanocomposites with sub-micron microstructures and should be possible to apply to many different polymer reactive blends. We thus anticipate the development of new composites combining both the advantages of polymer nanostructured blend such as solvent resistance, permeability and those of carbon nanotubes such as mechanical reinforcement and electrical conductivity.

Acknowledgements

The authors thank Arkema for providing multi-walled carbon nanotubes and polymers. We are also grateful to EU in the frame of the 7th Framework Program research project “HARCANA” (Grant Agreement No: NMP3-LA-2008-213277), to ESPCI ParisTech and to Arkema for financial support.

IV.E. References

[1] Hourston DJ, Schäfer FU Hourston DJ. Polymer 1996;37:3521-3530.

[2] Pötschke P, Paul DR. J Macromol Sci, Part C-Polymer Reviews 2003;C43,87-141.

[3] Leibler L. Prog Pol Sci 2005 ; 30 : 898-914.

[4] Ruzette AV, Leibler L. Nature Mater 2005;4:19–31.

[5] Sivula K, Luscombe CK, Thompson BC, Fréchet JM. J Am Chem Soc 2006;128:13988-13989.

[6] Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger AJ. Adv Funct Mater 2005;15:1617-1622.

[7] Hashimoto T., Tsutsumi K., Funaki Y. Langmuir 1997;13:6869-6872.

[8] Chan VZH, Hoffman J, Lee VY, Iatrou H, Avgeropoulos A,Hadjichristidis N, Miller RD, Thomas EL. Science 1999;286:1716-1719.

[9] Ajayan PM. Chem. Rev 1999;99,1787-1799.

[10] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff SR. Science 2000;287:637-640.

[11] Magrez A, Kasas S, Salicio V, Pasquier N, Seo JW, Celio M, Catsicas S, Schwaller B, Forro L. Nano Lett 2006;6:1121-1125.

[12] Muller J, Huaux F, Moreau N, Misson P, Heilier JF, Delos M, Arras M, Fonseca A, Nagy JB, Lison D. Toxicol Appl Pharmacol 2005;207:221-231.

[13] Pötschke P, Pegel S, Claes M, Bonduel D. Macromol Rapid Commun 2008;29:244-251.

[14] Kendon VM, Cates ME, Pagonabarraga I, Desplat JC, Bladon PJ. Fluid Mech 2001;440:147-203.

[15] Omonov TS, Harrats C, Groeninckx G, Moldenaers P. Polymer 2007;48:5289-5302.

[16] Soares BG, Gubbels F, Jérôme R, Teyssié P, Vanthalem E, Deltour R. Polymer Bull 1995;35:223-228.

[17] Cheah K, Forsyth M, Simon GP. J Polym Sci: Part B: Polym Phys 2000;38:3106-3119.

[18] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Polymer 2003;44:8061-8069.

[19] Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathaeur M, Warth H. Polymer 2004;45:739-748.

[20] Bose S, Bhattacharyya AR, Kodgire PV, Misra A, Pötschke P. J. Appl Pol Sci. 2007;106:3394-3408.

[21] Khandpur AK, Förster S, Bates FS. Macromolecules 1995;28:8796-8806.

[22] Epps TH, Cochran EW, Bailey TS, Waletzko RS, Hardy CH, Bates FS. Macromolecules 2004;37:8325-8341.

[23] Cochran EW, Garcia-Cervera CJ, Fredrickson GH. Macromolecules 2006;39:2449-2451.

[24] Gwyther J, Lotze G, Hamley I, Manners I. Macromol Chem Phys 2011;212:198-201.

[25] Bates FS, Maurer WW, Lipic PM, Hillmeyer MA, Almdal K, Mortensen K, Fredrickson GH, Lodge TP. Phys Rev Lett 1997;79:849-852.

[26] Hillmyer MA, Maurer WW, Lodge TP, Bates FS, Almdal KJ. Phys Chem B 1999;103:4814-4824.

[27] Pu G, Luo Y, Wang A, Li B. Macromolecules 2011;44:2934-2943.

[28] Zhang CL, Feng LF, Huang H, Hoppe S, Hu GH. Polymer 2008;49:3462-3469.

[29] Falus P, Xiang H, Borthwick MA, Russell TP, Mochrie SG. Phys Rev Lett 2004;93:145701.

[30] Chung HJ, Ohno K, Fukuda T, Composto RJ. Nanoletter 2005;5:1878-1882.

[31] Kim BJ, Fredrickson GH, Hawker CJ, Kramer EJ. Langmuir 2007;23:7804-7809.

[32] Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Nature Mater 2002;1:54-58.

[33] Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruzette AV, Leibler L. Polymer 2005;46:6554-6562.

[34] Gani L, Tencé-Girault S, Milléquant M, Bizet S, Leibler L. Macromol Chem Phys 2010;211:736-743.

[35] Shi H, Shi D, Wang X, Yin L, Yin J, Mai YW. Polymer 2010;51:4958-4968.

[36] Martinez-Salazar J, Cannom CG. J Mater Sci Lett 1984;3:693–694.

[37] Corté L, Beaume F, Leibler L. Polymer 2005;46:2748-2757.

[38] Pernot H. PhD Thesis, University of Pierre et Marie Curie – Paris, France. 2003.

[39] Brosse AC, Tencé-Girault S, Piccione PM, Leibler L. Polymer 2008;49:4680-4686.

[40] Amis EJ, Han CC. Polymer 1982;23:1403-1406.

[41] Zettl U, Hoffmann ST, Koberling F, Krausch G, Enderlein J, Harnau L, Ballauff M. Macromolecules 2009;42:9537-9547.

[42] Baudouin AC, Devaux J, Bailly C. Polymer 2010;51:1341-1354.

[43] Peponi L, Tercjak A, Gutierrez J, Cardinali M, Mondragon I, Valentini L, Kenny JM. Carbon 2010;48:2590-2595.

[44] Khanna YP, Turi EA, Taylor TJ, Vickroy VV, Abbott RF. Macromolecules 1985;18:1302-1309.

[45] Brandrup J, Immergut EH. Polymer Handbook 1989, 3rd edition, Wiley : New York.

[46] Kohan MI. Nylon Plastics Handbook 1995.

Chapitre V.

Composites nanostructurés obtenus par mélange fondu

Dans les chapitres précédents nous avons utilisé des « masterbatches » obtenus soit en solution soit en fondu, le but était alors de faciliter la dispersion ultérieure dans différentes matrices. Nous avons montré aux chapitres II et IV que le masterbatch pouvait aussi induire la nanostructuration du mélange et apporter des propriétés spécifiques. L'approche ici est différente : nous souhaitons mesurer l'impact des nanotubes de carbone sur la morphologie et les propriétés macroscopiques d'une matrice déjà nanostructurée. Les nanocomposites seront synthétisés en deux étapes en s'appuyant sur un procédé de mélange en extrudeuse. Dans un premier temps la matrice nanostructurée est obtenue par extrusion réactive. Les constituants du mélange sont un polyéthylène fonctionnalisé (PE*) et un polyamide-6 (PA6). Dans un deuxième temps les CNT sont introduits dans le mélange pour obtenir les nanocomposites.

Nous présentons tout d'abord la synthèse, les morphologies et les propriétés des alliages PE*/PA6 avec des teneurs en PA6 de 5% à 20% en masse. La première matrice PE*/PA6 dans laquelle nous dispersons des CNT possède 20% massique de PA6 et une morphologie co-continue. Dans ces composites la microscopie électronique et l'étude de la cristallisation révèlent une interaction spécifique des CNT avec la phase PA6. Ces matériaux cumulent alors renforcement mécanique et propriétés électriques. La dispersion des CNT dans les matrices à faibles teneurs en PA6 (< 10%) fait l'objet d'un projet d'article. Nous démontrons que lorsque le PA6 est utilisé en quantité très minoritaire nous obtenons un réseau de CNT brasé à ses jonctions par ce polymère. Par comparaison à la matrice sans CNT ou au composite qui possède un réseau de CNT non consolidé, la morphologie brasée présente des propriétés de résistance aux solvants et des propriétés mécaniques uniques.

V.A. Synthèse et description des matrices nano-structurées

Nous présentons ici la synthèse des alliages nanostructurés qui seront utilisés ensuite pour obtenir les nanocomposites. Ces alliages sont réalisés en extrudeuse à partir de PA6 terminé par une fonction amine primaire et de polyéthylène fonctionnalisé anhydride maléique (PE*). La réaction de greffage entre le PE* et le PA6 permet d'obtenir *in-situ* des chaînes de copolymères greffés PE*-g-PA6 qui structurent le mélange. Cette méthode d'extrusion réactive a été développée au laboratoire Matière Molle et Chimie pour obtenir des alliages avec des morphologies nanostructurées de manière contrôlée [1-3].

V.A.1. Synthèse par extrusion réactive

V.A.1.1. Les polymères réactifs : description

Le PE* utilisé dans cette étude est un terpolymère statistique d'éthylène, d'acrylate d'éthyle (AE) et d'anhydride maléique (MAH). La synthèse est réalisée par Arkema selon un processus de polymérisation radicalaire haute température et haute pression. Le **Tableau 1** résume les caractéristiques moléculaires du PE* et sa structure moléculaire est présentée sur la **Figure 1**. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC) dans le 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) à 140°C. Le PE* possède une M_n ~ 16 kg.mol^{-1} et un indice de polymolécularité (PDI) très élevé ~ 5 du fait du mode de synthèse radicalaire.

Tableau 1. Caractéristiques des polymères utilisés.

Nom	MAH *(% massique)*	AE *(% massique)*	M_n *(kg.mol^{-1})*	PDI
PE*	3	17	16	5

Nom	Dosage des extrémités de chaînes *(% massique)*			M_n *(kg.mol^{-1})*	PDI
	CH_3	NH_2	COOH		
*s*PA6	42	54	4	2.5	2
*l*PA6	0	35	65	15	2

Deux types de PA6 sont utilisés: le *s*PA6 et le *l*PA6. Les distributions des masses moléculaires obtenues par GPC dans l'alcool benzylique sont résumées dans le **Tableau 1**. La composition des fonctions terminales en extrémités COOH, NH_2 et CH_3 a été déterminée par RMN ^{1}H dans un mélange 50/50 anhydride trifluoroacétique/chloroforme (**Tableau 1**) [2,4]. Les PA6 sont synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle de la ε-caprolactame [5].

Le *s*PA6 qui possède une masse molaire en nombre ~ 2.5 kg.mol^{-1} est fourni par Arkema. L'ajout de laurylamine ($H_3C(CH_2)_{11}NH_2$) dans le mélange lors de la synthèse du *s*PA6 permet d'éviter des réactions de condensation par amidation lors de l'extrusion. Ainsi, le *s*PA6 ne possède qu'une seule extrémité NH_2, l'autre extrémité étant un groupe CH_3. Le *l*PA6 de plus grande masse molaire en nombre (M_n ~ 15 kg.mol^{-1}) que le *s*PA6 est commercialisé par Domo sous le nom « Domamid 24 ». Les chaines de *l*PA6 sont terminées par 35mol% de fonction NH_2 et 65mol% de fonctions COOH. Les formules chimiques des PA6 sont représentées sur la **Figure 1**.

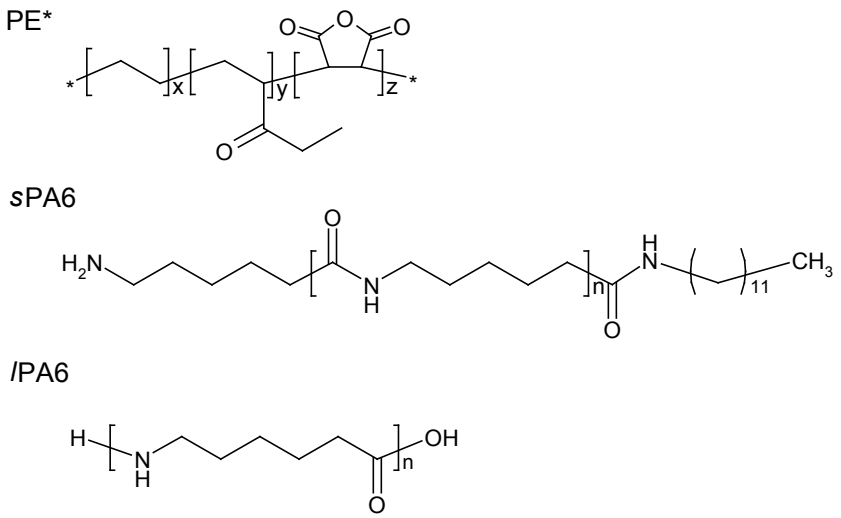


Figure 1. Structure des polymères PE* et PA6 utilisés.

V.A.1.2. Réaction et conditions de greffage

Les alliages PE*/PA6 sont préparés en fondu dans une micro extrudeuse co-rotative DSM d'une capacité de 15 cm^3 représentée sur la **Figure 2**. Cette extrudeuse possède un circuit de recirculation qui permet de contrôler la durée du mélangeage. Les conditions d'extrusion ont été optimisées à 4 min de mélange pour une vitesse de rotation des vis de 60 rpm à une température de 220 °C pour les mélanges PE*/*s*PA6 et à 240 °C pour les mélanges PE*/*l*PA6 [6]. Tous les alliages sont réalisés sous atmosphère inerte (N_2).

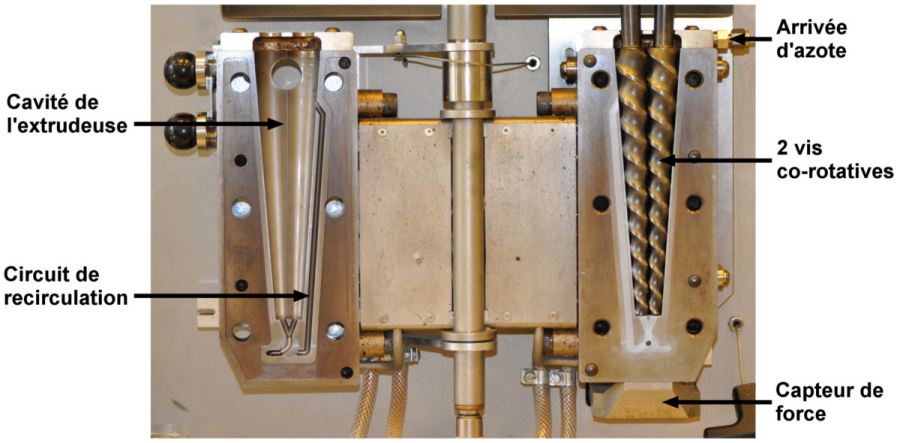


Figure 2. Schéma de l'extrudeuse DSM ouverte.

Lors du mélangeage, les fonctions amines vont réagir sur les fonctions anhydrides maléiques du squelette PE* selon le schéma réactionnel de la **Figure 3**. La réaction s'effectue en deux étapes :

- Ouverture de cycle anhydride par l'amine pour former un amide et un acide carboxylique,
- Recyclisation pour former un imide très stable.

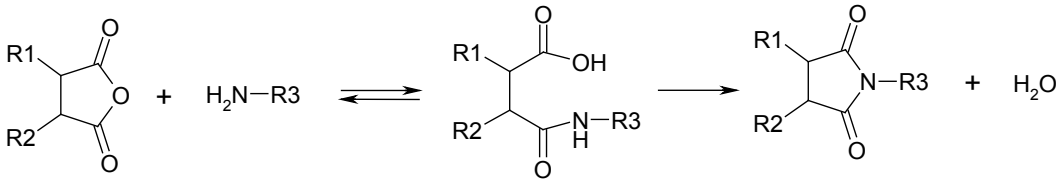


Figure 3. Schéma réactionnel du greffage d'une chaîne de PA6 sur un squelette PE* maléisé.

A la fin du mélange en fondu, le matériau est composé des polymères PE* et PA6 qui n'ont pas réagi et de copolymères PE*-g-PA6 avec un squelette de PE* et ses chaînes pendantes de PA6. La composition moyenne des mélanges synthétisés est quantifiée ci-après.

V.A.2. Description des alliages synthétisés

Les alliages de PA6 et de PE* sont désignés par la nomenclature PE*/xPA6 où x désigne la quantité de PA (*s*PA6 ou *l*PA6) introduit. Par exemple l'alliage PE*/5*s*PA6 correspond à l'alliage obtenu par extrusion réactive de PE* avec 5% en masse de *s*PA6. Les compositions des alliages étudiés sont résumées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2. Caractéristiques des alliages utilisés.

Nom	%PE massique	%PA6 massique	Stoechiométrie MAH/NH_2
PE*/5*l*PA6	95	5	120
PE*/5*s*PA6	95	5	14
PE*/10*s*PA6	90	10	6.6
PE*/20*s*PA6	80	20	2.9

Pour caractériser les alliages, deux étapes d'extractions consécutives sont effectuées. Les fractions des constituants de l'alliage: PE* non réagi (x_{PE*}), PA6 non réagi (x_{PA6}) et copolymère PE*-g-PA6 ($x_{PE*-g-PA6}$) sont déterminées par bilan de masse [1].

Tout d'abord, le PE* non réagi est extrait pendant 48 h dans du chloroforme à reflux en utilisant un extracteur de Soxhlet. A la fin de l'extraction, la fraction soluble est évaporée sous pression réduite pour récupérer la fraction x_{PE*}. Le résidu solide de la cartouche est séché sous pression réduite. La deuxième étape consiste à extraire le PA6 non réagi du résidu solide de la première extraction dans de l'acide formique à 38 °C pendant 24 h. Le solide restant à la fin de l'extraction dans l'acide formique est séché sous pression réduite et contient la fraction $x_{PE*-g-PA6}$. Le surnageant est précipité par addition dans de l'eau distillée. Ce précipité est récupéré par filtration sur Büchner puis séché sous pression réduite pour obtenir la fraction x_{PA6}. A la fin des deux étapes d'extraction, la condition $x_{PA6} + x_{PE*} + x_{PE*-g-PA6} = 1$ est vérifiée. La composition des copolymères PE*-g-PA6 en PE* et PA6 peut alors être calculée à partir des bilans de masse. Il est à noter que pour les alliages à faibles teneurs en PA6, l'extraction peut être inversée pour des raisons de praticité en réalisant d'abord l'extraction dans l'acide formique puis ensuite l'étape en Soxhlet dans du chloroforme sans que cela change le bilan final. Les compositions des alliages ainsi obtenues sont résumées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3. Composition massique des alliages obtenus par extrusion réactive : x_{PE*} = PE* non réagi, x_{PA6} = PA6 non réagi, et $x_{PE*-g-PA6}$ = copolymère. La composition moyenne en PE* et PA6 des copolymères est aussi indiquée.

Nom	x_{PE*}	x_{PA6}	$x_{PE*-g-PA6}$	Composition des copolymères	
				% PE*	%PA6
PE*/5*l*PA6	0.95	0.05	*	*	*
PE*/5*s*PA6	0.84	0.01	0.15	0.73	0.27
PE*/10*s*PA6	0.71	0.03	0.26	0.72	0.28
PE*/20*s*PA6	0.53	0.09	0.38	0.71	0.29

* Pas assez de matériel n'est récupéré pour calculer ces proportions.

Pour les alliages PE*/*s*PA6 contenant des petites masses de PA6 les données d'extractions montrent que la quantité de copolymères greffés augmente avec la teneur en PA6. La composition du copolymère varie peu et reste autour de 72% massique de PE* et de 28% massique de PA6. Dans le mélange PE* avec des grandes masses de PA6 (PE*/5*l*PA6) la quantité de copolymères greffés est minime. Ce faible rendement de greffage est dû à la faible quantité d'extrémités réactives des *l*PA6 et à une diffusion plus lente du *l*PA6 de grande masse enchevêtrée [2].

V.A.3. Morphologie des alliages étudiés

Les morphologies observées en microscopie électronique pour les différents alliages étudiés sont représentées sur les **Figures 4 et 5**. La phase PA6 est marquée en noir par une solution d'acide phosphotungstique, la phase PE apparaît en blanc.

Dans un premier temps nous comparons sur la **Figure 4** les alliages réalisés avec 5% massique de PA6 de grande (*l*PA6) et petite masse (*s*PA6) dans du PE*. Les morphologies obtenues sont complètement différentes. Dans le cas du PA6 de grande masse l'alliage (PE*/5*l*PA6) est macro-séparé avec la présence de nodules de PA6 de plusieurs centaines de nanomètres dans une matrice PE* (**Figure 4a**). Au contraire, lorsque l'on utilise du PA6 de petite masse l'alliage PE*/5*s*PA6 ne présente pas de macro-séparation de phase mais des domaines de PA6 de dimension nanométrique. La nanostructuration a une incidence très visible sur les propriétés optiques du matériau (inserts **Figure 4**): alors que l'alliage macro-séparé est opaque, l'alliage nanostructuré est transparent. La synthèse *in-situ* d'une grande quantité de copolymères (15% massique) dans le cas de l'alliage PE*/5*s*PA6 permet de compatibiliser la proportion de *s*PA6 qui n'a pas réagi sous forme de micelles. Dans le cas de l'alliage PE*/5*l*PA6 la faible quantité de copolymères formés (< 1% massique) ne permet de stabiliser qu'une dispersion micronique.

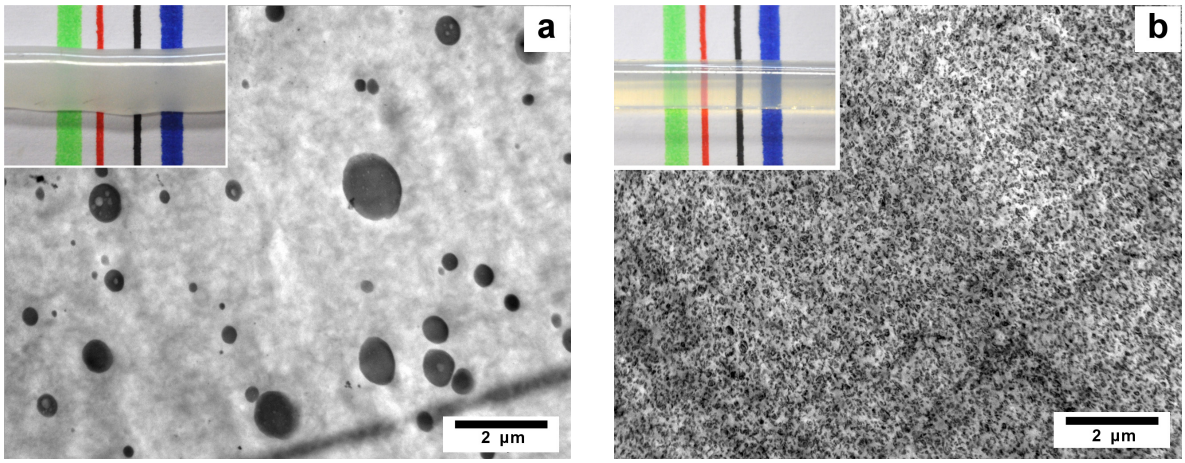


Figure 4. Microscopie électronique à faible grossissement; a) alliage PE*/5*l*PA6 macro-séparé ; b) alliage PE*/5*s*PA6 nanostructuré. En insert : photos des joncs.

Les clichés de microscopie électronique des alliages nanostructurés PE*/*s*PA6 avec 5%, 10% et 20% massique de *s*PA6 sont représentés sur la **Figure 5**. Les morphologies des alliages à faible teneur en PA6 (5% et 10% massique) correspondent à une dispersion de domaines de PA6 dans une matrice de PE*. L'alliage PE*/5*s*PA6 est une dispersion micellaire de PA6 de taille caractéristique 37 ± 12 nm. La morphologie de l'alliage PE*/10*s*PA6 est plus irrégulière avec la présence de domaines de PA6 de différents types : micelles, vésicules et même des courts cylindres. L'alliage à plus forte teneur en PA6 (20% massique) est co-continu avec des cylindres de PA6 de ~ 15 nm de diamètre [1]. L'aspect perturbé de l'alliage à 10% massique de *s*PA6 peut être dû au fait que cet alliage est proche de la transition vers la morphologie co-continue.

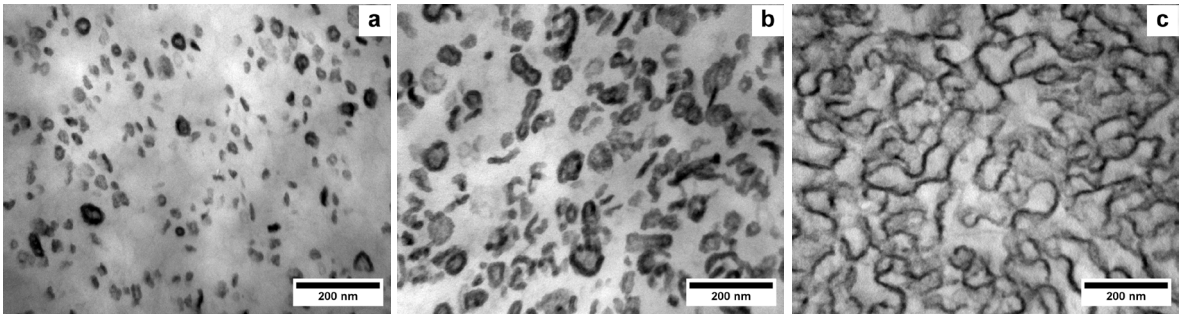


Figure 5. Microscopie électronique des alliages nanostructurés à fort grossissement : a) alliage PE*/5*s*PA6 micellaire, b) alliage PE*/10*s*PA6 « vésiculaire », c) alliage PE*/20*s*PA6 co-continu.

V.A.4. Propriétés à basse et hautes température des alliages nanostructurés

Les propriétés mécaniques des alliages PE*/*s*PA6 nanostructurés en fonction de la température sont étudiées ici, les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure 6**. Le comportement du PE* est lui aussi étudié par souci de comparaison. Les valeurs de modules de conservation (E') mesurées à 25 °C et à 150 °C sont résumées dans le **Tableau 4**.

A 25 °C le module élastique E' évolue de manière linéaire avec la teneur en PA6 pour les échantillons à 0%, 5% et 10% massique de PA6. E' augmente ensuite très fortement pour l'alliage PE*/20*s*PA6 grâce à la morphologie co-continue [1]. La différence de comportement à la fusion du PE* (~ 90 °C) est encore plus significative : alors que le PE* et l'alliage PE*/5*s*PA6 coulent, les alliages à 10% et 20% en masse de PA6 possèdent un module élastique jusqu'à respectivement 170 °C et 215 °C (**Figure 6a**). Dans le cas de l'alliage PE*/10*s*PA6, les domaines de PA6 visibles en TEM ne sont pas contigus, cependant la proximité de ces domaines permet leurs connexions par des chaînes de copolymères multi-greffés [7]. Ces liens moléculaires entres domaines de PA6 sont à l'origine du module E' de 0.2 MPa à 150 °C, soit ~ 60 °C au dessus de la température de fusion du PE*. Pour l'alliage PE*/20*s*PA6, les domaines de PA6 forment une phase continue ; il en résulte un module E' à 150°C plus élevé et égal à 4.5 MPa [1].

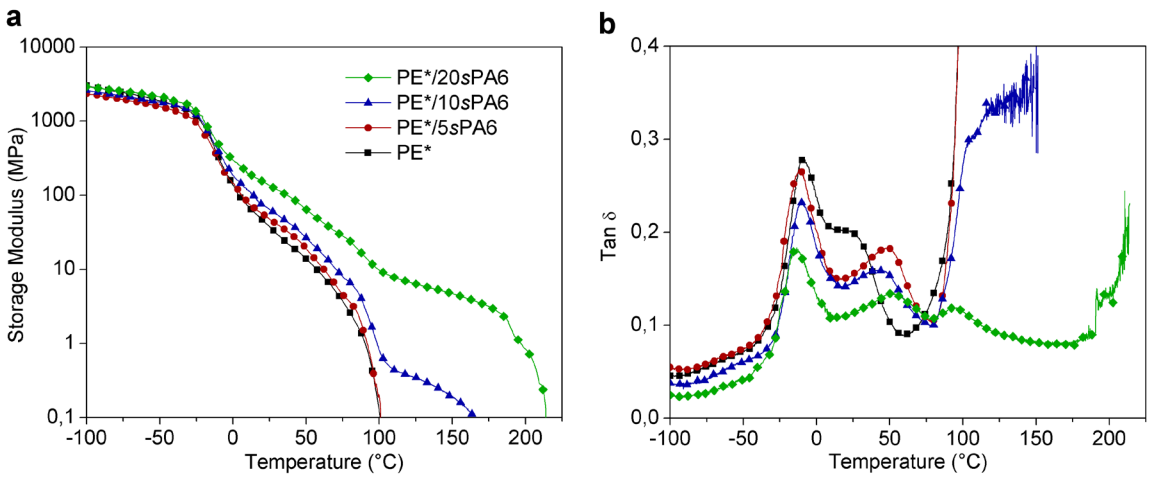


Figure 6. Comportement en DMA du PE* et des alliages avec des teneurs croissantes en PA6 ; a) module de conservation et b) tan δ.

Les températures de transition correspondent aux maxima des courbes de tan δ représentées sur la **Figure 6b**. Pour le PE* et les alliages PE*/*s*PA6, la transition vitreuse (T_g) du PE* est égale à -11 °C. Dans le domaine de température de 0 °C à la fusion du PE* (90 °C) les transitions sont attribuées à la T_g du PA6 [8] et à des processus de relaxation α déjà observés pour différents types de PE (mouvement aux interfaces cristallites/amorphes) [9]. Le pic correspondant aux processus α à ~ 25 °C pour le PE* semble décalé vers les plus hautes températures pour les alliages PE*/PA6. Ceci pourrait être due à une mobilité réduite des chaines de PE* soit à cause des chaines de PE* greffées soit à cause de la présence des domaines de PA6. L'intensité des pics de dissipations diminue avec l'augmentation de la teneur en PA6.

Tableau 4. Module de conservation (E') du PE* et des alliages nanostructurés.

Nom	E'(25°C) *(MPa)*	E'(150°C) *(MPa)*
PE*	38	-
PE*/5*s*PA6	48	-
PE*/10*s*PA6	64	0.2
PE*/20*s*PA6	130	4.5

Les propriétés des différents alliages aux grandes déformations ont aussi été étudiées en traction uni-axiale à 25 °C et avec une vitesse de déformation de 50 mm/min, les courbes contrainte-déformation sont représentées sur la **Figure 7.** Les valeurs des contraintes seuils (σ_y), contraintes à la rupture (σ_b) et élongations à la rupture (ε_b) obtenues à partir de ces courbes sont résumées dans le **Tableau 5**.

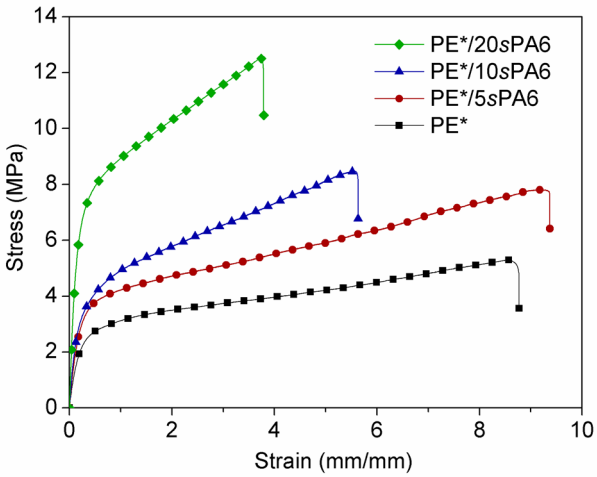


Figure 7. Traction du PE* et des alliages nanostructurés (25 °C, 50 mm/min).

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure 7**, les échantillons de PE* ou d'alliage PE*/5*s*PA6 se déforment environ 9 fois leurs longueurs initiales avant de se fracturer. Pour les teneurs en PA6 supérieures l'allongement à la rupture diminue. Néanmoins l'alliage PE*/20*s*PA6 co-continu qui possède la plus haute teneur en PA6 (20%) reste très ductile avec une déformation à la rupture de 350%. La contrainte seuil et la contrainte à la rupture des alliages à 5% et 10% massique de PA6 augmentent faiblement par rapport au PE* seul. Pour l'alliage PE*/20*s*PA6, σ_y et σ_b augmentent respectivement d'un facteur 2.5 et 2.3 par rapport au PE*. Cette augmentation des propriétés aux grandes déformations pour PE*/20*s*PA6 est due à la morphologie co-continue [1].

Tableau 5. Contrainte seuil (σ_y), contrainte à la rupture (σ_b) et élongation à la rupture (ε_b) du PE* et des alliages PE*/*s*PA6 nanostructurés.

Nom	σ_y *(MPa)*	σ_b *(MPa)*	ε_b *(mm/mm)*
PE*	3.3 ± 0.2	5.4 ± 0.4	8.7 ± 0.9
PE*/5*s*PA6	4.3 ± 0.4	8.0 ± 0.2	9.4 ± 0.6
PE*/10*s*PA6	4.6 ± 0.1	8.6 ± 0.3	5.6 ± 0.2
PE*/20*s*PA6	8.3 ± 0.4	12.3 ± 0.8	3.5 ± 0.7

Les propriétés de tenue à haute température et aux grandes élongations sont permises grâce à la cristallisation des deux phases de polymères. Les thermogrammes enregistrés lors d'un chauffage de -100 °C à 250 °C pour le PE* et les alliages PE*/PA6 sont représentés sur la **Figure 8**. Pour les alliages la température de fusion (T_f) de la phase PE* est identique à celle du PE* seul avec T_f(PE*) ~ 85 °C. La largeur du pic de fusion du PE* est due à sa grande polydispersité [10]. Les alliages possèdent aussi un endotherme de fusion correspondant à la phase PA6 avec T_f(PA6) ~ 215 °C. Le taux de cristallinité (χ_c) de chaque phase peut être calculé en intégrant les endothermes de fusion correspondants. Après correction des quantités effectives de PE* et PA6, nous obtenons pour tous les alliages χ_c ~ 17% pour la phase PE* et χ_c ~ 25% pour la phase PA6. Ces valeurs ont été obtenues en prenant comme enthalpie de cristallisation ΔH_c(PE*) = 277 J/g pour le PE* [11] et ΔH_c(PA6) = 190 J/g [12]. Les différentes morphologies n'ont donc pas d'impact notable sur le degré de cristallisation des différentes phases. Cette capacité du PE* et du PA6 à cristalliser dans des morphologies confinées a déjà été observée [1,13].

