



**HAL**  
open science

# Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales

C. Mercader

► **To cite this version:**

C. Mercader. Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT : . tel-00583812

**HAL Id: tel-00583812**

**<https://theses.hal.science/tel-00583812v1>**

Submitted on 6 Apr 2011

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

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

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

CELIA MERCADER

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

---

## **Filage continu de fibres de nanotubes de carbone : de la solidification aux propriétés finales**

---

Date de soutenance : 16 Novembre 2010

Après avis de : M. Jean-Jacques Benattar Rapporteur

Mme. Martine Mayne-L'Hermitte Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

M.	François Barthélémy	Ingénieur DGA	Examineur
M.	Jean-Jacques Benattar	Ingénieur de recherche, CEA	Rapporteur
M.	Alain Derré	Chargé de recherche, CNRS	Invité
M.	Georges Hadziioannou	Professeur, Université Bordeaux I	Examineur
Mme.	Martine Mayne-L'Hermitte	Ingénieur de recherche, CEA	Rapporteur
M.	Philippe Poulin	Directeur de recherche, CNRS	Directeur de thèse
M.	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS	Examineur



---

# TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
Chapitre I - Etude bibliographique et problématiques	5
I.1 Généralités sur les fibres.....	7
I.1.1 Les fibres chimiques.....	7
I.1.2 Les fibres synthétiques à base polymère.....	10
I.1.3 Les fibres à hautes performances mécaniques.....	12
I.1.4 Les fibres conductrices.....	14
I.1.5 Les technologies de filage en voie solvant.....	16
Voie sèche.....	16
Voie humide.....	17
Voie hybrides par jet d'air sec.....	19
I.1.6 Les fibres de PVA.....	20
Synthèse du PVA.....	20
Interactions entre les chaînes de PVA.....	21
Procédés de filage industriel du PVA.....	22
Réticulation du PVA.....	24
I.1.7 Théorie du renfort par les fibres.....	26
I.2 Les nanotubes de carbone.....	27
I.2.1 Présentation.....	27
Historique.....	27
Structure.....	27
I.2.2 Synthèse des nanotubes.....	29
I.2.3 Propriétés.....	31
Propriétés mécaniques.....	31
Propriétés électriques.....	32
Autres propriétés.....	33
I.3 Les fibres composites de nanotubes de carbone.....	35
I.3.1 Fibres obtenues par électrofilage.....	35
I.3.2 Fibres obtenues par voie fondue.....	37

I.3.3	Fibres obtenues par coagulation dans un bain statique .....	39
I.3.4	Mise en solution des nanotubes de carbone .....	41
I.3.5	Fibres obtenues par coagulation dans un bain en écoulement .....	45
I.3.6	Propriétés des fibres de nanotubes de carbone obtenues par coagulation .....	49
	Propriétés mécaniques .....	49
	Propriétés électriques .....	50
I.3.7	Traitement post-synthèse des fibres .....	52
I.4	Propriétés thermomécaniques de matériaux nanocomposites.....	53
I.5	Bilan et problématiques .....	56
I.6	Bibliographie .....	57

## Chapitre II - Etude de la cinétique de solidification des fibres 65

II.1	Caractérisation in-situ des propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification .....	67
II.1.1	Contraintes supportées par la pré-fibre lors de son extraction du bain de coagulation .....	67
II.1.2	Utilisation d'une constriction .....	68
II.1.3	Les différents régimes de fonctionnement .....	69
	Temps de résidence courts.....	70
	Temps de résidence longs.....	72
II.1.4	Modélisation des contraintes appliquées à la fibre en cours de solidification au passage de la constriction .....	73
II.2	Etude de différents paramètres physico-chimiques impliqués dans le filage par coagulation.....	77
II.2.1	Effet de la masse moléculaire du polymère coagulant .....	77
	Conditions expérimentales.....	78
	Résultats.....	79
	Discussion .....	79
	Influence de la masse moléculaire sur les fibres sèches.....	81
	Conditions expérimentales.....	81
	Résultats.....	82
	Discussion .....	83
II.2.2	Effet de mélange de masses moléculaires.....	83
	Conditions expérimentales.....	83
	Résultats.....	84
	Discussion .....	84

II.2.3	Effet d'agents réticulants .....	85
	Conditions expérimentales.....	86
	Résultats.....	86
	Discussion .....	87
	Influence du glutaraldéhyde sur les fibres sèches.....	88
II.2.4	Effet d'agents épaississants .....	89
	Conditions expérimentales.....	90
	Résultats.....	90
	Discussion .....	91
	Influence du Xanthane sur les fibres sèches.....	91
II.3	Conclusion du chapitre II.....	93
II.4	Bibliographie .....	93
Chapitre III – Développement de nouveaux procédés de filage		95
III.1	Difficultés techniques du procédé de filage en co-écoulement .....	97
III.1.1	gestion des co-écoulements .....	97
III.1.2	Accumulation de matière au niveau de l'injecteur .....	98
III.2	Vers un procédé de filage avec bain de coagulation statique .....	101
III.2.1	Choix du tensioactif pour un procédé de filage en continu avec bain de coagulation statique.....	102
	Conditions expérimentales.....	102
	Résultats.....	104
	Discussion .....	105
III.2.2	Conditions expérimentales pour l'obtention de fibres composites NTC/PVA en continu avec bain de coagulation statique .....	107
	Préparation de la solution à injecter .....	107
	Le bain de coagulation.....	109
	Le bain de rinçage .....	109
	Le séchage .....	109
	Le bobinage.....	110
	Le second rinçage .....	112
	Les étirements à chaud.....	113
III.2.3	Amélioration à court terme de la ligne de filage .....	114
III.3	Adaptation du procédé à d'autres systèmes composites .....	116
III.3.1	Les whiskers de cellulose .....	116
III.3.2	Protocole expérimental .....	117

III.3.3 Résultats expérimentaux .....	118
III.3.4 Discussion .....	119
III.4 Obtention de fibres par électrofilage .....	119
III.4.1 Protocole expérimental .....	120
III.4.2 Caractérisation .....	121
III.5 Conclusion du chapitre III .....	123
III.6 Bibliographie .....	124
<b>Chapitre IV – Propriétés structurales, mécaniques et électriques des fibres de nanotubes de carbone</b> .....	<b>125</b>
IV.1 Protocoles expérimentaux .....	127
IV.1.1 Protocoles expérimentaux d'obtention des fibres .....	127
IV.1.2 Etude de la composition des fibres .....	128
IV.2 Propriétés mécaniques des fibres. ....	131
IV.2.1 Mesures de traction .....	131
Influence de la purification des nanotubes de carbone multiparois... 135	
IV.2.2 Etirements à chaud .....	136
Etirements à chaud en discontinu .....	136
Etirements à chaud en continu .....	140
IV.2.3 Etude du transfert de contrainte .....	143
IV.2.4 Orientation des chaînes polymères et des nanotubes de carbone .....	149
Diffraction des rayons X de fibres de nanotubes de carbone .....	150
Informations sur la composition .....	150
Informations sur l'orientation .....	153
Résultats .....	153
Discussion .....	154
IV.3 Propriétés électriques des fibres. ....	155
IV.3.1 Résistivité .....	155
IV.3.2 Propriétés de piezo-résistivité .....	156
IV.4 Utilisation d'une constriction pour l'évaluation des propriétés mécaniques des nanofibres. ....	159
IV.4.1 Essais de traction sur nanofibres obtenues par électrofilage .....	159
Conditions expérimentales .....	159
Résultats .....	159
IV.4.2 Utilisation d'une constriction comme appareil de traction .....	160
Protocole expérimental .....	160

la constriction	Modélisation de la contrainte appliquée à la nanofibre au passage de	161
	Résultats.....	162
IV.5	Conclusion du chapitre IV .....	164
IV.6	Bibliographie .....	165
<b>Chapitre V – Propriétés thermomécaniques et mémoire de température des matériaux nanocomposites.</b>		<b>167</b>
V.1	Introduction .....	169
V.2	Protocoles expérimentaux.....	169
	V.2.1 Préparation des films.....	169
	V.2.2 L'Analyse Mécanique Dynamique.....	170
	V.2.3 Mesures des propriétés thermomécaniques .....	173
V.3	Etudes des matériaux polymères seuls .....	174
	V.3.1 Films de PVA.....	174
	Influence du degré d'hydrolyse .....	176
	Influence de l'étirement.....	176
	Propriétés thermomécaniques .....	177
	Influence du tensioactif .....	180
	V.3.2 Films de PMMA .....	181
	Influence de l'humidité .....	181
	Propriétés thermomécaniques .....	182
V.4	Etudes des systèmes composites polymères – nanotubes de carbone .....	184
	V.4.1 Fibres et films nanocomposites PVA / NTC .....	184
	Influence de la concentration en nanotubes.....	184
	Influence de l'étirement.....	185
	Propriétés thermomécaniques .....	186
	V.4.2 Films nanocomposites PMMA / NTC .....	189
	Influence des nanotubes.....	189
	Influence de l'étirement.....	190
	Propriétés thermomécaniques .....	191
V.5	Discussion.....	193
	V.5.1 La pré-déformation .....	193
	V.5.2 La mémoire de température.....	193
	V.5.3 Influence de la forme du matériau.....	195
V.6	Multiplés températures de pré-déformation .....	195

V.6.1	Protocoles et résultats experimentaux .....	195
V.6.2	Discussion .....	198
V.7	Conclusion du chapitre V .....	198
V.8	Bibliographie .....	199
	<b>Conclusion générale</b>	<b>201</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Les nanotubes de carbone sont un matériau tubulaire fermé, constitué d'atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ . Leur longueur peut atteindre plusieurs microns avec un diamètre compris entre 1nm et 60nm. Les nanotubes possèdent des propriétés physico-chimiques prometteuses qui en font un matériau d'avenir. En effet, leurs performances mécaniques, leur conductivité électrique ou encore leur conductivité thermique ouvrent à la voie à de nombreuses applications. Aujourd'hui, de grands groupes industriels, tel qu'Arkema, produisent des nanotubes à raison de plusieurs tonnes par an et prévoient d'augmenter encore leur capacité de production. Cependant, à l'issue de la synthèse, les nanotubes se présentent sous forme de poudre très pulvérulente dans laquelle ils sont enchevêtrés les uns avec les autres. L'élaboration de matériaux composites, tels que les fibres, permet de les structurer et ainsi de bénéficier au mieux de leurs propriétés.

Un procédé, développé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) en 2000, permet l'obtention de fibres composites à base de nanotubes de carbone et de polymère. Ce procédé à l'échelle de la paillasse de laboratoire a permis de réaliser de courts échantillons de fibres qui présentent des propriétés mécaniques, électriques et thermomécaniques (mémoire de forme) intéressantes. Ces propriétés conduisent à envisager leur utilisation comme matériaux à hautes performances mécaniques, comme capteurs ou encore comme actionneurs électromécaniques. Une caractéristique originale est notamment une forte énergie de rupture, ce qui les rendrait potentiellement utiles pour des applications de textiles ou de composites de protection. Ce sont les applications balistiques qui ont motivé le financement de cette thèse par la Direction Générale de l'Armement (DGA). Ces perspectives d'applications ainsi que d'autres liées aux fonctionnalités des nanotubes, comme la conductivité électrique, ont aussi éveillé l'intérêt du groupe Arkema avec qui le CRPP s'est engagé dans un partenariat étroit avec la création d'un laboratoire commun de recherche pour valider des applications potentielles des nanotubes.

Afin de valider l'utilisation des fibres de nanotubes dans les différentes applications, il est nécessaire de les produire en grande quantité et de façon continue, ce qui n'était pas le cas jusqu'à présent. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse, dont les objectifs principaux sont l'étude des propriétés mécaniques des fibres en cours de formation, le développement d'un procédé de filage continu de fibres composites via de nouvelles formulations chimiques et la caractérisation de ces fibres. Cela est à la fois important d'un point de vue fondamental, pour une meilleure compréhension des interactions mises en jeu entre les nanotubes et la matrice de polymère, mais aussi pour des applications futures avec

l'obtention en continu de fibres fortement chargées en nanotubes et aux propriétés mécaniques et électriques homogènes.

Dans un premier chapitre, nous présenterons des généralités sur les fibres et les procédés de filage en voie solvant avant de s'intéresser plus particulièrement aux fibres d'alcool polyvinylique (PVA). En effet, le polymère utilisé dans ce travail de thèse pour la fabrication des fibres composites est du PVA et il serait particulièrement intéressant de développer un procédé de filage proche de celui utilisé industriellement pour les fibres de PVA. Nous ferons également un rappel succinct des généralités concernant les nanotubes de carbone et leur fort potentiel avant de présenter un état de l'art sur les fibres composites à base de nanotubes de carbone. Nous décrirons également brièvement le phénomène de mémoire de forme de certains matériaux et plus précisément les propriétés de mémoire de température observées sur des fibres PVA – nanotubes.

Dans l'objectif d'une ligne de filage continue, il est important de comprendre le comportement de la fibre dans le bain de coagulation et plus précisément, l'évolution des propriétés mécaniques au fur et à mesure que la fibre se solidifie. Ces propriétés sont gouvernées par le temps de résidence de la fibre dans la solution coagulante. La détermination du temps de résidence optimal va permettre le dimensionnement des équipements d'une ligne de filage. C'est l'objet du chapitre II, dans lequel nous étudierons la cinétique de coagulation des fibres. Nous proposerons une méthode de caractérisation originale de la contrainte à la rupture de la fibre alors qu'elle circule dans un milieu liquide. Nous verrons qu'il est possible de contrôler les propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification en faisant varier des paramètres physico-chimiques liés au filage comme par exemple en changeant la masse moléculaire du polymère coagulant ou encore en ajoutant des agents réticulants ou épaississants. Cette nouvelle méthode ici appliquée aux fibres de nanotubes pourrait être étendue à l'étude de la solidification d'autres fibres synthétiques ou naturelles (soie d'araignée par exemple).

Le chapitre III est consacré à l'étude d'un nouveau procédé de filage avec bain de coagulation statique développé lors de cette thèse. Nous nous attarderons sur l'importance du choix du tensioactif à utiliser pour disperser convenablement des nanotubes de carbone avant de mélanger la dispersion obtenue à une solution aqueuse de PVA. Le mélange doit être homogène et sans agrégats pour pouvoir ensuite être injecté dans un bain de coagulation classique du PVA. Nous verrons les différents éléments constituant la ligne de filage et comment on peut adapter ce procédé original à d'autres nanoparticules. Ce procédé permet aujourd'hui de produire des fibres monofilaments de façon continue à des vitesses de l'ordre de  $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il constitue un modèle pour un futur transfert technologique vers une ligne multifilaments. Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec le Weizmann Institute of Science (Israël), nous nous intéresserons aussi à la fabrication de nanofibres composites par électrofilage.

Les caractérisations chimiques et structurales des fibres obtenues par le procédé de filage en bain statique seront présentées dans le chapitre IV. On s'intéressera à leurs propriétés mécaniques avant et après traitements par des étirements à chaud. Nous étudierons le transfert de contrainte de la matrice polymère aux nanotubes de carbone et regarderons l'orientation des chaînes polymères et des nanotubes par rapport à l'axe de la fibre. Des mesures de conductivité électrique seront également faites. Enfin, nous proposerons une méthode de caractérisation innovante de la contrainte à la rupture des nanofibres obtenues par électrofilage. Cette caractérisation est beaucoup moins fastidieuse que les méthodes connues jusqu'à présent et permet de plus des caractérisations plus significatives avec de plus grandes statistiques de mesures.

Dans un cinquième chapitre, nous chercherons à comprendre l'origine d'un phénomène remarquable qu'est la mémoire de température déjà observée sur les fibres PVA – nanotubes de carbone. En effet, elles sont capables de mémoriser la température à laquelle elles ont été traitées thermiquement et de générer une contrainte à cette température précise lors d'un second traitement thermique. Nous étudierons le comportement thermomécanique de polymères, amorphes ou semi-cristallins, contenant ou non des nanotubes, pour mettre en avant le rôle de l'hétérogénéité du matériau dans ce phénomène. Nous étudierons pour finir la possibilité de "programmer" les fibres à de multiples températures. Les nouveaux éléments apportés dans cette thèse confirment l'importance de l'hétérogénéité intrinsèque ou extrinsèque du matériau et constituent donc une base pour la compréhension de ce phénomène encore étonnant.

Enfin, nous conclurons en rappelant les résultats significatifs obtenus au cours de cette thèse et proposerons des perspectives de recherches ouvertes par les travaux réalisés.



# Chapitre I - Etude bibliographique et problématiques

---

L'objectif de ce premier chapitre est d'introduire le contexte général de ces travaux de thèse ainsi que les problématiques qui en sont à l'origine. Les différentes études ont porté sur la formulation et la caractérisation de fibres ou films composites, à base de polymères et de nanotubes de carbone. Dans un premier temps, nous évoquerons donc quelques généralités sur les fibres chimiques ainsi que sur les technologies de filage en voie solvant. Dans un second temps, nous présenterons les nanotubes de carbone en détaillant leurs caractéristiques principales, leur utilisation actuelle au sein de fibres et les propriétés des matériaux composites ainsi obtenus. Nous concluons ce chapitre en formulant les problématiques de ces travaux de thèse.