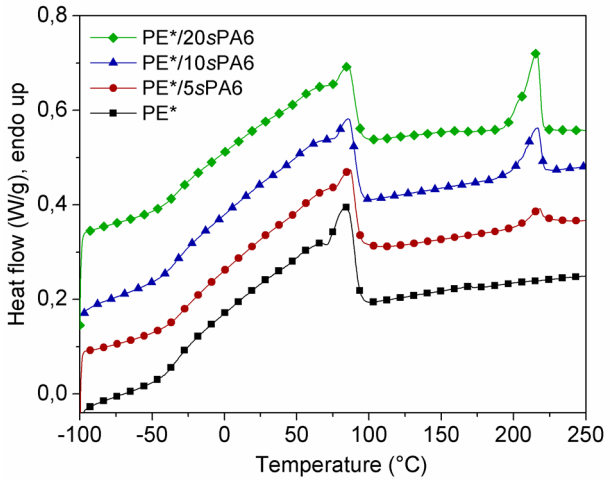


Figure 8. Thermogrammes (DSC, 10 °C/min) du PE* et des alliages avec des teneurs croissantes en PA6.

V.A.5. Conclusion sur les alliages de PE*/PA6

Nous avons utilisé ici l'extrusion réactive pour obtenir des alliages de PE*/PA6 avec 5%, 10% et 20% massique de PA6. La compatibilisation de ces alliages jusqu'à des morphologies de tailles mesoscopiques est permise grâce à la synthèse lors de l'extrusion d'une grande quantité de copolymères PE*-g-PA6 greffés. Le type de morphologie est dépendant de la quantité de PA6 initiale, la **Figure 9** schématise les différents cas observés. Alors que les alliages à faible teneur en PA6 (5% et 10% massique) correspondent à une dispersion de domaines de PA6 non contigus, l'alliage à 20% massique est co-continu.

Le comportement mécanique des alliages est dépendant de leur morphologie. L'alliage micellaire à 5% de PA6 coule à la fusion de la matrice PE*. De manière surprenante, l'alliage à 10% de PA6 coule proche de la fusion du PA6 avec un module E' à 150 °C de 0.2 MPa. Cette propriété est due à l'interconnexion des domaines de PA6 par du copolymère multi-greffé. A plus haute teneur en PA6, i.e. 20% massique, l'alliage est co-continu avec des domaines de PA6 de diamètre bien défini ~ 15 nm. Du fait de cette morphologie co-continue, cet alliage possède des propriétés mécaniques uniques notamment aux grandes déformations. La résistance au fluage à haute température est aussi largement améliorée puisque l'alliage co-continu ne coule qu'à la fusion de la phase PA6 cristalline à 215 °C et possède un module E'~ 4.5 MPa à 150 °C.

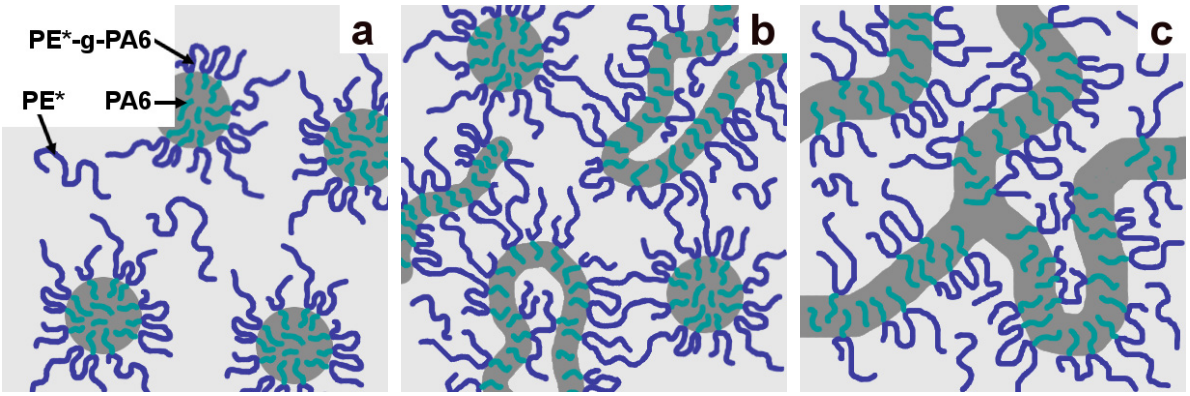


Figure 9. Schéma des morphologies observées pour les alliages PE*/PA6 avec a) 5% massique de PA6, b) 10% massique de PA6 et c) 20% massique de PA6.

V.B. Nanocomposites à matrice co-continue

Nous présentons dans ce chapitre un premier exemple de dispersion de CNT dans une matrice PE*/PA6 nanostructurée : la matrice PE*/20*s*PA6 composée de 20% massique de *s*PA6 et possèdant la morphologie co-continue précédemment décrite. Dans un premier temps nous montrons comment contrôler efficacement l'état de dispersion de nos composites. Ensuite, nous présentons une étude approfondie des nanocomposites afin de lier morphologie et propriétés macroscopiques.

V.B.1. Synthèse des nanocomposites

La synthèse des nanocomposites s'effectue en deux étapes. Tout d'abord la matrice co-continue PE*/20*s*PA6 (20% massique de PA6) est broyée en une poudre fine en utilisant une pulverisette Fritsch 14. L'alliage broyé est ensuite mélangé manuellement avec les CNT dans un mortier en agate jusqu'à obtention d'une poudre grise homogène. Dans un deuxième temps, cette poudre est extrudée à 250 °C dans une extrudeuse à double vis co-rotative DACA sous atmosphère inerte (N_2). Cette extrudeuse est de plus faible capacité (4.5 cm^3) que la DSM déjà présentée mais elle fonctionne selon le même principe. L'optimisation des paramètres d'extrusions, telles que la vitesse de rotation des vis en tour par minute (rpm) et le temps de recirculation, nous conduit aux conditions suivantes : 200 rpm et 8 min d'extrusion. La nomenclature des nanocomposites est choisie telle que PE*/20*s*PA6-xNT correspond à l'alliage PE*/20*s*PA6 dans lequel x% massique de CNT ont été ajoutés. Les joncs extrudés sont pressés 2 min à 250°C sous un poids de 4 tonnes avant leurs caractérisations.

V.B.2. Optimisation des conditions d'extrusion

Afin de déterminer les conditions optimales de dispersion nous quantifions dans cette partie la dispersion macroscopique des CNT pour les composites PE*/20*s*PA6-5NT. Pour cela nous faisons varier les conditions expérimentales d'extrusion telles que le temps de mélangeage et la vitesse de rotation des vis (rpm), la température étant fixée à 250 °C. A la fin de l'extrusion nous mesurons en microscopie optique le ratio (S) de la surface occupée par des agrégats sur la surface totale d'une coupe transversale de jonc. Cette méthode permet de quantifier des agrégats dont la surface est supérieure à 4 μm^2 [14]. Un minimum de quatre coupes de 5 µm d'épaisseur est réalisé à différents endroits le long du jonc pour vérifier la reproductibilité.

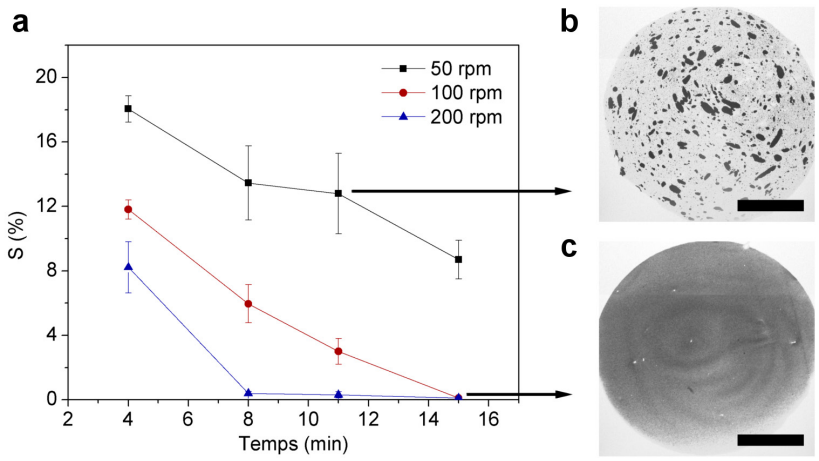


Figure 10. a) Taux d'agrégats (S) en fonction du temps pour des extrusions à 50 rpm, 100 rpm et 200 rpm, b) Photo d'une coupe de jonc après extrusion 8 min à 50 rpm montrant les agrégats de CNT en noir, c) photo d'une coupe de jonc après extrusion 15 min à 200 rpm montrant une dispersion homogène à l'échelle macroscopique - échelle = 600 µm.

La **Figure 10a** représente le taux d'agrégats S mesuré en fonction du temps de recirculation dans l'extrudeuse pour 3 vitesses de rotations de vis : 50 rpm, 100 rpm et 200 rpm. Pour une vitesse d'extrusion trop faible de 50 rpm, le taux d'agrégat reste supérieur à 8% et cela même après 15 min d'extrusion. Pour des vitesses de rotation de vis plus élevées de 100 rpm et 200 rpm S tend vers 0 pour des temps respectifs de 15 min et 8 min. Nous pouvons aussi noter que quel que soit le temps d'extrusion, le taux d'agrégats S diminue fortement lorsque la vitesse de rotation de vis augmente.

L'influence des paramètres d'extrusion sur l'état de dispersion macroscopique a fait l'objet de plusieurs études expérimentales [15-18]. Lors du mélange en fondu, les agrégats sont dans un premier temps mouillés par le polymère de la matrice. Cette étape est rapide et dépend de l'énergie interfaciale CNT/polymère fondu. Ensuite ces agrégats sont cassés jusqu'à une certaine limite qui va dépendre de leurs résistances aux forces de cisaillement du mélangeage intense. Dans le cas de mélange en extrudeuse, l'énergie de mélange en Joule (J) est égale à [19]:

$$E_m = \int_0^t P dt = \int_0^t N \cdot 2\pi \cdot \tau dt \qquad (1)$$

Où P est le rendement d'extrusion dépendant du temps, N est la vitesse de rotation des vis en rpm, τ est le couple affiché par l'extrudeuse lors du mélange en Nm et t est le temps de mélange en min. Le couple est dépendant du temps et augmente d'environ 10-30% lors de l'extrusion au fur et à mesure de la dispersion des CNT dans la matrice fondue.

La **Figure 11** représente l'efficacité de dispersion macroscopique (D) égale à (1 – S) en fonction de l'énergie de mélange pour toutes les conditions expérimentales étudiées précédemment. L'efficacité de dispersion augmente de manière linéaire avec l'énergie de mélange (E_m) jusqu'à $E_m = 8.5x10^3$ J. Au-delà de cette valeur la dispersion macroscopique atteint un plateau qui correspond à une dispersion macroscopique maximale (D = 100%) où aucun agrégat n'est détecté en microscopie optique.

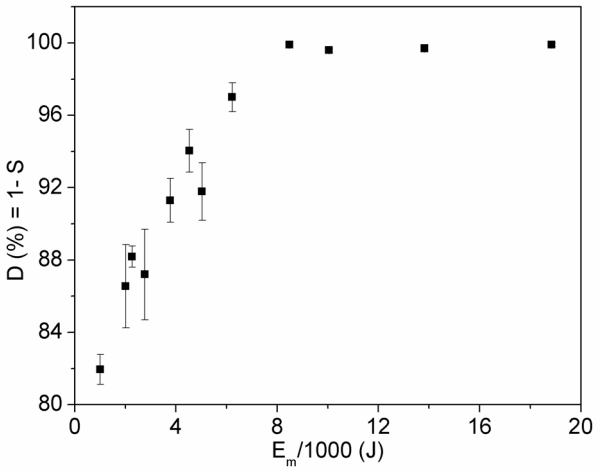


Figure 11. Dispersion macroscopique (1 – S) en fonction de l'énergie de mélange. Au-delà de $8.5x10^3$ J la dispersion macroscopique atteint un maximum.

La microscopie optique utilisée détecte des agrégats d'une taille supérieure à 4 μm^2. Pour avoir accès à une information à une échelle inférieure nous avons recours à la microscopie électronique. La **Figure 12** montre un cliché TEM de l'échantillon PE*/20*s*PA6-5NT extrudé 200 rpm pendant 8 min ($E_m = 10.0x10^3$ J). Nous pouvons voir que même si il reste quelques agrégats sub-micrométriques, la grande majorité des CNT est individuellement dispersée dans la matrice.

Nous avons aussi évalué la résistivité (ρ) du composite PE*/PA6-5NT extrudé 200 pm pendant 8 min et celle du même composite extrudé dans les mêmes conditions mais pendant un temps plus long, les énergies de mélange sont respectivement égales à $10.0x10^3$ J et $18.8x10^3$ J. La résistivité du composite extrudé après 8 min est de l'ordre de 0.6 MΩ/square soit 350 fois plus faible que celle du composite extrudé 15 min avec $\rho = 210$ MΩ/square. Cette diminution de la conductivité peut être due à la rupture des CNT et/ou à une perte de connectivité du réseau percolant conducteur lors d'un mélangeage trop intense [19]. Ainsi pour la suite de l'étude nous avons choisi comme conditions d'extrusion une vitesse de rotation de vis de 200 rpm pour une durée de 8 min et une température de 250 °C.

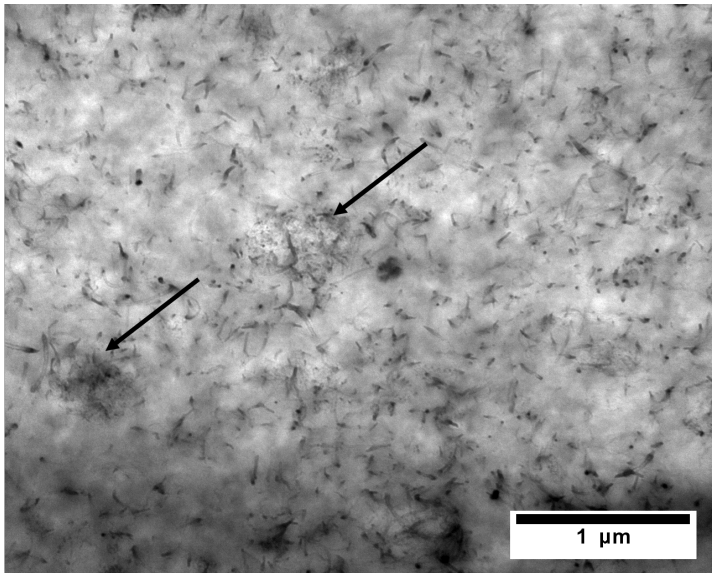
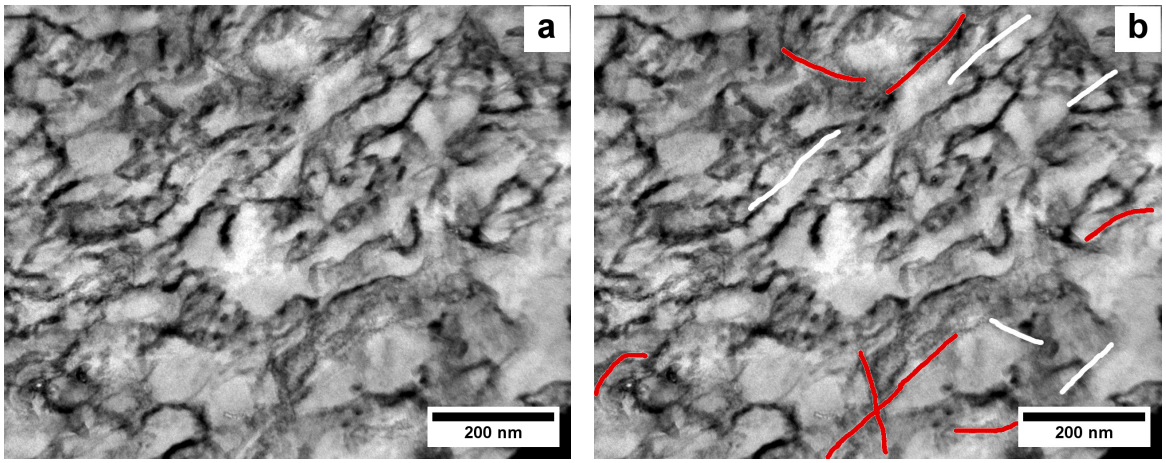


Figure 12. Cliché TEM du composite PE*/20*s*PA6-5NT extrudé 200 rpm, 8 min à 250 °C. Deux agrégats sub-micrométriques sont indiqués par des flèches.

V.B.3. Morphologie des nanocomposites co-continus

La **Figure 13** montre des clichés de microscopie électronique de la microstructure du nanocomposite PE*/20*s*PA6-5NT. Le contraste est obtenu grâce à un marquage en noir du PA6 par de l'acide phosphotungstique, le PE* apparaît en blanc.



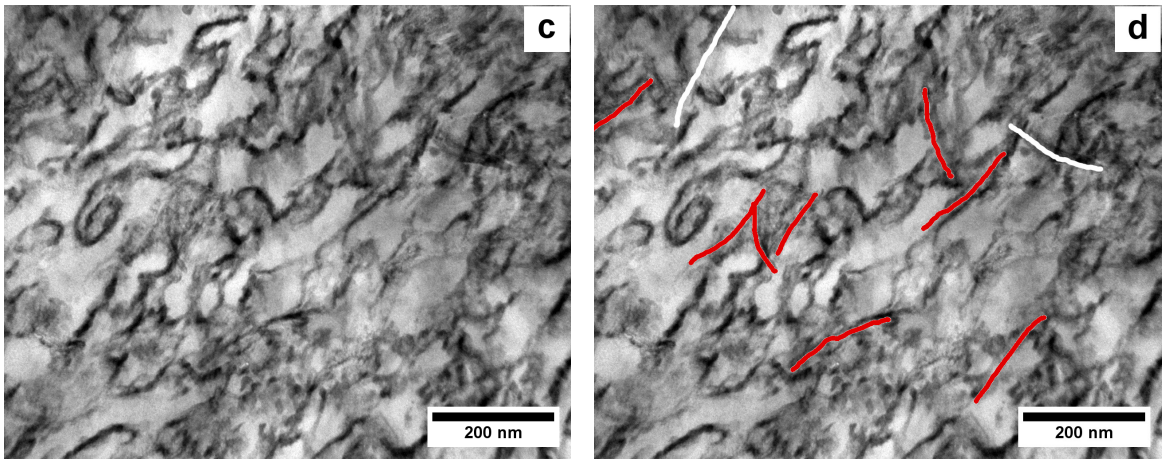


Figure 13. Clichés TEM du composite PE*/20*s*PA6-5NT, les photos b) et d) sont des reproductions des clichés a) et c) avec en rouge les CNT enrobés majoritairement de PA6 et en blanc les CNT traversant les phases PE* et PA6 sans localisation spécifique. Le PA6 marqué à l'acide phosphotungstique apparaît en noir.

L'observation en microscopie électronique montre que le composite PE*/20*s*PA6-5NT est nanostructuré avec des domaines de PA6 cylindriques (**Figure 13**). La co-continuité des deux phases PE* et PA6 est prouvée par des extractions en solvant sélectif. En effet, comme dans le cas de l'alliage PE*/PA6 co-continu synthétisé dans le chapitre IV à partir d'un masterbatch PA6/CNT réactif, chaque phase peut être extraite indépendamment de l'autre sans dissolution du composite (**Figure 14**). Après une immersion de 2 h dans du 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) -sélectif du PE*- la fraction de PE* non greffés extraite correspond à ~ 50% en masse du composite. Dans un solvant sélectif du PA6, le hexafuoro-2-propanol (HFIP), ~ 9% massique de PA6 non greffés est extrait après une immersion de 48 h à température ambiante. Les fractions massiques de PE* non greffés, de PA6 non greffés et de copolymères PE*-g-PA6 peuvent être calculées par bilan de masse à partir des données d'extractions. Sans prendre en compte la masse de CNT, la composition du composite est similaire à celle de l'alliage initial (x_{PE*} = 53%, x_{PA6} = 9%, $x_{PE*-g-PA6}$ = 38%). Ceci indique qu'aucune réaction supplémentaire de greffage ne se produit lors de l'extrusion de l'alliage PE*/20*s*PA6 avec les CNT.

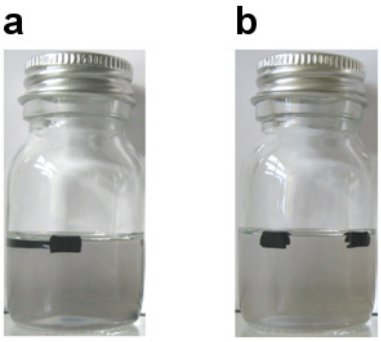


Figure 14. a) Jonc PE*/20*s*PA6-5NT après 2 h d'immersion dans le TCB (sélectif du PE*), b) Jonc PE*/20*s*PA6-5NT après 48 h d'immersion dans le HFIP (sélectif du PA6).

La répartition des CNT dans la morphologie est délicate à observer à cause d'un manque de contraste entre les CNT et la matrice. La **Figure 13** permet néanmoins de mettre en évidence plusieurs CNT enrobés de PA6 (surlignés en rouge). Cette localisation dans les cylindres de PA6 élargit ces domaines de manière notable par rapport à l'alliage co-continu PE*/20*s*PA6 non chargé et conduit ainsi à une morphologie moins bien définie. Un exemple intéressant est donné sur la **Figure 15** où nous pouvons voir une jonction entre deux CNT enrobés de PA6. Cette localisation sélective est certainement due à un mouillage favorisé des CNT par le PA6 par rapport au PE*. En effet, la surface des CNT est polaire [20,21] ce qui peut être suffisant pour provoquer une adsorption spécifique par le PA6, plus polaire que le PE* [22,23].

La dispersion dans les domaines de PA6 n'est cependant pas complètement sélective et certains CNT traversent les différents domaines (surlignés en blanc dans la **Figure 13**). Cette propriété peut être due au fait que le rayon de courbure moyen des domaines de PA6, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, est largement inférieur à la longueur des CNT.

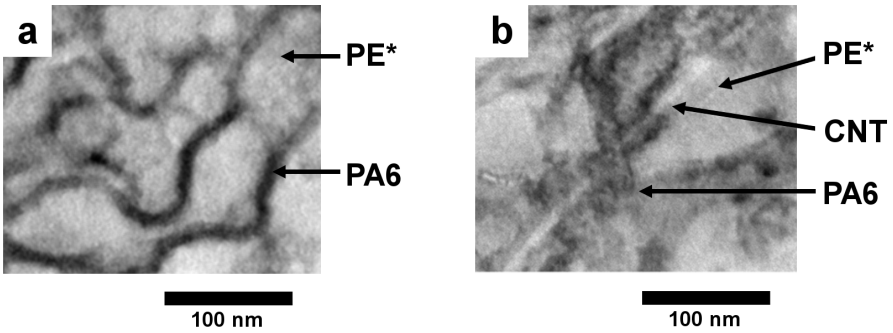


Figure 15. Clichés TEM à fort grossissement a) de l'alliage PE*/20*s*PA6 montrant des domaines de PA6 de diamètre bien défini ~ 15 nm, b) du composite PE*/20*s*PA6-5NT montrant deux CNT qui se croisent ainsi que le PA6 présent sur les charges au niveau de la jonction. Le PA6 marqué à l'acide phosphotungstique apparaît en noir.

V.B.4. Cristallisation

Les cristallisations non isothermes à -10 °C/min de l'alliage PE*/20*s*PA6 et du composite PE*/20*s*PA6-5NT sont étudiées, les thermogrammes enregistrés sont représentés sur la **Figure 16a**. Le pic de cristallisation de la phase PE* est situé à 70 °C dans l'alliage comme dans le composite. En intégrant le pic de cristallisation et après correction par la quantité effective de PE* nous obtenons un degré de cristallinité (χ_c) de 17% identique pour l'alliage PE*/20*s*PA6 et le composite PE*/20*s*PA6-5NT.

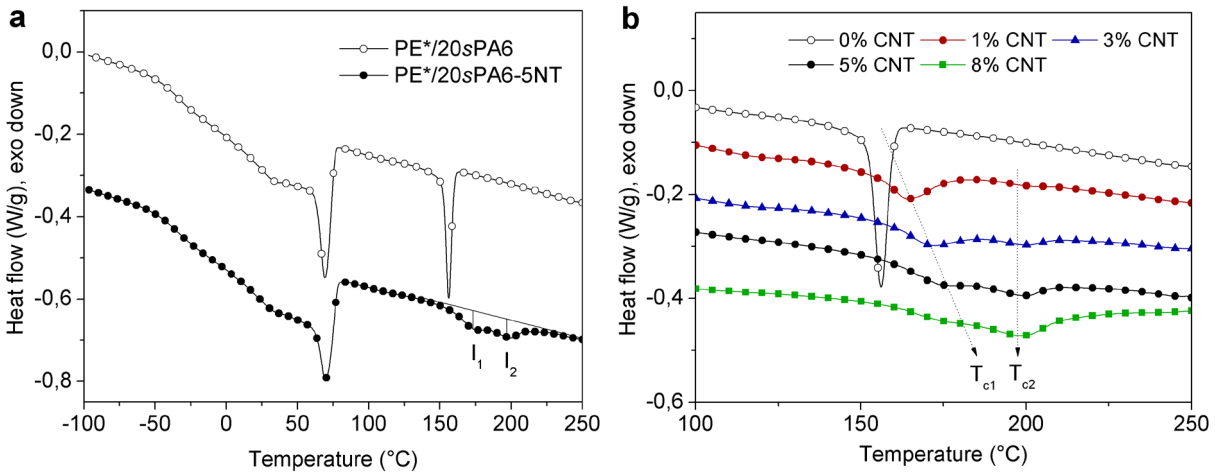


Figure 16. a) Thermogrammes de l'alliage PE*/20*s*PA6 et du composite PE*/20*s*PA6-5NT, le composite possède deux pics de cristallisation du PA6 d'intensités (I_1 et I_2), b) thermogrammes des composites PE*/20*s*PA6-NT de 0% à 8% massique de CNT montrant l'évolution des pics I_1 et I_2. Les courbes ont été déplacées verticalement pour une meilleure visibilité.

Dans le cas de l'alliage, la cristallisation du PA6 se déroule sur un domaine étroit de température avec un maximum situé à 156 °C. La **Figure 16a** montre que l'introduction de CNT dans l'alliage PE*/20*s*PA6 augmente la température de cristallisation du PA6 avec en plus un dédoublement du pic de cristallisation. Afin de comprendre l'influence des CNT sur la cristallisation du PA6, nous juxtaposons sur la **Figure 16b** les courbes de cristallisation non isotherme enregistrées pour différents taux de CNT, les données extraites de ces courbes sont résumées dans le **Tableau 6**. L'introduction de CNT dédouble le pic de cristallisation du PA6 en un pic à basse température (T_{c1}) et un pic à haute température (T_{c2}). T_{c1} augmente avec la quantité de CNT de 156 °C pour l'alliage non chargé à 179 °C pour le composite comportant 8% massique de CNT. T_{c2} reste constant et égal à 200 °C quelle que soit la quantité de CNT. De plus, en comparant l'intensité relative des pics I_2 et I_1 il apparaît que le ratio I_2/I_1 augmente avec la quantité de CNT. L'intégration des pics montre, après correction de la composition, que le degré de cristallinité (χ_c) du PA6 des composites est constant et vaut 23%

pour des quantités de CNT inférieures à 3% massique, χ_c augmente légèrement jusqu'à 26% pour le composite PE*/20*s*PA6-8NT chargé avec 8% massique de CNT.

Tableau 6. Températures de cristallisation (T_{c1} et T_{c2}) du PA6, rapport des intensités I_2/I_1, enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et degré de cristallinité (χ_c) du PA6 dans les composites PE*/20*s*PA6-NT pour des taux croissants de CNT.

Echantillon	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	I_2/I_1	ΔH_c (J/g)	χ_c (%)*
PE*/20*s*PA6	156.0			41.0	0.23
PE*/20*s*PA6-1NT	164.2	200	0.01	42.4	0.22
PE*/20*s*PA6-3NT	172.6	200	0.6	45.9	0.23
PE*/20*s*PA6-5NT	176.0	200	1.4	47.4	0.25
PE*/20*s*PA6-8NT	179.0	200	4.4	48.9	0.26

* calculé avec ΔH_c(PA6) = 190 J/g [24].

Ce dédoublement des pics de cristallisation a déjà été observé dans une matrice de PA6 pur chargée en CNT. Le pic T_{c1} est attribué à la cristallisation libre du PA6 de la matrice et le pic T_{c2} aux lamelles de PA6 qui croissent perpendiculairement à la surface des CNT [14]. Lors du refroidissement, la croissance épitaxiale (T_{c2}) a lieu avant la cristallisation du PA6 présent dans le volume « libre » (T_{c1}). Ainsi, lorsqu'on augmente la quantité de charges, le volume de PA6 cristallisé à T_{c2} augmente et le volume de PA6 cristallisé à T_{c1} diminue : le ratio I_2/I_1 augmente. L'augmentation de la température de cristallisation T_{c1} avec le taux de CNT vient d'un effet nucléant « classique » des charges [25,26]. Dans notre cas, l'observation des thermogrammes permet d'utiliser exactement le même raisonnement. Ce parallèle est appuyé par des observations directes en microscopie électronique. En effet, l'acide phosphotungstique marquant préférentiellement le PA6 amorphe, le PA6 trans-cristallin est visible en TEM comme une alternance de couches grises et noires perpendiculaires à la surface des CNT (**Figure 17**). L'existence d'une croissance épitaxiale dans des domaines de PA6 nanométrique est tout à fait originale. Nous pouvons aussi noter que cette cristallisation épitaxiale contribue à élargir les domaines de PA6.

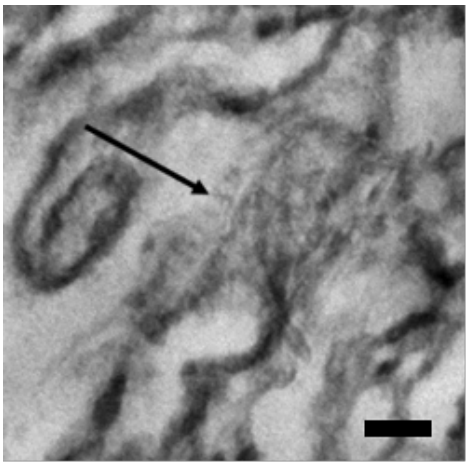


Figure 17. a) Clichés TEM à fort grossissement montrant des lamelles trans-cristallines (indiquées par une flèche) perpendiculaires à la surface d'un CNT. Le PA6 marqué à l'acide phosphotungstique apparaît en noir, échelle = 40 nm.

V.B.5. Propriétés mécaniques

Les propriétés thermomécaniques de l'alliage PE*/20*s*PA6 et des nanocomposites PE*/20*s*PA6-NT sont étudiées, les résultats obtenus sont sur la **Figure 18**. Les modules mesurés à 25 °C et 150 °C sont résumés dans le **Tableau 7**.

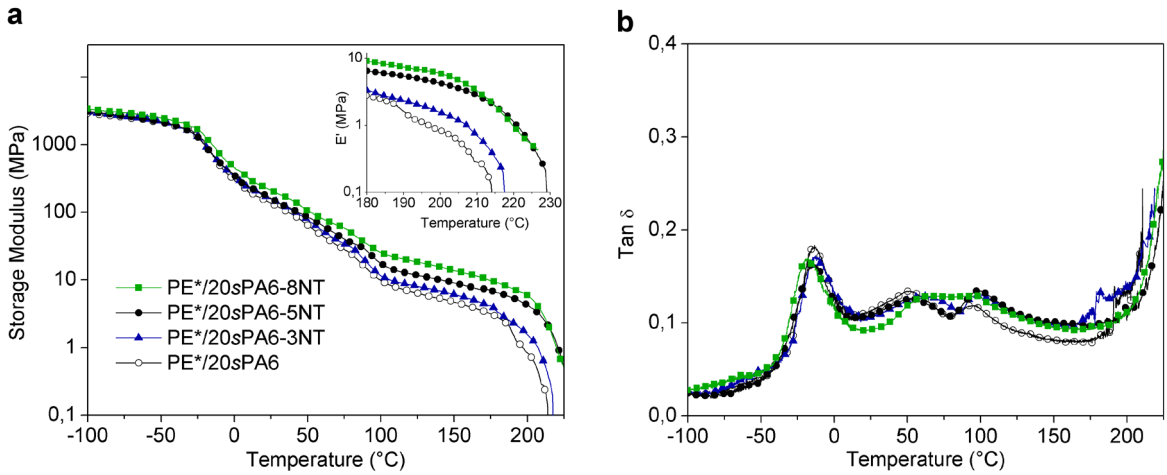


Figure 18. Comportement en DMA des nanocomposites PE*/20*s*PA6-NT avec des teneurs croissantes en CNT (1 Hz, 3 °C/min); a) module de conservation : le décalage de la chute de E' à la fusion du PA6 est agrandi en insert ; b) tan δ.

L'introduction de CNT se traduit par une augmentation du module de conservation E' sur toute la gamme des températures étudiées (**Figure 18a**). Par exemple l'introduction de 8% massique de CNT dans l'alliage co-continu permet d'augmenter le module E' d'un facteur 1.6 à 25 °C. Le renforcement est beaucoup plus spectaculaire en dessus de la fusion du PE* : à 150 °C l'ajout de 8% massique de CNT multiplie cette fois le module E' de l'alliage par un facteur 3.1. De plus, il apparaît que si les composites à faible teneur en CNT (≤ 3%) coulent

au début de la fusion du PA6 vers 210 °C, les composites les plus chargés en CNT (≥ 5%) ont un module E' supérieur à 0.5 MPa jusqu'à environ 225 °C (insert **Figure 18**). Cette propriété, observée de manière reproductible, peut être associée à la percolation des CNT en un réseau permettant ainsi d'améliorer la résistance au fluage à haute température. Les maxima des courbes de tan δ de la **Figure 18b** ont déjà été attribués dans le chapitre V.A.4, nous n'observons pas ici d'évolution significative due à l'introduction de CNT dans l'alliage.

Tableau 7. Module de conservation (E') des composites PE*/20*s*PA6-NT.

% CNT *(g/g)*	E'(25°C) *(MPa)*	E'(150°C) *(MPa)*
0	130	4.5
3	156	5.8
5	181	8.3
8	213	14.0

Les évolutions des modules E' à 25 °C et à 150 °C normalisés par le module de l'alliage (E'_0) sont représentées sur la **Figure 19**. A 25 °C, le ratio E'/E'_0 augmente linéairement avec le taux de charges. A 150 °C, E'/E'_0 suit deux comportements. Pour des taux de CNT en dessous de 3%, le ratio E'/E'_0 est linéaire avec le taux de charges. Au-delà de 3% en masse de CNT, le renforcement E'/E'_0 augmente de manière beaucoup plus importante.

Le modèle Halpin-Tsai permet de prédire l'évolution du module (*E'*) d'un composite comprenant des charges anisotropes non orientées [27]. Dans la condition où le module des CNT (E_{CNT}) est très supérieur à celui de la matrice (E'_0), l'expression du facteur de renforcement (E'/E'_0) se simplifie, pour des faibles taux de charges, à l'expression suivante :

$$\frac{E'}{E'_0} = \frac{5}{8} + \frac{3}{8}\left(1 + 2.\varphi_{CNT}.l_{CNT}/d_{CNT}\right) \qquad (2)$$

où *E'* et E'_0 sont respectivement les modules d'Young du composite et de la matrice ; l_{CNT}/d_{CNT} est le rapport longueur sur diamètre des CNT. La fraction volumique φ_{CNT} est calculée en utilisant une densité de CNT égale à 2.15 g.cm^{-3} et en prenant 1.1g.cm^{-3} comme densité pour la matrice.

A 25 °C, un facteur de forme $l_{CNT}/d_{CNT} \sim 20$ permet un bon accord avec les résultats expérimentaux, c'est aussi le cas à 150 °C pour des taux de charges inférieurs à 3% (**Figure 19**). A 150°C et au-delà de 3% en masse de CNT, le modèle Halpin-Tsai sous-évalue le renforcement.

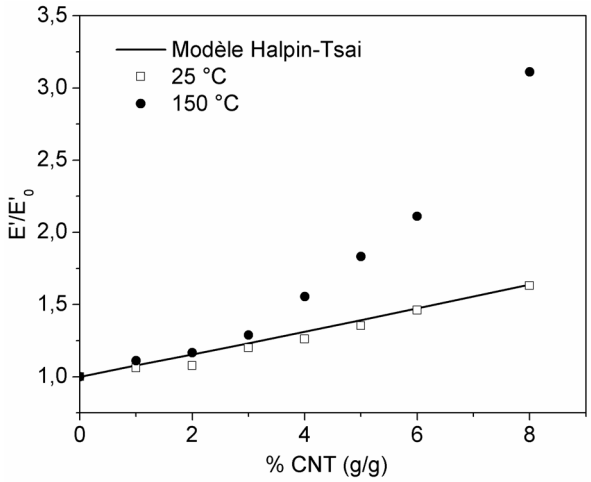


Figure 19. Evolution des modules E' des nanocomposites normalisés par le module de l'alliage (E'_0) à 25 °C (carré vide) et à 150 °C (cercle plein). La ligne pleine correspond à la prédiction du modèle d'Halpin-Tsai avec $l_{CNT}/d_{CNT} \sim 20$.

La morphologie des composites PE*/20*s*PA6-NT est schématisée en 2D sur la **Figure 20**. Le PA6, en gris, forme un réseau de cylindres grâce à la morphologie co-continue de l'alliage PE*/PA6 utilisée comme matrice. Les CNT, en noir, percolent au-delà d'une certaine concentration (p_c) en un second réseau, la maille de celui-ci diminue avec l'augmentation de la concentration en CNT. La microscopie électronique et l'étude de la cristallisation de l'alliage ont montré que des domaines de PA6 interagissent avec les CNT. Pour une concentration de CNT supérieure à p_c, les composites PE*/20*s*PA6-NT sont donc formés d'un double réseau PA6/CNT interconnecté. Lorsque le PE* est fondu et au-delà de p_c, le réseau hybride est sollicité : le modèle d'Halpin-Tsai ne peut plus être utilisé pour ces mécanismes de percolation (cf. chapitre III). Lorsque la concentration de CNT augmente (au dessus de la percolation), la connectivité du double réseau PA6/CNT augmente aussi. Il en résulte une augmentation du module du composite très importante et non linéaire avec le taux de charges. La transition observée vers 3% de CNT sur la **Figure 19**, semble indiquer le seuil de percolation géométrique du réseau de CNT.

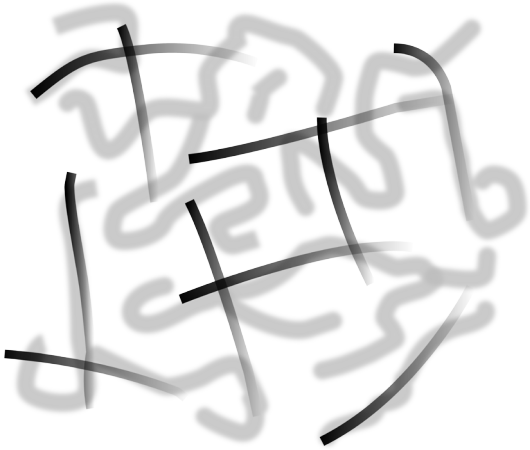


Figure 20. a) Schéma 2D du double réseau interconnecté CNT/PA6, le PA6 est en gris et les CNT en noir, le PE* n'est pas représenté.

Les propriétés aux grandes élongations ont été étudiées en traction uni-axiale à 25 °C et avec une vitesse de déformation de 50 mm/min, les courbes contrainte-déformation sont représentées sur la **Figure 21** ; les valeurs de contrainte seuil (σ_y), contrainte à la rupture (σ_b) et élongation à la rupture (ε_b) sont résumées dans le **Tableau 8**.

Nous pouvons voir que l'introduction de 8% massique de CNT permet d'améliorer à la fois la contrainte seuil et la contrainte à la rupture d'un facteur 1.6 et 1.2 respectivement. Cette amélioration des propriétés est d'autant plus appréciable que le matériau reste ductile pour des taux de charges élevés : le composite PE*/20*s*PA6-8NT peut en effet se déformer jusqu'à deux fois sa taille initiale avant de se fracturer.

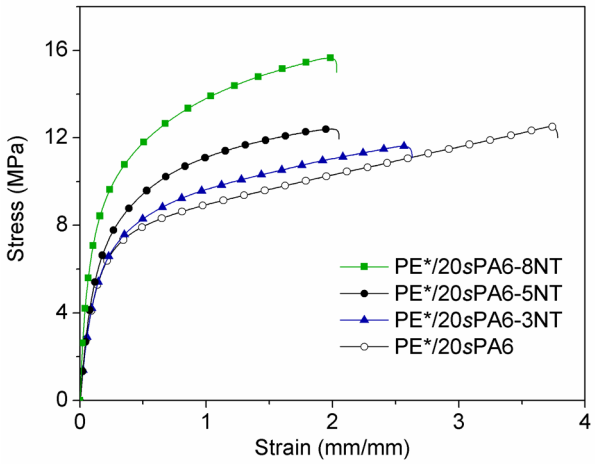


Figure 21. Traction des nanocomposites PE*/20*s*PA6-NT avec des teneurs croissantes en CNT (25 °C, 50 mm/min).

Tableau 8. Contrainte seuil (σ_y), contrainte à la rupture (σ_b) et élongation à la rupture (ε_b) des composites PE*/20*s*PA6-NT.

CNT *(wt%)*	σ_y *(MPa)*	σ_b *(MPa)*	ε_b *(mm/mm)*
0	8.3 ± 0.4	12.3 ± 0.8	3.5 ± 0.7
3	8.8 ± 0.2	11.7 ± 0.3	2.5 ± 0.2
5	10.9 ± 0.5	12.6 ± 0.2	2.1 ± 0.1
8	13.3 ± 0.6	15.0 ± 0.5	1.8 ± 0.4

V.B.6. Propriétés électriques

Les propriétés électriques en courant continu ont été obtenues à l'aide d'un montage « 4 électrodes ». La résistivité est mesurée après pressage du jonc extrudé sous 4 tonnes et à différentes températures : 250 °C (2 min), 280 °C (2 min) et 300 °C (1 min). Les valeurs de résistivités (ρ) en ohm/square sont représentées sur la **Figure 22**.

Quel que soit le traitement thermique, la résistivité des échantillons tend vers un plateau de ~ 1000 ohm/square pour des concentrations supérieures à 6% de CNT. Le seuil de percolation (φ_c) défini comme la transition entre un matériau isolant et conducteur diffère selon la température de mise en forme. Après pressage à 250°C, la résistivité des échantillons chargés à 3% de CNT est supérieure la sensibilité de l'appareil ($\rho > 10^{13}$ Ohm/square) et le composite à 4% a une résistivité ~ 10^8 ohm/square: φ_c est donc compris entre 3% et 4% massique de CNT. Lorsque la température de mise en forme est plus élevée (280 °C ou 300 °C), φ_c est compris entre 1 et 3% de CNT.

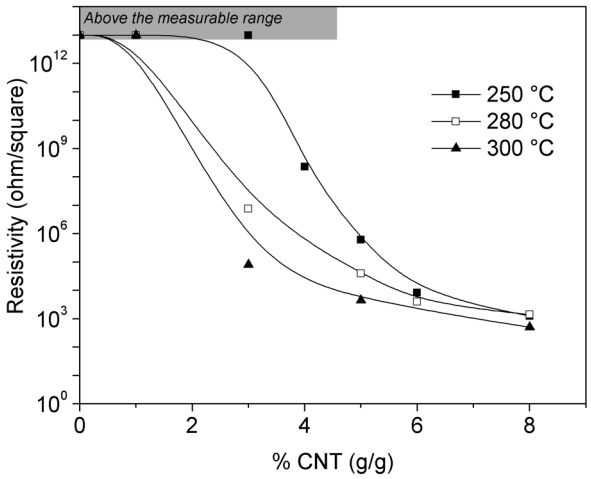


Figure 22. Résistivités des composites PE*/20*s*PA6-NT après pressage à 250°C (2 min), à 280 °C (2 min) et à 300 °C (1 min).

L'influence de la résistivité en fonction de la température a déjà fait l'objet d'études théoriques et expérimentales [28]. Par un simple traitement thermique nous avons pu diminuer le seuil de percolation électrique sans affecter la résistivité au plateau. Le seuil de percolation électrique vers 3% de CNT coïncide avec le seuil de percolation géométrique.

V.B.7. Conclusion sur les nanocomposites co-continus

Nous avons étudié dans ce chapitre des composites présentant à la fois des propriétés électriques et mécaniques améliorées. Ces composites sont obtenus par simple mélange en extrudeuse de CNT avec un alliage PE*/PA6 co-continu nanostructuré. La maîtrise du procédé d'extrusion nous permet dans un premier temps d'obtenir des nanocomposites avec une bonne qualité de dispersion. Dans un deuxième temps, nous avons étudié avec attention la morphologie et les propriétés macroscopiques des composites synthétisés.

Au-delà du seuil de percolation des nanotubes, les composites sont conducteurs et la structuration est assimilée à un double réseau de PA6 et de CNT. Les CNT forment un premier réseau dans une matrice de PE*/PA6 qui elle-même est constituée de domaines de PA6 interconnectés de ~ 15 nm de diamètre. La connexion entre les deux réseaux de PA6 et de CNT a été mise en évidence par microscopie électronique et par une croissance épitaxiale du PA6 à la surface des CNT. Les CNT qui ne sont pas intégralement dans le PA6 peuvent faire des ponts entre les différentes phases augmentant ainsi la connectivité du double réseau PA6/CNT. Il en résulte un renforcement d'un facteur ~ 3 de l'alliage au dessus de la fusion du PE* pour le composite chargé à 8% en masse de CNT.

V.C. Du brasage de réseaux de nanotubes de carbone aux composites hautes performances

Dans cette partie nous développons un nouveau concept de consolidation de réseau de CNT selon le schéma présenté ci-dessous. Nous souhaitons consolider un réseau de nanotubes au sein d'une matrice polymère en localisant des points de « colle » aux nœuds de ce réseau. En s'inspirant de l'étude précédente, nous envisageons d'utiliser comme « nanocolle » du PA6. Nous démontrons tout d'abord qu'il est nécessaire d'utiliser des nanodomaines de PA6 de dimensions comparables à celle du diamètre des charges, c'est-à-dire de quelques nanomètres. Dans ce but l'alliage PE*/5*s*PA6 (cf. chapitre V.A) est idéal comme matrice puisqu'il possède des domaines micellaires non contigus de ~ 37 nm de diamètre. La dispersion des CNT se fait par extrusion, les conditions expérimentales sont optimisées comme dans le chapitre V.B.2.

L'observation de la morphologie et les extractions sélectives montrent que le PA6 s'adsorbe lors du mélange fondu sur les nanotubes créant un réseau de CNT consolidé à ses jonctions par du PA6. Grâce à cette structuration les nanocomposites gardent des propriétés élastiques largement au dessus de la fusion du PE* alors que la matrice non chargée coule dans ces domaines de températures. Dans un deuxième temps nous montrons qu'en jouant sur la quantité massique et la qualité du PA (PA6 ou PA11) dans l'alliage de départ, nous sommes capable d'ajuster les propriétés mécaniques et électriques des nanocomposites.

Cette étude est présentée sous la forme d'un projet d'article intitulé : « Soldering carbon nanotubes network yields high performance nanocomposites ».

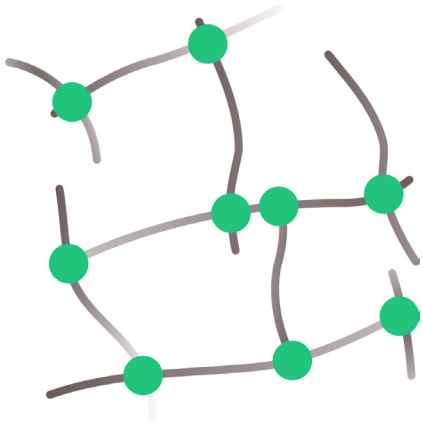


Schéma représentant le réseau de CNT collé à ses jonctions par un polymère (en vert).

Soldering carbon nanotubes network yields high performance nanocomposites

Thomas Périé, Cécile Dalle-Ferrier, Nick Virgilio, Sylvie Tencé-Girault, Ludwik Leibler

Matière Molle et Chimie (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI ParisTech, 10 rue Vauquelin 75005 Paris, France

We report a new concept of soldering of carbon nanotube (CNT) networks by polyamide (PA6) solders in a polyethylene (PE) matrix. The composites are obtained by an appropriate choice of molecular parameters, i.e. chemical composition and distribution, and the method is based on a simple reactive mixing. Electron microscopy and selective extractions show that the PA6 droplets are adsorbed onto the CNT network creating a hybrid network. Thanks to the soldering of the CNT junctions by the high melting point semi-crystalline PA6, the nanocomposite is able to keep strength and elasticity above the melting temperature of the matrix as shown by dynamical mechanical analysis and creep experiments. The versatility of the method was assessed by varying the amount of PA6 and by changing its chemical details to PA11 in order to respectively strengthen the composites with no loss of ductility, and to improve its electrical performances.

Keywords: Nanostructuration, Multi-walled carbon nanotubes, Soldered network

V.C.1. Introduction

An attractive method to enhance the properties of soft materials consists in incorporating fillers. Composites with improved mechanical and electrical performances were, for example, obtained from polymer matrixes mixed with hard and conductive fillers. The main difficulties in the art of designing new composites of always better properties are to achieve a good dispersion of the fillers in the polymer and a good transfer of the load between them.

Since their discoveries, carbon nanotubes have been of particular interest as potential fillers because of their length over diameter ratio between 100 and 1000, their large Young's modulus of several hundred gigapascals and their electrical conductivity comparable to those of metals [29,30,31]. These amazing properties are promising for a wide range of applications in air and space technologies [32], energy storage [33] and nanometer size electronic devices [34]. The main drawback of carbon nanotubes (CNT) is their strong tendency to agglomerate due to their high Van der Waals interaction [35]. As better dispersion usually leads to better performances of the filled material, many synthetic efforts have been made to improve the dispersion of CNT in polymers either using surfactants [36,37] and polymers [38,39] or by grafting polymer chains onto the CNT surface [40]. Efficient covalent modification of the CNT can lead to a good stress transfer between the polymer matrix and the filler improving both strength and toughness of the composite [41,42], but still represents a challenge in terms of low cost, industrially viable composites.

To gain the most from their intrinsic properties, CNT have also been used as such to build carbon materials. For example, the fabrication of carbon nanotube "bucky" paper and highly oriented arrays permits to translate the remarkable properties of carbon nanotubes to the macroscopic scale in order to built up actuators or high strength fibers [43,44,45]. The attractive interactions between CNT have also been used as physical cross-links to form self-supported 3D CNT monoliths [46] with potential application for the removal of organic pollutants from water or as catalytic materials [47].

In another attempt to gain better properties, people have achieved to join carbon nanotubes into "T" or "Y" junctions by electron beam [48], by a chemical coupling using inorganic metal complex [49] or organic molecular linkers [50,51]. When dispersed into epoxy matrices, the presence of multi-branched morphology of interconnected CNT improved the toughness by preventing the crack growth [51]. However, the chemical modification of the CNT surface can affect the intrinsic properties of the carbon nanotubes [52] and the

interconnection of carbon nanotubes using a soft physical approach has never been achieved yet. It would therefore be very appealing to achieve the soldering of an entire CNT network by a soft physical method such as adsorption of a “nano-glue” at the CNT junctions.

Another option is the obtention of precisely designed, CNT structures in an organic matrix. Thermally stable gels were for example obtained from the mediation of the CNT physical cross-links by local molecular ordering of ionic liquids [53]. In such materials, CNT dispersions can lead above a critical concentration to visco-elastic properties thanks to the establishment of a percolated network with pronounced shear-thinning effect under shear stresses [54].

In this paper, we present a completely new approach that allows us to build a physically soldered CNT network by a ductile polymer with a high melting temperature (T_m) above the one of the matrix and using a simple melt-blending of the components. To achieve this, we used a specifically designed polymer blend that is both nanostructured and easy to obtain in large quantities. The polarity difference between the two components of the blend drives the dispersion of the CNT and allows furthermore the soldering of the CNT network, resulting into a high quality composite.

We used a chemically functionalized polyethylene (PE*), as the main component of the matrix and a few percents of polyamide-6 (PA6) as a soldering agent in the same proportion as the CNT loading. Thanks to the high melting temperature of the PA that is used as the “nano-glue” at the CNT-CNT junctions, the obtained composites show unique solvent resistance and high temperature creep resistance with relatively low electrical resistivity. Besides, the robustness of the method was tested with different amount of PA6 and with another polyamide (PA11 instead if PA6). Such changes enabled us to tune in a controlled manner the mechanical and electrical performances of the nanocomposites.

V.C.2. Experimental section

V.C.2.1. Raw materials

Three types of polyamide (PA) where used: *s*PA6 with a number-averaged molecular weight (M_n) of 2.5 kg.mol^{-1} and a polydispersity index (PDI) of 2, *l*PA6 (M_n = 15 kg.mol^{-1} and PDI = 2) and *s*PA11 (M_n = 2.5 kg.mol^{-1} and PDI = 2). The quantification of the end groups was performed by ^{1}H NMR [55,56]. The *s*PA6 and *s*PA11 are mono-terminated by NH_2 and the *l*PA is terminated by 35 mol% of NH_2 and 65 mol% of COOH.
The functionalized polyethylene PE* is a random terpolymer of ethylene, ethyl acrylate, and maleic anhydride (MAH 3wt%) with a M_n of 16 kg.mol^{-1} and a PDI of 5. *s*PA6, *s*PA11 and PE* are provided by Arkema [57]. The respective melting temperatures of all the polymers are given in **Table 9**. Their detailed chemical properties have already been reported earlier, where their blends have been pointed out as a potential way to obtain highly controlled mesoscopic morphologies [55,58,59].

Table 9. Melting temperatures (T_m) of the PA and the PE*.

	PE*	*s*PA6	*l*PA6	*s*PA11
T_m by DSC *(10°C/min)*	85 °C	215°C	220°C	185°C

The raw multi-walled carbon nanotubes (MWNT) produced by chemical vapor deposition technique (CVD) were provided and purified by FutureCarbon [60] (purity > 98%; amorphous carbon < 1wt%, catalyst < 1wt%). The MWNT are composed of 8 to 10 concentrically bent single graphene layers. The average diameter is about 12 nm and the length varies between 1 and 10 µm.

V.C.2.2. Sample preparation

In order to remove moisture before use, the polymers were dried under vacuum for 12 h at 80 °C. Blends consisting of 5wt% or 10wt% of PA (PA6 or PA11) in PE* were prepared using a co-rotating twin-screw micro-compounder (DSM) at 220 °C for 4 min at 60 rpm under nitrogen flux. In the following, the blends made from the PE* and PA are designated as PE*/xPA with x = 5 for 5wt% loading of PA and x = 10 for 10wt% PA. The type of PA used is specified as *s*PA6, *l*PA or *s*PA11. Consequently, the blend PE*/5*s*PA6 is obtained by melt-blending 95wt% of PE* and 5wt% of *s*PA6.

The composites were prepared in a two-step process. First, the PE*/PA blend previously extruded was grinded into powder and carefully mixed with CNT in an agate mortar to obtain a homogeneous gray powder. Second, the mixed powder was extruded by melt compounding using a DACA micro-extruder for 15 min at 250 °C with a screw rotational speed of 100rpm under N_2 flux. The extension -yNT to the name of the composite represents the amount of final CNT in the blend. For example, the composite PE*/5*s*PA6-5NT is the blend made from the introduction 5wt% CNT to the PE*/5*s*PA6 blend.

For comparison purpose, a composite made from PE* powder and 5wt% CNT (PE*-5NT) was prepared in a similar way but using different extrusion conditions (190 °C, 200 rpm, 10 min).

All samples were compression moulded during 2min at the temperature of extrusion under a load of 4 tons before further characterizations.

V.C.2.3. Transmission Electron Microscopy

A Leica Ultracut microtome with a diamond knife was used at -100 °C to cut ultrathin sections (50 nm thick) from the samples, perpendicularly to the extrusion flow. These sections were collected on copper grids. A CEM902 Zeiss operated under an acceleration voltage of 80 kV was used for observation.

The samples were stained by an aqueous solution of phosphotungstic acid ($H_3PO_4 \cdot 12WO_3$) and benzyl alcohol, which preferentially stains the PA6 regions [61,62]. After staining, PA6 and PE* appear respectively black and white, which allows the characterization of the morphology of the samples.

V.C.2.4. Differential scanning calorimetry

A TA Instrument DSC Q1000 differential scanning calorimeter (DSC) was used to study the crystallization and melting of the samples. Before any measurement, the samples have first been maintained 5 min at 260 °C to delete any previous thermal history [63]. Afterward, the samples were cooled at 10 °C/min from 260 °C to -100 °C to study the crystallization process. The heating curves were then recorded from -100 °C to 260 °C at 10 °C/min. All DSC scans were performed under nitrogen atmosphere.

V.C.2.5. Mechanical analysis

The DMA curves were obtained by a Q800 dynamic mechanical analyzer from TA Instruments. Rectangular bars, L x l = 20 x 5 mm, 0.5 mm thick, were placed in a sample holder operated in tension, and a small oscillatory tensile deformation with an amplitude of

0.1% was applied at a frequency of 1 Hz. Samples were cooled to -120 °C, and the evolution of storage (E') and loss (E'') Young moduli were recorded upon heating up to 250 °C at 3°C/min. Glass transition temperatures were determined at the maxima of tan δ obtained from the ratio of loss to storage modulus, where δ corresponds to the phase lag between the imposed oscillatory deformation and the dynamical response of the material.
Strain-stress behavior was established using an Instron machine 5564 with a crosshead speed of 20 mm/min. Dumbbells of 10 mm of effective length and 2 mm of width were cut in 0.5 mm thick compression moulded samples. For each samples, a minimum of four specimens were tested.

V.C.2.6. Resistivity measurements

The electrical conductivity was measured using a Keithley 2400 source-meter at room temperature. A home made four-probe device was used by applying a current (I) between the two extremes electrodes and recording the voltage (V) measured between the central electrodes. Then, the sheet resistance in ohm per square (Ω/square) was calculated as follows:

$$\rho = \frac{V \times L}{I \times d}$$

where d is the distance between the central electrodes and L the length of the electrodes.
To check reproducibility, a minimum of three samples were tested for each composite.

V.C.2.7. Rheology experiments

Before the experiments, all samples were dried during 24 h at 80 °C under a reduced pressure to remove moisture. The experiments were conducted with an Anton Paar MCR 501 rheometer with a parallel plate geometry (diameter: 25 mm; sample thickness: 1.0-1.1 mm) mounted on a Peltier plate system. Before applying any stress, the samples were allowed to equilibrate during 10 min at 150 °C. The creep experiments were then performed at 150 °C and consisted in applying a constant shear stress ranging from 75 Pa to 7500 Pa for durations ranging from 1200 s to 4800 s. The deformation of the sample was also recorded after removal of the applied stress to measure the strain recovery.

V.C.3. Achievement of the soldered nanocomposites

V.C.3.1. Morphology of the nanocomposites

The TEM pictures of **Figure 23** illustrate the morphology of the composites obtained by melt-mixing 5wt% CNT with a PE*/PA6 blend made of 95wt% PE* and respectively 5wt% of *l*PA6 (**Figure 23a-b**) or 5wt% of *s*PA6 (**Figure 23c-d**). The contrast between the PE* and the PA6 phase is obtained by staining in dark the PA6 using phosphotungstic acid.
In the case of the composite containing *l*PA6 (PE*/5*l*PA6-5NT), we observe at low magnification a macrophase separation of the blend with a dispersion of PA6 droplets of micrometer size (**Figure 23a**). This behavior is due to the immiscibility of PE and PA [64,65]. In this composite, the CNT are not homogenously dispersed in the matrix. Indeed even if few CNT are still viewable in the matrix (A), most of them appear either in the PA6 phase (B) or at the PE*/PA6 interface (C) (**Figure 23b**). The migration of the CNT towards the PA6 phase is probably due to a favoured wetting of the CNT by the PA6. Carbon nanotube surfaces are polar [66,67] and this polarity has already been proven to be a sufficient driving force to preferentially drive the CNT in the PA6 phase of PE/PA6 macrophase separated blends [68,69]. On the contrary, the melt-blending of CNT with the PE*/5*s*PA6 blend leads to the observation of a random distribution of the fillers in the matrix and to much smaller PA6 domains (**Figure 23c**). The finer nanostructure observed for this composite results of a much more efficient reactive blending of PA6 and PE* in the case of short PA6 chains than in the case of longer chains [55]. Onto the CNT surface, PA6 layers of few nanometers may be observed as depicted in the inset of picture 1d.

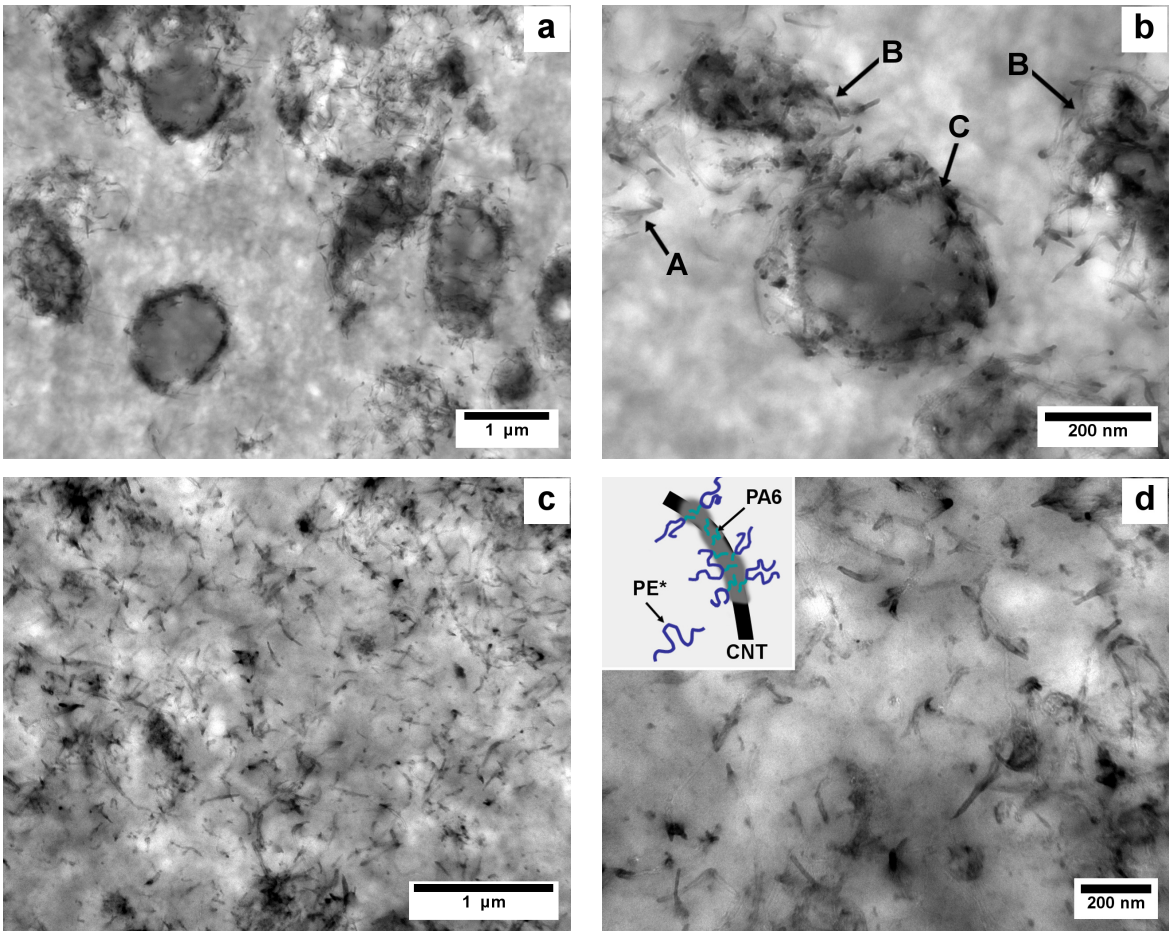


Figure 23. TEM micrographs, a) the PE*/5*l*PA6-5NT macrophase separated composite, zoomed in b) Few CNT appears in the PE* matrix (A) but CNT are mainly dispersed in the PA6 phase (B) or at the PE*/PA6 interface (C). c) The PE*/5*s*PA6-5NT nanostructured composite, zoomed in d); the inset in figure 23d represents the adsorption of *s*PA6 onto the CNT surface. In all these pictures, the PA6 stained by phosphotungstic acid appears in black and the PE* in light gray.

The extraction of the PE* matrix is performed to testify the local adsorption of the PA6 onto the CNT junctions (**Figure 24**). It is done by immersion in 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) -a solvent that is selective for the PE*- at 140 °C, between the melting temperatures of the PE* ($T_m \sim 85$ °C) and of the PA6 ($T_m \sim 215$ °C). While doing so, the PE*/5*s*PA6-5NT composite stays solid and can be easily manipulated. This remarkable feature stays true even after many hours of immersion in hot TCB (**Figure 24a**). After evaporation of the solvent, the composite exhibits a weight loss of 80wt% of its initial weight. This loss consists in removing the unreacted PE*. As a reference, we performed the same experiment with the macrophase separated PE*/5*l*PA6-5NT composite, which dissolves by immersion in hot TCB into a black solution, leading to a dispersion of the CNT after a few minutes (**Figure 24b**). We can add that in the same conditions all the PE*/PA6 polymer blends, including either the short or long PA6, are fully soluble. The preservation of a solid material in the case of the PE*/5*s*PA6-5NT

composite highlights the crucial role of the PA6 in soldering the network, and strongly supports its adsorption onto the CNT junctions.

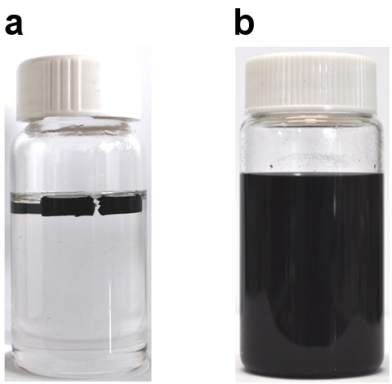


Figure 24. Immersion tests in TCB at 140°C. a) The nanostructured PE*/5*s*PA6-5NT composite stays solid after many hours of immersion; b) The PE*/5*l*PA6-5NT macrophase separated composite dissolves in a few minutes.