---

Chapitre I - Etude bibliographique et problématiques .....	5
I.1 Généralités sur les fibres.....	7
I.1.1 Les fibres chimiques.....	7
I.1.2 Les fibres synthétiques à base polymère.....	10
I.1.3 Les fibres à hautes performances mécaniques.....	12
I.1.4 Les fibres conductrices.....	14
I.1.5 Les technologies de filage en voie solvant.....	16
I.1.6 Les fibres de PVA.....	20
I.1.7 Théorie du renfort par les fibres.....	26
I.2 Les nanotubes de carbone.....	27
I.2.1 Présentation.....	27
I.2.2 Synthèse des nanotubes.....	29
I.2.3 Propriétés.....	31
I.3 Les fibres composites de nanotubes de carbone.....	35
I.3.1 Fibres obtenues par électrofilage.....	35
I.3.2 Fibres obtenues par voie fondue.....	37
I.3.3 Fibres obtenues par coagulation dans un bain statique.....	39
I.3.4 Mise en solution des nanotubes de carbone.....	41
I.3.5 Fibres obtenues par coagulation dans un bain en écoulement.....	45
I.3.6 Propriétés des fibres de nanotubes de carbone obtenues par coagulation .....	49
I.3.7 Traitements post-synthèse des fibres.....	52
I.4 Propriétés thermomécaniques de matériaux nanocomposites.....	53
I.5 Bilan et problématiques.....	56
I.6 Bibliographie.....	57

## I.1 GENERALITES SUR LES FIBRES

### I.1.1 LES FIBRES CHIMIQUES

Il existe un grand nombre de fibres que l'on peut diviser en quatre catégories : les fibres naturelles, les fibres artificielles, les fibres synthétiques et les fibres de spécialités. Les fibres artificielles et synthétiques sont souvent regroupées sous le nom de fibres chimiques.

Les premières fibres artificielles ont été fabriquées à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle à partir de polymères naturels tels que la cellulose et la caséine. Ces polymères ne pouvant être fondus, cela a conduit aux premiers développements de procédé de filage. Il a fallu dissoudre ces matières naturelles et extruder la solution obtenue. Les fibres artificielles les plus utilisées sont les fibres de viscose. Plus récemment, on note le développement des fibres de chitosane et d'alginate utilisées pour des applications de fibres superabsorbantes ou médicales. Depuis plus de 50 ans, avec l'apparition des fibres synthétiques, l'industrie des fibres n'a cessé de s'accroître. Aujourd'hui, la production de fibres synthétiques représente 20 millions de tonnes par an, soit 45% de la production mondiale de fibres. Les fibres synthétiques sont obtenues par filage d'un polymère synthétique et mises en œuvre à partir d'un procédé d'extrusion/filage par voie fondue ou solvant. Les fibres de spécialités, quant à elles, intègrent l'ensemble des fibres organiques ou inorganiques présentant de hautes performances mécaniques et/ou thermiques. Ces performances sont parfois couplées à des propriétés particulières : diélectriques, conductrices, etc.

On distingue deux catégories d'applications, les applications traditionnelles d'habillement et les applications techniques. On peut définir les textiles techniques comme des matériaux textiles répondant à des exigences technico-qualitatives élevées leur conférant une aptitude à s'adapter à une fonction technique. Les textiles à usages techniques se distinguent des textiles pour l'habillement et pour la maison, la fonction esthétique et la fonction mode n'étant pas leurs atouts principaux.

Parmi les principales propriétés des fibres, on distingue les propriétés chimiques, liées à la tenue des fibres dans divers environnements, et les propriétés physiques, telles que mécaniques ou électriques. La résistance mécanique, la déformabilité ou la rigidité seront à privilégier en fonction des applications. La conductivité électrique est une propriété encore peu exploitée dans les textiles industriels malgré une demande et des recherches importantes dans ce domaine. En effet, la conductivité permet d'apporter de nouvelles fonctions aux textiles comme par exemple la dissipation de charges électrostatiques, le chauffage ou encore la possibilité de capter des déformations ou des contraintes. Cependant, il n'est pas évident de combiner la conductivité électrique avec d'autres propriétés souvent recherchées dans le domaine textile comme légèreté, déformabilité et tenue mécanique.

## Propriétés mécaniques

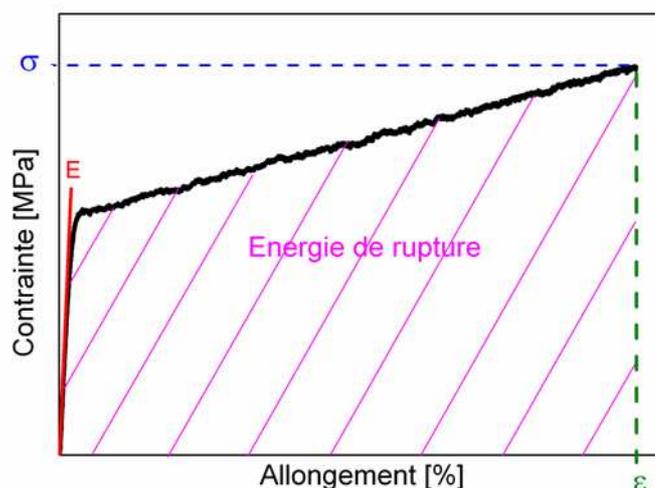
Les caractéristiques mécaniques des fibres sont généralement étudiées par des essais en traction selon leur axe (Figure I-1). Les principales propriétés mécaniques étudiées sont :

- la contrainte à la rupture  $\sigma$ . Elle correspond à la force à la rupture  $F$  rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai de traction. Cette caractéristique est exprimée en mégapascal (MPa). Elle est souvent appelée ténacité dans certaines publications et documentations techniques.
- le module d'Young  $E$ . Il correspond à la rigidité de la fibre. Il se mesure à partir de la pente de la partie initiale de la courbe contrainte-allongement dans le domaine linéaire. Il s'exprime en mégapascal (MPa) ou gigapascal (GPa).
- l'allongement à la rupture  $\varepsilon$ . C'est la déformation maximale atteinte par la fibre au moment de sa rupture. Il est exprimé en pourcent et obtenu par la formule :

$$\varepsilon = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \cdot 100$$

où  $l_f$  est la longueur de la fibre au moment de la rupture et  $l_0$ , sa longueur initiale.

- l'énergie de rupture. Elle traduit la capacité de la fibre à absorber de l'énergie. Elle correspond à l'aire sous la courbe contrainte-allongement, normalisée par la densité de la fibre et s'exprime en Joule par gramme ( $J \cdot g^{-1}$ ). Par abus de langage, elle est aussi parfois appelée ténacité, ce qui peut prêter à confusion avec la contrainte à la rupture.



**Figure I-1 :** Courbe de traction représentant l'évolution de la contrainte subie par la fibre en fonction de son allongement.

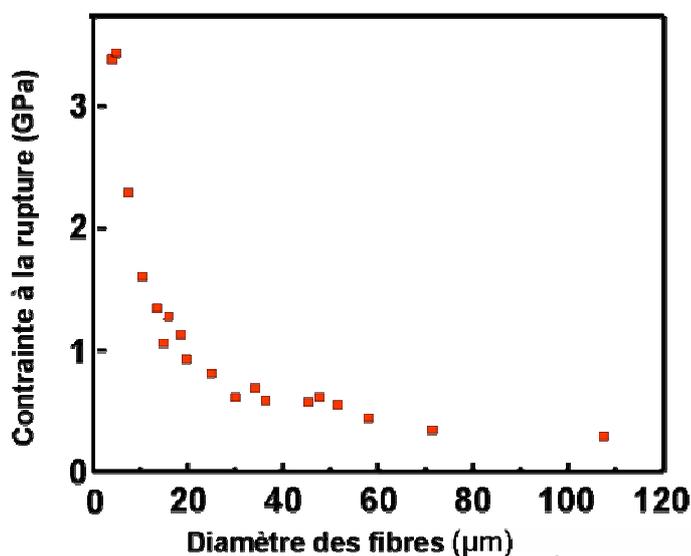
En 1920, Griffith propose que la rupture d'un matériau est due à la propagation de microfissures présentes en son sein [1]. En effet, lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, celui-ci se déforme et stocke de l'énergie élastique. Au-delà d'une certaine

contrainte, une fracture déjà existante s'ouvre davantage, libérant ainsi de l'énergie et soulageant le matériau sous tension. Après quoi la propagation de la fracture se poursuit jusqu'à la rupture macroscopique du matériau. Griffith établit que la contrainte maximale au-delà de laquelle un matériau fragile se rompt est inversement proportionnelle à la racine carré de la taille initiale de la microfracture :

$$\sigma = \left( \frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a} \right)^{1/2}$$

avec  $E$ , le module d'Young du matériau,  $\gamma$ , l'énergie de surface et  $a$ , la demi-longueur de la fracture.

L'existence d'une taille critique minimale pour l'ouverture d'une fracture résulte de la compétition entre l'énergie interfaciale créée par l'ouverture et l'énergie élastique relaxée. Lorsque l'on passe de l'échelle macrométrique à l'échelle atomique via l'échelle nanométrique, les défauts deviennent de plus en plus petits et peuvent même disparaître. C'est pourquoi la contrainte à la rupture augmente. Il apparaît ainsi qu'en travaillant avec des matériaux sous la forme de fibre, on rend cette contrainte maximale. Cela a été démontré en 1921 par Griffith à l'aide d'expériences sur des fibres de verre dont le diamètre varie de 3 à 108  $\mu\text{m}$ . Entre ces deux diamètres, la contrainte à la rupture chute de plus de 90% (Figure I-2). D'autres études menées sur des fibres de natures différentes comme par exemple des fibres de poly( $\epsilon$ -caprolactone) confirment ce phénomène [2].



*Figure I-2 : Evolution de la contrainte à la rupture en fonction du diamètre de fibres de verre.*

Il est donc très intéressant de travailler avec des fibres fines lorsque l'on recherche des matériaux aux propriétés mécaniques élevées. De plus, les procédés de filage induisent généralement une orientation de la matière constituant la fibre dans l'axe de celle-ci. Cela augmente davantage leurs propriétés mécaniques. Enfin, de par leur souplesse et leur rigidité, celles-ci sont facilement manipulables. Dans le cas de fibres pour l'habillement,

celles-ci doivent pouvoir ensuite être tissées. On recherche alors des fibres souples présentant un peu d'élasticité. Des fibres au module d'Young très élevé seront plutôt utilisées comme renfort dans des matrices.

On caractérise la grosseur d'une fibre par son diamètre ainsi que par sa masse linéique. Le tex est l'unité de mesure de la masse linéique. 1 tex représente la masse, exprimée en gramme, de 1000m de fil.

### **I.1.2 LES FIBRES SYNTHETIQUES A BASE POLYMERE**

Parmi les polymères utilisés pour la réalisation de fibres, on peut notamment citer, le polyéthylène, le polypropylène, l'alcool polyvinylique, le polyacrylonitrile, le polychlorure de vinyle, le polyamide ou encore le polyuréthane. Les fibres sont généralement obtenues par des procédés de filage en voie fondue ou solvant.

#### **Fibres polyamides**

Les fibres polyamides sont utilisées dans différents domaines d'applications. Dans le cas des applications à usage technique, on les trouve principalement sous forme de fils continus de haute ténacité. Elles sont utilisées en particulier pour des applications où leurs caractéristiques en termes de tenue à l'abrasion, récupération élastique et absorption d'énergie sont recommandées. On peut par exemple citer :

- les voilures de parachutes,
- les cordages et sangles pour harnais de protection,
- les cordages de montagne,
- les renforts de pneumatique.

Ces applications concernent les fils de polyamide 6 ou 66.

#### **Fibres polyesters**

Les fibres polyesters sont utilisées aussi bien pour des applications traditionnelles que techniques. Pour les applications techniques, les fibres se présentent alors sous forme de fibres courtes. Les domaines d'applications sont l'isolation, les lingettes, etc. Sous forme de fils continus, les applications techniques nécessitent des fils à haute ténacité caractérisés par un haut module. On utilise alors ces fibres comme renforts de pneumatiques, bâches de camions, sangles et cordages pour le levage et l'arrimage. Les fibres polyesters sont essentiellement à base de polyéthylène téréphtalate (PET). On utilise également de plus en plus des fils biodégradables d'acide polylactique (PLA). Ces fibres auparavant réservées à

des applications médicales se retrouvent aujourd'hui dans des applications telles que l'emballage ou les agrotextiles.

### **Fibres polyoléfines polyéthylène (PE) et polypropylène (PP)**

Ces fibres sont utilisées essentiellement pour des usages techniques. Cependant, grâce à leurs propriétés intéressantes en terme d'hydrophobie, de légèreté et d'isolation thermique, on les retrouve dans le domaine de l'habillement. Le polyéthylène est beaucoup utilisé sous forme de fibres courtes dans le secteur des géotextiles, des non-tissés jetables pour le médical, l'hygiène, le nettoyage domestique et industriel. Les fibres de polyéthylène se distinguent par leur très faible densité, leur grande souplesse et leur meilleure résistance aux ultraviolets (UV). Elles sont utilisées pour les fils de pêche, les filets de protection, les vêtements de protection.

### **Fibres acryliques**

Les fibres acryliques, obtenues à partir du polyacrylonitrile (PAN) sont essentiellement utilisées dans le domaine du textile traditionnel. On note cependant des applications techniques de ces fibres comme pour la conception de certains stores et bâches extérieurs enduits à base de fils acryliques pour leur bonne résistance aux UV et aux intempéries.

### **Les chlorofibres**

Les fibres les plus connues de cette famille sont les fibres de polychlorure de vinyle (PVC) utilisées principalement dans le domaine de l'habillement. On utilise également ces fibres sous formes de non-tissés ou de tissus pour leur caractère ininflammable et leur bonne résistance chimique. On les retrouve ainsi pour du revêtement mural, des filtrations.

### **Fibres d'alcool polyvinylique**

Il existe différentes catégories de fibres d'alcool polyvinylique (PVA) disponibles commercialement :

- les fibres et filaments de PVA solubles dans l'eau, utilisés dans le textile traditionnel afin de produire des effets spéciaux après dissolution du PVA. On les emploie également pour des applications techniques afin de protéger certains fils fragiles.
- les fibres fibrillables proposées par la société Kuraray, utilisées essentiellement sous forme de fibres courtes pour le renfort du caoutchouc et du ciment.

- les fils haute ténacité caractérisés par des propriétés mécaniques supérieures au polyester haute densité. De par leur coût plus élevé, on les retrouve dans des applications plus limitées comme les cordages ou les textiles de protection. Cette fibre présente également une très bonne résistance chimique et une excellente tenue aux UV.

### I.1.3 LES FIBRES A HAUTES PERFORMANCES MECANIQUES

C'est à partir de 1937 que commence le développement des fibres de spécialité avec le polyuréthane. On appelle fibres à hautes performances mécaniques des fibres de spécialité présentant des propriétés mécaniques originales. C'est le cas des fibres de para-aramide avec les marques Kevlar®, Twaron®, Technora® ainsi que des fibres de polyéthylène haute ténacité avec les marques Dyneema® ou Spectra®. Ces fibres peuvent être utilisées sous forme de fils continus ou sous forme de fibres coupées, en mélange ou seules pour des applications spécifiques. Elles sont obtenues par des procédés spéciaux de filage : filage de solutions mésophasiques lyotropes pour l'aramide ou filage d'un gel de très haute masse molaire pour le polyéthylène haute ténacité. Ces procédés conduisent à des orientations moléculaires bien plus importantes que celles des fibres traditionnelles [3]. La principale propriété de ces fibres est leur capacité à absorber de l'énergie, qui en fait de très bonnes candidates pour des applications à haute technologie dans l'aéronautique, l'aérospatiale et le secteur militaire avec la fabrication de tissus balistiques ou de casques.

#### Fibres para-aramides

Les fibres para-aramides ont été développés durant les années 1960 et commercialisées dans les années 1970 par DuPont sous le nom de Kevlar® (Figure I-3). Ces fibres présentent de bonnes propriétés mécaniques associées à de bonnes propriétés thermiques. Elles sont cependant fortement sensibles aux UV et demandent donc à être protégées pour des applications extérieures. De par leur nature chimique, ces fibres sont relativement hydrophiles. Leur énergie de rupture varie entre 25 et 30J.g<sup>-1</sup> [4, 5].

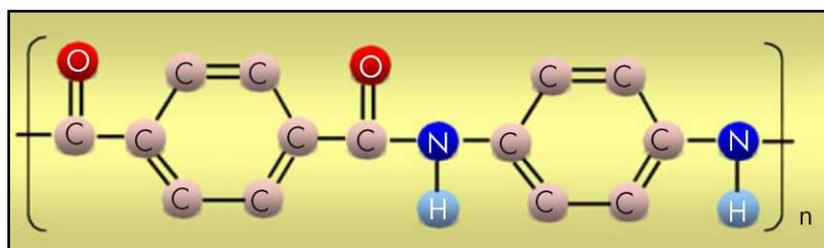


Figure I-3 : Structure chimique de l'aramide.