V.C.3.2. Crystallization behavior

The crystallization of the neat blends and the composites was studied using DSC and the thermograms are shown in **Figure 25**. For all samples, in cooling an endothermic peak may be seen around 70 °C corresponding to the crystallization of the PE*. The spreading of the peak between 20 °C and 70 °C approximatively is related to the PE* polydispersity [70]. Because PA6 is the minority compound of the blends and the composites (below 5wt%), the crystallization of the PA6 phase is more difficult to observe experimentally. To achieve better clarity, we therefore subtracted the baseline to the crystallization curves to obtain **Figure 25b**. In the PE*/5*l*PA6 blend, the PA6 crystallizes at a lower temperature ~ 155 °C compared to neat PA6 (T_m ~ 180 °C) because of a confinement effect [71]. The introduction of CNT into this blend increases the crystallization temperature (T_c) up to 210 °C. We attribute this effect to the CNT inside the PA6 phase that can act as nucleating agents [72,73]. In the PE*/5*s*PA6 blend no crystallization is detectable below 250 °C and down to the crystallization of the PE* phase while in the corresponding composites the PA6 crystallizes around 210 °C because of the nucleating effect of the CNT close to the PA6.

If we heat back all our samples, we can observe the melting of the PE* and the PA6 (indicated by arrows in **Figure 25c**) at respectively ~ 85 °C and ~ 210-220 °C. This shows that for the PE*/5*s*PA6 blend, while no crystallization of the PA6 has been detected in the cooling curves, it could thus have occurred during the PE* crystallization.

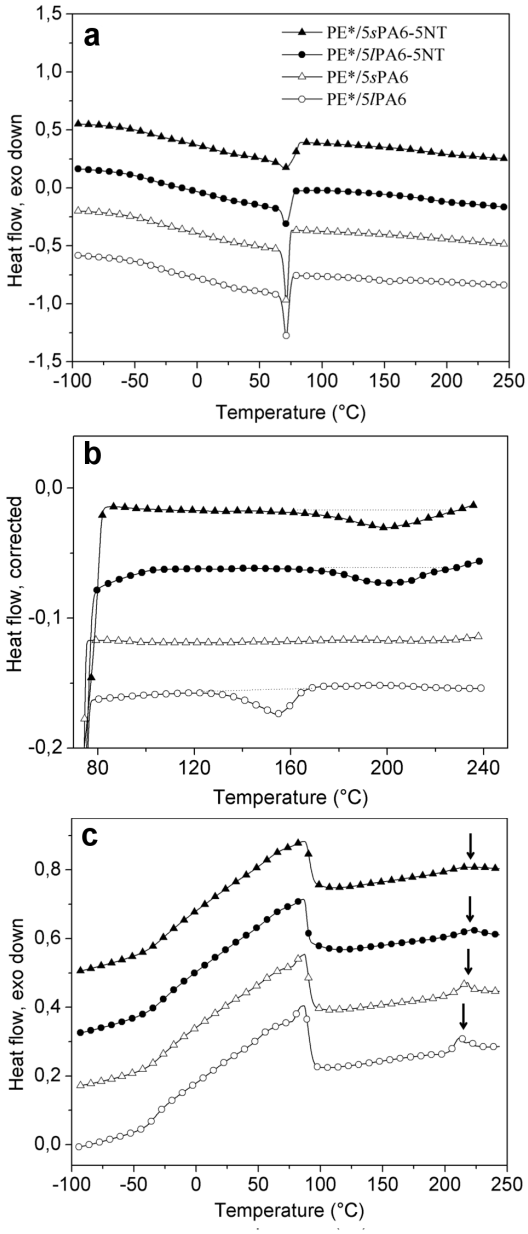


Figure 25. a) Crystallization processes in the neat blend and the composites; b) crystallization curves in the high temperature range after subtracting the baseline; c) Melting curves, the melting of the PA6 phases are indicated by arrows. All the curves are shifted along the heat flow axis for better visibility.

V.C.3.3. High temperature creep resistance

The creep resistance is tested by applying a constant shear stress at 150 °C between the parallel plates of a rheometer (**Figure 26**). As shown in **Figure 26a**, the PE*-5NT composite shows, for a constant shear stress of 75 Pa applied for 1200 s, an elastic behavior with a 0.25% deformation followed by a complete strain recovery after removal of the shear stress. After repetition of this creep sequence on the same sample the response stays similar. The elastic nature of the composite probed here at low stress probably originates from the

physical bonds between the carbon nanotubes which forms a network, as was already pointed out in carbon nanotube visco-elastic suspensions [74,75].

The creep experiments performed at 150 °C for the PE*-5NT and the PE*/*s*PA6-5NT composites at higher stresses are shown in **Figure 26b**. After the application of a 750 Pa shear stress, the PE*-5NT composite shows a partial elastic behavior with a nearly constant strain around 5.2% upon 4800 s creep time. The strain recovery only reaches 40% after removal of the shear stress, which proves that the composite had started to flow. When applying a higher shear stress, e.g. 2500 Pa, the material shows a large deformation of 80% after 4800 s with less than 20% strain recovery. Above this stress, the material flows with 200% deformation after respectively 600 s and 5 s for stresses of 3000 Pa and 7500 Pa. For such high stresses, the strain recovery for the PE*-5NT is negligible (i.e. below 0.1%). This ability of the PE*-5NT composite to spread like a visco-elastic paste could come from the breaking of the CNT network superstructure made from the CNT-CNT physical interactions [76].

In the same range of stresses, i.e. several thousands Pascals, the creep resistance of the PE*/*s*PA6-5NT composite is considerably higher as compared to the PE*-5NT composite. At 150°C, the PE*/*s*PA6-5NT composite is composed of 90wt% of melted PE*, 5wt% of semi-crystalline PA6 and 5wt% of CNT. The composite exhibits a solid like behavior with a strain plateau below 3% and 10% deformation for shear stresses of respectively 2100 Pa and 7000 Pa with strain recoveries respectively above 80% and 70%. Compared to a network made of pure CNT-CNT interactions, the adsorption of the semi-crystalline PA6 onto the CNT junctions reinforces the CNT network and significantly improves the performances of the material.

An illustration is suggested in **Figure 27** by applying at 150 °C a weight of 20 g (stress ~ 70 kPa) on the two composites studied here. While the simple network within a PE*-5NT creeps in few minutes, the soldered network of the PE*/*s*PA6-5NT composite stands up for hours. Such behavior could be of particular interest when a material reaches unusually high temperature.

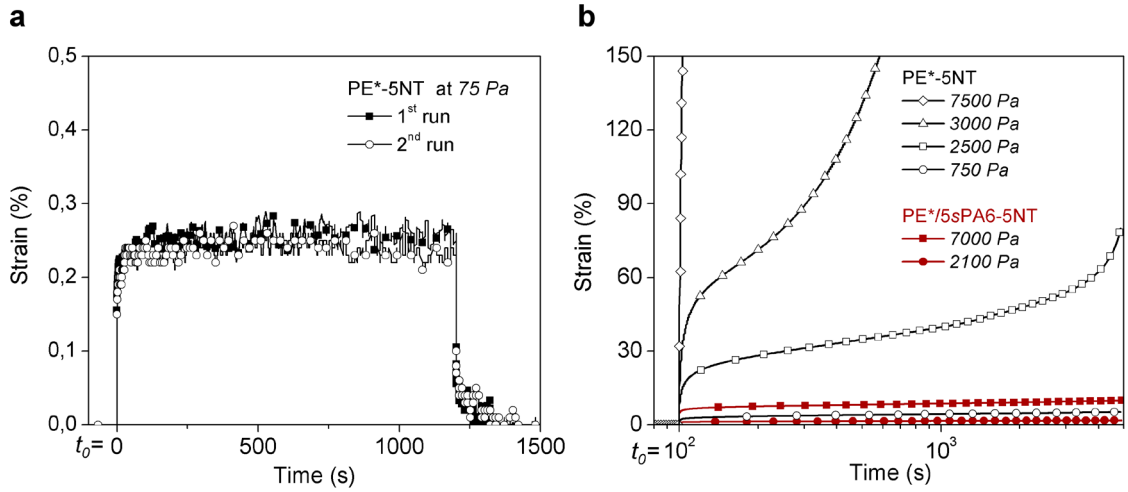


Figure 26. Creep experiments at 150°C. a) Two repeated creep sequences and relaxation of 1200 s *(t_0 = 0 s)* at 75 Pa (filled squares then empty circles), the curves were reported in linear plot for better clarity. They illustrate the reproducibility of the experiment. b) 4800 s *(t_0 = 100 s)* creep sequence: PE*-5NT composite (empty symbols, from bottom to top: 750, 2500, 3000, 7500 Pa) and PE*/5*s*PA6-5NT composite (filled symbols, from bottom to top: 2100, 7000Pa). The strain recovery is not plotted for better clarity.

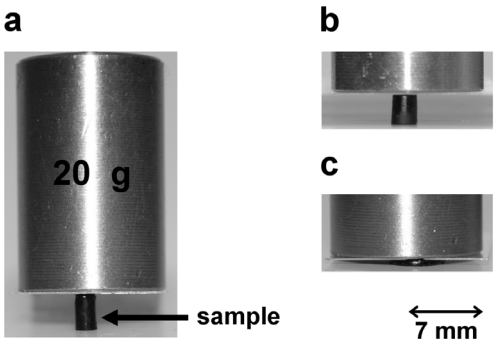


Figure 27. a) Picture of the set-up, a piece of the composite is loaded with 20 g on a hotplate at 150 °C. b) Picture of the PE*/5*s*PA6-5NT composite taken after 4 hours. c) Picture of the PE*-5NT composite taken after 2 min.

In addition to the previous experiments (electron microscopy, solvent resistance, DSC), creep experiments confirm that the microstructure of the nanocomposite consist in a network of CNT soldered at its junctions by PA6 leading to unique properties.

V.C.4. Influence of the CNT loading

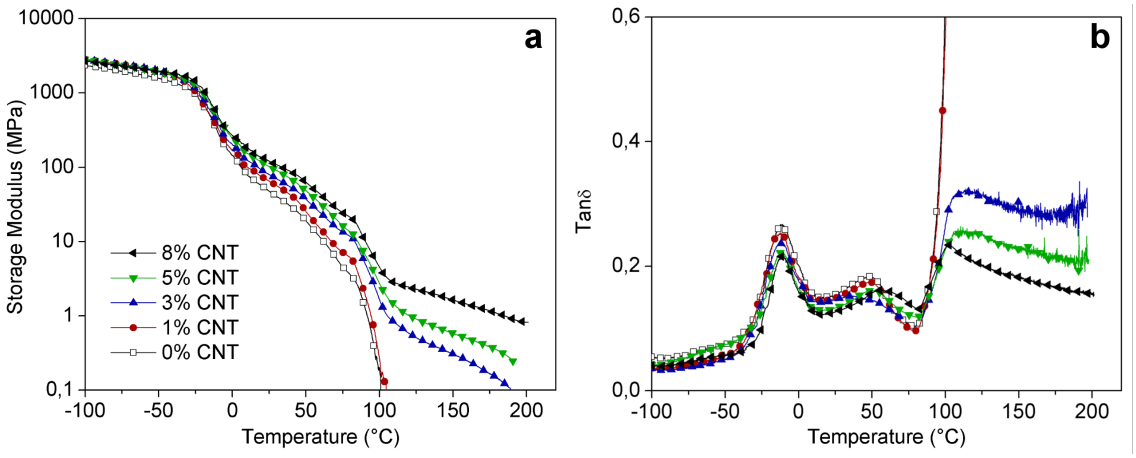


Figure 28. DMA experiments on the PE*/5*s*PA6 blend (hollow square), and the PE*/5*s*PA6-NT composites with different CNT loadings (1wt%: red circles, 3wt%: blue up triangles, 5wt%: green down triangles, 8wt%: black left triangles). a) Storage modulus versus temperature. b) Tan Delta versus temperature.

The impact of CNT amount on the thermomechanical properties of the PE*/5*s*PA6 blend is shown in **Figure 28**. The PE*/5*s*PA6 possesses a storage modulus (E') of 48 MPa at 25 °C and flows above the melting of the PE* at 85 °C. The introduction of CNT stiffens the material at 25 °C with a linear increase of E' up to 125 MPa for 8wt% loading (**Table 10**). Above the melting of the PE*, while both the neat blend and the PE*/5*s*PA6-NT composite with 1wt% CNT flow, all PE*/5*s*PA6-NT composites with more than 3wt% CNT loading show a slowly decreasing elastic modulus up to the melting of the PA6 around ~ 200 °C. For the composites the value of E' at 150 °C is close to 1 MPa for 5wt% CNT and 2 MPa for 8wt% CNT. The presence of the plateau up to the melting of the PA6 is obtained thanks to the formation of a continuous pathway of PA6 mediated by the CNT depicted by the scheme of **Figure 29**. In this picture, the crystalline PA6 are represented in green and are located either onto the CNT surface or at the CNT junctions. For low loading of CNT, e.g. for 1wt% CNT, the amount of CNT is not sufficient to percolate, the hybrid network is not achieved yet and thus the sample flows.

Table 10. Young's modulus (E') of the PE*/5sPA-NT nanocomposites. E' increases linearly with CNT content at 25 °C.

CNT *(wt%)*	E'(25°C) *(MPa)*	E'(150°C) *(MPa)*
0	48	-
1	65	-
3	80	0.3
5	103	0.7
8	125	1.7

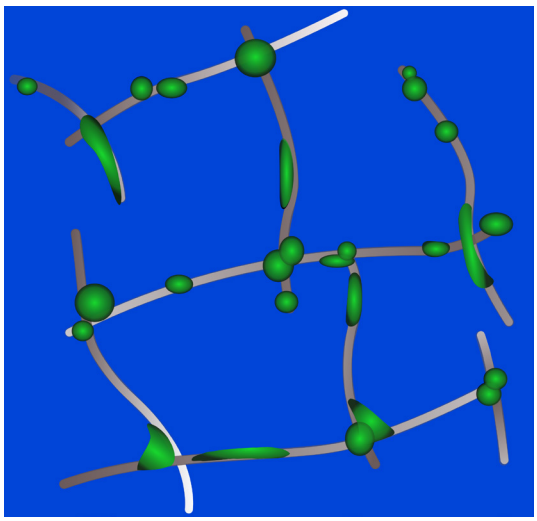


Figure 29. Scheme of the soldered network. The droplets of PA are represented in green, the CNT in gray and the PE* in blue.

Characteristic transition temperatures are associated to the maxima of tan δ versus temperature in **Figure 28b**. The glass transition temperature (T_g) of the PE* phase are unchanged in the blends and the composites and close to -11°C. In the temperature range from 0 °C to 90 °C, the transitions observed can be attributed to the T_g of the PA6 [77] and to α-relaxation processes commonly attributed for polyethylene to the motions in the interfacial regions (tie molecules, folds, loops) [78]. No significant evolution is observed in this temperature range. Besides for all composites, the dissipation decreases with the amount of CNT.

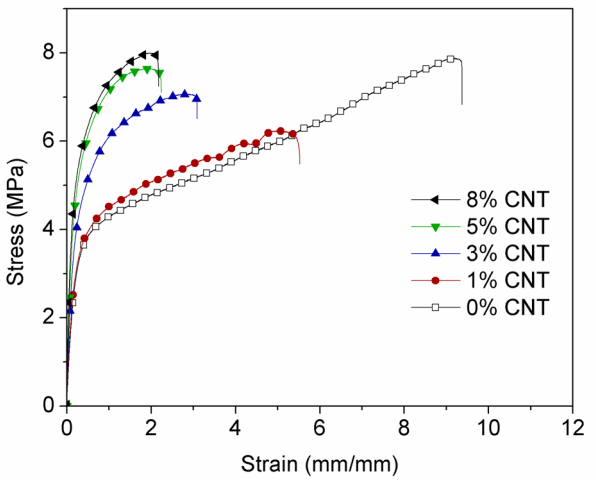


Figure 30. Tensile tests at room temperature of the PE*/5*s*PA6 blend (hollow square), and the PE*/*s*PA6-NT composites with different CNT loadings (1wt%: circles, 3wt%: up triangles, 5wt%: down triangles, 8wt%: left triangles).

The strain-stress curves at room temperature of the neat blend PE*/5*s*PA6 and the corresponding composites obtained after dispersion of CNT are represented in **Figure 30**, the data extracted from the curves are summarized in **Table 11**. We can see that the neat PE*/5sPA6 blend can deform several times its initial length before breakage thanks to the low cristallinity of the PE* major phase. The addition of CNT stiffens the material at ambient temperature below 200% deformation with an increase of the yield strength up to 180% for the composite with 5wt% CNT. However even if the composites stay ductile at high CNT loading, the strain at break is decreased by a factor 4.5 above 5wt% of CNT and the stress at break is never increased even at the highest CNT loading. This result can be due to a bad transfer of stress between the filler and the matrix. The presence of few aggregates can also be responsible of the weakening at high deformation because of their propensity to concentrate stress.

Table 11. Yield strength (Y_s), stress at break (σ_b) and strain at break (ε_b) of the PE*/5sPA6-NT composites with increasing amount of CNT.

CNT *(wt%)*	Y_s *(MPa)*	σ_b *(MPa)*	ε_b *(mm/mm)*
0	4.3 ± 0.4	8.0 ± 0.2	9.4 ± 0.6
1	4.9 ± 0.2	5.5 ± 0.8	3.3 ± 2.3
3	6.6 ± 0.2	6.8 ± 0.3	2.7 ± 0.4
5	7.5 ± 0.3	7.6 ± 0.1	2.1 ± 0.1
8	7.7 ± 0.4	8.0 ± 0.2	2.1 ± 0.2

The electrical properties of the PE*/5*s*PA6-NT composites after compression moulding at the temperature of extrusion (250 °C) are reported in **Figure 31**. The resistivity of the samples with 0wt% and 1wt% of CNT are above the sensitivity of the set-up. At higher CNT loadings, the electrical resistivity tremendously decreases of at least six orders of magnitude. The electrical threshold that may be seen between 1wt% and 3wt% of CNT is linked to the formation of a conductive network of CNT. For comparison, we also reported on the curve the resistivity of the PE*-5NT composite. We can see that without the PA, the resistivity is at least two orders of magnitude lower than for the PE*/5*s*PA6-NT composite. The adsorption of the crystalline PA6 onto the CNT surface creates an isolative layer and can thus be responsible for the higher resistivity of the PE*/5*s*PA6-NT composite. However, **Figure 31** shows that by a thermal treatment at 280 °C of the PE*/5*s*PA6-NT composites we are able to gain two orders of magnitude keeping all other properties constant. A similar effect of the temperature of processing has indeed already been reported in many systems [79,80]. In our case, the thickness of the PA6 isolative layer between the CNT junctions is reduced by a thermal treatment at 280°C leading to lower level of resistivity.

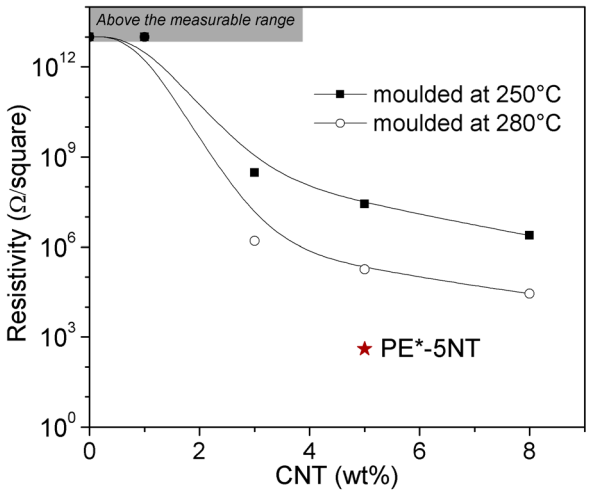


Figure 31. Electrical resistivity versus CNT loading of the PE*/5*s*PA6 blend compression moulded at 250 °C and 280 °C, the lines are guides for the eyes. The thermal treatment enables to lose resistivity. The resistivity of the PE*-5NT composite is also represented as a reference (red star).

V.C.5. Influence of the PA

In order to assess the robustness of the soldering approach and to improve the conductivity of the composites, we investigate the influence of the PA amount and of the type of PA by using PA11 instead of PA6 in the preparation of the composite.

Figure 32 shows a TEM micrograph of the composite obtained by dispersing 5wt% of CNT in a blend of 90wt% PE* and 10wt% of sPA6 (PE*/10*s*PA6). By adding more PA6 (double quantity compared to **Figure 23**) in our system, we can easily see the adsorption of the PA6 onto the CNT network. It results in a honeycomb like structure made from the CNT network soldered by the PA6. Some PA6 droplets remain in the matrix as individual black nanodomains. A schematic representation of the soldered composite is shown in **Figure 32b** with the CNT in black and the PA6 in gray. Similarly to what was observed in the composites made with a lower amount of PA6, the crystallization of PA6 in such blends enables unique solvent resistance and high temperature creep resistance.

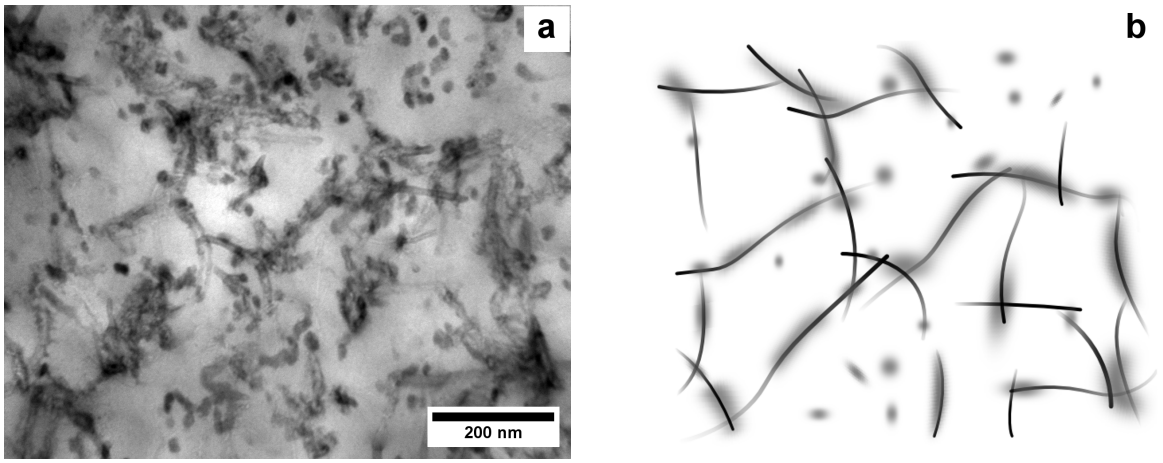


Figure 32. a) TEM micrograph of the PE*/10*s*PA6-5NT composite. The PA6 is stained in black by phosphotungstic acid. b) Scheme of the composite.

The storage modulus (E') as a function of the temperature for the composites with 5wt% of CNT and different amounts of PA6 are shown in **Figure 33**. We represent here the data corresponding to the samples containing 0wt% (PE*-5NT), ~ 5wt% (PE*/5*s*PA6) and ~ 10wt% (PE*/10*s*PA6) of PA6. The results extracted from the DMA curves are summarized in **Table 12**. The glass transition of the PE* is seen at -11 °C and its melting occurs for all composites around 90 °C. At 25 °C, while E' of the PE*-5NT composite is equal to 63 MPa, E' of the composites with ~ 5wt% or ~ 10wt% of PA6 are respectively equal to 103 and 114 MPa which corresponds to a respective increase of 64% and 78% compared to the composites without PA. The effect of the PA6 amount above the melting of the PE* phase is even more interesting. Indeed, the composites with PA6 exhibit a very slowly decreasing elastic modulus between 100 °C and up to 200 °C where the PA6 starts to melt. The value of the plateau modulus increases with the amount of PA6 from 0.7 MPa to 3 MPa. On the contrary, the creep resistance of the PE*-5NT sample is weak in this range of temperature as the composite breaks above the melting of the PE* without any evidence of a prolonged elastic plateau.

Table 12. Young's modulus (E') at 25 °C and 150 °C.

	PE*-5NT	PE*/5*s*PA6-5NT	PE*/10*s*PA6-5NT
E' at 25°C *(MPa)*	63	103	114
E' at 150°C *(MPa)*	-	0.7	3

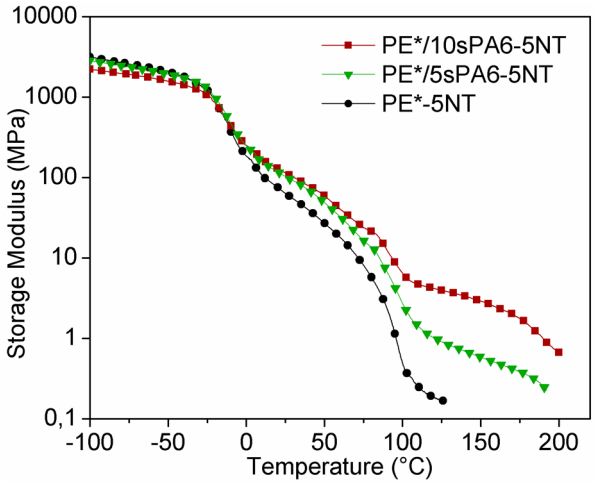


Figure 33. DMA of the composites of 5wt% of CNT with different amounts of PA: PE*-5NT (circles), PE*/5sPA6-5NT (triangles) and PE*/10*s*PA6-5NT (squares). A clear effect of the PA6 amount is seen on the high temperature plateau.

The high strain tensile behavior of the PE*-5NT and the microstructured composites is also tested (**Figure 34**). As we can see in **Table 13**, the use of PA6 reinforces the composite up to a factor two for the yield strength and the stress at break for the composites with ~ 10wt% CNT. Moreover, for all the amounts of PA6 tested, the strain at break stays similar for all samples. The increase of the strength of the composites without any weakening is a unique feature coming from the microstructuration of the blend and the hybrid network of CNT soldered by PA6.

Table 13. Yield strength (Y_s), stress at break (σ_b) and strain at break (ε_b) obtained from tensile tests.

	PE*-5NT	PE*/5*s*PA6-5NT	PE*/10*s*PA6-5NT
Y_s *(MPa)*	5.0 ± 0.2	7.5 ± 0.3	9.6 ± 0.2
σ_b *(MPa)*	5.1 ± 0.2	7.6 ± 0.1	10.1 ± 0.1
ε_b *(mm/mm)*	2.5 ± 0.1	2.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1

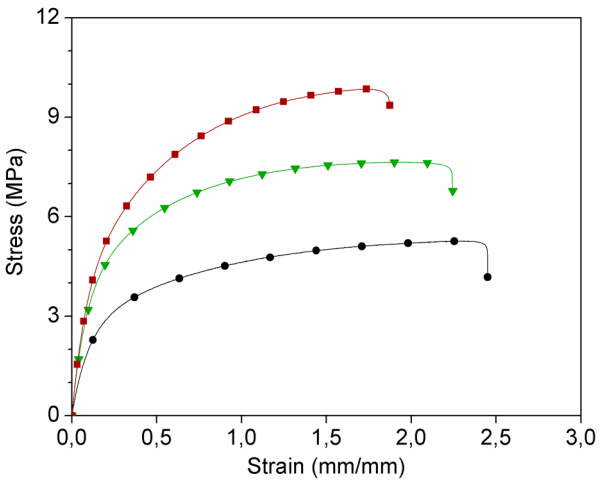


Figure 34. Tensile tests of the composites of 5wt% of CNT with different amounts of PA: PE*-5NT (circles), PE*/5*s*PA6-5NT (triangles) and PE*/10*s*PA6-5NT (squares). An increase of the strength with almost no weakening is observed for larger PA6 contents.

The versatility of the method used here was also tested using PA11 instead of PA6. The PE*/5*s*PA11-5NT was obtained following the protocol used for the PE*/PA6-NT composites. The use of PA11 enables to synthesize composites with features comparable to the abovementioned: high temperature creep resistance between the melting temperatures of the PE* and the PA11 at 185 °C, resistance to solvent and strengthening at ambient temperature. The advantage of using PA11 comes from its electrical properties. Indeed, the composite with only 5wt% CNT possesses a sheet resistivity of 35 kΩ/square after compression moulding at 250 °C for 2 min while the composite made in similar conditions with PA6 possesses a sheet resistivity three orders of magnitude higher (27 MΩ/square). Using another type of PA such as PA11 decreases the electrical resistivity in the PE/PA-NT composite and can be used to improve the electrical performance of the microstructured composites without going through additional thermal treatment.

V.C.6. Conclusions

We succeeded for the first time in physically soldering a carbon nanotube network inside a polymer matrix and thus in designing a microscopic hybrid network. Thanks to a detailed study, we were able to show that the key feature of this method is the use of a nanostructured polymer blend as the matrix, containing in small quantity a high melting point, semi-crystalline, polar polymer. Several studies have already shown how to obtain such polymer blends of different chemical natures in large quantities, which makes this method particularly easy to generalise to other chemistries. A careful introduction of the CNT in a second step leads to the CNT hybrid network. In this study, we used a simple melt-blending of PA6 and PE*, followed by the introduction of the CNT. Thanks to the reactive grafting of the polymer partners and to different affinities between the CNT and the two polymers, a CNT hybrid network can be obtained, leading to a composite that exhibits (above the percolation) unique solvent resistance and keeping strength and elasticity at low and high temperature.

The obtained composites are highly tunable, as different factors such as the minority polymer content and nature and the amount of CNT used, may be independently modified in order to optimize the properties of the desired composite for a given application. While the PA6 wrapping of the CNT network can impact on the electrical performance of the composites by creating an isolative layer between CNT contacts, we showed for example that the use of another PA, such as PA11, enables to gain in conductivity by several orders of magnitude. By increasing the amount of PA6, the strength of the composite may also be increased with no lost of ductility. To conclude, the method used here is fully versatile, easy to achieve, and can be spread to other polymer blends to yield, we hope, high performance composites at low cost.

Acknowledgements

The authors acknowledge FutureCarbon for providing the multi-walled carbon nanotubes samples and Arkema for providing polymers. We thank Michel Cloître for helpful discussions. We are also grateful to EU in the frame of the 7th Framework Program research project “HARCANA” (Grant Agreement No: NMP3-LA-2008-213277), to ESPCI ParisTech and to Arkema for financial support.

V.D. Discussion et conclusion

Nous avons synthétisé dans la première partie de ce chapitre des alliages nanostructurés de PE*/PA6. L'alliage à plus forte teneur en PA6 (20% massique) est co-continu alors que pour des teneurs inférieures en PA6 la morphologie correspond à une dispersion de nanodomaines de PA6, plus ou moins réguliers, dans une matrice de PE*. L'ajout de CNT par mélange fondu en extrudeuse dans ces matrices a ensuite permis d'obtenir différents nanocomposites nanostructurés.

Quel que soit l'alliage utilisé comme matrice une interaction favorable entre les CNT et la phase PA6 a été démontrée. Celle-ci permet une structuration spécifique des composites et des propriétés macroscopiques améliorées :

- Dans le cas des composites co-continus à 20% en masse de PA6, la structuration est assimilée (au dessus du seuil de percolation) à un double réseau interconnecté de CNT et de cylindres de PA6 (**Figure 35a**). Celui-ci permet d'atteindre simultanément de bonnes propriétés électriques ($\rho \sim 1$ kΩ/square) et mécaniques ($E'/E'_0 > 3$ à 150°C).

- Dans les composites à faible teneur en PA6 (5% ou 10%), les nanodomaines de PA6 non contigus des alliages s'adsorbent sur les CNT : au dessus du seuil de percolation le réseau de CNT est consolidé par le PA6 semi-cristallin (**Figure 35b-c**). Cette structuration permet d'obtenir dans le cas du composite à 5% de PA6 et 5% de CNT de bonnes propriétés élastiques au dessus de la température de fusion du PE*.

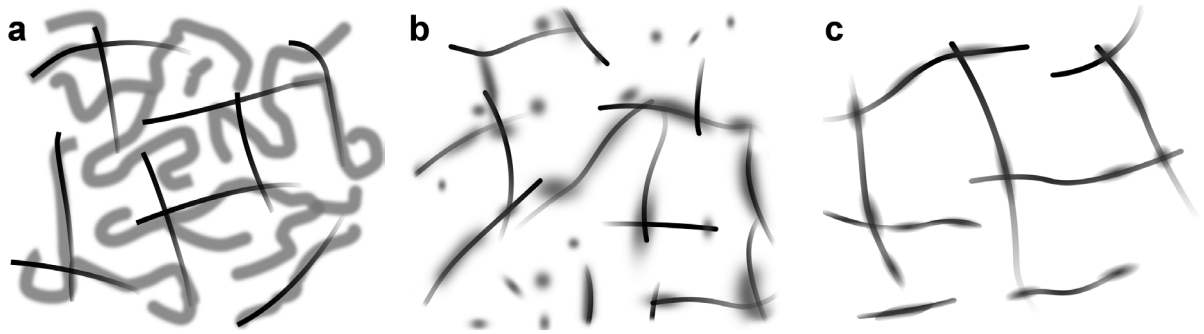


Figure 35. Schéma des différents nanocomposites nanostructurés synthétisés avec les CNT en noir et le PA6 en gris (le PE* n'est pas représenté); a) réseau « double » PE*/20*s*PA6-5NT, les réseaux de CNT brasés : b) PE*/10*s*PA6-5NT, a) PE*/5*s*PA6-5NT

Les composites nanostructurés possèdent des propriétés électriques intéressantes. Nous avons représenté sur la **Figure 36** l'évolution de la résistivité en fonction de la teneur en CNT pour les composites à 20% (PE*/20*s*PA6-NT) et à 5% (PE*/5*s*PA6-NT) de PA6 pour des températures de mise en forme qui varient entre 250 °C et 300 °C. Sur ces graphes sont aussi reportées les résistivités de composites d'homopolymères PA6-NT (pressés à 250 °C et 300 °C) et PE*-NT (pressés à 190 °C) synthétisés par mélange fondu.

L'évolution de la résistivité des composites PE*/PA6 à 20% et 5% en PA6 en fonction des traitements thermiques est différente :

- Pour les composites à 20% de PA6 le plateau de résistivité obtenu pour des teneurs en CNT supérieures à 6% massique ne dépend pas du traitement thermique (**Figure 36a**). La valeur trouvée au plateau (~ 1 kΩ/square) est plus proche de la résistivité des composites PE*-NT que celle des composites PA6-NT (> 1 MΩ/square). Ceci suggère qu'au sein du composite PE*/PA6 à 20% de PA6 une quantité importante des nœuds du réseau de CNT, responsable de la conductivité, sont dans la phase PE*.

- Pour les composites à 5% en PA6 (**Figure 36b**): le plateau de résistivité varie considérablement avec le traitement thermique. L'évolution observée est similaire au comportement de composites PA6-NT subissant des traitements thermiques identiques. Cette analogie supporte fortement l'hypothèse que les nœuds du réseau de CNT sont dans la phase PA6 pour les composites PE*/PA6 à 5% en masse de PA6. La résistivité des nanocomposites à 10% en masse de PA6 (non représenté) se comporte de manière identique au PE*/5*s*PA6-NT.

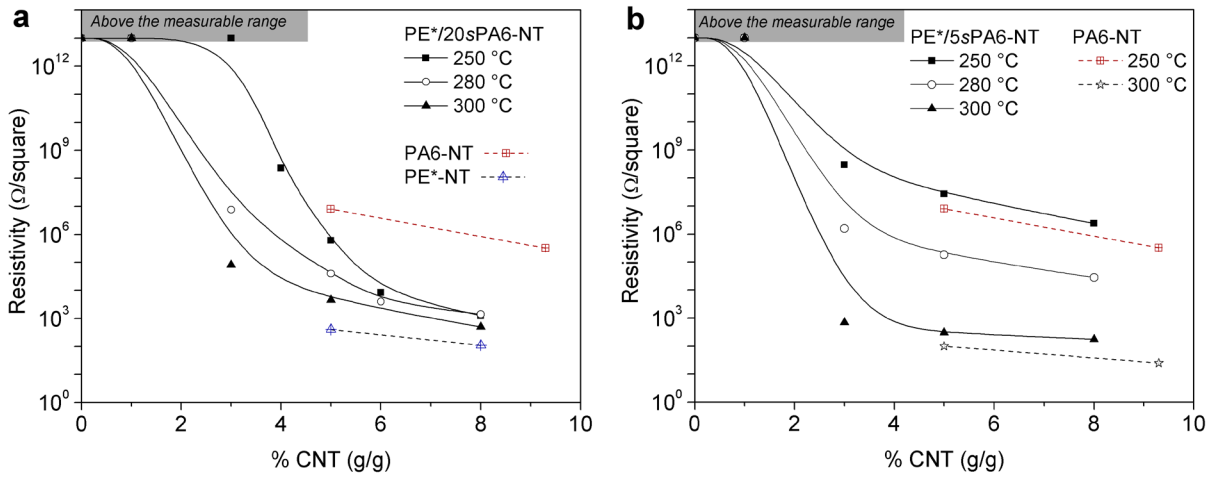


Figure 36. Résistivité ; a) PE*/20*s*PA6-5NT après pressage à 250 °C, 280 °C et 300 °C - les composites PA6-NT (pressé 250 °C) et PE*-NT (pressé 190 °C) sont aussi représentés ; b) PE*/5*s*PA6-5NT - les composites PA6-NT pressés à 250 °C et 300 °C sont aussi représentés.

Finalement nous avons montré dans ce chapitre comment obtenir une forte synergie entre matrices nanostructurées et des charges nanométriques. Le réseau de nanotubes est renforcé soit en le « brasant » avec une nanodispersion de polymère soit en le couplant à un autre réseau de polymères. Les composites obtenus présentent des hautes performances mécaniques et électriques ajustables en modifiant la quantité et/ou la qualité du PA. Cette méthode doit être facilement généralisable à d'autres types d'alliages de polymères réactifs.

V.E. Références

[1] Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Nature Mater 2002;1:54-58.

[2] Gani L, Tencé-Girault S, Milléquant M, Bizet S, Leibler L. Macromol Chem Phys 2010;211:736-743.

[3] Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruzette AV, Leibler L. Polymer 2005;46:6554-6562.

[4] Girardon V, Correia I, Tessier M, Marechal E. Eur Polym J 1998;34:363-380.

[5] Kohan MI. Nylon plastics handbook. Hanser 1995, ch. 2.

[6] Gani L, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, 2010. Incorporation de chînes longues dans des alliages nanostructurés de polymères semi-cristallins : extrusion réactive, structure et propriétés mécaniques.

[7] Pernot H. PhD Thesis, University of Pierre et Marie Curie – Paris, France. 2003.
Polymères nanostructurés à base de polyéthylène et de polyamide synthétisés par extrusion réactive : Conception et propriétés.

[8] Van Krevelen DW. Properties of polymers, 2nd Edition; Elsevier 1976.

[9] Khanna YP, Turi EA, Taylor TJ, Vickroy VV, Abbott RF. Macromolecules 1985;18:1302-1309.

[10] Robelin-Souffache, Rault J. Macromolecules 1989;22:3581-3594.

[11] Brandrup J, Immergut EH. Polymer Handbook 1989, 3rd edition, Wiley: New York.

[12] Kohan MI. Nylon Plastics Handbook 1995.

[13] Cordova ME, Lorenzo AT, Müller AJ, Gani L, Tencé-Girault S, Leibler L. Macromol Chem Phys 2011;212:DOI:10.1002.

[14] Brosse AC, Tencé-Girault S, Piccione PM, Leibler L. Polymer 2008;49:4680-6.

[15] Cox RG, Zia IYZ, Mason SG. Journal of colloid and interface science 1968;27:7-18.

[16] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Polymer 2008;49:974-84.

[17] Kasaliwal GR, Göldel A, Pötschke P, Heinrich G. Polymer 2011;52:1027-36.

[18] Kasaliwal GR, Pegel S, Göldel A, Pötschke P, Heinrich G. Polymer 2010;51:2708-20.

[19] Kasaliwal G, Göldel A, Pötschke P. J Appl Polymer Sci 2009;112:3494-3509.

[20] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Phys Rev Lett 2004;92:1861031-1861034

21] Nuriel S, Liu L, Barber AH, Wagner HD. Chem Phys Lett 2005;404:263-266.

[22] Pötschke P, Pegel P, Claes M, Bonduel D. Macromol Rapid Commun 2008;29:244-251.

[23] Baudouin A-C, Devaux J, Bailly C. Polymer 2010;51:1341-1354.

[24] Kohan MI. Nylon Plastics Handbook 1995.

[25] Wu D, Sun Y, Wu L, Zhang M. Journal of Applied Polymer Science 2008;108:1506-13.

[26] Chen EC, Wu TM. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2008;46:158-69.

Soldering carbon nanotubes network yields high performance nanocomposites

[27] Mallick P. K. Fiber-reinforced Composites, Marcel Dekker, New-York, 1993, p. 130.

[28] Zhang R, Dowden A, Deng H, Baxendale M, Peijs T. Comp Sci Technol 2009;69:1499-1504.

[29] Yu MF, Lourie O, Dyer MJ, Moloni K, Kelly TF, Ruoff RS. Science 2000;287:637-640.

[30] Iijima S. Nature 1991;354:56-58.

[31] Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley RE, Geerligs LJ, Dekker C. Nature 1997;386:474-386.

[32] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Science 2002;297:787–792.

[33] Che G, Lakshmi BB, Fisher ER, Martin CR. Nature 1998;398:346–349.

[34] Tans SJ, Verschueren ARM, Dekker C. Nature 1998;393:49–52.

[35] Girifalco LA, Hodak M, Lee RS. Phys Rev B 2000;62:13104-13110.

[36] Vaisman L, Wagner HD, Marom G. Adv Colloid Interface Sci 2006;128-130:37-46.

[37] Zhang X, Liu T, Sreekumar T V, Kumar S, Moore VC, Hauge RH, Smalley RE. Nano Lett;3:1285-1288.

[38] Sluzarenko N, Heurtefeu B, Maugey M, Zakri C, Philippe Poulin P, Lecommandoux S. Carbon 2006 ;44 :3207-3212.

[39] Cho J, Daniel IM, Dikin DA. Composites: Part A 2009;39:1844-1850.

[40] Zeng H, Gao C, Wang Y, Watts PCP, Kong H, Cui X, Yan D. Polymer 2006;47:113-122.

[41] Xie L, Xu F, Qiu F, Lu H, Yang Y. Macromolecules 2007 ;40 :3296-3305.

[42] Blake R, Yurii K, Gun'ko Y, Coleman J, Cadek M, Fonseca A, Nagy JB, Blau W. J Am Chem Soc 2004 ;126:10226-10227.

[43] Vigolo B, Pénicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. Science 2000;290:1331-1334.

[44] Jiang K, Li Q, Fan S. Nature 2002;419: 801.

[45] Baughman RH, Cui C, Zakhidov AA, Iqdal Z., Barisci JN, Spinks GM, Wallace GG, Mazzoldi A, De Rossi D, Rinzler AG, Jaschinski O, Roth S, Kertsz M. Science 1999;284: 1340-1344.

[46] Amadou J, Begin D, Nguyen P, Tessonnier JP, Dintzer T, Vanhaecke E, Ledoux MJ, Pham-Huu C. Carbon 2006;44:2587-2592.

[47] Pham-Huu C, Ledoux M-J. Top Catal 2006;40:49-63.

[48] Terrones M, Banhart F, Grobert N, Charlier J-C, Terrones H, Ajayan PM. Phys Rev Lett 2002;89:075505.

[49] Frehill F, Vos JG, Benrezzak S, Koos AA, Konya Z, Ruther MG, Blau WJ, Fonseca A, Nagy JB, Biro LP, Minett AI, in her Panhuis M. J Am Chem Soc 2002;124:13694-13695.

[50] Chiu PW, Duesberg GS, Dettlaff-Weglikowska U, Roth S. Appl Phys Lett 2004;80:3811-3813.

[51] Zhang J, Jiang D. Compos Sci Technol 2011;71:466-470.

[52] Liu L, Etika KC, Liao K-S, Hess LA, Bergbreiter DE, Grunlan JC. Macromol Rapid Commun 2009;30:627-632.
[53] Fukushima T, Kosaka A, Ishimura Y, Yamamoto T, Takigawa T, Ishii N, Aida T. Science 2003;300:2072-2074.
[54] Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, Migler KB. Nature Mater 2004;3:564-568.
[55] Gani L, Tencé-Girault S, Milléquant M, Bizet S, Leibler L. Macromol Chem Phys 2010;211:736-743.
[56] Girardon V, Correia I, Tessier M, Marechal E. Eur Polym J 1998;34:363-380.
[57] http://www.arkema.com.
[58] Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Nature Mater 2002;1:54-58.
[59] Pernot H. PhD Thesis, University of Pierre et Marie Curie – Paris, France. 2003.
Polymères nanostructurés à base de polyéthylène et de polyamide synthétisés par extrusion réactive : Conception et propriétés.
[60] http://www.future-carbon.de
[61] Martinez-Salazar J, Cannom CG. J Mater Sci Lett 1984;3:693–694.
[62] Corté L, Beaume F, Leibler L. Polymer 2005;46:2748-2757.
[63] Wu SL, Scheinbeim JI, Newman BA. J Polym Sci B Polymer Phys 1996;34,3035-3053.
[64] Serpe G, Jarrin J, Dawas F. Polymer Eng Sci 1999;30:553-565.
[65] Utracki LA. Polymer Alloys and Blends. New York: Hanser, 1989 (Chapter 2).
[66] Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Phys Rev Lett 2004;92:1861031-1861034
[67] Nuriel S, Liu L, Barber AH, Wagner HD. Chem Phys Lett 2005;404:263-266.
[68] Pötschke P, Pegel P, Claes M, Bonduel D. Macromol Rapid Commun 2008;29:244-251.
[69] Baudouin A-C, Devaux J, Bailly C. Polymer 2010;51:1341-1354.
[70] Robelin-Souffaché E, Rault J. Macromolecules 1989;22:3581-3594.
[71] Cordova ME, Lorenzo AT, Müller AJ, Gani L, Tencé-Girault S, Leibler L. Macromol Chem Phys 2011;212:DOI:10.1002.
[72] Wu D, Sun Y, Wu L, Zhang M. J App Polym Sci 2008;108:1506-1513.
[73] Chen E-C, Wu T-M. J Polymer Sci B Polymer Phys 2008;46:158-169.
[74] Hough L, Islam MF, Janmey PA, Yodh AG. Phys Rev Lett 2004;93:168102.
[75] Schoch AB, Shull KR, Brinson LC. Macromolecules 2008;41:4340-4346.
[76] Chatterjee T, Krishnamoorti R. Macromolecules 2008 ;41:5333-5338.
[77] Van Krevelen DW. Properties of polymers, 2nd Edition; Elsevier 1976.
[78] Khanna YP, Turi EA, Taylor TJ, Vickroy VV, Abbott RF. Macromolecules 1985;18:1302-1309.
[79] Zhang R, Dowden A, Deng H, Baxendale M, Peijs T. Comp Sci Technol 2009;69:1499-1504.
[80] Kasaliwal G, Göldel A, Pötschke P. J Appl Polymer Sci 2009;112:3494-3509.

Chapitre VI.

Du brasage aux gels de nanotubes

Les réseaux de fibres ou polymères semi-rigides sont un domaine de recherches riche autant au niveau théorique qu'expérimental [1-5]. A un niveau macroscopique, le papier, la feutrine ou les matériaux d'isolation en fibres de verre sont des exemples de la vie courante. A une échelle moléculaire, les réseaux d'actine sont certainement le système biologique le plus étudié [6-8]. L'origine de l'élasticité de ces réseaux vient de la sollicitation de ses filaments en flexion ou en extension [9]. Les CNT sont un exemple de fibres semi-rigides récent et forment aussi, au dessus d'un seuil de percolation, des réseaux [10]. L'étude de solutions concentrées de CNT démontre un comportement solide dû à la formation d'un réseau de CNT « collant » [11]. A la différence des systèmes cités précédemment le module élastique de ces solutions semble contrôlé par les jonctions du réseau [12,13]. Nous présentons ici un réseau de CNT original, ses jonctions étant consolidées par l'adsorption de polymères semi-cristallins.

Alors qu'un alliage de PE*/PA6 nanostructuré par du copolymère greffé PE*-g-PA6 à faible teneur en PA6 (5% en masse) est soluble dans un solvant sélectif du PE*, l'ajout d'une très faible quantité de CNT rend ce matériau non seulement insoluble mais aussi facilement manipulable. Cette propriété découle de la formation d'un réseau de nanotubes de carbone consolidé à ses jonctions par du PA6 (cf. chapitre V). Nous démontrons ici que nous pouvons décrire ce matériau comme un gel de CNT. Le gonflement, de nature osmotique, permet de gonfler puis de sécher ces matériaux réversiblement dans un bon solvant des chaînes de PE* greffés. Le PA6 adsorbé permet de conserver l'intégrité du réseau au cours des cycles de gonflement successifs. De plus, la structure du réseau à base de CNT, excellent conducteur électrique, permet d'obtenir des propriétés électriques originales.

Dans une seconde partie nous nous intéressons à des gels obtenus à partir de composites PE*/PA6-NT à plus forte teneur en PA6 (10% en masse). L'alliage PE*/PA6 non chargé n'est cette fois plus soluble dans un solvant sélectif du PE* grâce aux copolymères PE*-g-PA6

multi-greffés pontant les domaines de PA6. Au dessus de la percolation de CNT, ces réseaux possèdent des propriétés mécaniques très améliorées. Ce gain mécanique est assimilé à la structure de réseau de CNT consolidé.

VI.A. Du brasage aux gels de nanotubes

VI.A.1. Problématique

L'alliage PE*/5*s*PA6 avec 5% massique de PA6 possède une morphologie micellaire de PA6 dans du PE*, le copolymère greffé PE*-g-PA6 étant à l'interface. Le fait que les micelles de *s*PA6 ne soient pas connectées, ou insuffisamment connectées, rend cet alliage soluble dans un solvant de la matrice PE* (cf. chapitre V). L'introduction de CNT modifie radicalement ce comportement en solution. Si les composites avec un taux de charges faible, par exemple x_{CNT} = 1% massique CNT, restent solubles et conduisent à une dispersion non stable de CNT ; ceux qui possèdent plus de 3% massique de CNT sont insolubles et facilement manipulables après extraction (**Figure 1a**). Cette propriété a été attribuée dans le chapitre V à la percolation du réseau de CNT consolidé à ses jonctions par du PA6 semi-cristallin. En effet, un réseau de CNT dans une matrice de PE* est soluble dans les mêmes conditions (**Figure 1b**).

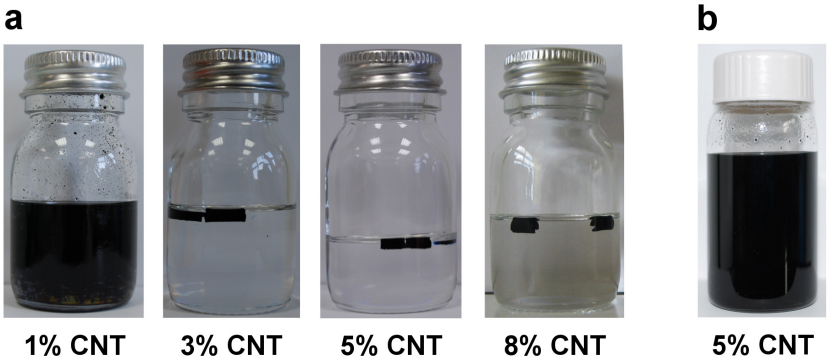


Figure 1. Comportement des joncs après immersion 2 h dans du TCB à 140 °C pour a) les composites PE*/5*s*PA6-NT avec 1, 3, 5 et 8% massique de CNT et b) le composite PE*-5NT.

La **Figure 2a** représente un schéma du réseau PE*/5*s*PA6-5NT consolidé par du PA6 adsorbé à la fois sur les jonctions et sur le squelette du réseau de CNT. Lors de l'immersion dans du TCB à chaud, le PE* non réagi de la matrice est entièrement extrait et échangé avec le solvant (**Figure 2b-c**). Nous étudions ici le comportement mécanique et électrique de ces matériaux extraits, formés d'un réseau de nanotubes liés par du copolymère.

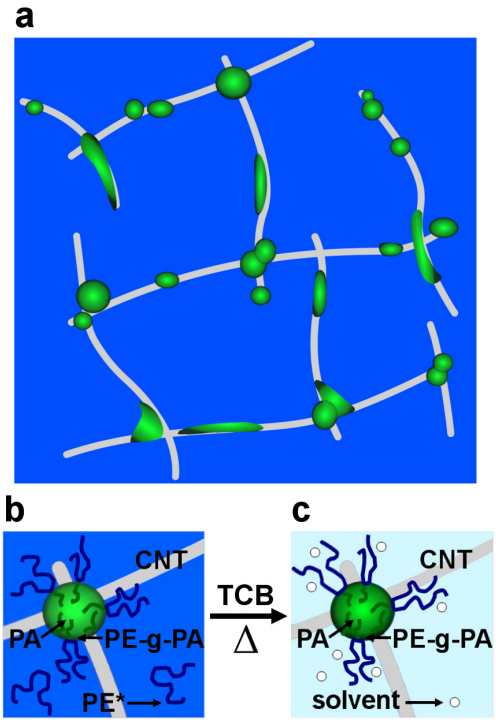


Figure 2. a) Schéma du composite PE*/5*s*PA6-5NT, le PE* est représenté en bleu, le PA6 en vert et les CNT en gris, b) Zoom sur une jonction CNT-CNT ; c) La même jonction après échange du PE* libre avec le solvant lors de l'extraction dans du TCB à 140 °C.

VI.A.2. Synthèse et nomenclature

Les gels sont obtenus à partir des composites PE*/5*s*PA6-NT, contenant entre 3% et 8% en masse de CNT (cf. chapitre V). La synthèse des gels se fait en deux étapes : nous découpons tout d'abord à l'emporte pièce des cylindres de 5 à 8 mm de diamètre dans des plaques de composite de 1 mm de hauteur, les gels sont ensuite obtenus après extraction du PE* libre dans du TCB à 140 °C pendant 2 h.

La nomenclature choisie pour les gels est GxPA6-yNT où x et y correspondent respectivement aux quantités massiques de PA6 (greffé ou non) et de CNT calculées à partir de l'extrait sec. Les matériaux étudiés dans cette partie et leurs compositions sont résumés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Composites utilisés et les gels correspondants après extraction du PE* libre. La composition massique des gels en PE* greffé, PA6 (greffé et libre) et en CNT est calculée à partir de l'extrait sec.

Composite	Gel	Composition du gel / extrait sec		
(avant extraction)	*(après extraction)*	*%PE* greffé (g/g)*	*PA6 total (g/g)*	*% CNT (g/g)*
PE*/5*s*PA6-3NT	G26PA6-17NT	57%	26%	17%
PE*/5*s*PA6-5NT	G23PA6-26NT	51%	23%	26%
PE*/5*s*PA6-8NT	G20PA6-37NT	43%	20%	37%

VI.A.3. Premières propriétés

VI.A.3.1. Réversibilité du gonflement

Dans cette première partie nous nous intéressons au matériau G23PA6-26NT obtenu à partir du composite PE*/5*s*PA6-5NT. Lors de l'étape d'extraction le composite échange le PE* libre avec du TCB : G23PA6-26NT est donc gonflé de solvant. Après évaporation de ce solvant sous pression réduite, le matériau sèche et se contracte (**Figure 3**). Si ce matériau sec est à nouveau immergé dans du TCB à 140 °C son volume augmente et il se gonfle de solvant. Le gonflement maximum est atteint au bout de 10 min et n'évolue pas sur une semaine. Les cycles de gonflement-dégonflement peuvent être répétés de manière réversible.
Nous définissons un facteur de gonflement apparent du gel (Q) égal au ratio du volume gonflé ($V_{gonflé}$) sur le volume après séchage de l'échantillon (V_{sec}). Après avoir vérifié que le gonflement est isotrope, Q est obtenu par analyse d'images en mesurant la surface de l'échantillon avant ($S_{gonflé}$) et après séchage (S_{sec}) :

$$Q = \frac{V_{gonflé}}{V_{\sec}} = \left(\frac{S_{gonflé}}{S_{\sec}} \right)^{3/2} \qquad (1)$$

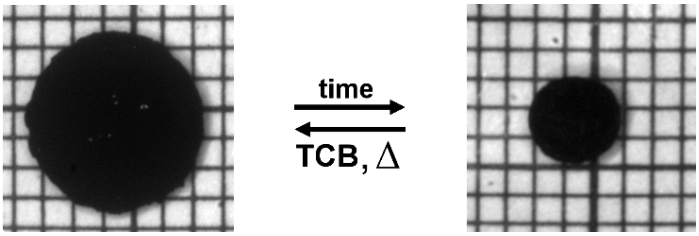


Figure 3. Vue du dessus des cycles de gonflement/dégonflement (140 °C, TCB) de G23PA6-26NT.

La réversibilité du gonflement de G23PA6-26NT a été vérifiée sur un minimum de 10 cycles de séchage-gonflement dans le TCB à 140 °C (**Figure 4**). La valeur de Q est toujours comprise entre 6 et 7.

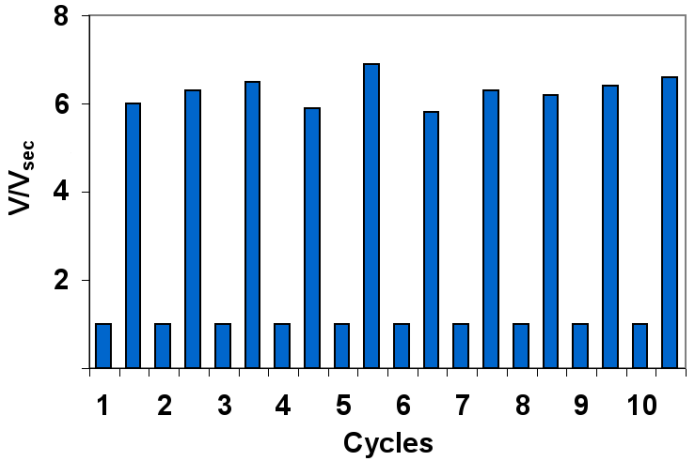


Figure 4. Cycles de gonflement/dégonflement (140 °C, TCB) de G23PA6-26NT.

VI.A.3.2. Echange de solvants

L'échange du TCB de G23PA6-26NT gonflé à chaud avec d'autres solvants miscibles avec le TCB est testé. L'expérience consiste à immerger pendant 10 min G23PA6-26NT gonflé par du TCB dans un bécher de toluène ou de chloroforme. Les échantillons sont ensuite placés à l'air libre sur une balance. La perte de masse mesurée à 25 °C permet de détecter l'évaporation du solvant contenu dans le matériau. Un échantillon gonflé par du TCB sert de témoin. La **Figure 5** montre l'évolution dans le temps de la masse normalisée de ces différents échantillons. Nous voyons que les gels gonflés dans le TCB et immergés dans le toluène ou le chloroforme sèchent en moins de 30 min. Le gel immergé dans le chloroforme est celui qui s'évapore le plus rapidement avec une masse proche de sa masse sèche après seulement 10 min d'évaporation. Au contraire dans les mêmes conditions de pression et température, le gel gonflé dans le TCB s'évapore beaucoup plus lentement et a perdu seulement 80% de sa masse initiale après 1 h.

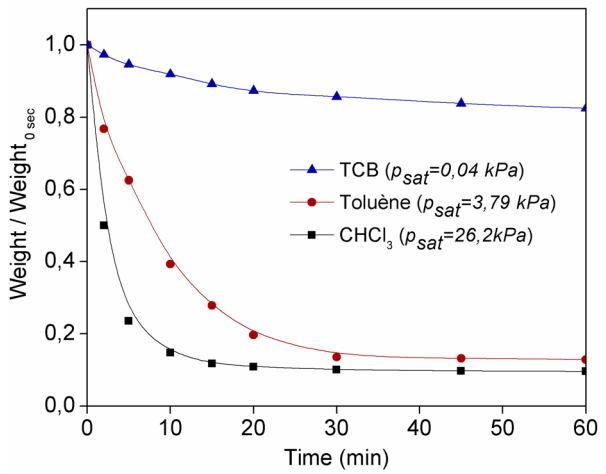


Figure 5. Cinétique de séchage par mesure de masse des gels gonflés dans le TCB (triangles), et échangés avec le toluène (ronds) ou le chloroforme (carrés). Les valeurs de p_{sat} [14] des solvants sont indiquées dans la légende.

Les trois solvants utilisés possèdent des pressions de vapeur saturantes (p_{sat}) très différentes à 25 °C avec p_{sat}(TCB) << p_{sat}(toluène) < p_{sat}($CHCl_3$). La rapidité avec laquelle les gels gonflés dans le TCB et immergés dans le chloroforme ou le toluène s'évaporent montre que l'échange entre le TCB et ces solvants a eu lieu. Le fait que le gel gonflé dans le chloroforme s'évapore le plus rapidement est cohérent avec le fait que ce solvant possède la tension de vapeur la plus élevée.

Les valeurs de gonflement obtenues dans ces différents solvants sont résumées dans le **Tableau 2**. Le gel gonflé dans le chloroforme ($CHCl_3$) possède le gonflement le plus élevé avec $Q \sim 7.5$. Les gels gonflés dans le toluène possèdent un gonflement similaire à celui obtenu dans le TCB avec $Q \sim 6\text{-}6.5$.

Tableau 2. Valeurs de gonflement des gels G23PA6-26NT gonflés dans différents solvants.

	TCB	*Toluène*	*Chloroforme*
Q	6 - 6.5	6 - 6.5	7.5

La capacité des matériaux à échanger de solvants est une signature d'un mécanisme osmotique : le TCB, le toluène et le chloroforme étant des bons solvants du PE*. Dès lors le gonflement plus important dans le chloroforme suggère que ce solvant est le meilleur solvant du PE* parmi ceux testés ici.

VI.A.3.3. Rétention de solvants sous contrainte

Afin de mesurer la propension des gels G23PA6-26NT à contenir un solvant organique, un échantillon gonflé dans du TCB à chaud est sollicité en compression. Le gel n'est pas immergé dans un solvant mais reste au contact avec l'air lorsqu'il est comprimé. Une contrainte de 35 kPa à une vitesse de 550 kPa/min est imposée. Après avoir relaxé la contrainte, le solvant exsudé présent à la surface de l'échantillon est séché et la masse de l'échantillon est mesurée. Un total de 50 cycles de charge-décharge a été réalisé sur un même échantillon. La masse divisée par la masse sèche est représentée sur la **Figure 6** en fonction du nombre de cycles. Il apparaît que la perte de masse la plus notable a lieu sur le premier cycle de contrainte et n'évolue plus après le 5ème cycle. Après plusieurs dizaines de cycles, la prise de masse en TCB reste supérieure à 9 fois la masse de l'échantillon sec.

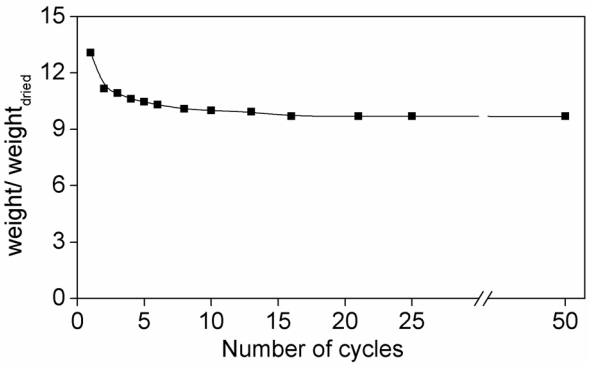


Figure 6. Perte de masse au cours de cycles de compression en DMA.

VI.A.3.4. Comparaison avec un réseau de CNT enchevêtrés

Nous réalisons ici un composite de PE* préparé par mélange fondu (190 °C, 100 rpm, 15 min). Le taux de CNT est égal à 25% en masse : après extrusion le composite (PE*-25NT) possède un taux de CNT similaire à celui du gel G23PA6-26NT sec. Le composite PE*-25NT est ensuite immergé dans du TCB à 140 °C pendant 1 h.

La **Figure 7** montre les photos du composite PE*-25NT avant et après immersion ainsi que l'échantillon séché. Après immersion, l'échantillon a des dimensions proches de ses dimensions initiales et une partie du PE* (environ 50% en masse après 1 h d'immersion) a migré dans la solution. Après séchage, le volume diminue du fait de la solubilisation du PE* de la matrice dans la solution et nous mesurons par analyse d'image $Q \sim 2$. Lors du séchage le matériau est fragile et il se fracture.

Le composite PE*-25NT ayant un taux de CNT élevé, il possède un réseau de CNT très enchevêtré : c'est pourquoi lors de l'immersion dans du TCB les CNT ne se dispersent pas. Néanmoins, les enchevêtrements ne permettent pas d'obtenir des propriétés de gonflement importantes. La valeur $Q \sim 2$ faible est due à la migration du PE* de la matrice dans la solution. La solubilisation progressive du PE* empêche d'obtenir des cycles de gonflement réversibles.

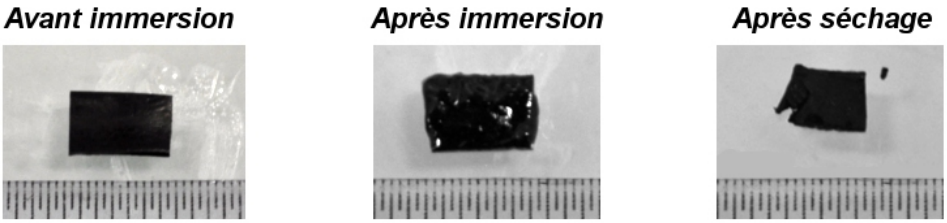


Figure 7. Immersion 1 h d'un composite PE* avec 25% en masse de PE* dans du TCB à 140 °C.

A l'inverse d'un composite de PE* fortement chargé en CNT, nous avons montré précédemment qu'un gel de CNT dans une matrice PE*/PA6 peut être obtenu en consolidant le réseau de CNT par du PA6. Cette structure consolidée est représentée sur la **Figure 8**.
Les gels G23PA6-26NT étant préparés à partir d'un composite PE*/PA6 à 5% de CNT, le taux d'enchevêtrement des CNT est largement plus faible que pour le composite PE*-25NT. Ainsi après extraction du PE*, l'affinité entre les chaînes de PE* greffé et le solvant permet d'obtenir des cycles de grande amplitude de gonflement. La rotation des jonctions du réseau ainsi que ses défauts (lacunes ou CNT « pendants ») permettent de contracter et gonfler le réseau de CNT (**Figure 8**).

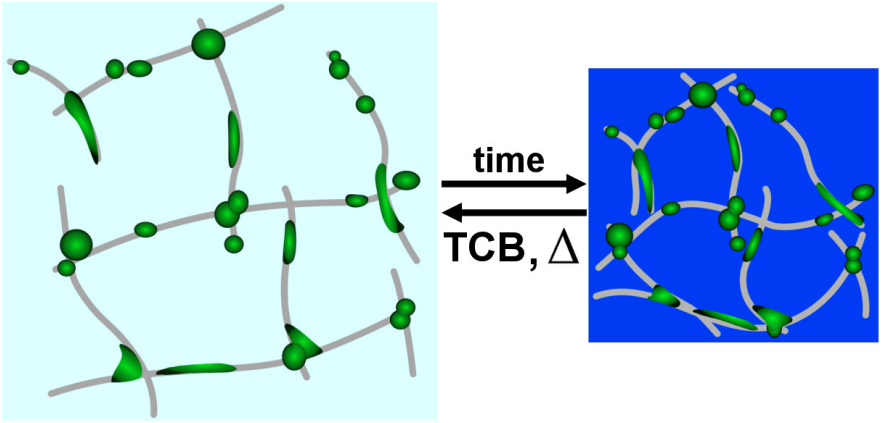


Figure 8. Schéma représentant le repliement du réseau de CNT (gris) et PA6 (vert) dans une matrice de PE* (en bleu).