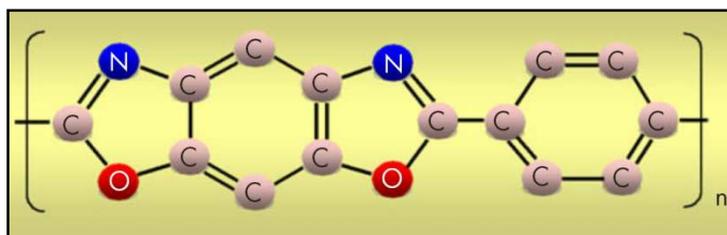
#### Fibres polyéthylène haute ténacité (PEHT)

Ces fibres possèdent une très faible masse volumique et présentent ainsi des propriétés mécaniques spécifiques supérieures à l'aramide. Leur structure est une répétition

d'unité éthylène  $[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n$ . Elles possèdent un caractère thermoplastique avec une température de fusion aux alentours de  $150^\circ\text{C}$ , ce qui limite son utilisation en température ainsi que la fabrication de composites renforcés en dehors de certaines plaques balistiques mises en œuvre dans des conditions spécifiques. De par leur nature chimique, ces fibres sont fortement hydrophobes et très résistantes chimiquement [6].

### Fibres polybenzobisoxazole

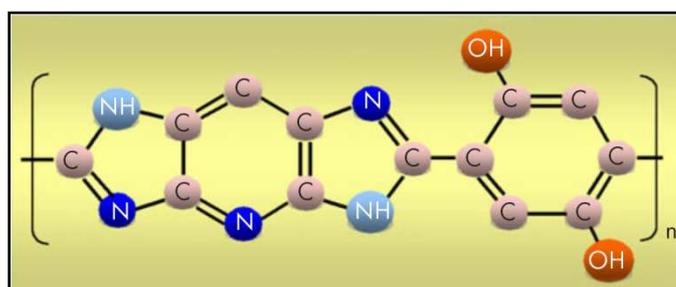
Les fibres polybenzobisoxazole (PBO) les plus répandues, sont les fibres Zylon® de la société Toyobo commercialisées depuis 2000 (Figure I-4). Ces fibres sont issues de la recherche de l'US Air force durant les années 1980. Elles conjuguent des propriétés mécaniques supérieures aux fibres aramides et d'excellentes propriétés thermiques, avec une dégradation à partir de  $650^\circ\text{C}$ . Les deux points faibles de ces fibres sont leur très faible résistance aux UV ainsi que leur faible résistance en compression et en cisaillement [7].



*Figure I-4 : Structure chimique du PBO.*

### Fibres M5®

Une nouvelle fibre haute performance, polypyridobisimidazole (PIPD), appelée M5® est apparue dans les années 1990 dans les laboratoires de recherche de Akzo Nobel. En plus de propriétés mécaniques importantes en traction associées à d'excellentes propriétés thermiques comme pour le PBO, cette fibre possède également une bonne résistance aux UV. De plus, de par des liaisons hydrogène intermoléculaires très fortes (figure I-5), sa résistance en compression et en cisaillement est importante.



*Figure I-5 : Structure chimique de la fibre M5®.*

Le tableau ci-dessous résume les propriétés mécaniques de ces fibres ainsi que celles de certaines des fibres synthétiques précédemment présentées (Tableau I-1) :

	PA 66	PP HT	PVA	PA	PE HT	PBO	M5®
Module d'Young [GPa]	6	6,4	30	120	90	270	425
Contrainte à la rupture [MPa]	960	736	1200	2900	2700	5800	9350
Allongement [%]	20	15,5	7	1,9	3,5	2,5	2,5

**Tableau I-1 :** Propriétés mécaniques de fibres synthétiques et de fibres à hautes performances mécaniques [3] : polyamide66, polypropylène haute ténacité, alcool polyvinylique, para-aramide, polyéthylène haute ténacité, polybenzobisoxazole et M5®.

#### I.1.4 LES FIBRES CONDUCTRICES

Il y a aujourd'hui une demande croissante en textiles conducteurs. En effet, ceux-ci ouvrent la voie des textiles fonctionnels. Cependant, il n'existe pas encore de technologies idéales conduisant à des fibres conductrices présentant de bonnes propriétés textiles, essentiellement la flexibilité, et stables dans le temps.

##### Fibres ou filaments métalliques

Des métaux peuvent être mis en forme de fibres fines qui présentent une conductivité électrique élevée. Cependant ces systèmes restent relativement difficiles à réaliser et à inclure dans des structures textiles. De plus, les métaux sont denses et peuvent s'oxyder facilement. Cela limite leur utilisation dans le domaine textile.

##### Fibres de polymères conducteurs

Des études sont actuellement menées sur la réalisation de fibres à partir de polymères conducteurs tels que la polyaniline ou le polypyrrole. Des fibres obtenues à partir de ces polymères sont légères et présentent une bonne conductivité. Cependant, l'utilisation de telles fibres est encore limitée en raison de leurs propriétés mécaniques et de leur faible stabilité chimique.

## **Fibres de carbone**

Les fibres de carbone sont apparues dans les années 50. Initialement utilisées dans le secteur aéronautique et dans les articles de sport, elles se sont depuis fortement développées et on les retrouve maintenant dans le secteur industriel. Les fibres de carbone utilisées principalement comme renfort dans des matériaux composites à hautes performances, se distinguent en particulier par leurs performances mécaniques en traction, leur très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes et enfin, leur bonne conductivité électrique.

## **Fibres composites à matrice polymère**

La fibre de carbone présente cependant l'inconvénient d'être très peu flexible. Elle est très difficile à tisser. Afin d'obtenir des fibres conductrices et tissables, des fibres composites à matrice polymère sont développées. On peut citer la fibre Belltron® ou encore la fibre Kuralon EC®.

### **- Fibres Belltron®**

Les fibres Belltron® sont fabriquées par la société japonaise Kanebo depuis 1978. Il s'agit d'une fibre de polyamide ou de polyester contenant du noir de carbone. Le noir de carbone leur confère un caractère conducteur anti-statique. Il est possible d'inclure quelques fils de Belltron® avec d'autres fibres courantes afin d'obtenir un matériau antistatique [8]. Cependant, ces fibres sont obtenues par un procédé en co-extrusion et les particules conductrices se retrouvent ainsi à la surface de la fibre et n'ont pas une bonne cohésion avec la matrice. Cette fibre est donc particulièrement sensible à l'usure.

### **- Fibres Kuralon EC®**

Les fibres Kuralon EC® sont des fibres d'alcool polyvinylique à l'intérieur desquelles des nanoparticules de cuivre sont minutieusement formées. Cela permet d'atteindre une conductivité électrique élevée en augmentant la surface spécifique et en réduisant la distance inter-particules. Cette fibre est développée par Kuraray [9]. Le fait d'avoir des particules incorporées dans la fibre, permet une bien meilleure durabilité de la fibre, par rapport aux technologies courantes d'enduction ou de co-extrusion.

Le tableau suivant donne les domaines d'applications des fibres en fonction de leur résistivité (Tableau I-2) :

Résistivité de surface [Ω.m]	Nature	Applications possibles
Entre 1 et 10 <sup>3</sup>	conductrice	Transport d'informations Blindage électromagnétique Textiles chauffants
Entre 10 <sup>3</sup> et 10 <sup>9</sup>	dissipatrice	Antistatiques techniques
Entre 10 <sup>9</sup> et 10 <sup>12</sup>	antistatique	Antistatiques de confort
> 10 <sup>12</sup>	isolante	autres

*Tableau I-2 : Domaines d'application des fibres conductrices en fonction de leur résistivité [3].*

Parmi les applications antistatiques, on peut citer les vêtements spécifiques aux salles blanches permettant d'éviter les poussières, les ceintures de convoyage, les sacs de transport des poudres ou encore la réalisation de textiles chauffants ou de capteurs.

### I.1.5 LES TECHNOLOGIES DE FILAGE EN VOIE SOLVANT

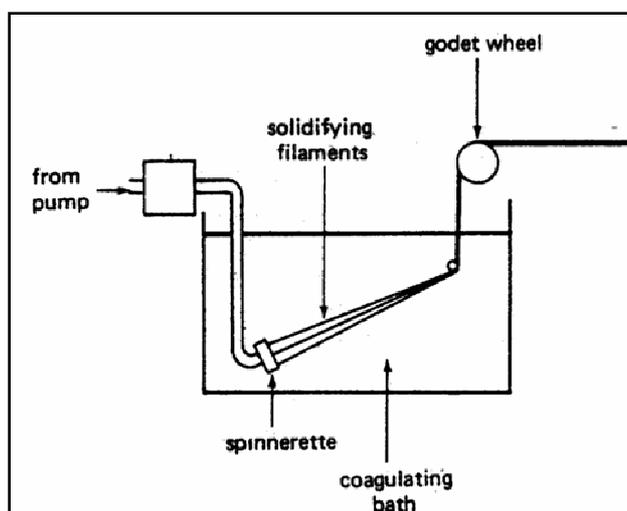
De nombreuses technologies de production de fibres reposent sur des procédés de filage en voie solvant [10]. Ceux-ci sont particulièrement adaptés pour les polymères non fusibles. Il consiste à extruder une solution concentrée en polymère à travers une filière. Le filament solide est obtenu par élimination du solvant. Cela intervient soit par coagulation dans un bain, soit par évaporation lorsque le solvant est suffisamment volatil. Parmi les procédés en voie solvant on distingue la voie humide et la voie sèche. Il existe également des procédés hybrides plus complexes. En général, il existe un procédé spécifique adapté à chaque fibre. En effet, les technologies de filage sont très dépendantes de la chimie mise en jeu lors de la fabrication des fibres. Ainsi, de longs efforts de recherche et développement sont nécessaires avant l'obtention d'un procédé robuste conduisant à l'obtention de fibres aux propriétés désirées.

#### Voie sèche

Les fibres obtenues par la voie sèche sont principalement les fibres de polychlorure de vinyle (PVC), produites en quasi exclusivité par la société Rhovyl [11]. Leur procédé consiste à dissoudre, à 130°C, 30% en masse (wt%) de PVC dans un mélange d'acétone/CS<sub>2</sub> puis de filer la solution après refroidissement à 75°C. La vitesse d'extraction des fibres est comprise entre 35 et 120m.min<sup>-1</sup> avant post-étirement des fibres.

## Voie humide

Dès 1883, Hilaire de Chardonnet inventa la soie artificielle sous le nom de procédé viscosse. Il consiste à extruder une solution aqueuse ou collodion d'un dérivé soluble de la cellulose à travers une filière dans un bain de coagulation (Figure I-6). Au contact du liquide de coagulation, la solution extrudée précipite formant ainsi des filaments solides. Ainsi a été inventée la soie artificielle de même qualité que la soie naturelle. Depuis, plusieurs sortes de fibres sont produites par voie humide comme par exemple les fibres à base de cellulose, les fibres de PolyAcryloNitrile (PAN) appelées fibres acryliques, ainsi que les fibres d'alcool polyvinylique (PVA) dont le procédé sera expliqué en détail dans un paragraphe suivant. Pour la fabrication des fibres acryliques « Courtelle® » produite par la société Courtaulds, le collodion est dissous dans du thiocyanate de sodium (NaSCN) et la solution est chargée à 13wt% en polymère. Le mélange est ensuite extrudé à travers une filière hémicylindrique dont les capillaires d'extrusion ont des diamètres compris entre 54 et 85 $\mu\text{m}$ . La capacité de production linéaire de ces fibres textiles est de l'ordre de 7,5m.min<sup>-1</sup>.



*Figure I-6 : Principe du procédé de filage en voie humide.*

La soie naturelle d'araignée est un exemple de fibres naturelles obtenues par voie solvant. Les protéines de soie d'araignée sont dissoutes à concentration élevée dans de l'eau et stockées dans les poches ventrales de l'araignée. La soie sort à la demande en suivant un canal de plus en plus rétréci en forme de S (Figure I-7). Durant cette opération, les protéines rencontrent des changements biochimiques de leur environnement avec des échanges d'ions : le chlorure de sodium est remplacé par du phosphate de potassium, l'eau est extraite et le milieu acidifié. En même temps, elles sont soumises à des forces élongationnelles et des forces de cisaillement. Ces changements biochimiques et physiques s'accompagnent d'un changement de phase liquide-liquide suivi d'une transition de phase liquide-solide donnant lieu à la formation de la soie [12]. Cependant, ces mécanismes sont aujourd'hui encore débattus et font l'objet de nombreuses recherches en cours.

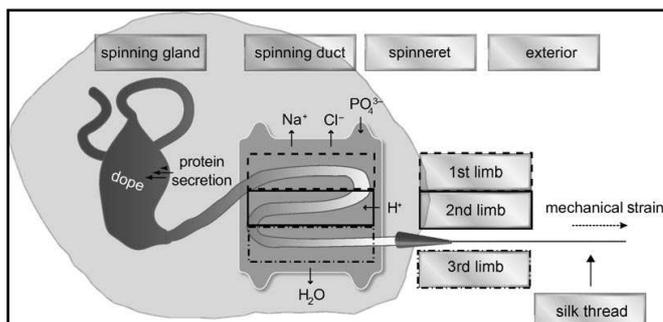


Figure I-7 : Schéma du procédé d'obtention de la soie d'araignée [13].

Depuis que le principe de filage de la soie d'araignée commence à être maîtrisé, du moins qualitativement, plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à la synthèse artificielle de soie d'araignée. Ainsi, *Scheibel & al.* ont développé un procédé permettant son obtention [14]. Il faut combiner à la fois extrusion et étirement et cela n'est pas si aisé. Des protéines de soie sont synthétisées et dissoutes en milieu aqueux. Une séparation de phase liquide-liquide conduit à la formation d'une phase à haute densité qui est séparée de celle à basse densité. La phase haute densité est ensuite pompée via des canaux microfluidiques vers une unité de diffusion dans laquelle des échanges d'ions et une acidification conduisent à une transition de phase liquide-solide. La fibre en cours de solidification est tirée vers l'extérieur à travers une filière dans laquelle l'eau restante est éliminée conduisant ainsi à une fibre solide (Figure I-8).

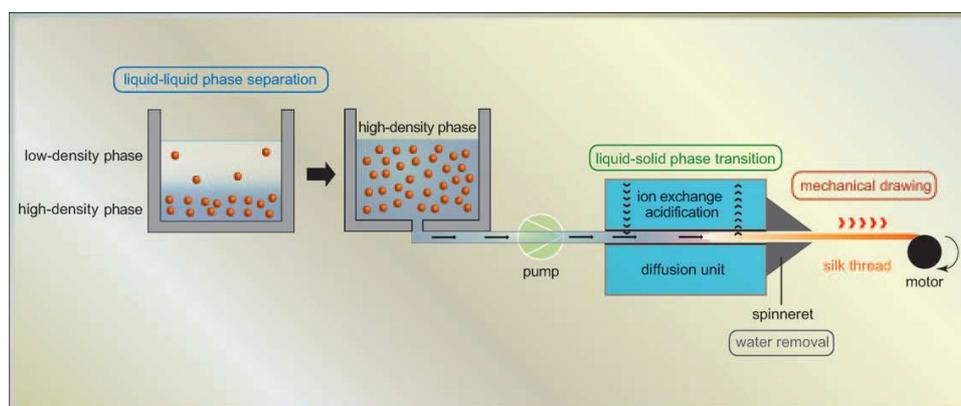
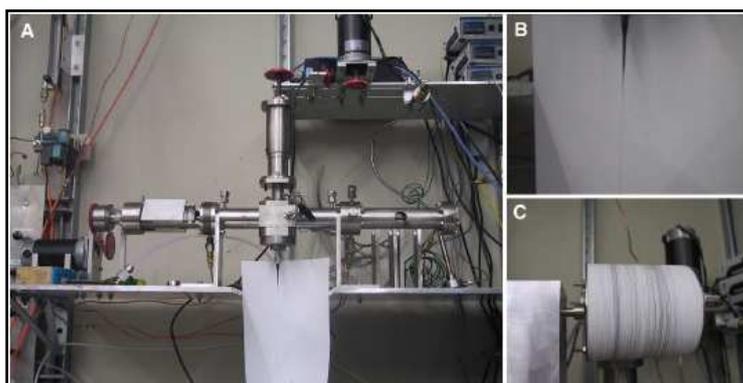


Figure I-8 : Schéma du procédé biomimétique d'obtention de la soie d'araignée [13].

Cependant, à ce jour, aucune soie artificielle n'a pu rivaliser avec les propriétés mécaniques de la soie d'araignée naturelle.

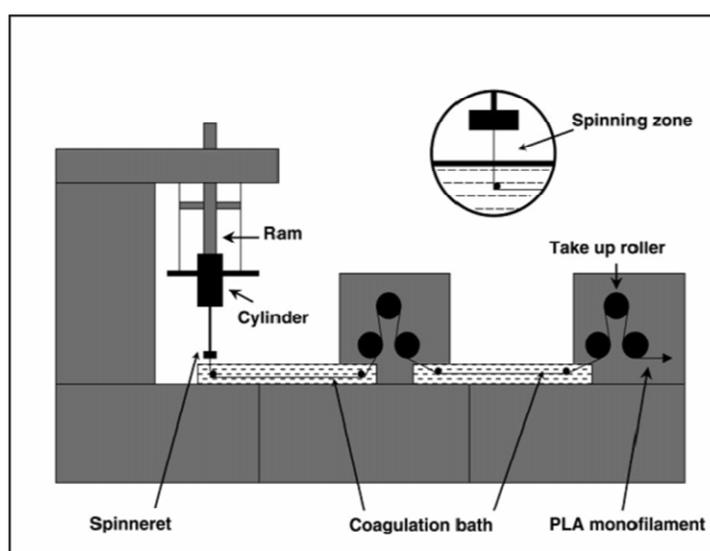
Un autre procédé de filage par voie humide est celui développé par *Ericson & al.* pour l'obtention de fibres de nanotubes de carbone. En 2004, ils présentent un procédé de filage à partir de dispersion de nanotubes de carbone monoparoi dans des superacides [15] (Figure I-9). Dans ces solvants acides, il est possible de concentrer jusqu'à 8wt% en nanotubes. Ces derniers forment alors une phase cristal liquide qui peut être coagulée dans différents solvants. Les fibres ainsi obtenues ont un diamètre de l'ordre de 50µm.



**Figure I-9 :** Procédé de filage par coagulation à partir de dispersion de nanotubes de carbone dans des superacides [15].

### Voies hybrides par jet d'air sec

Ce procédé, appelé en anglais « air gap » ou « Dry-Jet-Wet-spinning » est un procédé mixte entre la voie sèche et la voie solvant. Ici, la solution polymère extrudée traverse un intervalle d'air avant de pénétrer dans le bain de coagulation (Figure I-10). C'est par ce procédé que sont obtenues les fibres polyaramides tels que le Kevlar® [4] et le Twaron® [5]. Dans ce cas, le polymère est dissous à chaud dans de l'acide sulfurique. La solution est ensuite injectée dans un bain de coagulation aqueux à travers un intervalle d'air de quelques millimètres. Le bain de coagulation est composé d'acide sulfurique concentré. Les vitesses de bobinage de telles fibres sont typiquement de l'ordre de  $100\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  après les étapes d'étirement [10]. L'intervalle d'air permet une légère évaporation du solvant mais il permet surtout d'éviter le contact entre les buses d'injection et liquide de coagulation. Les risques de bouchage sont ainsi minimisés.



**Figure I-10 :** Procédé de filage à travers une fine couche d'air avant le bain de coagulation pour l'obtention de fibres d'acide poly(lactique) [16].

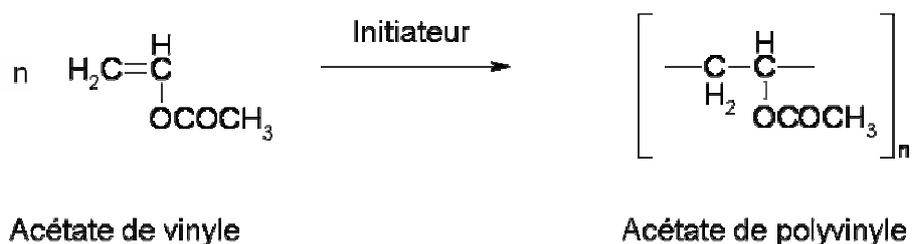
Lors de l'obtention de fibres en voie solvant, les phénomènes chimiques mis en jeu peuvent donc être de nature différente. La solidification peut être induite par une déshydratation, par une variation de pH, par un changement de température, etc. Cependant, il s'agit toujours de la même transformation mécanique d'une solution liquide en un filament solide. Notre savoir actuel sur les procédés de filage repose essentiellement sur des observations et des caractérisations des états initiaux et finaux. Les étapes intermédiaires du procédé de solidification des fibres restent mal connues malgré leurs importances capitales. Une raison à notre manque de connaissance est la difficulté technique à caractériser un matériau qui se déplace et se solidifie en même temps et cela de façon très rapide. Pouvoir caractériser cette cinétique de coagulation reste donc un important défi.

### I.1.6 LES FIBRES DE PVA

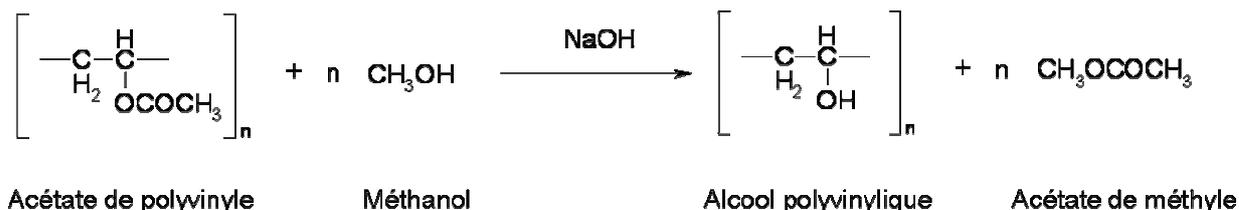
Depuis sa découverte au début du siècle dernier, le PVA est utilisé dans de plus en plus d'applications très variées. On le retrouve aussi bien dans des matériaux insolubles à l'eau tels que des adhésifs, des filets de pêche ou encore des câbles marins, que dans des emballages hydrosolubles. Sa production industrielle s'effectue principalement au Japon.

#### Synthèse du PVA

A la différence des autres polymères vinyliques, le PVA ne peut pas être formé directement à partir de son monomère correspondant car la forme tautomère de l'alcool vinylique, l'éthanal, est plus stable. L'alcool polyvinylique est donc synthétisé par polymérisation d'acétate de vinyle.



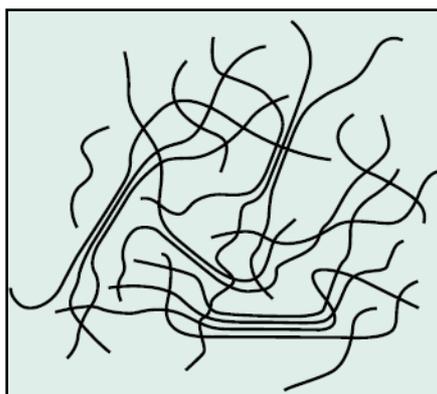
La réaction est une réaction radicalaire en chaîne. Elle a lieu en solvant organique, en général du méthanol qui joue plusieurs rôles. Durant la polymérisation, il agit comme un solvant de transfert et permet, en fonction du type et de la quantité d'initiateur, d'ajuster la masse molaire du polymère. Il évite également l'augmentation de température produite par la réaction en s'évaporant. L'acétate de polyvinyle ainsi produit subit ensuite une hydrolyse alcaline pour donner du PVA.



En faisant varier la quantité de soude, la température et le temps de réaction, il est possible de contrôler le taux de groupes acétyles résiduels, on parle de PVA partiellement ou complètement hydrolysé. Les propriétés du PVA sont dépendantes en premier lieu de sa masse moléculaire et du taux résiduel de groupement acétyle [17]. Il existe une grande variété de PVA commerciaux qui se différencient par leur masse moléculaire moyenne pouvant varier de 10 à 200kg.mol<sup>-1</sup>, et par leur taux d'hydrolyse qui peut varier de 80 à 99%.

### Interactions entre les chaînes de PVA

Il y a une forte tendance à l'orientation mutuelle et locale des chaînes de polymère à cause de leur polarité, que ce soit en solution ou à l'état solide (Figure I-11)



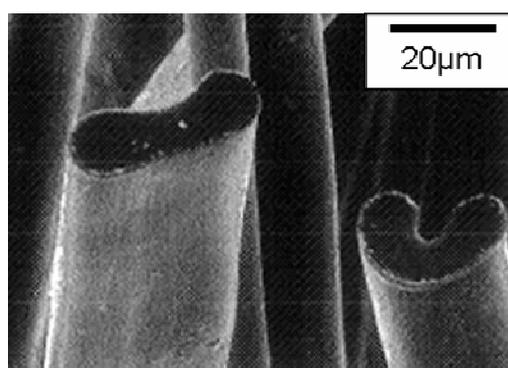
**Figure I-11** : Modèle structural des chaînes de PVA selon I. Sakurada [17]

Les chaînes polymères interpénétrées s'alignent parallèlement dans certaines régions formant les domaines cristallins du polymère. La présence de groupements acétyles résiduels est un facteur limitant l'orientation des chaînes et donc la cristallinité du polymère. En fonction de l'origine, du type et de l'histoire thermique du PVA, la température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) se situe entre 40 et 80°C et sa température de fusion (T<sub>f</sub>) entre 180 et 240°C.

Le taux de cristallinité du polymère a une grande influence sur les propriétés de solubilité du PVA. Ainsi, par traitement thermique, le PVA fortement hydrolysé peut devenir très cristallin et de ce fait, complètement insoluble dans l'eau à température ambiante [18]. Le taux d'hydrolyse a une incidence sur les propriétés d'orientation locale et de cristallinité des chaînes polymères [19-22].

## Procédés de filage industriel du PVA

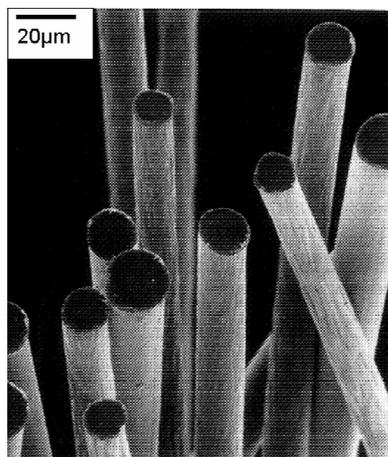
Durant plus de quarante ans, les fibres d'alcool polyvinylique ont été obtenues par un procédé de filage en voie humide avec l'utilisation d'un bain de coagulation statique [18]. La solution injectée est une solution aqueuse de concentration entre 5 et 16% en PVA ayant pour degré de polymérisation 1700 [18]. Typiquement, la tête d'injection peut comporter au minimum 2000 trous de diamètre 0,15mm ou encore 6000 trous de 0,10mm de diamètre. Elle est conçue dans un matériau à haute résistance chimique tel que du platine ou un alliage or – platine. La solution de PVA est injectée dans un bain de coagulation composé d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Une forte concentration en sulfate de sodium est préférable afin d'augmenter la ténacité des fibres. Le sulfate de sodium joue le rôle d'agent déshydratant, c'est-à-dire qu'il capte des molécules d'eau de la pré-fibre favorisant ainsi la solidification de celle-ci. La fibre passe ensuite dans un deuxième bain de sulfate de sodium, celui-ci est chauffé afin d'étirer la fibre. La concentration de ce second bain est inférieure à celle du premier bain afin d'enlever l'excès de sel restant sur la fibre. De plus, il n'est plus nécessaire d'accélérer la coagulation comme dans le premier bain. La fibre est ensuite séchée par flux d'air chaud. Durant le procédé de filage, la fibre est constamment étirée, un étirement de l'ordre de 1000% est à privilégier et dans ce cas, un bobinage à environ  $10\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . La fibre peut ensuite être étirée à chaud. Les fibres obtenues ont une structure en double enveloppe, avec la partie centrale plutôt poreuse (Figure I-12). Cette structure vient de la rapide coagulation formant une enveloppe autour de la solution injectée encore liquide. Diminuer la concentration en sel du premier bain permet de rendre les fibres plus circulaires, on n'observe alors plus de structure cœur écorce. Cependant cette coagulation lente induit le collage des fibres entre elles et n'est donc pas à favoriser.



*Figure I-12 : Cliché de microscopie électronique à balayage de sections de fibres d'alcool polyvinylique obtenues par coagulation dans un bain de sulfate de sodium [18].*

Plus tard, il a été montré qu'il était également possible d'obtenir des fibres de PVA en injectant une solution aqueuse de PVA dans un bain d'hydroxyde de sodium [18]. L'hydroxyde de sodium est un coagulant du PVA. Les fibres ainsi obtenues se caractérisent

par une ténacité élevée, une faible élongation et une section homogène et circulaire (Figure I-13). Cette différence de propriétés est due aux mécanismes de coagulation mis en jeu qui sont différents. Ici, il s'agit d'une gélification et non d'une deshydratation comme avec le sulfate de sodium.



*Figure I-13 : Cliché de microscopie électronique à balayage de sections de fibres d'alcool polyvinylique obtenues par coagulation dans un bain d'hydroxyde de sodium [18].*

Le pouvoir coagulant de l'hydroxyde de sodium étant plus faible que celui du sulfate de sodium, il est nécessaire de travailler avec une solution de PVA plus concentrée, de l'ordre de 18%. Après le bain de coagulation, deux étapes supplémentaires sont nécessaires : la neutralisation de la fibre par un bain acide et son rinçage dans l'eau après un étirement dans un bain aqueux salé chauffé. La concentration optimale du bain de coagulation est de  $350 \text{ g.l}^{-1}$  en hydroxyde de sodium [18].

Les premiers brevets déposés sur les procédés de filage de fibres d'alcool polyvinylique appartiennent à l'entreprise japonaise Kuraray [23-25]. Le procédé utilisé s'inspire des deux méthodes précédemment décrites. A une solution aqueuse de PVA, de concentration comprise entre 8 et 30%, on ajoute entre 0,5 et 5% d'acide borique ou de sel de borate. Afin d'éviter une réticulation immédiate, cette solution est maintenue entre pH 3 et 5 par ajout d'acide organique (acide acétique par exemple) ou inorganique (acide sulfurique par exemple).

Le bain de coagulation est composé d'un mélange d'hydroxyde de sodium entre 1 et  $100 \text{ g.l}^{-1}$  et de sulfate de sodium entre  $200 \text{ g.l}^{-1}$  et la concentration de saturation.

La fibre est neutralisée par passage dans un bain acide, et ensuite étirée en voie humide. Après cela, elle est rincée pour ramener le taux en borate dans la fibre entre 0,1 et 0,9% en masse par rapport au PVA. La fibre est ensuite séchée et étirée à chaud. Au final, elle aura subi un étirement total de 1800%.

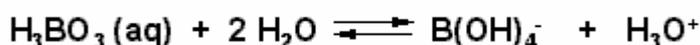
A partir de 1986, un nouveau procédé d'obtention de fibre d'alcool polyvinylique est développé [26-29]. Le solvant utilisé pour dissoudre le PVA n'est plus de l'eau mais un

solvant organique comme le diméthylsulfoxyde (DMSO). La solution de PVA a une concentration comprise entre 15 et 25% et son pH est ajusté entre 6 et 8. Elle est extrudée à travers une couche d'air ou d'un gaz inerte (azote, hélium ou argon) à une distance comprise entre 3 et 20 mm du bain de coagulation. Le bain de coagulation le plus efficace est un mélange méthanol/DMSO (90/10) maintenu à basse température, typiquement -20°C. La fibre est ensuite étirée en voie humide puis sous flux d'air chaud.

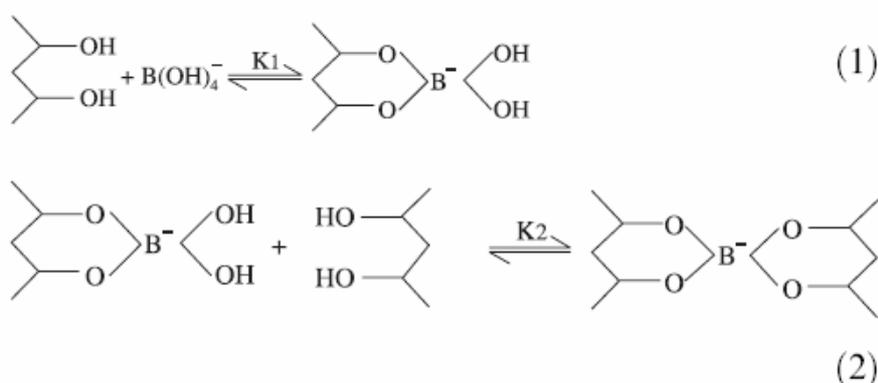
Depuis leur apparition, la production de fibres PVA n'a cessé d'augmenter. En 2008, Kuraray a ainsi produit 40 000 tonnes de sa fibre haute performance Kuralon®. Plusieurs groupes de recherche travaillent aujourd'hui sur l'obtention de fibres composites à base de PVA afin d'augmenter leurs propriétés mécaniques et d'obtenir des fibres conductrices [30-32].

### Réticulation du PVA

Un phénomène de gélification semblable à celui obtenu avec l'hydroxyde de sodium est observé lorsqu'une solution de PVA contenant de l'acide borique est mise en présence d'un bain alcalin [18]. Ainsi, une méthode de filage quelque peu modifiée a été développée par un industriel japonais. Il s'agit d'ajouter une faible quantité d'acide borique (0,8%) à la solution initiale de PVA à 15% et de l'injecter dans un bain de sel alcalin de type sulfate d'ammonium à 530g.l<sup>-1</sup>. La fibre est ensuite traitée à l'acide, rincée à l'eau et séchée. Les ions borates proviennent de l'acide borique qui s'ionise dans l'eau selon l'équation :



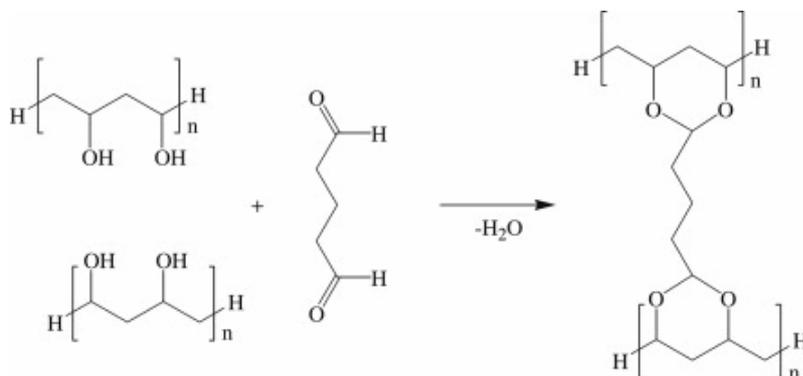
Durant la formation de la fibre, les chaînes polymères réticulent physiquement par action des ions borates (Figure I-14).