VI.A.4. Mesure de gonflement des gels

Les propriétés de gonflement réversibles ont aussi été observées sur les autres gels synthétisés avec des compositions différentes en PA6 et CNT. Pour obtenir des mesures plus précises, le gonflement est mesuré par prise de masse selon la formule :

$$Q_p = \frac{V_{gonflé}}{V_{\sec}} = 1 + \frac{m_{gonflé} - m_{\sec}}{m_p} \times \frac{d_p}{d_s} \qquad (2)$$

$m_{gonflé} - m_{sec}$ correspond à la masse totale du solvant absorbé, m_p est la masse des polymères (PE* et PA6) dans le gel. Les CNT ne participant pas au gonflement leur masse n'est pas prise en compte dans le gonflement Q_p. d_s est la densité du TCB (d_s = 1.46) et d_p la densité du polymère (d_p = 0.95).

Les valeurs de gonflement Q_p dans le TCB à chaud pour les gels G26PA6-17NT, G23PA6-26NT et G20PA6-37NT sont résumées dans le **Tableau 3**. A partir de ces valeurs de gonflement, nous pouvons aussi déduire les fractions volumiques de CNT (Φ_{CNT}) et de PA6 (Φ_{PA6}) dans le gel gonflé. Pour les trois gels étudiés les valeurs de gonflement Q_p sont proches et comprises entre 9 et 12. Le gonflement le plus faible Q_p ~ 9.2 est obtenu pour le gel qui possède un ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} = 1.7 intermédiaire et la fraction de PE* la plus importante.

Tableau 3. Valeurs de gonflement Q_p, fraction volumique de PE* (Φ_{PE}), de PA6 (Φ_{PA6}) et de CNT (Φ_{CNT}) dans les gels, le ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} est donné à titre indicatif.

Echantillon	*G26PA6-17NT*	*G23PA6-26NT*	*G20PA6-37NT*
Q_p	11.5 ± 0.7	9.2 ± 0.5	12.3 ± 0.7
Φ_{PE} (vol%)*	6.6%	7.5%	5.7%
Φ_{PA6} (vol%)*	2.6%	2.9%	2.2%
Φ_{CNT} (vol%)*	0.9%	1.7%	2.1%
Φ_{PA6}/Φ_{CNT}	2.9	1.7	1.0

**Les fractions volumiques sont calculées en prenant les valeurs suivantes de densité : d(PE*) = 0.95, d(PA6) = 1.1, d(CNT) = 2.15 et d(TCB) = 1.46.*

VI.A.5. Elasticité du gel

VI.A.5.1. Mesure de module d'Young

Nous allons étudier dans cette partie les propriétés élastiques des gels aux faibles déformations. Deux illustrations de cette élasticité sont données sur la **Figure 9**.

La **Figure 9a** montre une bande de gel G23PA6-26NT gonflée dans du TCB à chaud. Lorsque cette bande est pliée elle revient à son état initial quasi instantanément comme le ferait un ressort élastique. Une autre illustration de l'élasticité des gels est donnée sur la **Figure 9b** où nous pouvons voir qu'après avoir été comprimé par un poids, le gel revient jusqu'à une taille proche de sa taille initiale.

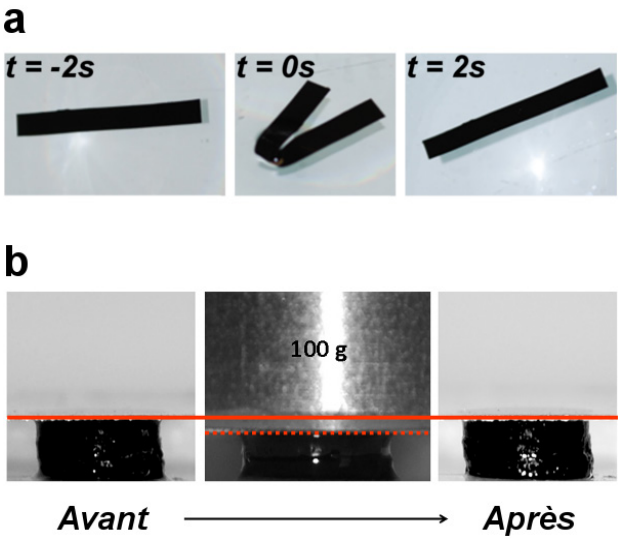


Figure 9. Illustration de l'élasticité du gel G23PA6-26NT gonflé : a) après avoir été plié le gel revient instantanément, b) lors d'une sollicitation en compression le gel revient à une dimension proche de sa dimension initiale une fois le poids enlevé.

Pour quantifier le module élastique aux faibles déformations nous avons mesuré la valeur du module d'Young en mesurant la pente aux faibles déformations de courbes de compression uni-axiale en utilisant la formule :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \qquad (3)$$

où E est le module d'Young en kPa, ε est la déformation en mm/mm et σ est la contrainte en kPa.

La compression uni-axiale est réalisée à contrainte imposée avec une vitesse choisie égale à 550 kPa/min, ce qui correspond à une fréquence de déformation de 8.10^{-3} s^{-1} aux faibles

déformations. La **Figure 10** montre trois courbes de contrainte-déformation pour trois échantillons G23PA6-26NT illustrant la reproductibilité de la méthode. Le module obtenu pour ce gel est égal à 120 ± 20 kPa. Cette valeur de module a aussi été mesurée en oscillation en DMA à 0.1% de déformation et à la fréquence de 1 Hz. La valeur trouvée est égale à 110 ± 45 kPa et donc similaire à celle trouvée en compression.

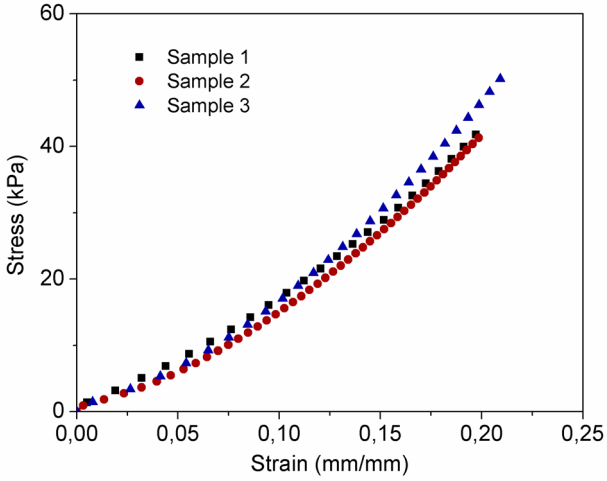


Figure 10. Courbes de compression de trois échantillons G23PA6-26NT.

Les valeurs de modules obtenues pour les gels G26PA6-17NT, G23PA6-26NT et G20PA6-37NT sont données dans le **Tableau 4**. Les valeurs sont proches et comprises entre 50 et 120 kPa, les modules les plus faibles avec $E \sim 50$ kPa correspondent aux gels avec les facteurs de gonflement les plus élevés ($Q_p > 11$) alors que G23PA6-26NT possède un module $E \sim 120$ kPa pour un gonflement $Q_p \sim 9$. Le module ne semble pas lié à la fraction volumique de CNT: le module à 2.1vol% de CNT est beaucoup plus faible que celui du gel à 1.7vol% en CNT. Le module le plus élevé correspond au gel qui possède la fraction de PE* (7.5vol%) la plus élevée et le ratio $\Phi_{PA6}/\Phi_{CNT} = 1.7$ intermédiaire.

Tableau 4. Valeurs de module d'Young (E) obtenues en compression uni-axiale, gonflement Q_p, fraction volumique de CNT (Φ_{CNT}), fraction volumique de PE (Φ_{PE}), ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT}.

Echantillon	*G26PA6-17NT*	*G23PA6-26NT*	*G20PA6-37NT*
E (kPa)	50 ± 10	120 ± 20	58 ± 12
Q_p	11.5 ± 0.7	9.2 ± 0.5	12.3 ± 0.7
Φ_{PE} (vol%)*	6.6%	7.5%	5.6%
Φ_{CNT} (vol%)*	0.9%	1.7%	2.1%
Φ_{PA6}/Φ_{CNT}	2.9	1.7	1.0

**Les fractions volumiques sont calculées en prenant les valeurs suivantes de densité : d(PE*) = 0.95, d(PA6) = 1.1, d(CNT) = 2.15 et d(TCB) = 1.46.*

La pression osmotique (∏) du PE* dans le gel peut être calculée selon la formule [15]:

$$\Pi \approx \frac{kT}{b^3}\Phi^{2.3} \qquad (4)$$

où kT est l'agitation thermique (4.114×10^{-21} J à 298 K), b est la longueur de Kuhn (b choisie égale à 8×10^{-10} m) et Φ la fraction volumique du PE*. Afin de comparer la pression osmotique au module de cisaillement (G), nous prenons comme facteur de Poisson $\nu = 0.5$, ainsi le module $G = E/[2(1 + \nu)] = E/3$ [16]. Les valeurs de ∏ et G sont comparées dans le **Tableau 5.**

Tableau 5. Module de cisaillement (G = E/3) et pression osmotique.

Echantillon	*G26PA6-17NT*	*G23PA6-26NT*	*G20PA6-37NT*
G = E/3 (kPa)	17	40	19
∏ (kPa)	15	21	11

Les valeurs de pressions osmotiques calculées pour les fractions volumiques de PE* dans le gel sont du même ordre grandeur que les modules G. Cette correspondance va dans le sens d'un gonflement de nature osmotique dû à l'affinité entre les chaînes de PE* et le solvant.

VI.A.5.2. Comportement aux grandes déformations

Les gels obtenus possèdent un module élastique de plusieurs dizaines de kPa, nous voulons maintenant voir comment ceux-ci se comportent lors de déformations plus importantes. Les gels sont testés à 25 °C après avoir été gonflés dans du TCB à chaud ; les expériences de compressions sont réalisées en contact avec l'air, sauf précision contraire.

Pour observer qualitativement le comportement en compression uni-axiale du gel G23PA6-26NT (gonflé TCB), nous avons placé une plaque de verre au dessus de l'échantillon. La déformation est contrôlée selon l'axe z à l'aide d'une platine de translation micrométrique et nous imposons graduellement une déformation ($\varepsilon = 1 - z/z_0$) à partir de la hauteur (z_0) correspondant à la hauteur initiale de l'échantillon. Ainsi l'observation à l'aide d'une loupe binoculaire permet d'observer l'évolution de la surface de l'échantillon (S) pour chaque taux de compression ε.

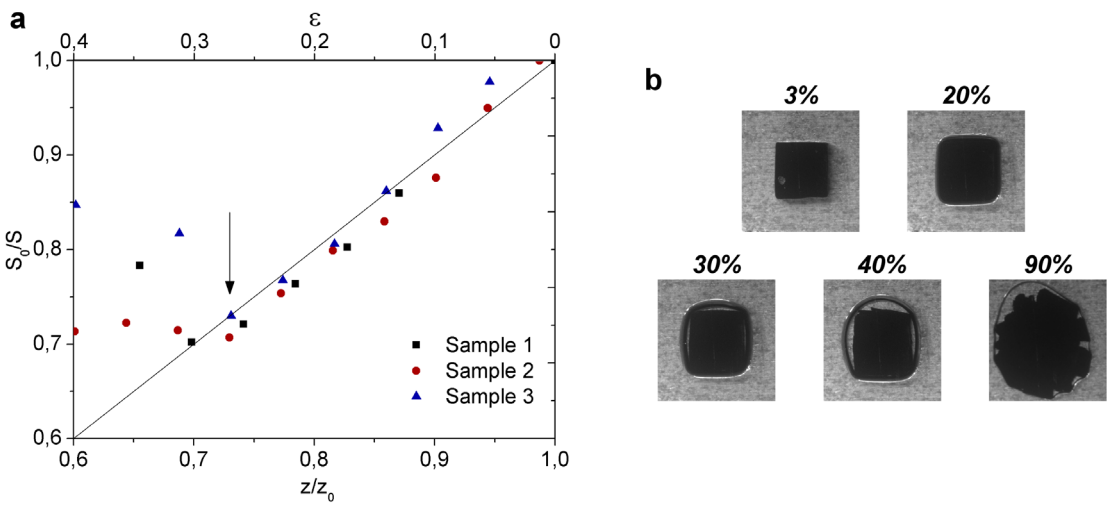


Figure 11. a) Mesure par analyse d'images de l'augmentation de la surface de l'échantillon lors de la compression, la flèche indique le taux de compression où l'échantillon ne conserve plus son volume ; b) observation directe de la surface en microscopie optique, le taux de compression $\varepsilon = 1 - z/z_0$ est donné au dessus de chaque photo.

La **Figure 11a** montre l'évolution de S_0/S pour trois échantillons G23PA6-26NT différents, S_0 est la surface initiale (à z_0) et S correspond à la surface comprimée (à z). Pour des taux de compressions inférieurs à 25%, la courbe S_0/S en fonction de z/z_0 est une droite de pente 1 : l'échantillon garde un volume proche de son volume initial puisque $S_0 \times z_0 = S \times z$. La déformation iso-volume aux faibles déformations justifie le facteur de poisson $\nu \sim 0.5$ pris pour le calcul du module G. Au-delà de 25% de compression, le volume de l'échantillon diminue fortement. Les photos de microscopie optique prises lors de la compression (**Figure 11b**) mettent en avant deux phénomènes pouvant expliquer cette diminution du volume. La première cause est l'exsudation du solvant lors de la compression. En effet, nous pouvons voir la formation d'un ménisque autour de l'échantillon à partir de 20% de déformation, ce phénomène s'amplifie avec le taux de déformation. En parallèle la fracture macroscopique du gel est visible à partir de 40% de déformation.

Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu au cours de la compression, des courbes de charge-décharge en compression uni-axiale sont réalisées sur les gels de CNT. La vitesse de compression est imposée à 550 kPa/min et permet de suivre la déformation en fonction de la contrainte imposée pour chaque cycle. La **Figure 12** montre des courbes de charge-décharge pour trois échantillons G23PA6-26NT différents. Sur l'échantillon *i* une contrainte est imposée jusqu'à la déformation maximale (ε_m^i) et nous notons pour cet essai la déformation résiduelle (ε_r^i) après décharge. Seul le premier cycle de charge-décharge est

représenté car les valeurs de $\varepsilon_m{}^i$ et $\varepsilon_r{}^i$ varient de moins de 10% pour les cycles successifs, cette propriété étant vérifiée jusqu'à 10 cycles de charge-décharge.

Une courbe de charge-décharge permet d'obtenir un taux de recouvrance SR pour une déformation $\varepsilon_m{}^i$ selon la formule :

$$SR^i = \frac{\varepsilon_m^i - \varepsilon_r^i}{\varepsilon_m^i} \tag{5}$$

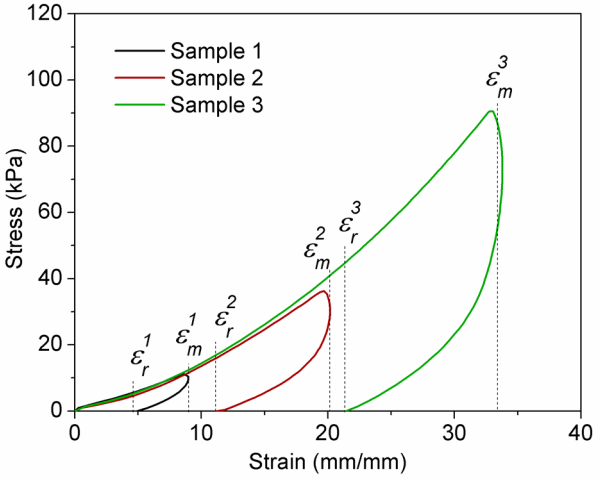


Figure 12. Mesure de déformations résiduelles ($\varepsilon_r{}^i$) pour trois échantillons différents G23PA6-26NT ayant subi trois taux de déformation maximum $\varepsilon_m{}^i$ différents.

La **Figure 13** représente toutes les valeurs de recouvrance SR obtenues pour les gels étudiés jusqu'ici en fonction de la déformation maximum ε_m. Les gels avec les plus faibles teneurs en CNT : G26PA6-17NT (Φ_{CNT} = 0.9%) et G23PA6-26NT (Φ_{CNT} = 1.7%) possèdent un comportement similaire avec un recouvrement proche de 60% pour ε_m ~ 10%, le recouvrement diminue ensuite avec la déformation jusqu'à atteindre 40% pour ε_m ~ 30%. Le gel G20PA6-37NT (Φ_{CNT} = 2.1%) contenant le plus de CNT possède les propriétés aux grandes élongations les moins performantes. En effet pour une déformation ε_m ~ 10%, le taux de recouvrement vaut seulement 40% puis chute en dessous de 30% pour des déformations de 25%.

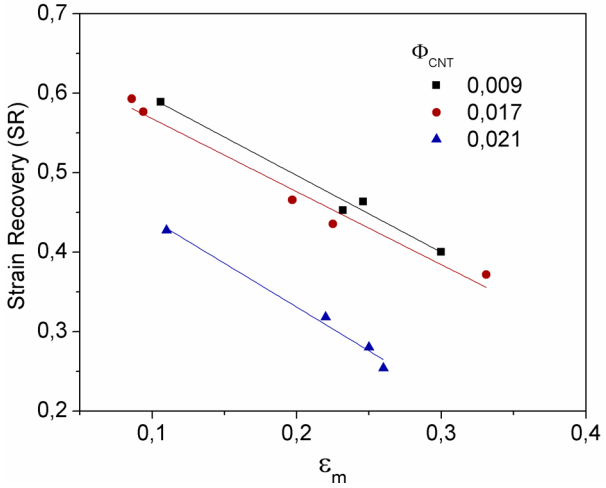


Figure 13. Mesure de taux de recouvrance SR en fonction de la déformation maximum ε_m, les droites sont des repères pour les yeux.

Pour limiter l'effet de l'exsudation du solvant nous avons réalisé 4 cycles de charge-décharge à faible vitesse (11 kPa/min) et en immersion dans du TCB sur l'échantillon G23PA6-26NT (Φ_{CNT} = 1.7%) gonflé dans du TCB à chaud (**Figure 14**). Après une déformation de ~ 30%, le taux de recouvrance est proche de 70% et ne change pas au cours des cycles successifs. Cette valeur plus élevée que la valeur trouvée précédemment lors de compression en contact avec l'air (SR ~ 40% pour ε_m ~ 30%) montre que la perte du solvant est une cause importante de la perte de recouvrance de nos matériaux. Le reste de la déformation résiduelle est dû à un endommagement permanent de l'échantillon. Cet endommagement permanent peut être causé par exemple par la cavitation d'agrégats de CNT ou la désorption de chaînes de polymère à la surface des charges. Comme le montre la **Figure 13** cet endommagement augmente logiquement avec la concentration en CNT.

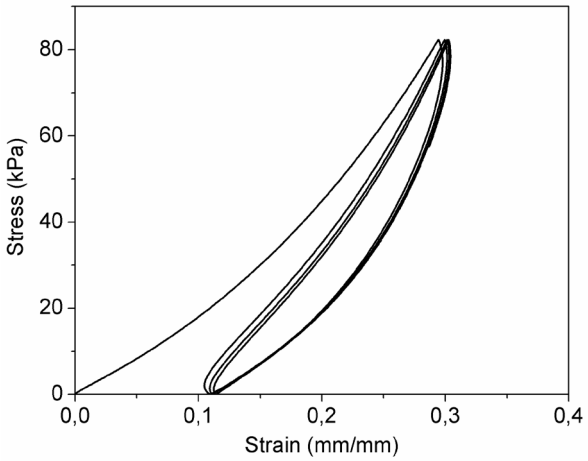


Figure 14. Cycles de charge-décharge en immersion dans du TCB d'un échantillon G23PA6-26NT gonflé dans du TCB à chaud.

VI.A.6. Effet de la température

La matrice des gels est constituée de PA6 libre et de copolymères greffés PE*-g-PA6. Lorsque le PE* greffé absorbe du solvant il entraîne l'expansion volumique du gel. Or comme nous l'avons vu dans le chapitre V, le PE* cristallise dans les alliages. Nous évaluons ici l'intensité et l'influence de cette cristallisation dans les gels.

Dans le but d'observer la cristallisation du PE*, nous avons réalisé l'expérience suivante sur un échantillon G23PA6-26NT gonflé à 140 °C dans du TCB et placé dans une capsule DSC hermétique :

1) Isotherme à 100 °C pendant 3 min afin de fondre les potentiels cristallites de PE* ;
2) Refroidissement jusqu'à 3 °C à une vitesse de 2 °C/min,
3) Chauffage de 3 °C à 100 °C à une vitesse de 2 °C/min.

Les thermogrammes enregistrés lors de ces rampes de température sont présentés sur la **Figure 15a**. Nous pouvons voir un pic de cristallisation du PE* entre 30 °C et 5 °C. Le pic de fusion correspondant montre que la fusion des cristallites de PE* a lieu sur un domaine de température large de 5 °C à 50 °C. La DSC montre ainsi qu'il est possible de cristalliser le PE* greffé du gel grâce à un refroidissement lent à 3 °C.

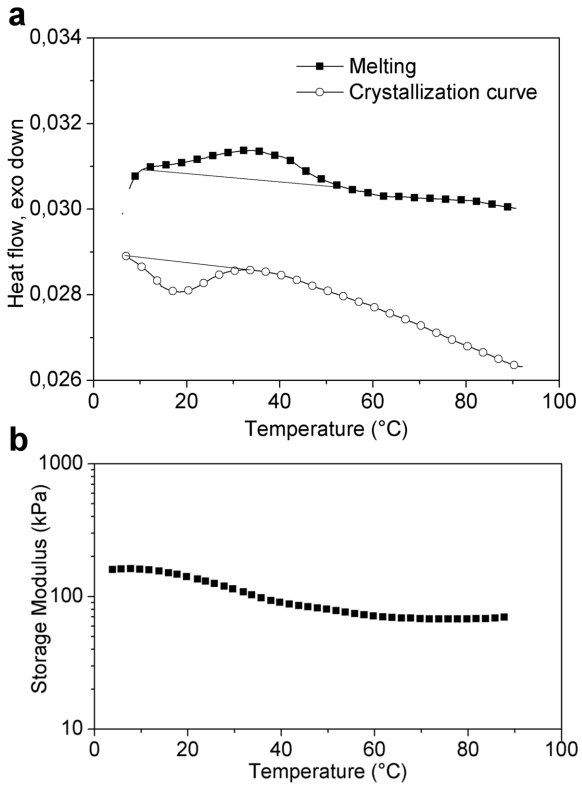


Figure 15. a) Courbes de cristallisation-fusion obtenues en DSC (2 °C/min) du G23PA6-26NT gonflé à chaud dans du TCB, b) Module de l'échantillon G23PA6-26NT mesuré de 3 °C à 100 °C après cristallisation complète de l'échantillon.

Un échantillon du gel G23PA6-26NT gonflé à chaud dans le TCB est placé dans la DMA. Le module E' mesuré à 25 °C directement après gonflement dans le TCB vaut 100 kPa (0.1% déformation, 1 Hz). Afin d'appréhender l'influence de la cristallisation sur le module *E'*, le même échantillon est refroidi puis maintenu 15 min à 3 °C. Le module est à nouveau mesuré et vaut 170 kPa, soit une augmentation de 70% par rapport à la valeur précédente. Nous appliquons ensuite une rampe de chauffage de 3 °C à 100 °C à 2 °C/min (**Figure 15b**) : le module diminue entre 10 °C et 45 °C jusqu'à une valeur proche de la valeur initiale (100 kPa) et n'évolue plus jusqu'à 80 °C. Dans la plage de températures de 0 à 50°C la perte de solvant dans le temps de l'expérience est négligeable. La fusion des cristallites de PE* explique la chute du module car les deux phénomènes ont lieu dans la même gamme de température. Au dessus de 80 °C, le module augmente à nouveau à cause de l'évaporation du TCB qui s'accélère.

Dans les gels étudiés, le PE* cristallise à basse température provoquant une augmentation du module. Néanmoins cette augmentation est faible et nécessite une cristallisation de l'échantillon à basse température. Cet effet est négligeable sur les gels étudiés dans un temps court après le gonflement à chaud dans le TCB. Nous pouvons aussi noter qu'un gel cristallisé retrouve ses propriétés initiales après immersion 10 min dans du TCB à 140 °C.

VI.A.7. Propriétés du gel sec à température ambiante

Les gels G23PA6-26NT sont séchés pour obtenir un matériau rigide et déformable. Le taux de CNT vaut alors 26% en masse : il en résulte un module mesuré en DMA de 500 MPa à 25 °C. Nous avons vu jusqu'à présent que ce matériau gonfle de manière réversible à 140 °C dans du TCB. Nous nous intéressons dans cette section au gonflement du gel sec non plus au dessus de la fusion du PE* à 140 °C mais à 25 °C.

Lorsqu'un gel sec est immergé à 25 °C dans des bons solvants du PE* comme le toluène, le TCB ou le chloroforme une expansion volumique est observée. Après immersion de 10 min nous mesurons : $Q \sim 3\text{-}4$ pour le TCB et le toluène et $Q \sim 4\text{-}5$ pour le chloroforme. Ces taux de gonflement n'évoluent pas sur une durée d'une semaine. Les valeurs de gonflement Q obtenues à 25 °C à partir de l'échantillon sec sont plus faibles que celles obtenues après immersion à chaud dans le TCB ($Q \sim 6\text{-}6.5$) et échange dans le toluène ($Q \sim 6\text{-}6.5$) ou le chloroforme ($Q \sim 7.5$). Cependant si un échantillon sec gonflé à 25 °C est immergé dans du TCB à 140 °C, il retrouvera un gonflement $Q \sim 6$ au bout de seulement quelques minutes

d'immersion. Pour comprendre cette transition la **Figure 16** représente le gonflement apparent Q mesuré par analyse d'images d'un échantillon sec immergé dans du TCB subissant la séquence expérimentale suivante :

1) L'échantillon sec est gonflé à 25 °C jusqu'à une valeur de $Q \sim 3.5$.
2) La solution est chauffée de 25 °C à 98 °C, par cycles de 10 min de chauffage suivi d'un palier pour atteindre le gonflement d'équilibre. La durée de ce palier est toujours inférieure à 10 min.
3) Refroidissement à 25 °C.

Lors du chauffage le gonflement augmente de $Q \sim 3.5$ à $Q \sim 6$ entre 30 °C et 80 °C et n'évolue plus jusqu'à 100 °C. Au cours du refroidissement le gonflement reste égal à 6.

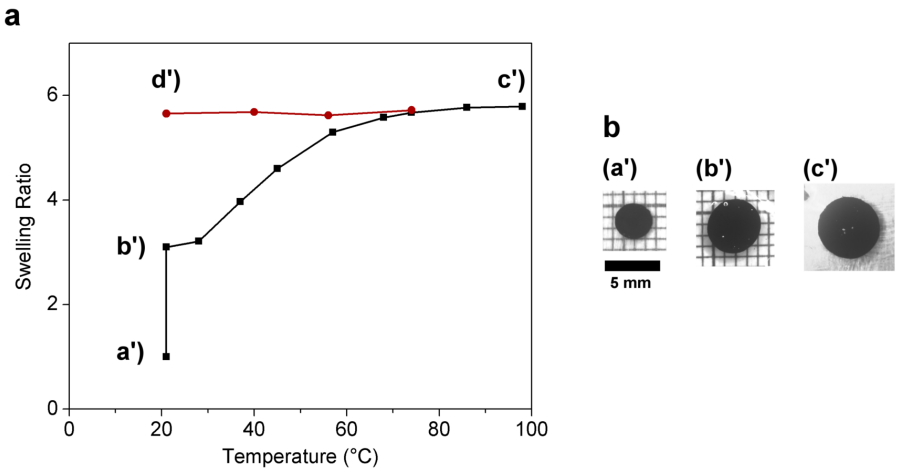


Figure 16. a) Evolution du gonflement Q en immersion dans du TCB mesuré par analyse d'images sur le gel G23PA6-26NT « sec » : de a') à b') immersion 1 h à 25 °C, de b') à c') : chauffage à 10 °C/min, de c') à d') : refroidissement. b) Photos du gel correspondant aux situations précédentes.

Le thermogramme de l'échantillon sec puis gonflé à 25 °C dans du TCB est représenté sur la **Figure 17**. Lors du chauffage à 2 °C/min, deux pics correspondants à la fusion du PE* sont mis en évidence : un pic large de 30 °C à 60 °C et un pic moins intense vers 85 °C. Cette gamme de températures est celle dans laquelle le gel en immersion dans du TCB gonfle de $Q \sim 3.5$ à $Q \sim 6$. La limitation du gonflement des gels séchés dans du TCB à 25 °C s'explique par la cristallisation du PE* : après fusion des cristallites, le gel retrouve son gonflement maximum.

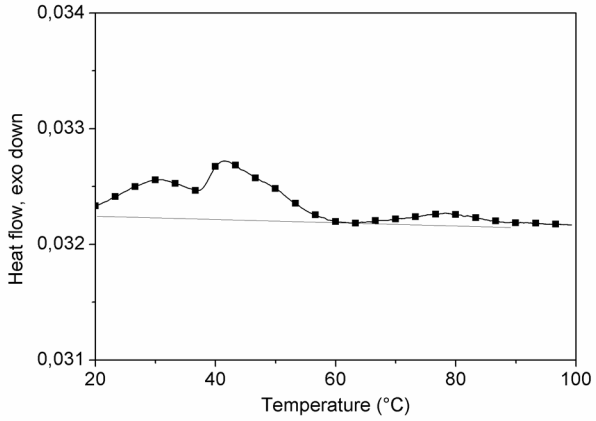


Figure 17. Thermogramme de fusion du gel G23PA6-26NT gonflé à partir de son état sec (2 °C/min).

La capacité du gel séché à être gonflé permet d'observer la cinétique de gonflement en mesurant le rayon du gel en fonction du temps. Cette expérience a été réalisée lors de l'immersion du gel sec dans du toluène (**Figure 18**). Le gonflement apparent étant lié au rayon par la relation : $Q \sim r^3$, le coefficient de diffusion peut alors être calculé selon la formule [17]:

$$D = \pi.\left(\frac{h}{4}.\frac{dQ_{vt}}{dt^{0.5}}\right)^2 \qquad (6)$$

Avec $Q_{vt} = (r^3_t - r^3_0)/(r^3_\infty - r^3_0)$ où r_i représente le rayon au temps i et h est l'épaisseur initiale de l'échantillon utilisé pour l'expérience.

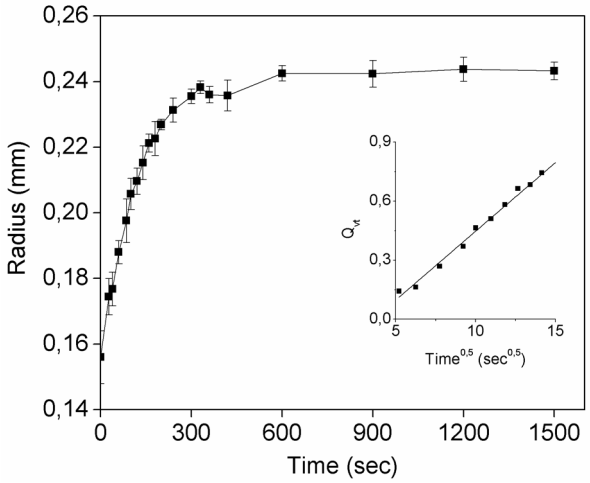


Figure 18. Diffusion du toluène à 25 °C dans le gel G23PA6-26NT « sec ». En encart nous représentons Q_{vt} en fonction de $t^{1/2}$.

La constante de diffusion est calculée égale à ~ 2.10^{-6} cm^2/s. Ce taux de diffusion est proche des valeurs obtenues pour des mesures de gonflement d'élastomères réticulés immergés dans des solvants aromatiques [17] ou encore de coefficients de diffusion coopérative de solutions

semi-diluées de polystyrène dans du tétrahydrofurane [18] ou du toluène [19] obtenus en diffusion dynamique de la lumière. Dans tous ces cas, la diffusion est basée sur une diffusion collective des molécules du solvant et du polymère. Le gel sec semble donc gonflé par un mécanisme de diffusion coopérative analogue impliquant les chaînes de PE* greffées du copolymère et le solvant. A priori le réseau de CNT ne ralentit pas cette cinétique de gonflement.

VI.A.8. Propriétés électriques

Dans cette partie nous abordons les propriétés électriques des gels G23PA6-26NT synthétisés. La résistivité en ohm/square est mesurée à l'aide d'un montage 4 électrodes en utilisant la relation :

$$\rho = \frac{V \times L}{I \times d} \qquad (7)$$

Où d est la distance entre les électrodes centrales et L est la longueur des électrodes. Un courant (I) est appliqué entre les deux électrodes les plus éloignées et la tension est mesurée entre les électrodes centrales (V). Après séchage les gels G23PA6-26NT possèdent une résistivité de l'ordre de $2x10^6$ ohm/square. De manière surprenante, le même échantillon gonflé par du TCB ou du toluène est non conducteur.

Pour observer la transition conducteur / non conducteur entre l'état sec et l'état gonflé, les gels sont d'abord gonflés à chaud dans du TCB. Le solvant est ensuite échangé avec du toluène pour que le séchage de l'échantillon se déroule dans un temps raisonnable, soit ni trop lent ni trop rapide. Il suffit alors de mesurer la variation de gonflement Q (obtenue par analyse d'images) et de ρ en fonction du temps : en corrélant les données expérimentales, on obtient ρ en fonction de Q. Les courbes obtenues pour trois échantillons G23PA6-26NT gonflés dans du toluène sont représentées sur la **Figure 19** et montrent la reproductibilité de la méthode. La résistivité dépend fortement du taux de gonflement. Pour des gonflements supérieurs à la valeur critique de gonflement $Q_c = 2.5$, les échantillons possèdent une résistivité supérieure à la sensibilité de la mesure. En dessous de cette valeur critique, la résistivité diminue très rapidement jusqu'à atteindre sa valeur minimum proche de $2x10^6$ ohm/square.