**Figure I-14 :** Equation de réaction en deux étapes des ions borates sur l'alcool polyvinylique conduisant à la réticulation des chaînes polymères.

Les fibres préparées par cette méthode ont une section circulaire et de meilleures propriétés mécaniques.

Une réticulation, chimique cette fois, peut être induite par l'ajout d'un agent réticulant tel que le glutaraldéhyde. La réaction qui se produit entre les chaînes de PVA et le glutaraldéhyde est une réaction d'acétalisation, largement employée dans l'industrie des fibres PVA pour augmenter leur résistance à l'eau. Les groupements hydroxyles du PVA réagissent avec les groupes aldéhydes du glutaraldéhyde en milieu acide selon la réaction suivante (Figure I-15) :



**Figure I-15 :** Réaction d'acétalisation entre les chaînes de PVA et le glutaraldéhyde conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel.

L'utilisation du glutaraldéhyde comme agent réticulant du PVA est très détaillée dans la littérature. En 2001, *Park et al.* étudient les propriétés mécaniques de films de PVA réticulés à l'aide de glutaraldéhyde [33]. Ils s'intéressent également à la quantité d'eau absorbée par l'échantillon lorsque celui-ci est immergé dans une solution aqueuse. Ainsi, lorsqu'on augmente la concentration en glutaraldéhyde dans la solution de départ, on augmente la contrainte à la rupture du film et on diminue la fraction d'eau pouvant pénétrer dans l'échantillon.

Plus récemment, *Basiuk et al.* [34] réticulent des films composites de PVA et de nanotubes de carbone. Ils dispersent les nanotubes de carbone avec du Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS) dans de l'eau via des ultrasons avant d'ajouter le PVA et le glutaraldéhyde. Le film final contient 1wt% de nanotubes multiparois. Selon eux, les nanotubes ont un effet catalytique sur la réaction d'acétalisation, ce qui se traduit par une contraction importante du film lors du séchage en présence de nanotubes.

Un autre protocole pour faire réticuler le PVA consiste à immerger un échantillon ne contenant pas de réticulant dans un bain acidifié contenant du glutaraldéhyde. Cela a été fait par *Yeom et al.* [35] sur des films de PVA. Ils immergent des films secs de PVA durant 48h dans une solution d'acétone et d'acide chlorhydrique contenant jusqu'à 50v/v% en volume de glutaraldéhyde. Après rinçage à l'eau, le taux d'absorption d'eau des films est étudié. Plus la solution coagulante est concentrée en glutaraldéhyde et moins le film absorbe d'eau.

### I.1.7 THEORIE DU RENFORT PAR LES FIBRES

De nombreux travaux théoriques décrivent la modélisation des propriétés mécaniques de matériaux composites renforcés par des fibres. Pour mieux appréhender les apports de ce type de renfort, nous nous basons sur le modèle simple de loi de mélange. Bien qu'approximatif, ce modèle permet de mettre en avant l'importance de certains paramètres pour un renfort efficace.

Dans le cas le plus simple, le composite est modélisé par une matrice isotrope élastique chargée de fibres élastiques parfaitement alignées, réparties de manière homogène et dont la longueur est identique à celle de l'échantillon. L'adhésion entre la matrice et les fibres est considérée comme parfaite. La loi des mélanges prédit alors le module d'Young longitudinal  $Y_C$  du composite tel que :

$$Y_C = (Y_F - Y_M)\phi_F + Y_M$$

avec  $Y_F$  le module de la fibre,  $Y_M$  le module de la matrice et  $\phi_F$  la fraction volumique en fibre.

Cependant, on observe expérimentalement que le module du composite diminue lorsque la longueur de la fibre  $l_F$  est inférieure à environ 100 fois son diamètre  $d_F$ . Cet effet a été modélisé pour la première fois par *Cox et al.* en 1953 [36]. Le module longitudinal  $Y_C$  du composite s'exprime alors :

$$Y_C = (\eta_0 \cdot \eta_L Y_F - Y_M)\phi_F + Y_M$$

où  $\eta_0$  est le facteur d'orientation. Il vaut 1 pour des fibres parfaitement orientées, 3/8 pour des fibres alignées dans un plan et 1/6 pour des fibres orientées aléatoirement dans les trois directions de l'espace.  $\eta_L$  est le coefficient de longueur efficace, il dépend du rapport d'aspect des fibres. Ce modèle rend bien compte que la rigidité du matériau dépend à la fois de la fraction volumique et du rapport d'aspect des fibres. Pour des fibres orientées aléatoirement, l'efficacité du renfort est divisée d'un facteur 6 par rapport à la situation d'alignement parfait.

Ce modèle suppose que les liaisons matrice – fibres sont parfaites, c'est-à-dire que lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau, celle-ci est intégralement transférée de la matrice aux fibres. Ce phénomène est appelé transfert de contrainte. Ce transfert est largement conditionné par la réponse mécanique de la zone de contact entre les fibres et la matrice, autrement dit, l'interface.

Afin d'obtenir un renfort mécanique optimal, les charges au sein de la matrice doivent donc être sous la forme de fibres fortement orientées et en concentration élevée. Parmi les différentes particules pouvant répondre à ces critères, les nanotubes de carbone semblent être de bons candidats. Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons les caractéristiques de ces particules suscitant un si grand engouement depuis ces dernières années.

## I.2 LES NANOTUBES DE CARBONE

### I.2.1 PRESENTATION

#### Historique

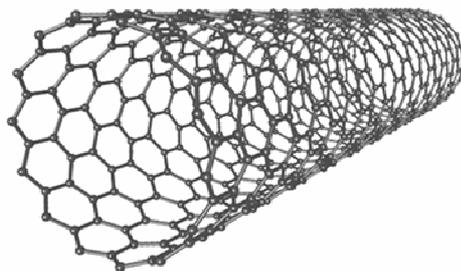
Les nanotubes de carbone ont pour la première fois été mis en évidence par une observation de microscopie électronique à transmission (MET) en 1952 et ont été décrits dans *Journal of Physical Chemistry of Russia* comme de longs filaments carbonés ayant une structure tubulaire interne [37, 38]. Cependant, cet article n'a été connu du monde occidental que plus tard à cause de sa langue de rédaction et du contexte conflictuel de l'époque. L'étude des nanotubes de carbone a été poursuivie dans les années 60 où ils ont tout d'abord été considérés comme un sous produit d'un procédé chimique industriel pour la production de fullerènes par Bacon [39]. A cette époque, ils étaient appelés filaments ou fibres de carbone. Puis, grâce aux avancées dans le développement des techniques de microscopie et notamment de microscopie électronique à transmission, Endo estime, dans les années 70, que leur diamètre est inférieur à 100nm [40]. Ces observations n'ont toutefois que très peu attiré l'attention de par le fait que les scientifiques ne disposaient alors pas des outils expérimentaux permettant l'étude et la manipulation de ces objets si petits. C'est en 1991, que Sumio Iijima, chercheur chez NEC au Japon observe en microscopie électronique, dans de la suie carbonée résultant de la synthèse de fullerènes, de longs filaments tubulaires [41]. Il détermine qu'ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, et imbriqués de façon coaxiale les uns dans les autres. Il les appelle nanotubes en référence à leur diamètre de quelques nanomètres. En 1993, *Iijima & al.* de chez NEC et *Bethune & al.* de chez IBM rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi : les nanotubes monoparoi ou singlewall(SWNT) [42, 43].

Depuis, la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur. Les propriétés des nanotubes sont désormais dans l'ensemble bien établies, et les premières applications industrielles voient aujourd'hui le jour.

#### Structure

Les nanotubes de carbone (NTC) représentent une forme allotropique du carbone, distincte du graphite et du diamant. Dans le graphite, les atomes de carbone, répartis au sein d'un réseau hexagonal, sont structurés en plans parallèles qu'on appelle feuillets de graphène.

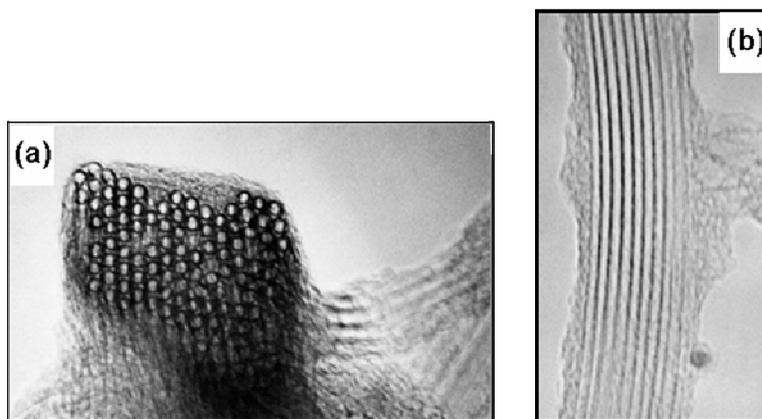
On peut décrire un nanotube de carbone comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, de telle sorte qu'il génère une forme cylindrique et tubulaire (Figure I-16)



**Figure I-16 :** Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone monoparoi.

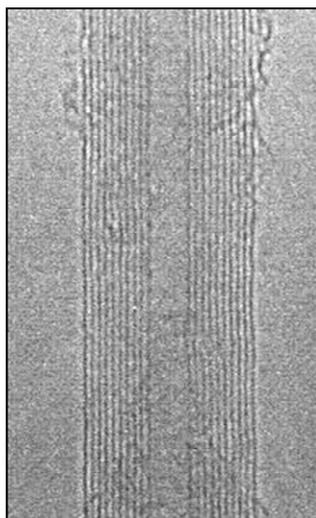
Les nanotubes ne possédant qu'un seul feuillet enroulé sur lui-même sont dits monoparoi (SWNT). Leur diamètre peut varier de 0,4 à 10nm [44], bien que la plupart des SWNTs observés aient un diamètre inférieur à 2nm.

Leur longueur est en général de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'aspect qui peut aller jusqu'à  $10^5$ , ces nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles. Lors de la synthèse, les SWNTs ne se retrouvent toutefois que rarement isolés, mais préfèrent plutôt s'associer sous forme de faisceaux (ou fagots) de nanotubes, c'est-à-dire des agrégats constitués d'une dizaine à une centaine de nanotubes parallèles répartis au sein d'un réseau hexagonal (Figure I-17). Leur densité est comprise entre 1,33 et 1,40 [45].



**Figure I-17 :** Clichés MET de fagots de nanotubes SWNTs (a) en coupe transversale et (b) en vue longitudinale [46]. Le diamètre de chaque nanotube est d'environ 1 nm.

Les nanotubes composés d'un empilement coaxial de feuillets de graphène sont appelés multiparois ou multiwall (MWNTs). Leur diamètre externe peut varier de deux à plusieurs dizaines de nanomètre selon les conditions de synthèse. Le diamètre interne est en général de l'ordre du nanomètre. La distance séparant un feuillet de graphène de son voisin est d'environ  $3,4\text{\AA}$ , ce qui est proche de la distance entre deux feuillets de graphène dans le graphite (environ  $3,35\text{\AA}$ ) (Figure I-18).



*Figure I-18 : Cliché MET d'un nanotube multiparois en vue longitudinale [41].*

Les nanotubes multiparois ont une densité d'environ 1,8 [47] et présentent un caractère métallique. Leur utilisation est donc prônée lors de la fabrication de matériaux composites conducteurs.

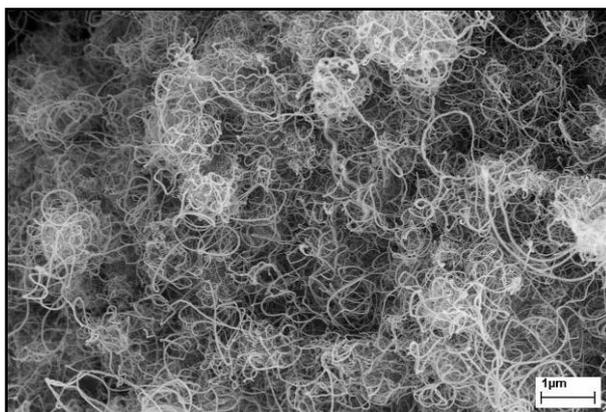
## **I.2.2 SYNTHÈSE DES NANOTUBES**

On peut répartir en deux grandes familles les principaux procédés utilisés pour la synthèse des nanotubes de carbone : les synthèses dites « à haute température », et les synthèses par dépôt chimique en phase vapeur, en présence de catalyseurs (C-CVD pour Catalytic Chemical Vapor Deposition). Les nanotubes utilisés dans ce travail de thèse sont synthétisés par C-CVD.

Le dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD) consiste en la décomposition catalytique de précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à base de métaux de transition (Co, Fe, Ni) et de taille nanométrique, à des températures variant entre 800 et 1200°C [48]. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les catalyseurs employés, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. En adaptant les catalyseurs, il est également possible de contrôler le nombre de parois et d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois [49, 50].

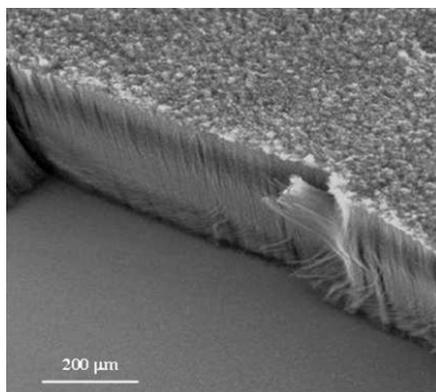
Bien que les nanotubes ainsi produits contiennent des défauts structuraux qui provoquent une ondulation longitudinale plus ou moins prononcée, cette méthode présente l'avantage de produire de très longs nanotubes de carbone (Figure I-19). Un autre avantage notable du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en source de carbone, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. C'est d'ailleurs ce procédé qui est utilisé par les principaux producteurs industriels de MWNTs tels que Arkema

(GraphiSTRENGTH<sup>®</sup>) [51], Bayer (BayTubes<sup>®</sup>) [52] et de SWNTs tels que Nanocyl [53], Carbon Nanotechnologies Inc, et Thomas Swan (Elicarb<sup>®</sup>) [54]. Par exemple, dans le procédé de synthèse développé par Arkema, un flux d'éthylène assure l'apport en carbone et le catalyseur utilisé est à base de fer [55, 56]. Arkema a engagé la construction d'une unité de fabrication de nanotubes de carbone, d'une capacité de 400 tonnes/an. Cette unité sera opérationnelle dès 2011.



**Figure I-19 :** Image de microscopie électronique à balayage (MEB) de MWNTs Arkema produit par procédé C-CVD, montrant leurs ondulations longitudinales. Echelle : 1 μm.

D'autres méthodes de synthèse ont été développées afin d'obtenir non pas une poudre de nanotubes, mais des nanotubes alignés. Ainsi, *Mayne & al.* ont étudié la production pyrolytique de nanotubes de carbone alignés à partir d'aérosol à base d'hydrocarbure et de précurseur métallique [57, 58]. Un aérosol, par exemple composé de ferrocène dissous dans du toluène, est pyrolysé, ce qui conduit à la décomposition catalytique de l'hydrocarbure. Le réacteur en quartz placé dans un four aux alentours de 850°C est alors continuellement alimenté en carbone et en source catalytique pendant 15 minutes. Cela conduit à la croissance de nanotubes multiparois sur des substrats en silicium ainsi que sur les parois du réacteur (Figure I-20). Le degré d'alignement des nanotubes peut être très élevé, jusqu'à  $\pm 5,5^\circ$  en moyenne par rapport à la normale au substrat [59].

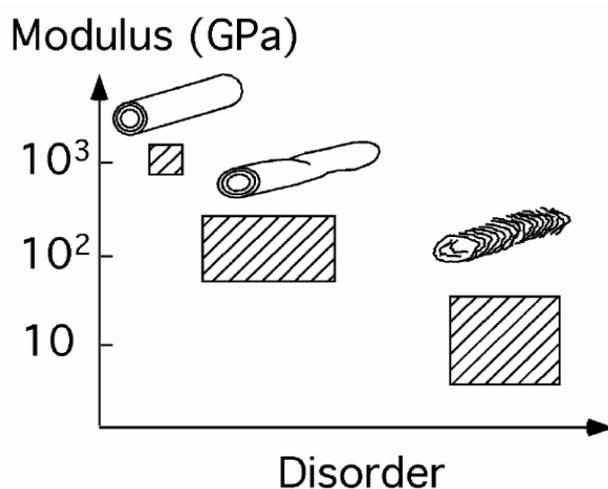


**Figure I-20 :** Image de Microscopie Electronique à Balayage de MWNTs obtenus par pyrolyse à 800°C durant 15 minutes à partir d'une solution à 5 wt% de ferrocène dans du toluène [60]. Echelle : 200 μm.

### I.2.3 PROPRIETES

#### PROPRIETES MECANIQUES

Etant donné la force de la liaison C=C, les nanotubes de carbone sont souvent considérés comme des matériaux au potentiel exceptionnel, notamment en regard de leurs propriétés axiales. De nombreux calculs théoriques ont d'abord précédé les mesures expérimentales, estimant le module d'Young entre 600 et 5500GPa selon le modèle utilisé [44, 61-63]. Des mesures expérimentales ont ensuite confirmé des modules d'Young de 1000 à 3000GPa pour des SWNTs [64-66] et des modules d'Young d'environ 1000GPa pour des MWNTs [67-69]. Ces valeurs sont environ 25% plus élevées que celles des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. La contrainte à la rupture des nanotubes est théoriquement comprise entre 15 et 55 GPa [70-73]. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites à ce jour sont des fibres de carbone dont la contrainte de rupture est à 6,37GPa (Toray T1000G<sup>®</sup>) [74]. Cependant, ces propriétés des nanotubes de carbone sont à modérer car les nanotubes ne sont jamais exempts de défauts. Dans le cas des SWNTs, les nanotubes de carbone étant associés en faisceaux, cela induit une baisse des caractéristiques mécaniques. Le module d'Young de faisceaux de nanotubes est estimé entre 600 et 1000GPa [65, 75]. Pour les MWNTs, une importante chute de module est observée lorsque les nanotubes présentent des défauts structuraux. Cela est dû à une structure graphitique détériorée (Figure I-21) [76].



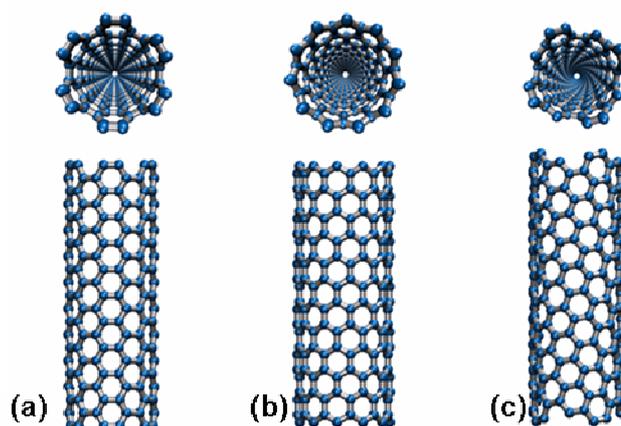
**Figure I-21 :** Evolution du module d'Young de nanotubes de carbone multiparois en fonction des défauts structuraux (unité arbitraire) [76].

Toutefois, ces propriétés restent parmi les meilleures recensées à ce jour. Combinées à leur forte anisométrie, les nanotubes sont d'excellents candidats pour le renfort mécanique de matériaux.

## PROPRIETES ELECTRIQUES

En plus de leurs propriétés mécaniques intéressantes, les nanotubes de carbone présentent également des propriétés de conduction électrique particulière. La structure d'un nanotube monoparoie est représentée de façon schématique sur la Figure I-16. Toutefois, il n'existe pas qu'une seule façon d'enrouler un feuillet de graphène, et les nanotubes présentent en général différentes conformations à l'issue de la synthèse.

On peut ainsi dans un premier temps distinguer deux types de nanotubes : les nanotubes chiraux (Figure I-22c) et les nanotubes achiraux (Figure I-22a et b). Parmi les nanotubes achiraux, on trouve les nanotubes armchair (configuration chaise) et les nanotubes zigzag, représentés respectivement sur les Figure I-22a et b. Des calculs théoriques montrent que les SWNTs de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement du feuillet de graphène [77]. Les MWNTs, quant à eux, sont tous métalliques.



**Figure I-22 :** Classification des nanotubes de différentes conformations. (a) armchair - (b) zigzag - (c) chiral.

Les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant de  $100\text{MA}\cdot\text{cm}^{-2}$  [78] et ont une résistivité de l'ordre de  $10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$  dans le cas des MWNTs ; en comparaison celle du cuivre est de  $10^{-6}\ \Omega\cdot\text{cm}$ . L'avantage des nanotubes réside dans leur faible densité couplée à leur grande anisotropie. Elle permet d'atteindre de bas seuils de percolation et donc de diminuer la quantité de charge à incorporer pour rendre le matériau conducteur [79]. Ainsi, pour des composites contenant des SWNTs, les seuils de percolation les plus bas rapportés sont de 0,002wt% [80] et de 0,0018wt% [81] pour des composites à base de MWNTs. Cependant, la tortuosité des tubes, leur rapport d'aspect, leur orientation ainsi que leur dispersion ont une grande influence sur la conductivité mesurée. L'orientation des nanotubes est favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques mais elle implique

une augmentation du seuil de percolation. Ce phénomène complique l'obtention conjointe de bonnes propriétés électriques et mécaniques.

L'apport de la conduction électrique dans des polymères est une application prometteuse des nanotubes de carbone. On imagine pouvoir les utiliser pour le développement de matériaux antistatiques voire de matériaux de blindage électromagnétique. De tels matériaux sont souvent fabriqués à l'heure actuelle en mélangeant des noirs de carbone, c'est-à-dire des particules sphériques micrométriques ou sub-micrométriques de carbone, au sein d'une matrice polymère. Une autre application intéressante est le développement de micro-électrodes [82]. Ces quelques exemples ne sont pas exhaustifs mais illustrent l'intérêt potentiel des nanotubes pour des applications mettant en jeu leur conductivité électrique.

## **AUTRES PROPRIETES**

Les nanotubes de carbone présentent aussi des propriétés électromécaniques intéressantes puisqu'ils ont la capacité de se déformer et de générer une contrainte en réponse à une injection de charge. Les applications visées sont les dispositifs actionneurs [83, 84], notamment en robotique. Les dispositifs actuellement employés sont à base de céramiques piézo-électriques ou de polymères conducteurs.

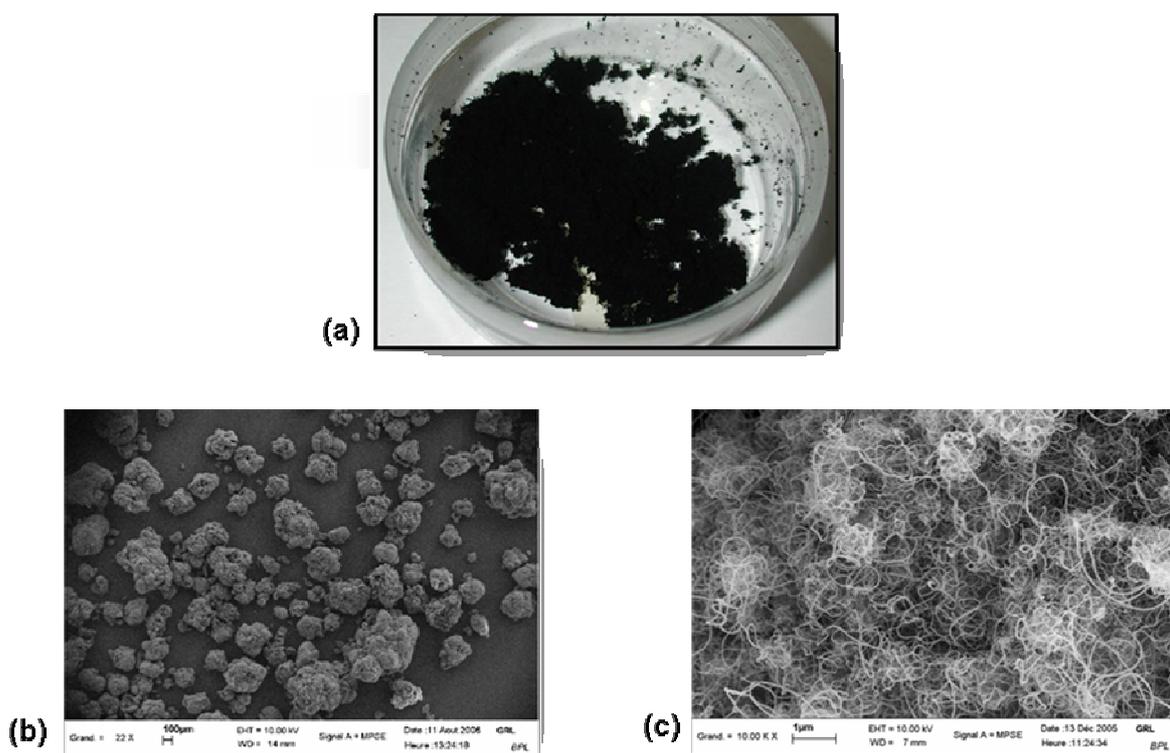
D'autres caractéristiques telles que les propriétés d'émission de champ ou le transport thermique dans les nanotubes sont très étudiées [85]. Des écrans à émission de champ (FED – Field Emission Display) dont les dalles sont constituées de nanotubes de carbone ont par exemple déjà été développés par le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-LETI) [86] et par Samsung [87]. La forte densité de courant que peuvent supporter les nanotubes, ainsi que les faibles tensions auxquelles ils pourraient opérer intéressent vivement les chercheurs universitaires et industriels. Par ailleurs, l'intérêt pour les nanotubes de carbone ne réside pas uniquement dans des applications liées à la physique, mais aussi dans la chimie ou dans des applications à l'interface avec la biologie. Ils peuvent par exemple servir à la cristallisation de protéines [88]. La forte courbure d'un feuillet de graphène dans un nanotube induit de plus une réactivité plus forte que dans le cas du graphite et autorise le greffage de nombreuses molécules. Ces molécules peuvent avoir des fonctions de reconnaissance moléculaire et fournir ainsi aux nanotubes un intérêt pour des applications de types micro ou nano-capteurs, pour la détection de molécules d'origine biologique par exemple.

Nous venons de voir que, d'un point de vue théorique, les propriétés riches et originales des nanotubes de carbone en font un candidat idéal pour de nombreuses applications, notamment le renfort mécanique et l'apport de conductivité. Les caractérisations des propriétés mécaniques des nanotubes confirment leur caractère

exceptionnel à l'échelle individuelle, bien que les valeurs expérimentales soient souvent en dessous des valeurs théoriques. Cependant, il reste beaucoup de conditions à remplir pour espérer pouvoir exploiter de manière optimale leurs propriétés par l'intermédiaire d'un matériau macroscopique. En effet, les nanotubes bruts se présentent le plus souvent sous forme d'une poudre désorganisée (Figure I-23).

Les nanotubes de carbone ne peuvent pas être directement incorporés dans une matrice. Il est donc nécessaire de développer de nouveaux procédés pour les incorporer de façon optimale dans des matrices à renforcer. On peut distinguer cinq facteurs déterminants pour l'optimisation du renfort :

- la qualité des nanotubes : présence d'impuretés, quantité de défauts, etc,
- le rapport d'aspect des nanotubes,
- l'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice à renforcer,
- le degré d'alignement des nanotubes,
- les liaisons nanotube/matrice pour un transfert de contrainte optimal.



**Figure I-23 :** Poudre de nanotubes mutliparois Arkema. (a) Photographie de la poudre de nanotubes à l'échelle macroscopique. (b) et (c) Clichés MEB de la poudre à différents grossissements. (Photos Arkema)

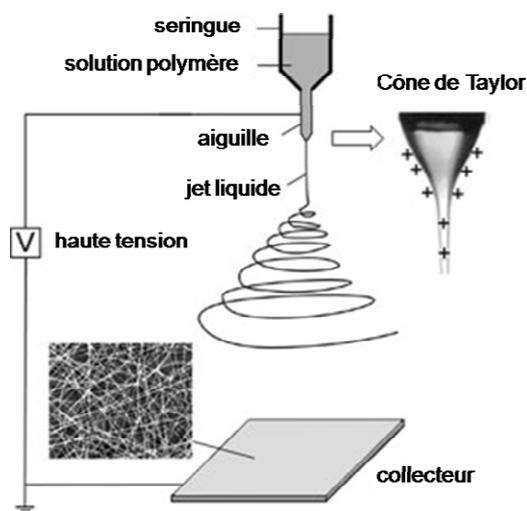
Une mise en forme macroscopique pouvant répondre à ces exigences est l'assemblage des nanotubes de carbone sous forme de fibres [89]. Le paragraphe suivant

étudiera en détails les différentes technologies de filage conduisant à l'obtention de fibres composites polymère / nanotubes de carbone.

## I.3 LES FIBRES COMPOSITES DE NANOTUBES DE CARBONE

### I.3.1 FIBRES OBTENUES PAR ELECTROFILAGE

En 1934, *Formhals & al.* mettent au point un procédé de filage électrostatique pour des polymères [90]. L'électrofilage ou *electrospinning* est une méthode simple et peu coûteuse qui exploite les forces coulombiennes pour produire des micro ou nanofibres polymères. Elle consiste à appliquer un champ électrique intense sur l'aiguille d'une seringue contenant une solution concentrée de polymère afin d'en faire jaillir un jet continu de polymère. En appliquant un champ suffisamment élevé, l'énergie de surface de la solution est supplantée par la répulsion électrostatique. Un jet de polymère chargé est alors projeté du bout de l'aiguille vers un collecteur neutre ou de charge opposée. Lors de l'envolée du jet, le solvant s'évapore et on peut ainsi récupérer sur le collecteur des fibres dont le diamètre varie de quelques micromètres à quelques nanomètres (Figure I-24).

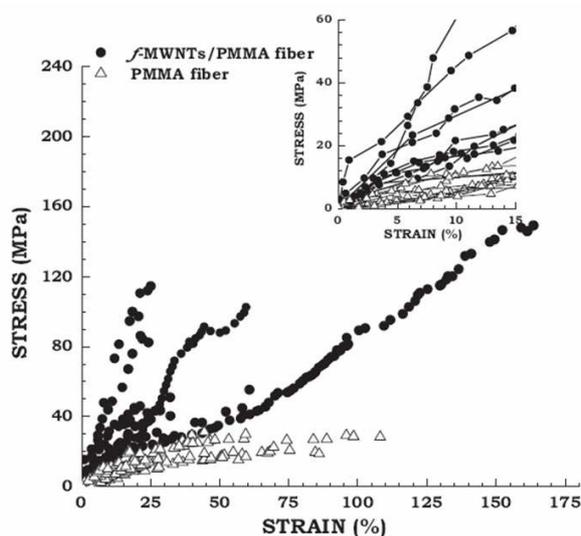


**Figure I-24 :** Représentation schématique du procédé d'électrofilage.

De nombreux paramètres interviennent lors du filage par électrofilage et influent sur la morphologie des fibres obtenues et donc sur leurs propriétés [91]. On peut par exemple citer, des paramètres liés à la solution polymère comme le solvant utilisé (viscosité, tension de surface) ou encore des paramètres liés au procédé comme la tension imposée, la distance entre l'aiguille de la seringue et le collecteur.

De nombreux polymères, naturels ou synthétiques, peuvent être électrofilés. On peut par exemple citer le collagène, l'acétate de cellulose, le polyurethane ou encore l'alcool

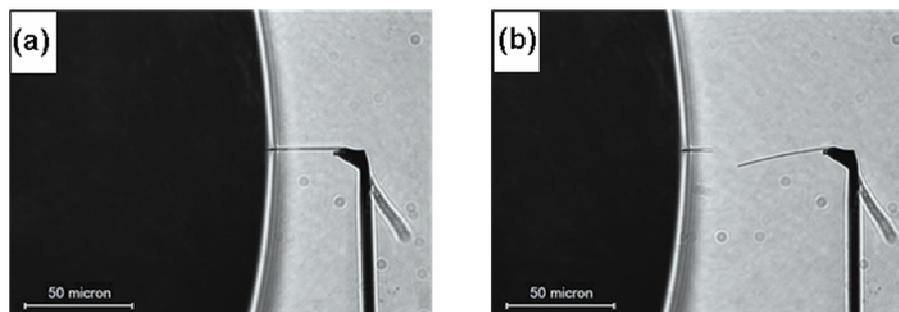
polyvinyle [92]. A la solution de filage, il est possible d'ajouter des nanotubes de carbone afin d'obtenir des nanofibres composites. Sous l'effet du champ électrique appliqué couplé au cisaillement de la solution à la sortie de l'aiguille, les nanotubes s'alignent dans l'axe de la fibre [93, 94]. Cependant, du fait de la taille nanométrique de ces fibres, il faut attendre 2007 et les travaux de *Liu & al.* pour obtenir les premières courbes contrainte-allongement [95]. Les fibres caractérisées sont des fibres composites polyméthacrylate de méthyle / MWNTs. La nanofibre est étirée par mouvement d'une goutte de polymère, forçant ainsi le levier d'un microscope de force atomique, sur lequel est accrochée l'autre extrémité de la fibre, à se courber suivant cette direction. La déformation totale est une combinaison de la déformation de la fibre et de la déflexion du levier. A une valeur critique, la fibre casse durant la sollicitation. A chaque moment de l'expérience, la déflexion du levier est convertie en force et l'allongement est déterminé grâce à un enregistrement vidéo de l'expérience. On obtient ainsi les courbes contrainte-allongement des fibres testées (Figure I-25).