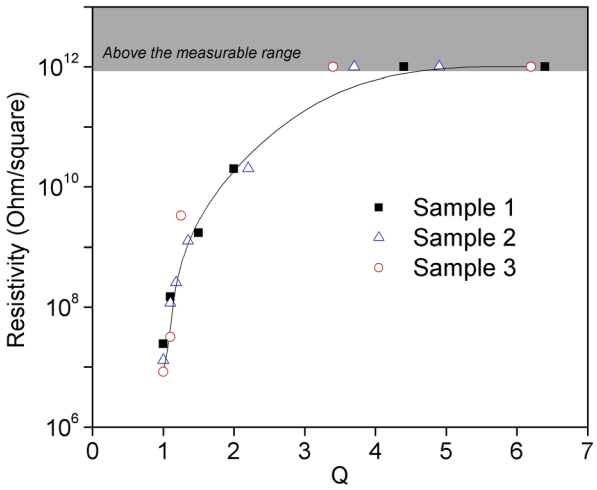


Figure 19. Courbe de résistivité en fonction du gonflement pour trois échantillons G23PA6-26NT gonflés à chaud dans le TCB et échangé au toluène. La courbe en trait plein est un repère pour les yeux.

Le caractère isolant électrique des gels à fort gonflement ($Q > 3$) semble à priori être en contradiction avec l'image d'un réseau de CNT. Nous avons vu dans le chapitre V que la température de mise en forme des composites PE*/95sPA6-NT possédant du PA6 aux nœuds du réseau de CNT influence fortement la résistivité finale des composites. Pour vérifier si nous observons le même phénomène, nous synthétisons trois gels G23PA6-26NT à partir de composites PE*/95sPA6-5NT ayant subi différents traitements thermiques. Ces traitements correspondent aux températures de mise en forme suivantes : 250 °C (2 min), 280 °C (2 min) et 300 °C (1 min). Les gels correspondants sont appelés G23PA6-26NT$_i$ où i est la température de mise en œuvre du composite PE*/95sPA6-5NT ayant servi à obtenir le gel après extraction du PE* non réagi. Nous mesurons ensuite la résistivité en fonction du taux de gonflement Q (**Figure 20**) de ces gels gonflés après échange du TCB par du toluène. Les valeurs de résistivité obtenues au gonflement maximum $Q \sim 6$ (ρ_m) et sur l'échantillon sec $Q = 1$ (ρ_0) sont résumées dans le **Tableau 5**.

Tableau 6. Mesure de résistivité pour $Q \sim 6$ (ρ_m) et $Q = 1$ (ρ_0) des gels G23PA6-26NT$_{250}$, G23PA6-26NT$_{280}$, G23PA6-26NT$_{300}$

Echantillon	*G23PA6-26NT$_{250}$*	*G23PA6-26NT$_{280}$*	*G23PA6-26NT$_{300}$*
ρ_m (ohm/square)	> 1x10^{12}	5x10^{10}	8x10^{8}
ρ_0 (ohm/square)	2x10^{6}	1x10^{6}	3x10^{5}

Quel que soit le traitement thermique, les gels possèdent un gonflement dans le toluène proche de 6. Par contre, la résistivité à ce gonflement $Q \sim 6$ dépend de l'histoire thermique de l'échantillon. En effet, le gel G23PA6-26NT$_{280}$ possède une résistivité

$\rho_m \sim 5x10^{10}$ ohm/square soit au moins deux ordres de grandeurs inférieures à la résistivité du gel G23PA6-26NT$_{250}$. La valeur de ρ_m est minimale pour le gel G23PA6-26NT$_{300}$ traité au préalable à 300 °C avec $\rho_m \sim 8x10^8$ ohm/square. Comme observé précédemment, la résistivité des ces matériaux varie peu entre $Q \sim 6$ et $Q \sim 3$ puis chute pour $Q < 2.5$. La résistivité de ces échantillons, une fois séchée, est proche et situé entre $2x10^6$ ohm/square pour G23PA6-26NT$_{250}$ et $3x10^5$ ohm/square pour G23PA6-26NT$_{300}$.

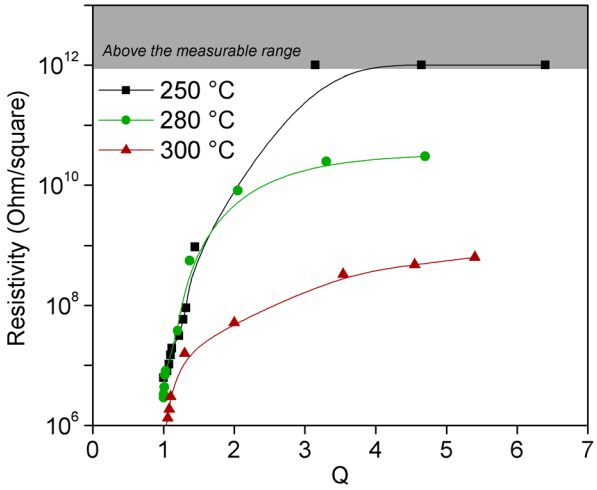


Figure 20. Courbe de résistivité en fonction du gonflement pour trois échantillons G23PA6-26NT ayant subi des traitements thermiques préalable à 250 °C, 280 °C et 300 °C.

La résistivité due à l'effet tunnel est connue dans les composites et suit la relation $\rho \propto \exp(\Phi^{-1/3})$ où Φ est la fraction volumique de charge [20]. Dans notre cas nous mesurons le gonflement $Q \propto \Phi^{-1}$. Si la résistivité est due à l'effet tunnel alors on devrait observer la relation $\rho \propto \exp(Q^{1/3})$.

Après avoir normalisé la résistivité des échantillons ρ par leur résistivité à l'état sec ρ_0, nous traçons sur la **Figure 21** ρ/ρ_0 en fonction de $Q^{1/3}$. Nous voyons clairement que pour toutes les données précédentes nous vérifions la relation $\rho/\rho_0 \propto \exp(Q^{1/3})$ dans la zone où la résistivité varie fortement, soit pour $Q < Q_c = 2.5$. Ceci semble indiquer que la forte variation de ρ en dessous de Q_c est due à la diminution de conductivité par effet tunnel dans les contacts.

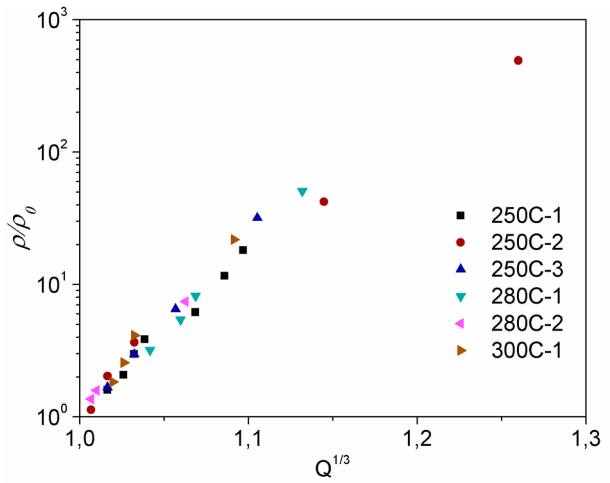


Figure 21. Résistivité ρ divisée par la résistivité ρ_0 à l'état sec en fonction de $Q^{1/3}$ pour les différents échantillons étudiés ici.

Nous avons montré dans cette partie que les gels possèdent des propriétés électriques dynamiques en fonction du taux de gonflement. Dans un premier temps, la résistivité varie peu au cours du séchage ($Q > Q_c = 2.5$). Dans ce domaine où le gel est fortement gonflé, la valeur de la résistivité dépend de l'histoire thermique. Cette propriété est analogue à ce qui a été observé pour les composites PE*/5sPA6-NT. Pour des valeurs de gonflements inférieures ($Q < Q_c$), ρ varie fortement. Cette diminution de la résistivité semble due à une diminution de la distance « tunnel » entre les contacts CNT-CNT lors de la contraction du gel.

VI.A.9. Application type senseur

Nous procédons sur des échantillons G23PA6-26NT$_{250}$ sec à des cycles d'immersion à température ambiante d'une durée de 10 min dans du toluène suivis d'un séchage de 30 min à l'air libre (**Figure 22a**). Au cours de ces cycles, le gonflement et la résistivité sont mesurés. La **Figure 22b** montre la réversibilité du gonflement à partir d'un échantillon sec avec $Q \sim 3.5$-4 lors de chaque immersion dans du toluène. Comme nous l'avons vu précédemment, les propriétés électriques évoluent avec le gonflement et le gel devient non conducteur lorsqu'il se gonfle de toluène (**Figure 22c**). Ainsi nous observons des cycles conducteur-isolant du matériau dépendant de son gonflement.

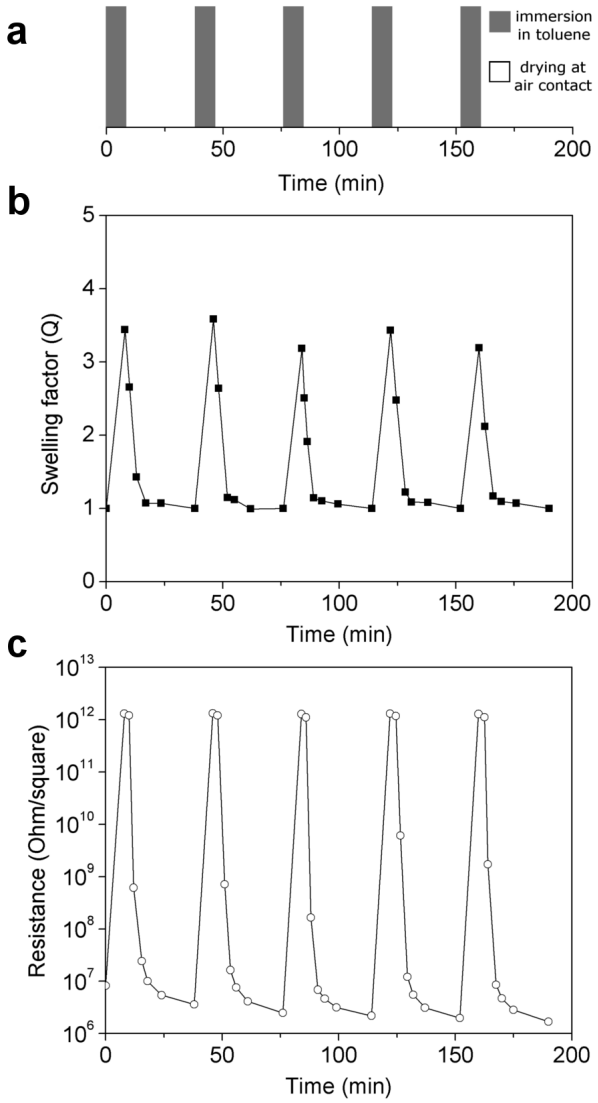


Figure 22. Cycle de gonflement-dégonflement à 25 °C dans du toluène du gel sec G23PA6-26NT. a) schéma de la séquence, b) mesure du gonflement, c) mesure de la résistivité en ohm/square.

Ces propriétés de senseur ont déjà été observées dans des composites de poly(ε-caprolactone) (PCL) dans lesquels ont été dispersés des CNT [21]. Quand ces composites sont immergés dans des solvants, ils se gonflent de solvant et la conductivité diminue. Néanmoins les variations de résistivité importantes sont observées lors d'immersions dans des bons solvants du PCL. La dissolution de la matrice restreint alors l'utilisation des composites PCL/CNT à seulement quelques cycles. Nos systèmes ont l'avantage de pouvoir subir des expansions volumiques réversibles de grande amplitude qui s'accompagnent de modifications de résistivité d'au moins 5 ordres de grandeur. De plus grâce à la capacité de suivre à la fois le gonflement volumique et la résistivité nous avons pu expliquer la variation de résistivité observée par un mécanisme type effet tunnel.

VI.B. Conclusion intermédiaire

Nous avons étudié dans cette partie des gels originaux de CNT. Ceux-ci sont obtenus à partir de composites avec une microstructure correspondant à un réseau de CNT consolidé par du PA6 (greffé et libre) dans une matrice de PE* (greffé et libre). L'adsorption du PA6 permet, au dessus de la percolation du réseau de CNT, d'extraire le PE* libre sans dissoudre le matériau. La présence de PE* greffé conduit par effet de la pression osmotique à un gonflement réversible du gel jusqu'à 7 fois sa taille après séchage dans un bon solvant du PE*. Les propriétés de gonflement réversibles sont permises par le repliement des CNT induit par la rotation des jonctions de CNT ainsi que par les défauts du réseau (lacunes et CNT pendants).

Les matériaux possèdent aussi des propriétés élastiques aux faibles et grandes déformations. Cette élasticité permet une manipulation facile du matériau et une absorption de solvant organique efficace même lorsque celui-ci est soumis à de fortes contraintes en compression.

Finalement nous avons montré que les propriétés électriques du gel varient d'un état isolant lorsqu'il est gonflé à un état conducteur lorsqu'il est sec. La capacité d'utiliser ce comportement singulier pour une application type senseur a été démontrée. La variation rapide de la résistivité en fonction du gonflement suit une loi d'effet tunnel en dessous d'une valeur critique de gonflement. Ceci suggère que la déformation macroscopique a une influence locale sur les nœuds du réseau de CNT dans les premiers temps du gonflement.

VI.C. Renforcement d'un gel thermoplastique PE*/PA6

Nous traitons ici de gels obtenus à partir d'un alliage PE*/10*s*PA6 et de composites PE*/10*s*PA6-NT avec différents taux de CNT. Ces matrices possèdent 10% massique de PA6 (le double de précédemment).

La morphologie de l'alliage PE*/10*s*PA6 non chargé a été décrite dans le chapitre V et correspond à une dispersion de domaines non contigus de PA6 dans une matrice de PE*. Après immersion dans le TCB à 140 °C, le PE* non greffé de l'alliage PE*/10*s*PA6 est extrait sans solubiliser le matériau. Nous rappelons que dans le chapitre précédent l'alliage PE*/5*s*PA6 (5% de PA6) était soluble dans les mêmes conditions. Cette propriété découle du fait qu'une grande proportion de copolymères multi-greffés ponte les domaines de PA6 dans l'alliage PE*/10*s*PA6.

Les composites PE*/10*s*PA6-NT ont été obtenus après ajout de CNT dans l'alliage PE*/10*s*PA6. Comme pour l'alliage à 5% de PA6, le PA6 (libre et greffé) migre sur les CNT (cf. chapitre V). Le PE* libre des composites peut être extrait sans dissolution des matériaux.

VI.C.1. Synthèse et nomenclature

Les alliages et composites utilisés pour la synthèse des gels sont découpés à l'emporte pièce dans des plaques de 1mm de hauteur : les cylindres obtenus font 5 ou 8 mm de diamètre. Pour obtenir les gels d'intérêts, le PE* libre est extrait dans du TCB à 140 °C (2 h) de l'alliage PE*/10*s*PA6 et des composites PE*/10*s*PA6-NT possédant entre 1% et 8% en masse de CNT. La nomenclature choisie est GRxPA6 pour le gel non chargé et GRxPA6-yNT pour les gels chargés où x et y correspondent respectivement aux quantités massiques de PA6 (greffé et libre) et de CNT calculées à partir de l'extrait sec. Les matériaux étudiés dans cette partie et leurs compositions sont résumés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7. Composites utilisés et les gels correspondants après extraction du PE* libre. La composition massique des gels en PE* greffé, PA6 (greffé et libre) et en CNT est calculée à partir de l'extrait sec.

Composite	Gel	Composition du gel / extrait sec		
(avant extraction)	*(après extraction)*	*%PE* greffé (g/g)*	*PA6 total (g/g)*	*% CNT (g/g)*
PE*/10*s*PA6	GR35PA6	65%	35%	-
PE*/10*s*PA6-1NT	GR33PA6-4NT	63%	33%	4%
PE*/10*s*PA6-3NT	GR31PA6-10NT	59%	31%	10%
PE*/10*s*PA6-5NT	GR29PA6-15NT	55%	29%	16%
PE*/10*s*PA6-8NT	GR27PA6-23NT	50%	27%	23%

VI.C.2. Propriétés de gonflement

Les matériaux extraits peuvent être séchés et gonflés réversiblement dans du TCB à 140 °C. Une fois gonflés, ils sont étudiés rapidement pour éviter la cristallisation du PE*. Les valeurs de gonflements Q_p (eq. 3) des gels par du TCB à 140 °C sont répertoriées dans le **Tableau 8**. A partir de ces valeurs de gonflement, nous obtenons les fractions volumiques de CNT (Φ_{CNT}) et de PA6 (Φ_{PA6}) dans le gel gonflé.

Dans les gels, le gonflement diminue avec le taux de charges jusqu'à un gonflement $Q \sim 5$ pour l'échantillon GR29PA6-15NT (1.5vol% de CNT). Au dessus de cette teneur en CNT, le gonflement augmente à nouveau.

Tableau 8. Valeurs de gonflement Q_p, fraction volumique de PE* (Φ_{PE}), de PA6 (Φ_{PA6}) et de CNT (Φ_{CNT}) dans les gels, le ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} est donné à titre indicatif.

Echantillon	Q_p	Φ_{PE} (vol%)*	Φ_{PA6} (vol%)*	Φ_{CNT} (vol%)*	Φ_{PA6}/Φ_{CNT}
GR35PA6	8.0 ± 0.4	8.2%	3.7%	0%	∞
GR33PA6-4NT	7.7 ± 0.3	8.5%	3.9%	0.2%	19.5
GR31PA6-10NT	6.4 ± 0.2	10.2%	4.6%	0.7%	6.6
GR29PA6-15NT	5.2 ± 0.3	12.1%	5.5%	1.5%	3.7
GR27PA6-23NT	5.8 ± 0.2	11.1%	5.1%	2.3%	2.2

**Les fractions volumiques sont calculées en prenant les valeurs suivantes de densité : d(PE*) = 0.95, d(PA6) = 1.1, d(CNT) = 2.15 et d(TCB) = 1.46.*

VI.C.3. Elasticité du gel

Afin de tester l'élasticité des matériaux précédents (gonflés par du TCB), nous sollicitons ces derniers en compression uni-axiale à une contrainte imposée de 550 kPa/min. Les échantillons ne sont pas immergés dans un solvant au cours de ces essais.

La **Figure 23** représente les courbes obtenues lors du premier cycle de charge-décharge pour les matériaux possédant entre 0vol%, et 2.3vol% de CNT. Le matériau non chargé a un comportement élastique typique d'un élastomère : après 15% de déformation il revient jusqu'à sa taille initiale. Les charges renforcent le matériau jusqu'à 1.5vol% de CNT : pour une même déformation la contrainte augmente avec le taux de CNT. Pour le gel le plus chargé en CNT (2.3vol%), les propriétés en compression diminuent à nouveau par rapport au gel à 1.5vol% de CNT.

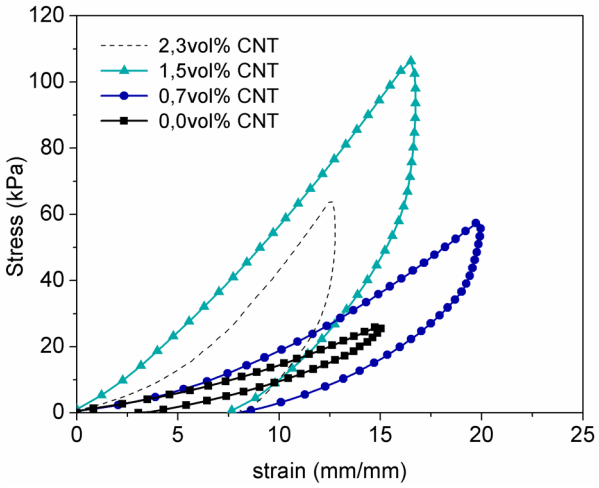


Figure 23. Premier cycle de charge/décharge des gels avec des teneurs croissantes en CNT : 0vol% (GR35PA6), 0.7vol% (GR31PA6-10NT), 1.5vol% (GR26PA6-15NT) et 2.3vol% (GR26PA6-23NT).

Nous avons calculé le module d'Young (*E*) des gels en calculant la pente aux faibles déformations sur la première courbe de compression des gels. Les valeurs sont résumées dans le **Tableau 9** et représentées sur la **Figure 24a**. La pression osmotique est calculée de la même manière que précédemment (eq. 4), les valeurs obtenues en prenant en compte la fraction volumique de PE* sont dans le **Tableau 9**. Les valeurs de gonflement mesurées précédemment pour les mêmes matériaux sont sur la **Figure 24b**.

Tableau 9. Valeurs de gonflement Q_p, fraction volumique de CNT (Φ_{CNT}) et de PE* (Φ_{PE}).

Echantillon	E *(kPa)*	Φ_{CNT} *(vol%)*	Φ_{PE} (vol%)*	Π *(kPa)*	Φ_{PA6}/Φ_{CNT}
GR35PA6	74 ± 25	0%	8.2%	25	∞
GR33PA6-4NT	99 ± 8	0.2%	8.5%	28	19.5
GR31PA6-10NT	120 ± 17	0.7%	10.2%	42	6.6
GR29PA6-15NT	495 ± 50	1.5%	12.1%	62	3.7
GR27PA6-23NT	293 ± 53	2.3%	11.1%	51	2.2

Comme précédemment, la pression osmotique varie en fonction du taux de charge de la même manière que le module élastique E. Le module E suit deux comportements en fonction du taux de charges. Pour les gels faiblement chargés, en dessous de 1vol% de CNT, l'évolution du module est linéaire avec le taux de charges. Pour les taux de charges plus élevés, les valeurs de modules augmentent considérablement : le renforcement est beaucoup plus important. La transition entre les deux comportements a lieu lorsque le ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} devient inférieur à 4.

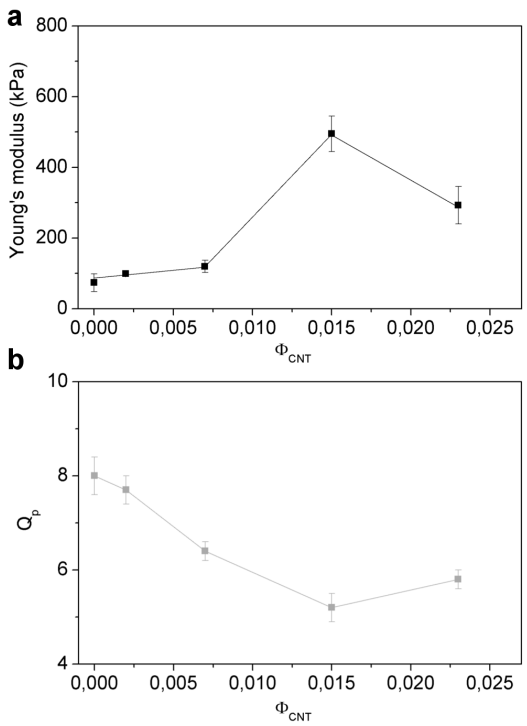


Figure 24. Module d'Young et valeur de gonflement Q_p pour les gels GRPA6-NT avec des teneurs croissantes en CNT.

La **Figure 25** représente les mesures de recouvrance pour les gels étudiés ici et calculées selon la formule 5. Les valeurs sont obtenues à partir du premier cycle de charge-décharge. Le gel GR35PA6 non chargé possède une déformation résiduelle permanente faible pour des taux de déformation allant jusqu'à 20%. Au-delà de cette déformation la fracture du gel est visible par une chute de la recouvrance (SR). La déformation permanente augmente ensuite progressivement pour les gels chargés de 0.2vol% à 1.5vol% de CNT. Ces matériaux gardent tout de même des propriétés élastiques réversibles avec SR supérieur à 60% pour des déformations inférieures à 20%. Nous notons aussi que pour le gel le plus chargé, contenant 2.3vol% de CNT, le recouvrement chute. Ceci traduit une augmentation drastique de l'endommagement du gel en compression.

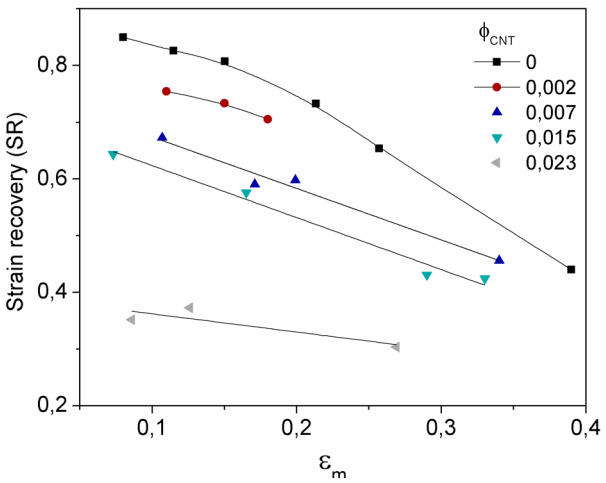


Figure 25. Mesure de taux de recouvrance SR en fonction de la déformation maximum ε_m imposée, les droites sont des repères pour les yeux.

VI.C.4. Diagramme de phase

Au vu des expériences précédentes nous pouvons réaliser le diagramme de phase de la **Figure 26a**. La délimitation des différents comportements est donnée en fonction du taux volumique de charge (Φ_{CNT}), du ratio de la fraction volumique de PA6 et de la fraction volumique de CNT (Φ_{PA6}/Φ_{CNT}). Les points expérimentaux sont indiqués par des pastilles bleues.

- La première zone est identifiée entre Φ_{CNT} = 0% et Φ_{CNT} = 1% : *Renforcement d'un gel thermoplastique.*

Le point à Φ_{CNT} = 0 correspond au gel GR35PA6 non chargé. Nous avons vu que celui-ci se comporte comme un gel thermoplastique [22]. L'élasticité observée est due au PE* des copolymères multi-greffés joignant les domaines dur de PA6. Sur le schéma de la **Figure 26b** nous avons représenté ce gel comme une dispersion de domaines durs en vert pour le PA6, liés par des ressorts en bleu représentant les chaînes de PE* pontant. Lorsque le taux de charge augmente, les CNT sont dispersés individuellement dans la matrice thermoplastique (**Figure 26c**). Le module augmente alors linéairement avec le taux de charge. Cette évolution peut être prédite avec des modèles de renforcement « classique » type Halpin-Tsai [23]. Les propriétés élastiques aux grandes déformations sont faiblement altérées.

Dans cette première zone le gonflement diminue avec la fraction de charge. Cette propriété a déjà été observée dans des hydrogels de PDMA chargé par de la silice [24] ou dans des systèmes modèles de gels à base d'acrylates renforcés par des particules de silices

fonctionnalisées [25]. La diminution du gonflement avec le taux de charge traduit alors une bonne adhésion charge-matrice. Dans notre cas l'adsorption du PA6 (greffé et libre) permet d'observer le même phénomène.

- La deuxième zone est identifiée pour $\Phi_{CNT} > 1\%$: *Consolidation du réseau de CNT*

Pour le gel chargé à 1.5vol% ($\Phi_{PA6}/\Phi_{CNT} = 3.7$) le gonflement continue de diminuer et le gel garde de bonnes propriétés élastiques aux grandes déformations. Les valeurs de modules augmentent considérablement : le modèle Halpin-Tsai ne peut pas justifier ce changement de comportement. La sollicitation du réseau de CNT, au-delà de la concentration $\Phi_{CNT} = 1$ explique l'augmentation drastique des propriétés (**Figure 26d**). Cette concentration correspond alors au seuil de percolation du réseau de CNT consolidé par du PA6.
Lorsque la concentration en CNT atteint $\Phi_{CNT} = 2.3\%$ ($\Phi_{PA6}/\Phi_{CNT} = 2.2$), le module diminue et le gonflement augmente. L'endommagement aux grandes déformations devient très important. Ces pertes de propriétés peuvent être dues aux défauts dans le réseau CNT/PA6. Le taux de CNT élevé peut en premier lieu augmenter le nombre d'agrégats dans le matériau. De plus le ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} diminue : le copolymère disponible pour consolider le réseau peut être en défaut par rapport à la quantité de CNT dispersé (**Figure 26e**).

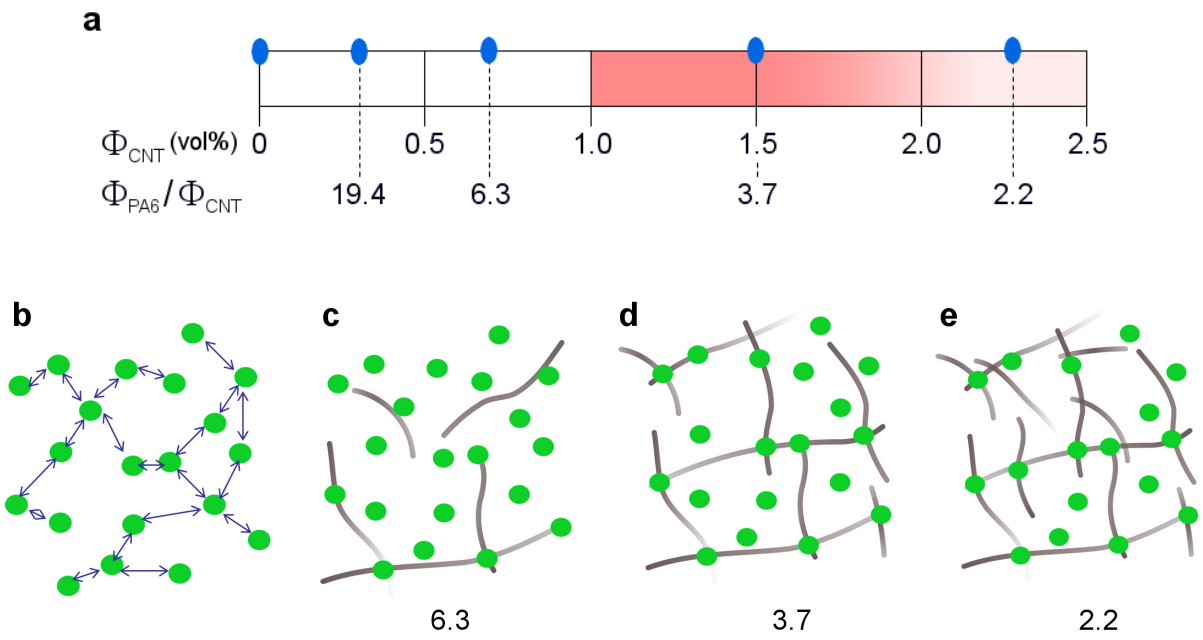


Figure 26. a) Diagramme de phase des gels GRPA6-NT montrant la délimitation entre le renforcement d'un élastomère (en blanc) et la consolidation d'un réseau de CNT (en rouge), les points expérimentaux sont en bleu. b-e) schéma correspondant aux différentes zones du diagramme de phase, l'indication en bas est le ratio Φ_{PA6}/Φ_{CNT} correspondant au schéma.

VI.D. Discussion et conclusion

Nous avons obtenu des gels chargés en CNT à partir de composites. Les composites utilisés possèdent des matrices composées de PE* libre, de PA6 libre et de copolymères greffés PE*-g-PA6. La quantité totale de PA6 est inférieure à 10% en masse. Dans ces proportions, le PA6 (libre et greffé) s'adsorbe sur les CNT (cf. chapitre V). Pour obtenir les gels nous avons démontré qu'il suffit d'extraire le PE* libre des composites. La propension des gels à être gonflés de manière réversible dans un bon solvant du PE* ainsi que les propriétés élastiques ont été étudiées.

Dans une première partie nous avons étudié des gels obtenus à partir de composites à faible teneur en PA6 (5%). Dans l'alliage non chargé les domaines de PA6 ne sont ni contigus ni connectés par du copolymère : celui-ci est soluble dans un solvant du PE*. Au-delà de la percolation des CNT, l'adsorption du PA6 consolide le réseau de CNT et le matériau devient insoluble dans un solvant du PE*. Ainsi trois gels (GPA6-NT) avec des concentrations en CNT de 0.9vol% à 2.1vol% de CNT (après gonflement dans du TCB) sont obtenus.

Dans une deuxième partie les composites utilisés pour obtenir les gels contiennent une quantité double de PA6 (10%). Les domaines de PA6 non contigus dans l'alliage (non chargé) sont reliés par du copolymère multi-greffé : l'alliage n'est pas soluble dans un solvant du PE*. Après extraction du PE* libre nous obtenons des gels GRPA6-NT contenant entre 0vol% et 2.3% de CNT (après gonflement dans du TCB).

Nous proposons de réunir sur la **Figure 27** le module d'Young en fonction du gonflement Q_p pour tous les gels synthétisés. Deux familles semblent se dégager :

- Les trois points situés dans la région (1) correspondent aux gels GRPA6-NT avec 0vol%, 0.2vol% et 0.7vol% de CNT. Pour ces quantités de CNT, les charges ne forment pas un réseau.
- La région (2) rassemble les gels GRPA6-NT avec 1.5vol% et 2.3vol% de CNT et les trois gels GPA6-NT avec 0.9vol%, 1.7vol% et 2.1vol% de CNT. Ici, les CNT sont au dessus du seuil de percolation : ils forment un réseau au sein des gels.

Les gels classés dans la première catégorie correspondent à la partie blanche du diagramme de la **Figure 26**. Le seuil de percolation n'étant pas atteint, le comportement de ces gels à faible teneur en CNT a été décrit comme celui d'un gel thermoplastique renforcé (**Figure 27b**). Ils possèdent un ratio $\Phi_{PA6}/\Phi_{CNT} > 4$.