**Figure I-25 :** Courbes contrainte-allongement de nanofibres de PMMA et de MWNT/PMMA. L'insert correspond à un grossissement des 15 premiers pourcents d'allongement [95].

Les auteurs rapportent une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture par addition de nanotubes de carbone.

En 2009, la même équipe perfectionne cette méthode de caractérisation en venant coller une nanofibre sur une pointe AFM grâce à un nano-manipulateur. L'autre extrémité de la nanofibre est ensuite plongée dans une goutte de colle époxy et attachée au manipulateur. Le test de traction consiste à tirer la fibre avec le nano-manipulateur alors que le levier AFM est fixe (figure I-26). La vitesse de déformation est de  $80\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'expérience est filmée grâce à une caméra reliée à un microscope inversé et ensuite analysée pour remonter à la contrainte à la rupture, au module d'Young et à l'allongement à la rupture de la nanofibre. Afin de moyenniser les résultats obtenus, les tests de traction sont répétés 20 fois par type d'échantillons [96].



**Figure I-26** : Clichés de microscopie optique d'un test de traction d'une nanofibre de PMMA. (a) avant sa rupture. (b) après sa rupture [96].

Les fibres contenant 1,5wt% de nanotubes de carbone multiparois ainsi caractérisées ont une contrainte à la rupture de 193MPa et un module d'Young de 2,59GPa. Des fibres de PMMA pur ont une contrainte de 75MPa et un module de 0,82GPa.

*Almecija & al.* utilisent une méthode de caractérisation similaire pour définir les propriétés mécaniques de fibres PVA/SWNTs obtenues par électrofilage [97]. Ils obtiennent un module d'Young compris entre 10 et 50 GPa pour des fibres contenant moins de 1wt% de nanotubes.

Les fibres obtenues par électrofilage présentent néanmoins l'inconvénient d'être peu chargées, avec généralement moins 5wt% de nanotubes. De plus, de par leur taille nanométrique, chaque test de traction est très difficile à mettre en place et donc coûteux en temps. La caractérisation mécanique des nanofibres est donc aujourd'hui toujours un défi.

### 1.3.2 FIBRES OBTENUES PAR VOIE FONDUE

L'obtention de fibres par voie fondue est la voie la plus directe. Elle consiste à incorporer les nanotubes de carbone dans une matrice polymère à l'état fondu puis à extruder la fibre. Cette méthode est donc adaptée aux polymères thermoplastiques. Cependant, cette approche n'est pas si facile à mettre en œuvre car l'incorporation des nanotubes de carbone entraîne une forte augmentation de la viscosité du polymère. Certaines difficultés peuvent en découler, comme par exemple la nécessité d'appliquer des taux de cisaillement plus importants pouvant conduire à la dégradation du polymère [98]. De plus, il est important que la solution extrudée ne présente pas d'agrégat afin de pas bloquer la sortie des filières et ainsi éviter l'augmentation de pression dans l'extrudeuse. C'est dans cet objectif que la société Arkema développe des mélanges maîtres polymère-nanotubes prêts au filage par voie fondue. Les fibres obtenues par cette méthode sont rarement chargées à plus de 10wt% en nanotubes. Le filage par voie fondue reste la méthode la plus commune pour la production à grande échelle car il permet des vitesses de production élevées pour des coûts relativement bas [99]. Les fibres ainsi obtenues ont des diamètres compris entre 10 et 1000 $\mu$ m. Différentes matrices polymères ont été testées pour la

synthèse de fibres composites à base de nanotubes de carbone par voie fondue. Parmi les plus couramment utilisées, on peut citer le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polystyrène (PS), le polyamide (PA) et le polypropylène (PP).

En 2000, *Haggenmueller & al.* rapportent une amélioration du module élastique et de la contrainte à la rupture de fibres composites SWNT / PMMA lorsque le taux de charge en nanotubes augmente [100]. Ils obtiennent ainsi des modules de 7GPa pour des fibres étirées à 100%.

*Fisher & al.* et *Pötschke & al.* ont étudié l'influence des étirements sur l'alignement des nanotubes dans un système polycarbonate-NTC et caractérisé les propriétés mécaniques correspondantes. Il en résulte une augmentation du module d'Young avec l'étirement dû à l'orientation plus importante des chaînes polymères et des nanotubes. Les nanotubes apportent également de la conductivité électrique aux matériaux étudiés, une fraction massique de 2% en nanotubes multiparois fait décroître la résistivité de  $10^{17}\Omega.cm$  à  $550 \Omega.cm$  [101, 102].

*Jose & al.* observent une augmentation de la contrainte à la rupture de 25 à 125MPa lors de l'incorporation de 1wt% de MWNTs dans une matrice de polypropylène [103]. *Kearns & al.* avaient auparavant présenté des fibres aux module de 9,8Gpa pour des taux de charge de 1% [104].

En 2009, *Perrot & al.* étudient l'influence des conditions de filage sur les propriétés de fibres polyamide 12 / MWNTs [105]. Deux concentrations en nanotubes sont discutées, 3 et 7wt%. Cette concentration élevée en nanotube est atteinte grâce à la bonne homogénéité de mélanges maîtres produits par la société Arkema. Le mélange est chauffé entre 200 et 220°C avant extrusion. Le polymère fondu est ensuite extrudé via une filière de 1mm de diamètre. La fibre est ensuite bobinée à la vitesse de  $27,5m.min^{-1}$ . Il est également possible de l'étirer à chaud par passage dans un four puis sur des rouleaux (Figure I-27). La vitesse finale des rouleaux peut aller jusqu'à  $175,6m.min^{-1}$ .



*Figure I-27 : Machine de filage par voie fondue [105]*

Les fibres ainsi obtenues ont un diamètre compris entre 70 et 130 $\mu$ m. Il résulte de l'incorporation des nanotubes une augmentation du module d'Young. Des post-étirements permettent d'augmenter l'alignement des chaînes polymères et des nanotubes conduisant ainsi à des fibres au module et à la contrainte plus élevés.

Cependant, obtenir des fibres comprenant plus de 10wt% de nanotubes de carbone reste difficile avec cette technologie. Or, le faible taux de nanotubes et les étirements très importants durant le filage sont des limitations pour la conductivité des fibres. Afin de pouvoir concentrer davantage en nanotubes, il est donc nécessaire de développer de nouvelles méthodes de filage.

### I.3.3 FIBRES OBTENUES PAR COAGULATION DANS UN BAIN STATIQUE

#### Fibres composites PVA / NTC obtenues par coagulation en bain statique

En 2004, *Zhang et al.* [31], proposent un procédé de filage pour obtenir des fibres composites PVA / NTC sans tensioactif. Il s'agit de disperser des nanotubes monoparois dans du diméthylsulfoxyde (DMSO) à l'aide d'un bain à ultrasons durant 24h. Ensuite, ils dissolvent du PVA ( $M_w=200\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , degré d'hydrolyse de 98%) dans un mélange eau/DMSO (1/3). La solution de PVA obtenue est ajoutée progressivement à la dispersion de nanotubes et le mélange final est agité durant 12h. Le mélange est ensuite injecté via une aiguille dans un bain de méthanol à -25°C. Au contact du bain de coagulation, il se forme un gel. La fibre gel est maintenue immergée dans le bain de méthanol durant 2 jours. Elle est ensuite séchée sous vide à 70°C pendant 3 jours. Les fibres obtenues ont un diamètre de 27 $\mu$ m et une teneur en nanotubes de 3wt%. Ces fibres présentent de bonnes propriétés mécaniques avec une contrainte à la rupture de 1,1GPa, un module d'Young de 35,8GPa et une déformation à la rupture de 8,8%.

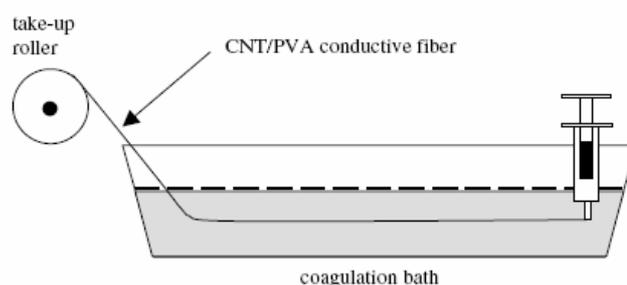
Récemment, la même équipe [106] a préféré diminuer le taux de charge en nanotubes à 1% afin d'améliorer la dispersion initiale de nanotube de carbone. La même procédure que précédemment est utilisée pour disperser les nanotubes. Du PVA solide ainsi que de l'eau distillée sont ajoutés à la dispersion et le mélange obtenu est chauffé à 85°C sous agitation durant 72h. La solution est ensuite injectée via un « air gap » de 2 à 5mm dans un bain de méthanol dont la température varie entre -70 et -20°C. La fibre est ensuite transvasée et immergée durant 24h dans un second bain de méthanol à -70°C.

En 2010, *Xu et al.* [32] rapportent l'obtention de fibres composites PVA/SWNT aux propriétés mécaniques élevées. Celles-ci sont obtenues par injection d'une solution à 15wt% en PVA contenant 0,3wt% de NTC relativement au PVA, dans un bain de méthanol à -15°C. Les fibres restent ensuite immergées 24h dans ce bain de méthanol avant d'être séchées sous vide à 60°C pendant 4h. Après étirement à chaud de 2300%, la fibre a une contrainte à

la rupture de 2,2GPa, un module d'Young de 36GPa et un allongement à la rupture de 10%. Ces valeurs sont très proches de celles obtenues précédemment par Zhang *et al.* mais elles ne sont pas si éloignées des résultats obtenus pour les fibres ne contenant que du PVA, à savoir, après étirement à chaud de 2600%, une contrainte de 1,7GPa, un module d'Young de 28GPa et un allongement à la rupture de 11%.

Cependant, le fait de ne pas utiliser de tensioactifs limite la teneur finale en nanotube de carbone à 3wt%. De plus ce procédé requiert des précautions particulières avec l'utilisation de méthanol qui est un solvant toxique. Son utilisation à -25°C nécessite des équipements adaptés. Le fait que les fibres doivent rester immergées 24h dans le bain de coagulation limite également certainement le taux de production.

En 2005, Xue *et al.*, [30], décrivent un autre procédé pour l'obtention de fibres composites conductrices PVA / NTC. Une dispersion de nanotubes multiparois purifiés est réalisée dans l'eau sans tensioactif par un bain à ultrasons durant 2h. Du PVA ( $M_w=88\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , degré d'hydrolyse de 88%) est dissous directement dans la dispersion. La fraction massique en nanotube par rapport au PVA est très élevée, elle est de 40%. Le mélange obtenu est ensuite injecté dans un bain de coagulation contenant 17% de sulfate de sodium dans l'eau (Figure I-28).



**Figure I-28** : Schéma représentatif du dispositif d'obtention de fibres chargées en nanotubes de carbone par gélification [30]

Les fibres obtenues ont un diamètre très large de 0,5mm, ce qui est très supérieur au diamètre des fibres habituellement utilisées que ce soit pour l'habillement ou pour des applications techniques. Malgré le fort taux de nanotubes, les auteurs rapportent que la conductivité des fibres n'est pas homogène le long du filament. Selon eux, cela est dû à une dispersion initiale des nanotubes non homogène ainsi qu'à leur agrégation. De plus, la présence d'agrégats provoque la formation d'inhomogénéités dans la fibre, qui sont préjudiciables à ses propriétés mécaniques.

Il est particulièrement intéressant d'utiliser du PVA pour faire des fibres composites de nanotubes de carbone. Le PVA possède un squelette aliphatique hydrophobe et une tête polaire hydroxyle hydrophile permettant aux chaînes polymères de s'adsorber à la surface des nanotubes et d'induire des interactions appelées pontages. Ces interactions dépendent

de la concentration en polymère ainsi que de sa masse moléculaire. Cependant, à ce jour, il n'existe pas de procédé de filage avec bain de coagulation statique conduisant à l'obtention de fibres composites PVA / NTC homogènes, de petit diamètre et à haute teneur en nanotubes de carbone. De telles propriétés peuvent cependant être obtenues à l'aide d'un procédé avec un milieu de coagulation en écoulement. Nous allons dans la suite de ce chapitre nous intéresser au procédé développé en 2000 au Centre de Recherche Paul Pascal par *Vigolo & al.*

### **I.3.4 MISE EN SOLUTION DES NANOTUBES DE CARBONE**

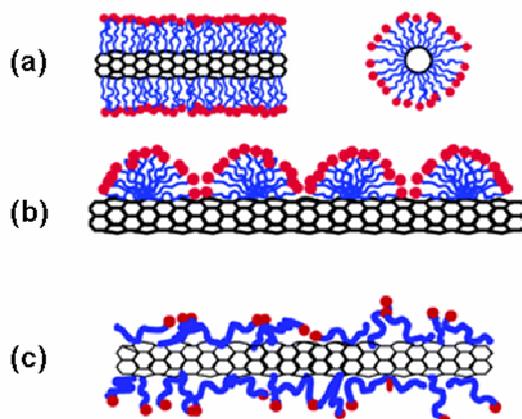
La voie de filage mettant en jeu l'écoulement de la solution coagulante consiste tout d'abord à la mise en solution des nanotubes de carbone. En effet, afin de tirer profit des propriétés des nanotubes, il est nécessaire de les individualiser, c'est-à-dire de désenchevêtrer les agrégats présents dans la poudre de nanotubes de carbone à l'issue de la synthèse. Il s'agit donc d'aller à l'encontre des interactions attractives existant entre les nanotubes, les interactions de van der Waals.

La voie la plus simple et la plus couramment utilisée est la fonctionnalisation non-covalente des nanotubes, c'est-à-dire l'absorption de molécules amphiphiles à leur surface.

#### **Stabilisation des dispersions par des tensioactifs**

De nombreux tensioactifs ont été étudiés pour disperser les nanotubes de carbone. On peut citer des tensioactifs anioniques comme le Dodécyl Benzène Sulfate de sodium (SDDBS), le Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS), le Butyl Benzène Sulfonate de Sodium (SBBS), des tensioactifs cationiques tels que le Bromure de Décadécyl Triméthyl Ammonium (DTAB) le Bromure de Tétradécyl Triméthyl Ammonium (TTAB) ou encore des tensioactifs non ioniques tels que le Triton X [107-109].

Différents mécanismes d'absorption des molécules tensioactives à la surface des SWNTs sont proposés. Les tensioactifs peuvent encapsuler les nanotubes [110] (figure I-29a), s'adsorber de manière hémi micellaire à la surface des SWNTs [111, 112] (Figure I-29b) ou encore s'adsorber de manière aléatoire [113] (Figure I-29c).



**Figure I-29 :** Représentations schématiques du mécanisme d'adsorption des tensioactifs à la surface des nanotubes de carbone (a) les SWNTs sont encapsulés dans des micelles cylindriques ; (b) des héli-micelles s'adsorbent sur les SWNTs ; (c) adsorption aléatoire des tensioactifs sur les SWNTs [113].