La seconde catégorie rassemble les gels GRPA6-NT chargés à 1.5vol% de CNT et 2.3vol% de CNT ainsi que les gels GPA6-NT contenant 0.9vol%, 1.7vol% et 2.1vol% de CNT. La

microstructure proposée est la même et correspond à la consolidation d'un réseau de CNT par le PA6 adsorbé (**Figure 27b**). Pour tous ces gels Φ_{PA6}/Φ_{CNT} est compris entre 1 et 4. Ce ratio correspond à l'optimum pour la formation du réseau consolidé selon le schéma de la **Figure 27b**. Les modules plus élevés par rapport aux gels de la famille 1 sont dus à la sollicitation du réseau de CNT.

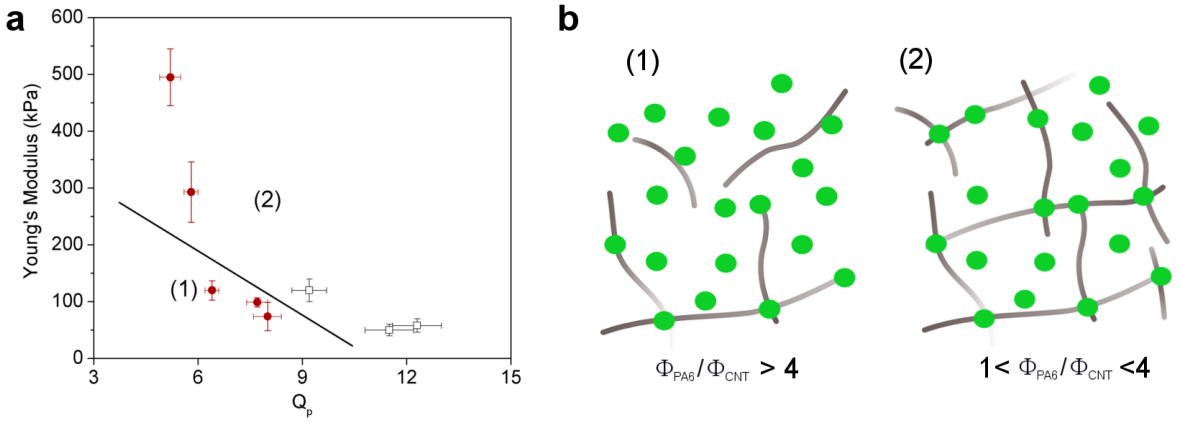


Figure 27. a) Variation du module d'Young en fonction du gonflement pour les gels de CNT. Les points expérimentaux des gels GPA6-NT sont en noir et ceux des gels GRPA6-NT en rouge. La droite délimite la frontière entre les deux régions (1) : gel renforcé thermoplastique et (2) : consolidation de réseau de CNT par du PA6. b) Schéma des deux types de gels, le PA6 est en vert et les CNT en gris (le PE* n'est pas représenté).

Nous avons montré la synthèse d'un réseau de CNT semi-rigide lié par du PA6 aux jonctions. La présence de copolymère greffé PE*-g-PA6 permet de gonfler le gel dans des bons solvants du PE* par effet de la pression osmotique. Ces gels possèdent alors des propriétés élastiques qui permettent de les manipuler facilement. Les modules sont compris entre 100 et 500 kPa. Le gel peut aussi subir des cycles de gonflements de grandes amplitudes par la capacité du réseau de CNT à se replier et se déplier réversiblement. Enfin, la dépendance de la conductivité électrique en fonction du gonflement permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés électriques stimulables par immersion dans un solvant organique.

La synthèse de ces réseaux de CNT consolidés pourrait être généralisée. La modification du polymère aux jonctions apparaît particulièrement intéressante pour observer la dépendance des propriétés des gels (gonflement et mécaniques) en fonction de la nature de ce polymère.

VI.E. Références

[1] Picu RC. Soft Matter 2011;7:6798-6785.

[2] Jones JL, Marques CM. J Phys France 1990;51:1113-1127.

[3] Kroy K, Frey E. Phys Rev Lett 1996 ;77:306-309.

[4] Wilhelm J, Frey E. Phys Rev Lett 2003;91:1081031-1081034.

[5] Jones JL, Ball RC. Macromolecules 1991;24:6969-6377.

[6] MacKintosh FC, Käs J, Janmey PA;24:4425-4428.

[7] Janmey PA, Hvidt S, Lamb J, Stossel TP. Nature 1990;345:89-92.

[8] Ruddies R, Goldmann WH, Isenberg G, Sackmann R. Eur Biophys J 1993;22:309-321.

[9] Gardel, ML, Shin JH, MacKintosh FC, Mahadevan L, Matsudaira P, Weitz DA. Science 2004; 304:1301-1305.

[10] Hough LA, Islam MF, Hammouda B, Yodh AG, Heiney PA. Nano Lett 2006;6:313-317.

[11] Hobbie EK, Fry DJ. J Chel Phys 2007;126:1249071-1279077.

[12] Hough L, Islam MF, Janmey PA, Yodh AG. Phys Rev Lett 2004;93:168102.

[13] Schoch AB, Shull KR, Brinson LC. Macromolecules 2008;41:4340-4346.

[14] CRC Handbook of Chemistry and Physics.

[15] Rubinstein M, Colby R. Polymer Physics. Oxford. Ch7.

[16] Halary JL, Laupêtre F, Monnerie L. Mécanique des matériaux polymères. Belin 2008. Ch1.

[17] Johnson T, Thomas T. J Macromol Sci, Part B 1997;36:401-416.

[18] Amis EJ, Han CC. Polymer 1982;23:1403-1406.

[19] Zettl U, Hoffmann ST, Koberling F, Krausch G, Enderlein J, Harnau L, Ballauff M. Macromolecules 2009;42:9537-9547.

[20] Connor MT, Roy S, Ezquerra TA, Calleja FJB. Phys Rev B 1998; 57:2286-2294.

[21] Kobashi K, Villmow T, Andres T, Pötschke P. Sensors and Actuators B 2008;134:787-795.

[22] Guo C, Bailey TS. Soft Matter 2010;6:4807-4818.

[23] Halpin JC, Kardos JL. Polymer Eng Sci 1976;16:344-352.

[24] Carlsson L, Rose S, Hourdet D, Marcellan A. Soft Matter 2010;6:3619-3631.

[25] Berriot J, Lequeux F, Montes H, Pernot H. Polymer 2002;43:6131-6138.

Conclusion

Dans ce mémoire nous avons mené diverses expériences et réflexions sur le thème des matériaux composites dits de nouvelle génération. Ce mémoire s'inscrit dans un programme européen, lui-même motivé par le contexte socio-économique actuel où les composites constituent l'avenir des matériaux, à la fois dans la vie courante mais aussi dans les domaines les plus techniques. L'objectif que nous avons poursuivi au cours de ces trois années a été d'obtenir la meilleure partie des nano-charges : nanotubes de carbone dans des matrices polymères. Quand les techniques modernes de dispersions font appel à des méthodes de plus en plus complexes, nous avons souhaité utiliser des méthodes simples et efficaces.

Au cours de nos travaux, nos motivations étaient de combiner à la fois les propriétés des nanotubes comme le renforcement et la conductivité électrique et celle d'une matrice de polymère comme la ductilité. Dans ce but, les propriétés macroscopiques sont systématiquement étudiées. Afin de comprendre les mécanismes en jeu, la microstructure est explorée par diverses techniques de microscopie. Evidemment, le premier défi lors de l'utilisation des nano-charges est leur dispersion : dans cette optique plusieurs voies de dispersion sont explorées.

Dans une première partie nous abordons une méthode de dispersion en solution à l'aide de copolymères tribloc ABC : le poly(styrene-b-butadiene-b-methyl methacrylate) (SBM). Grâce à l'optimisation de la composition des SBM et de la polarité du solvant, les dispersions sont stables et permettent après évaporation du solvant d'obtenir des masterbatches SBM/CNT. Ces derniers sont re-dispersés dans une matrice de polyfluorure de vinylidene (PVDF), compatible avec le bloc M des SBM. Le composite obtenu est nanostructuré avec la présence de particules cœur-couronne de SBM et une couche de SBM adsorbée à la surface des CNT. Cette microstructure permet d'obtenir des composites chargés en CNT et néanmoins ductiles.

L'utilisation des copolymères à blocs a donné l'opportunité d'étudier l'influence des CNT sur les morphologies des matrices SBM. Il est apparu que la morphologie des copolymères est affectée seulement localement par les charges. En utilisant deux copolymères conduisant à deux états de dispersions différents nous avons pu appréhender l'effet de la qualité de dispersion sur les propriétés macroscopiques des composites. Nous montrons ainsi qu'un état de dispersion de moins bonne qualité n'a pas forcément un effet négatif sur les propriétés électriques. Par contre, un état de dispersion de moins bonne qualité conduit à une perte irrémédiable des propriétés mécaniques. Il est ainsi primordial de contrôler cet état de dispersion afin de renforcer des matrices polymères par des CNT.

Dans une deuxième partie de la thèse nous avons étudié des composites de CNT dans des matrices de polyamide-6 (PA6) et de polyéthylène fonctionnalisé (PE*). Le PE* et le PA6 portent des fonctions réactives complémentaires qui leur permettent lors de l'extrusion de réagir pour former des copolymères PE*-g-PA6 de squelette PE* et de greffons PA6.

La première approche se situe dans l'idéologie masterbatch : les CNT sont d'abord mélangés en grande quantité dans du PA6. Ces derniers sont ensuite dispersés dans une matrice PE* pour obtenir des composites avec différentes teneurs en PA6 et en CNT. Cette approche conduit à une dispersion très efficace des CNT grâce à la rupture dynamique des gouttelettes de PA6 lors de la réaction de greffage avec le PE*. Lors de cette même extrusion, la synthèse *in-situ* d'une grande quantité de copolymère permet une structuration co-continue des alliages. Les composites ainsi synthétisés possèdent les propriétés des alliages co-continus: tenue mécanique et résistance aux solvants auxquelles s'ajoutent le renforcement et la conductivité grâce aux CNT.

Nous avons souhaité aller plus loin dans la compréhension des systèmes co-continus chargés CNT. Des taux de charges croissants sont introduits par simple mélange fondu dans un alliage co-continu PE*/PA6. L'état de dispersion est contrôlé en ajustant l'énergie de mélange lors de l'extrusion. La microstructure est celle d'un double réseau PA6-CNT : les CNT forment alors un premier réseau (au-delà du seuil de percolation) dans une matrice de PE*/PA6 qui elle-même est constituée de cylindres de PA6 interconnectés. Cette structuration permet de renforcer considérablement le matériau entre les températures de fusion du PE* et du PA6. Dans cette gamme de température, les CNT forment des ponts entre les domaines de PA6 augmentant la connectivité et donc les propriétés mécaniques. Une interaction spécifique

entre les domaines de PA6 et les CNT a aussi été mise en évidence par une localisation préférentielle des CNT dans la phase PA6 et une croissance épitaxiale de lamelles cristallines de ce polymère à la surface des CNT. Cette observation a conduit à la conception de nouveaux composites.

Par la suite, nous nous sommes principalement intéressés à l'interaction entre le PA6 et les CNT. Pour obtenir la meilleure synergie nous avons démontré que les charges (CNT) et le PA6 des alliages PE*/PA6 doivent posséder les mêmes dimensions caractéristiques : de l'ordre du nanomètre. Nous avons donc fait évoluer les alliages de PE*/PA6 pour obtenir des dispersions micellaires de PA6 dans une matrice de PE*. Lors du mélange de ces alliages PE*/PA6 avec les nano-charges, le PA6 s'adsorbe sur les nanotubes. Cette adsorption a été prouvée par des extractions en solvant sélectif, DSC, DMA, conductivité et microscopie électronique. Au-delà du seuil de percolation le réseau de CNT est donc consolidé à ses jonctions par du PA6 semi-cristallin à haute température de fusion. Alors que l'alliage PE*/PA6 ayant servi de matrice coule à la fusion du PE*, le composite garde des propriétés élastiques jusqu'à la température de fusion du PA6.

Motivés par ces résultats nous avons souhaité développer ce concept de réseau de CNT consolidé pour obtenir des gels. L'obtention de ces matériaux est issue des composites PE*/PA6-NT précédents après extraction du PE* non réagi de la matrice. Ces composites peuvent alors être gonflés de solvant plusieurs fois par rapport à leur dimension après séchage et gardent des propriétés élastiques lorsqu'ils sont gonflés. Nous avons démontré que ce gonflement est réversible et induit par affinité entre le squelette PE* du copolymère greffé et le solvant. La conductivité de ce type de gel est dépendante de son gonflement : le gel est conducteur à l'état sec et isolant lorsqu'il est gonflé. Cette propriété a été illustrée par une application de sensibilité aux solvants où la résistivité évolue réversiblement sur 6 ordres de grandeurs lors de cycles d'immersion et de séchage dans un solvant organique.

Nous avons obtenus au cours de ce travail des matériaux composites cumulant conductivité, ductilité, rigidité et résistance aux solvants. Les approches masterbatches développées ici induisent une nanostructuration de la matrice améliorant les propriétés macroscopiques des composites et leurs valeurs ajoutées. Nous espérons que ces études permettront de nouvelles réflexions pour la conception de composites de nouvelle génération. L'étude la plus passionnante est, à titre personnel, la consolidation de réseaux de nanotubes. Nous avons démontré que la consolidation de réseaux de nanotubes par du copolymère permet d'obtenir des propriétés de gonflement réversible. Ces gels élastiques sont facilement manipulables et possèdent des propriétés de conductivités électriques stimulables par immersion dans un solvant organique. Les réseaux de CNT consolidés pourraient par la suite évoluer en modifiant la nature du polymère utilisé aux jonctions.

Annexe A. Protocoles expérimentaux

A1 – Extrusion

Les polymères sont préalablement séchés à 70 °C ou 80 °C sous vide pendant une nuit. Les alliages ou composites sont ensuite réalisés dans deux micro-extrudeuses à bi-vis co-rotatives, de marque DACA (capacité 5 cm^3) ou DSM (capacité 15 cm^3). La durée d'extrusion, la vitesse de rotation des vis et la température sont précisés en fonction des matériaux extrudés. Les extrusions se déroulent sous atmosphère d'azote.

A2 – Extraction sélective

Pour caractériser les alliages PE*/PA6 et composites PE*/PA6-NT, deux étapes d'extractions consécutives sont effectuées. Les fractions des constituants de l'alliage: PE* non réagi (x_{PE*}), PA6 non réagi (x_{PA6}) et copolymère PE*-g-PA6 ($x_{PE*-g-PA6}$) sont déterminées par bilan de masse.

Tout d'abord, le PE* non réagi est extrait pendant 48 h dans du chloroforme à reflux en utilisant un extracteur de Soxhlet. A la fin de l'extraction, la fraction soluble est évaporée sous pression réduite pour récupérer la fraction x_{PE*}. Le résidu solide de la cartouche est séché sous pression réduite. La deuxième étape consiste à extraire le PA6 non réagi du résidu solide de la première extraction dans de l'acide formique à 38 °C pendant 24 h. Le solide restant à la fin de l'extraction dans l'acide formique est séché sous pression réduite et contient la fraction $x_{PE*-g-PA6}$. Le surnageant est précipité par addition dans de l'eau distillée. Ce précipité est récupéré par filtration sur Büchner et séché sous pression réduite pour obtenir la fraction x_{PA6}. A la fin des deux étapes d'extraction, la condition $x_{PA6} + x_{PE*} + x_{PE*-g-PA6} = 1$ est vérifiée. La composition des copolymères PE*-g-PA6 en PE* et PA6 peut alors être calculée à partir des bilans de masse. Il est à noter que pour les alliages à faibles teneurs en PA6, l'extraction peut être inversée pour des raisons de praticité en réalisant d'abord l'extraction dans l'acide formique puis ensuite l'étape en Soxhlet dans du chloroforme sans que cela change le bilan final.

Un autre type d'extraction a aussi été utilisé pour les composites co-continus PE*/PA6-NT. Comme précédemment le PE* est extrait en premier par immersion du jonc extrudé à 140 °C pendant 6 h dans du 1,2,4-trichlorobenzene (TCB), sélectif du PE*. Ensuite les chaînes de PA6 non réagi sont extraites par immersion dans du hexafuoro-2-propanol (HFIP), sélectif du PA6, à temperature ambiante pendant 18 h.

A3 – Microscopie électronique à transmission (TEM)

Les échantillons observés sont des coupes de polymère de 50 nm d'épaisseur. Les coupes sont réalisées à -100 °C à l'aide d'un ultra-cryomicrotome (Leica Ultracut) équipé d'un couteau de diamant. Les coupes sont ensuite déposées sur des grilles de cuivre et peuvent être marquées pour améliorer le contraste. Les observations sont réalisées sur un microscope électronique Zeiss CEM902 avec une tension d'accélération de 80 kV.

Pour observer les différentes microstructures, deux marquages différents sont utilisés :

- Le PA des alliages PE*/PA est marqué à température ambiante à l'aide d'une solution d'acide phosphotungstique ($H_3PO_4.12WO_3$, 2% en masse), d'alcool benzylique (2% en masse) et d'eau distillée (96% en masse). Les grilles sont déposées à la surface de la solution qui marque préférentiellement les zones amorphes du PA, moins dense que les zones cristallines.
- Le marquage au tétraoxyde d'osmium (OsO_4) est sensible aux doubles liaisons carbone-carbone. Ce marquage utilisé pour les composites de SBM ou contenant du SBM révèle préférentiellement la phase B qui apparaît en noir et la phase S qui apparaît en gris. Les grilles sont placées pendant 30 min dans une fiole fermée en présence de quelques gouttes d'une solution d'OsO_4 concentrée. Les vapeurs dégagées suffisent à marquer les échantillons.

A4 – Microscopie optique

Les observations en microscopie optique sont réalisées avec un microscope Leitz DMRXE en mode transmission et pour des grossissements x5 ou x10. Ces observations permettent de vérifier la qualité de dispersion des composites ou des solutions de CNT stabilisées.
Pour les solutions, une goutte est directement déposée entre deux plaques de verre. Pour les composites, des films fins de 1 à 5 µm d'épaisseur sont obtenus soit par microtomie (Leica RM 2265) soit après pressage à haute température.

A5 – Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les échantillons ont été caractérisés par analyse mécanique dynamique (DMA) sur un appareil TA Instrument Q800. Deux mors sont utilisés :

- Tension-film : les échantillons testés sont des barreaux de 25 mm de hauteur, 4-5 mm de largeur et 0.4-0.6 mm d'épaisseur. Les mesures du modules de conservation E', du module de perte E'' et de tangente delta sont réalisées dans le régime linéaire à 0.1% de déformation et à la fréquence de 1Hz. La température varie de -120 °C à 240 °C à une vitesse de 3 °C/min.
- Compression : le mors compression a permis d'obtenir les courbes de contrainte-déformation sur les gels gonflés. Les gels possèdent un diamètre de 6 mm pour une épaisseur de 1 mm. Sauf précision contraire, les essais sont faits en contrainte imposée à la vitesse de 550 kPa/min. Pour les mesures en immersion un bac de rétention de solvant a aussi été utilisé.

A6 – Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les échantillons ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de déterminer d'éventuelles transformations endothermiques (fusion) ou exothermiques (cristallisation) au sein d'un matériau. Les mesures ont été réalisées sous balayage d'hélium sur un appareil TA instrument Q1000.

Pour les composites solides 8 à 10 mg de produit suffisent et le protocole suivant est appliqué :

- Premier chauffage à 10 °C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 260 °C,
- Isotherme à 260 °C pendant 5 minutes pour effacer l'histoire thermique,
- Refroidissement à -10 °C/min jusqu'à -100 °C,
- Deuxième chauffage de -100 °C jusqu'à 260 °C à 10 °C/min.

Pour les gels gonflés 120 à 140 mg de produit sont nécessaire et le protocole est modifié :

- Refroidissement à partir de la température ambiante jusqu'à 3 °C,
- Isotherme 5 min à 3 °C,
- Premier chauffage à 2 °C/min de 3 °C à 100 °C,
- Refroidissement à -2 °C/min jusqu'à 3 °C.

A6 – Traction

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron 5564. Les éprouvettes de traction sont découpées sur une plaque d'échantillon de 500 µm d'épaisseur. Les éprouvettes en forme d'altère ont une largeur de 2 mm pour une longueur utile de 10 mm. Les essais sont réalisés à température ambiante avec des vitesses de déformations de 20 mm/mn, 50 mm/mn ou 500 mm/mn. Un minimum de 3 éprouvettes est testé pour vérifier la reproductibilité.

A7 – Resistivité

Les mesures de résistivité sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un source-mètre Keithley 2400. Un montage 4 sondes fait maison (**Figure 1a**) est utilisé et permet d'appliquer un courant (I) entre les deux électrodes les plus éloignées et de mesurer une tension (V) entre les électrodes centrales. La résistivité (ρ) est calculée selon :

$$\rho = \frac{V \times L}{I \times d}$$

Où d est la distance entre les électrodes centrales et L est la longueur des électrodes. Le contact entre l'échantillon est les électrodes est assuré par un micro-étau. La valeur de ρ est obtenue en choisissant une gamme d'intensité où la tension mesurée varie linéairement avec l'intensité imposée (**Figure 1b**).

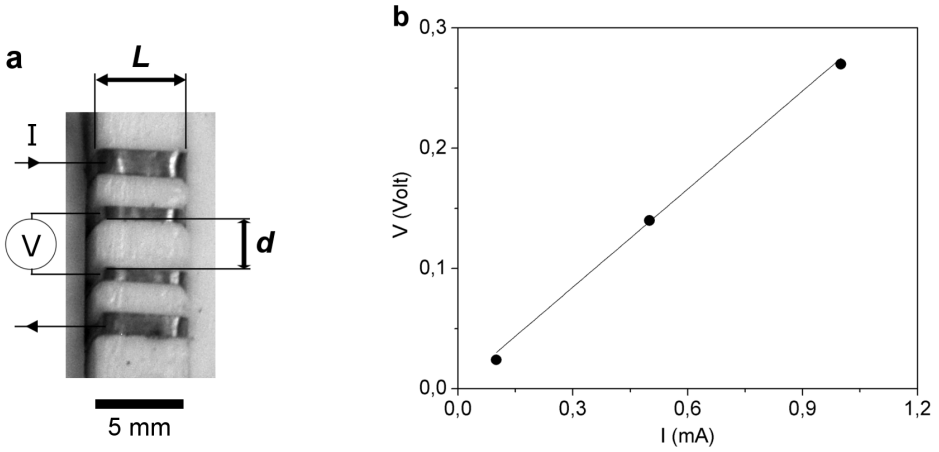


Figure 1. a) Photos des 4 électrodes utilisées dans le montage de résistivité, b) exemple de mesure de résistivité « correcte » où la tension mesurée varie linéairement avec l'intensité imposée.

Annexe B. Propriétés des alliages PE*/10*s*PA6-NT

B1 – DSC

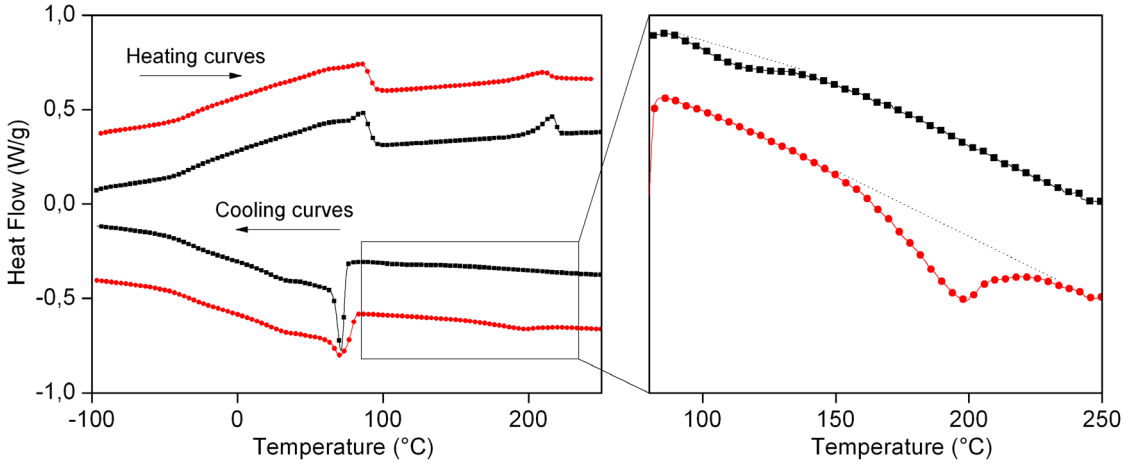


Figure 2. DSC de l'alliage PE*/10*s*PA6 non chargé (carré noir) et du composite PE*/10*s*PA6-5NT (rond rouge). L'effet nucléant des CNT dans la phase PA6 est visible par une augmentation de la température de cristallisation du PA6 de près de 100 °C.

B2 – DMA (1Hz, 3 °C/min, 0.1% déformation)

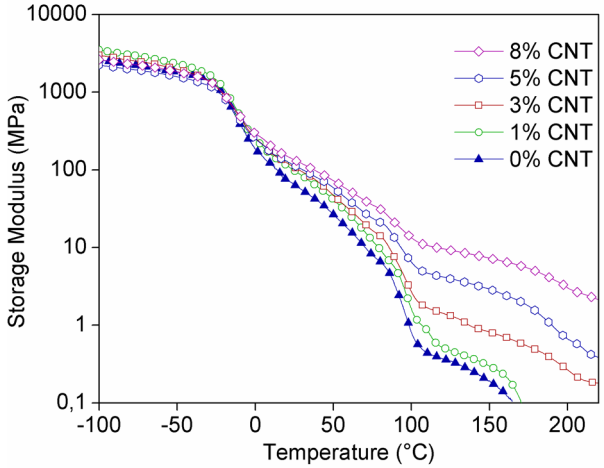


Figure 3. DMA de l'alliage PE*/10*s*PA6 non chargé et des composites PE*/10*s*PA6-NT.

Tableau 1. Module de conservation (E') des composites PE*/10*s*PA-NT.

CNT *(wt%)*	E'(25°C) *(MPa)*	E'(150°C) *(MPa)*
0	65	0.2
1	94	0.3
3	105	0.8
5	114	3.0
8	130	7.2

B3 – Traction (50 mm/mn)

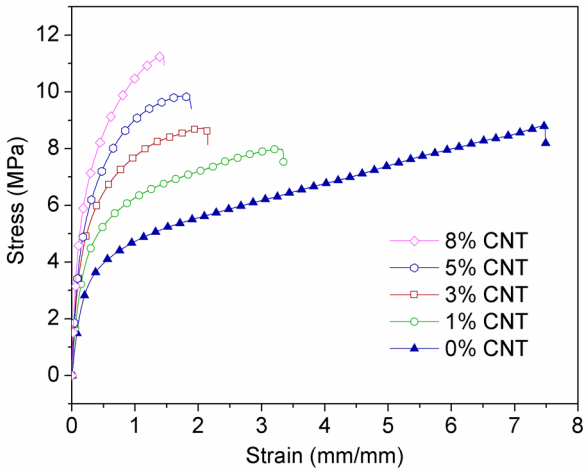


Figure 4. Traction de l'alliage PE*/10*s*PA6 non chargé et des composites PE*/10*s*PA6-NT.

Tableau 2. Contrainte seuil (σ_s), contrainte à la rupture (σ_b) et élongation à la rupture (ε_b) des composites PE*/10*s*PA6-NT.

CNT *(wt%)*	σ_s *(MPa)*	σ_b *(MPa)*	ε_b *(mm/mm)*
0	4.6 ± 0.1	8.6 ± 0.3	5.6 ± 0.2
1	5.9 ± 0.3	8.2 ± 0.2	3.3 ± 0.2
3	7.6 ± 0.4	8.9 ± 0.3	2.2 ± 0.4
5	9.6 ± 0.2	10.1 ± 0.1	1.9 ± 0.1
8	10.6 ± 0.3	11.3 ± 0.2	1.5 ± 0.8

Annexe C. DMA de PE*/5*s*PA11 et du composite PE*/5*s*PA11-5NT

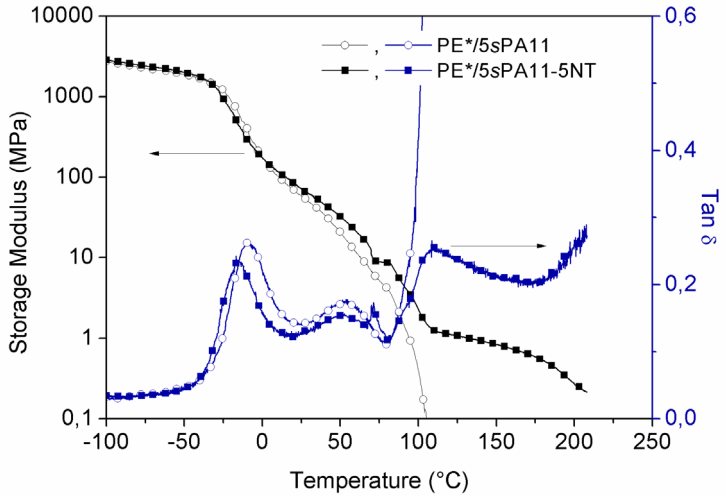


Tableau 3. Module de conservation (E') de l'alliage PE*/5*s*PA11 et du composite PE*/5*s*PA11-5NT.

Echantillon	E'(25°C) *(MPa)*	E'(150°C) *(MPa)*
PE/5sPA11*	58	-
PE/5sPA11-5NT*	72	0.9

Annexe D. DMA du gel sec G23PA6-26NT

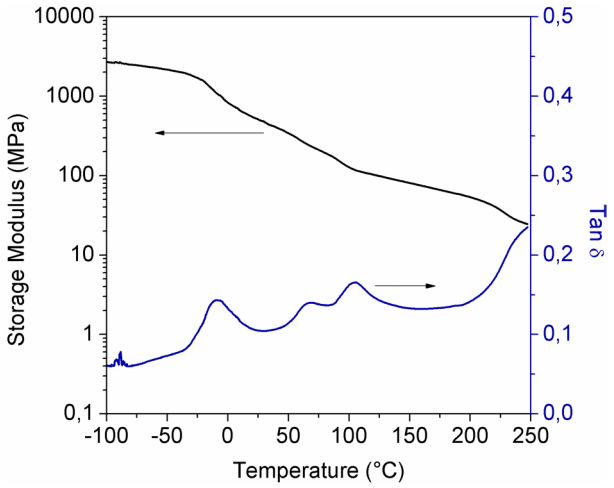


Figure 5. DMA (1Hz, 0.1% déformation, 3 °C/min) du gel sec G23PA6-26NT. Les modules de conservations à 25 °C et 150 °C valent respectivement

Tableau 4. Module de conservation (E') du gel G23PA6-26NT sec.

	25 °C	150°C
E' *(MPa)*	510	81

Dispersion de nanotubes de carbone dans les polymères : de la nanostructuration aux composites hautes performances

Nous avons synthétisé des composites nanostructurés de nanotubes de carbone (CNT) par deux approches différentes. La première approche se base sur la dispersion dans une matrice d'intérêt d'un masterbatch de polymère fortement chargé en CNT optimisé pour d'une part aider à la dispersion des CNT et d'autre part pour induire une nanostructuration de la matrice. Un masterbatch de poly(styrene-b-butadiene-b-methyl methacrylate) et de CNT re-dispersé dans une matrice de polymère fluoré a permis d'obtenir des composites chargés et néanmoins ductiles. Nous avons aussi utilisé un masterbatch réactif à base de polyamide-6 (PA6). La morphologie co-continue réalisée après ajout de polyéthylène maléisé (PE*) permet d'obtenir des composites cumulant : rigidité, ductilité, résistance aux solvants et conductivité. Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous avons démontré une interaction spécifique entre la phase PA6 et les CNT de composites à matrice PE*/PA6 nanostructurée. Le PA6 s'adsorbe sur les CNT ce qui conduit (au dessus d'un seuil de percolation) à des composites possédant comme microstructure un réseau de nanotubes consolidé à ses jonctions par du PA6. Ce réseau « brasé » permet d'obtenir des composites avec des propriétés uniques de tenue haute température. De manière surprenante, nous avons démontré qu'après extraction de la matrice PE* le réseau de nanotubes consolidé se comporte comme un gel. Ces gels originaux peuvent être gonflés par différents solvants de manière parfaitement réversible et possèdent des propriétés électriques dépendantes de leurs taux de gonflement.

Mots-clés: Nanotubes de carbone, composite, nanostructuration, propriétés mécaniques et électriques, brasage de nanotubes, gels de nanotubes

Dispersion of carbon nanotubes in polymers: from nanostructuration to high performances composites

We have synthesized nanostructured composites of carbon nanotubes (CNT) in two different ways. The first method relies on the dispersion in a matrix of a masterbatch containing polymers and high loading of CNT. The masterbatch contents were optimized on the one hand to help the CNT dispersion and on the other hand to modify the properties of the matrix by structuring it. A masterbatch of poly(styrene-b-butadiene-b-methyl methacrylate) and CNT was re-dispersed in a fluoride polymer and yielded a stiff and ductile composite. We also used a reactive masterbatch with polyamide-6 (PA6) and CNT. The co-continuous morphology achieved after adding maleized polyethylene resulted in composites that combine stiffness, ductility, solvent resistance and electrical conductivity. The second method allowed us to demonstrate a specific interaction between PA6 and CNT inside nanostructured PE*/PA6 matrices. The PA6 adsorbs on the CNT resulting (above a percolation threshold) in a composite showing a microstructure of a soldered CNT network brazed by PA6. This brazed network yields composites with unique high temperature creep resistance. Surprisingly, we showed that after extracting the PE* matrix, the soldered network behaves like a gel. These new kinds of gels can be reversibly swollen by the addition of different solvents and possess dynamic electrical properties which depend on their swelling ratio.

Key-words: Carbon nanotubes, composite, nanostructuration, mechanical and electrical properties, brazing of nanotubes, gels of nanotubes