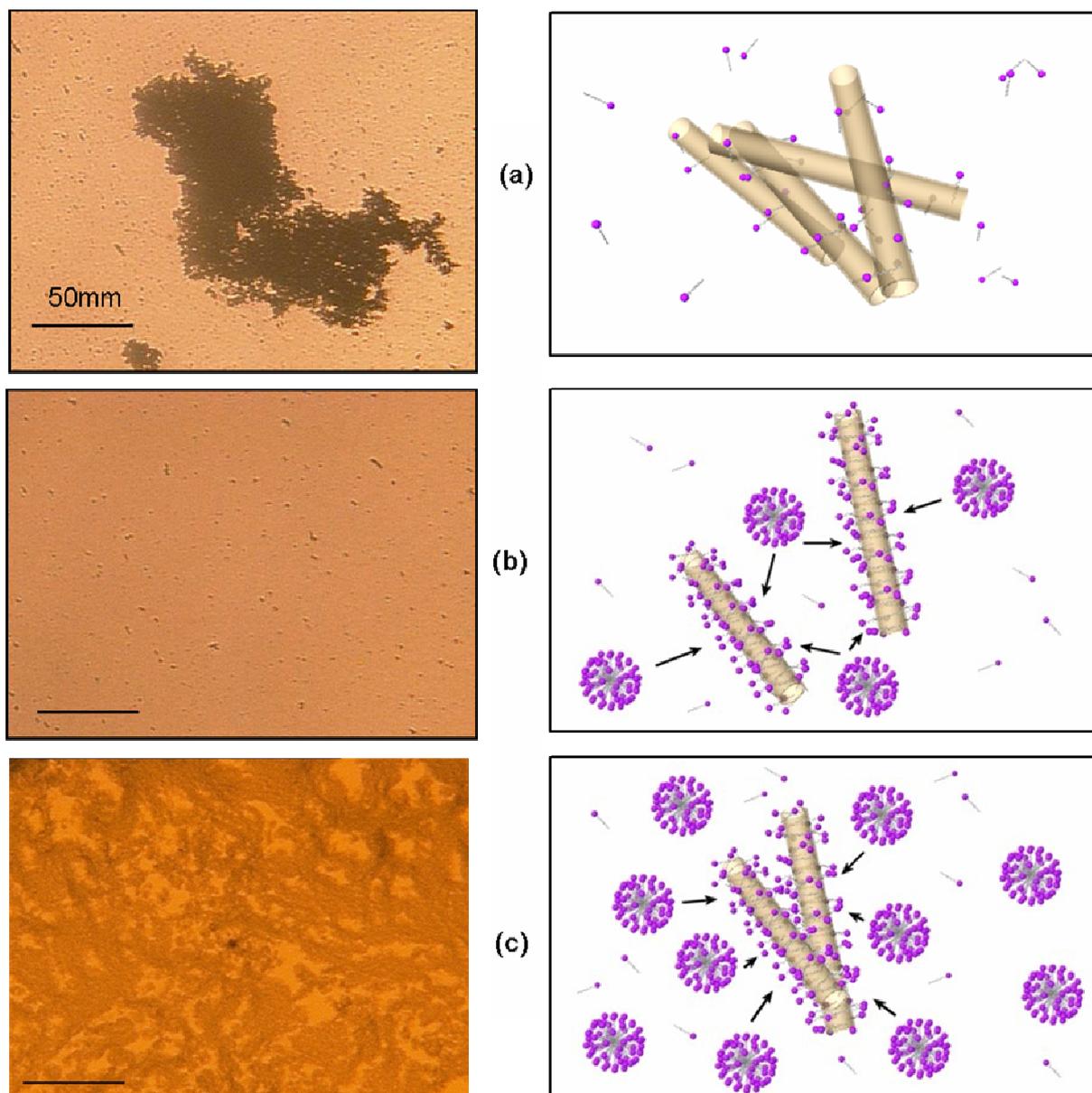
En 2000, *Vigolo & al.* étudient de manière détaillée des systèmes [Nanotubes/Tensioactifs/Eau] afin de voir l'évolution du système avec la concentration en tensioactifs ou en nanotubes [114]. A faible concentration en tensioactifs (Figure I-30a), des agrégats compacts issus de la poudre sont encore observables en microscopie optique. L'utilisation d'ultrasons permet de réduire la taille de ces agrégats mais pas de les faire disparaître car la quantité de tensioactifs est insuffisante pour recouvrir de manière efficace les SWNTs et ainsi contrebalancer les interactions de van der Waals.

En augmentant légèrement la concentration en tensioactifs au-delà de la concentration micellaire critique, les nanotubes sont dispersés de façon homogène (Figure I-30b). En microscopie optique, on n'observe plus d'agrégats. Dans ce régime, la stabilité des suspensions est assurée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de tensioactifs adsorbées à la surface des nanotubes. Ces interactions électrostatiques protègent les nanotubes des interactions attractives de van der Waals [115].

Cependant, si on augmente davantage la concentration en SDS, des agrégats peu denses se forment (Figure I-30c). Ces agrégats grossissent et se densifient à mesure que la concentration en SDS augmente. Un tel comportement est attribué à l'augmentation de la concentration en micelles de SDS dans la solution. Lorsque deux fagots de nanotubes sont assez proches l'un de l'autre, les micelles ne disposent plus d'assez de place pour s'intercaler entre eux. Les forces osmotiques exercées par les micelles sur les fagots ne sont plus équilibrées, ce qui pousse les nanotubes à s'agréger. Ces interactions attractives d'origine entropique sont appelées interactions de déplétion [115].

En faisant varier la concentration en tensioactifs et en nanotubes, *Vigolo & al.* déterminent les conditions de dispersion optimales afin de mettre en solution la quantité maximale de nanotubes sans qu'apparaissent d'agrégats. En effet, en vue d'une mise en forme macroscopique, il est avantageux de concentrer les dispersions en nanotubes afin d'améliorer au mieux les propriétés du matériau final. Ainsi, les dispersions 0,3wt% SWNTs /

1,2wt% SDS semblent être optimales pour le procédé de filage par coagulation des nanotubes que les auteurs proposent.



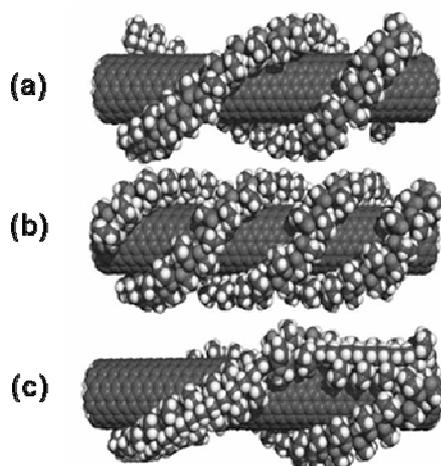
**Figure I-30** : A gauche, clichés de microscopie optique (échelle = 50  $\mu\text{m}$ ) de SWNTs dans des solutions de SDS. (a) à basse concentration ; (b) à concentration intermédiaire ; (c) à concentration élevée en SDS. Les schémas sur la droite représentent le comportement des fagots de nanotubes dans ces solutions. Les flèches schématisent la pression des micelles sur les fagots de nanotubes. Plus la concentration en SDS est élevée, et plus cette pression augmente, jusqu'à contrebalancer les répulsions électrostatiques entre fagots qui restent alors agrégés tant que la concentration en micelles ne diminue pas [116].

Ultérieurement, *Badaire & al.* s'intéressent à l'influence de la nature des nanotubes sur leur comportement en suspension, en étudiant le diagramme de phase de MWNTs stabilisés par du SDS en milieu aqueux [116]. Ils montrent que phénomènes et interactions impliqués dans les systèmes SWNTs et MWNTs sont identiques. Cela signifie que la nature des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre les tubes [117].

Même si de nombreuses études recensent l'utilisation de tensioactifs pour la mise en solution des nanotubes de carbone, d'autres composés peuvent également s'adsorber à la surface des nanotubes comme par exemple des polymères ou des biomolécules.

### Stabilisation des dispersions par des polymères et biomolécules

De nombreux polymères ont été étudiés afin de stabiliser les dispersions de nanotubes de carbone [118]. Ceux-ci peuvent enrober les nanotubes de carbone (Figure I-31) mais nécessitent néanmoins l'apport d'énergie mécanique au système via des ultrasons.



**Figure I-31** : Enroulements possibles lors de l'adsorption de chaînes de PVP sur un SWNT (8,8). (a) une double hélice, (b) une triple hélice et (c) enroulement multiple [119]

L'utilisation de polyélectrolytes faibles a également été rapportée pour la dispersion des nanotubes de carbone en solution aqueuse. Selon le pH de la solution, le polyélectrolyte a un comportement différent conduisant ou non à la stabilisation de la suspension [120].

Pour des applications liées au vivant, d'autres auteurs s'intéressent à la dispersion de nanotubes de carbone par des biomolécules [121-124]. Ainsi, *Barisci & al.* sont parmi les premiers à disperser 1wt% de nanotubes monoparoie dans de l'eau grâce à de l'ADN [121]. L'ADN stabilise les nanotubes en s'enroulant à leur surface et en augmentant ainsi la répulsion entre les tubes.

Cependant que ce soit à l'aide de tensioactifs, de polymères ou de biomolécules, afin d'obtenir une dispersion homogène des nanotubes de carbone, il est nécessaire d'appliquer de l'énergie mécanique, le plus souvent par des ultrasons à hautes puissances. Ceux-ci, délivrés par une sonde ou un bain, conduisent à des dispersions métastables de nanotubes. L'utilisation pendant une longue durée ou à forte puissance des ultrasons affecte la taille des nanotubes et donc leur rapport d'aspect. *Badaire & al.* mettent en évidence en 2004 la fragmentation des SWNTs par les ultrasons en effectuant des mesures statistiques de longueurs par diffusion dynamique de la lumière [125] sur des SWNTs dispersés en milieu aqueux par du SDS. Les auteurs montrent que cette dégradation est d'autant plus importante que la puissance ou le temps d'application des ultrasons sont élevés. Plus

récemment, *Lucas & al.* montrent que dans le cas des MWNT, c'est l'énergie acoustique fournie qui est prépondérante dans le mécanisme de scission observé lors du passage aux ultrasons [126].

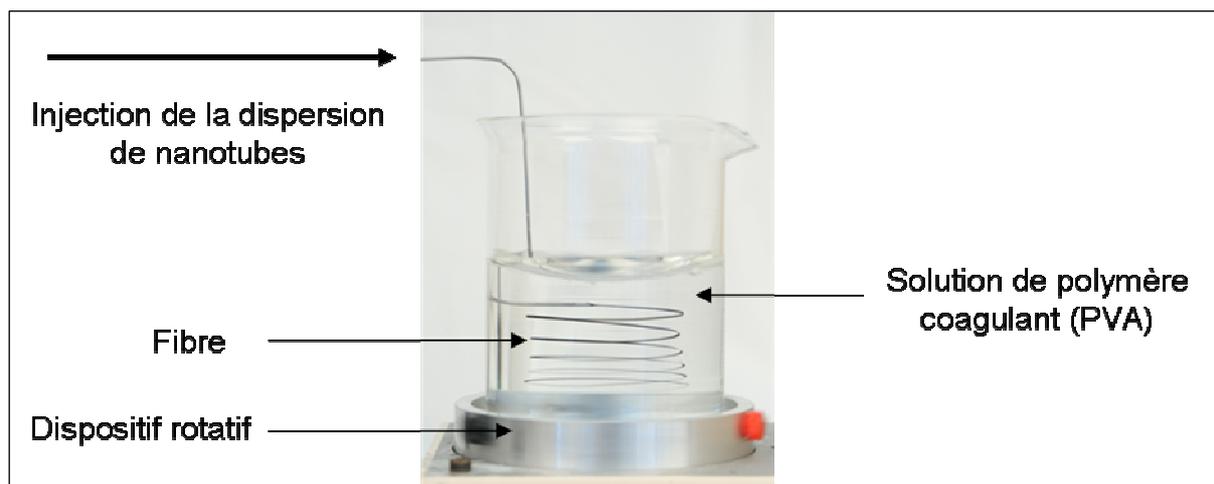
Une méthode permettant de s'affranchir à la fois de l'utilisation de tensioactifs et des ultrasons a été développé par *Penicaud & al* [127]. Des sels de nanotubes sont synthétisés en faisant réagir les nanotubes avec un sel réducteur. Les nanotubes se retrouvent chargés en surface, ce qui permet de les solubiliser dans un solvant polaire organique sans utilisation de tensioactifs. Cette méthode appelée « dissolution douce » présente l'avantage de permettre l'obtention de nanotubes non modifiés et non raccourcis. Cependant, elle nécessite un milieu non oxydant et donc une absence complète d'humidité et de dioxygène. De plus, pour le moment, les quantités de nanotubes dispersées restent inférieures à celles obtenues par fonctionnalisation non covalente.

Les fibres étudiées au cours de ce travail de thèse sont obtenues à partir de dispersions aqueuses de nanotubes stabilisés à l'aide de tensioactifs. En effet, cette voie semble présenter le meilleur compromis entre simplicité de mise en œuvre et qualité de dispersion.

### **I.3.5 FIBRES OBTENUES PAR COAGULATION DANS UN BAIN EN ECOULEMENT**

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la seconde étape de la synthèse des fibres par coagulation telle que proposée par *Vigolo & al.* en 2000, la première étape étant la mise en dispersion des nanotubes vue précédemment.

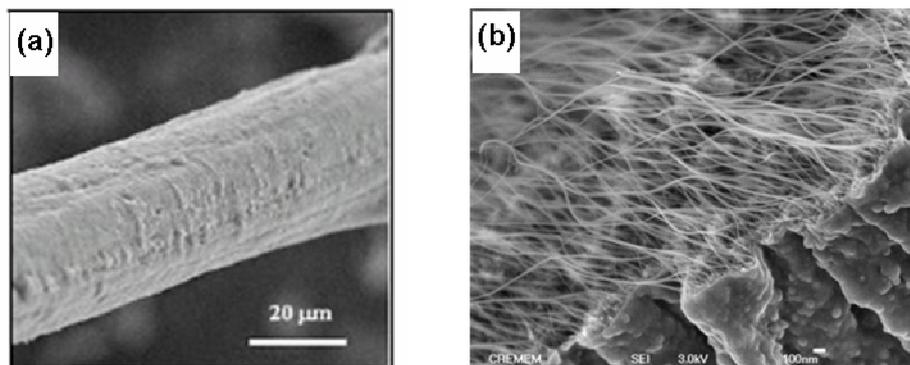
Le procédé de base permettant d'obtenir des fibres de plusieurs centimètres de long consiste à injecter, au moyen d'une seringue et d'une aiguille une dispersion de nanotubes de carbone dans le co-écoulement d'une solution de polymère coagulant (Figure I-32). L'écoulement du milieu de coagulation est réalisé dans ces premiers travaux par la rotation du récipient dans lequel la solution de coagulation est maintenue.



**Figure I-32 :** Dispositif expérimental de filage des nanotubes de carbone par coagulation développé par Vigolo et al.

Le polymère coagulant utilisé est l'alcool polyvinylique (PVA). De par leur caractère amphiphile, les chaînes de PVA s'adsorbent à la surface des nanotubes et créent des interactions de pontage entre les nanotubes les liant ainsi au sein d'une structure gonflée en solvant et appelé « pré-fibre » ou « fibre gel ». Comme dans le cas des solutions de polymères rigides ou de colloïdes anisotropes [128, 129], le flux imposé à la suspension pour son injection dans le bain de polymère aligne les nanotubes dans la direction du flux. Un des avantages de ce procédé réside dans le fait que le PVA s'adsorbe rapidement à la surface des nanotubes dès leur sortie de l'aiguille d'injection. Ainsi, l'orientation des nanotubes obtenue grâce au flux de la suspension est relativement bien maintenue au sein de la pré-fibre. Les pré-fibres ont un diamètre voisin de celui de l'aiguille d'injection. Il est toutefois possible d'influencer cette taille en contrôlant la vitesse de rotation de la solution de PVA ainsi que le débit d'injection de la suspension. En effet, le cisaillement élongationnel crée à la sortie de l'aiguille d'injection permet d'affiner les pré-fibres lorsqu'il croît. Ce cisaillement est dû au gradient de vitesse provenant de la différence de vitesse longitudinale entre l'injection de la suspension et la vitesse du flux de PVA.

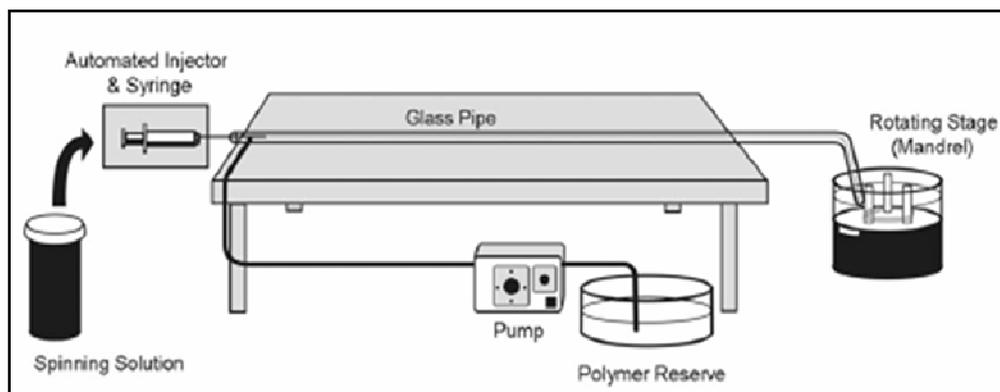
Les pré-fibres peuvent ensuite être séchées directement à l'air ou rincées à l'eau avant séchage. En effet, dans cet état, le PVA étant soluble dans l'eau, des rinçages à l'eau permettent d'éliminer du PVA et donc d'augmenter la concentration en nanotubes de carbone. Le fait que la structure ne se désagrège pas lors de ces rinçages successifs démontre une forte interaction entre les chaînes polymères et les nanotubes. Après ces rinçages, la fibre est séchée à l'air libre, l'eau s'évapore et s'évacue par drainage. Les fibres ainsi obtenues sont de nature composite et contiennent au moins 15wt% de nanotubes. Il est possible d'aller jusqu'à 100% de nanotubes en effectuant un traitement thermique pour dégrader le PVA sans affecter les nanotubes. Après séchage, les fibres ont une section cylindrique (Figure I-33)



**Figure I-33:** Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre composite PVA/SWNTs après séchage de la pré-fibre. Diamètre de la fibre : 30µm [130]. (a) échelle 20µm. (b) échelle 100nm.

Depuis ces dernières années, de nombreux efforts sont mis en œuvre afin de transposer ce procédé de filage en une ligne de filage continue. En 2000, *Vigolo & al.* brevètent le procédé précédent dans lequel l'injection de la solution de nanotubes s'effectue dans un bain de coagulation en écoulement rotatoire [131, 132]. Or, dans les procédés classiques de filage continu par coagulation, les fibres sont formées par extrusion d'une solution dans un bain de coagulation statique à travers un bloc filière. Les fibres sont ensuite tirées du bain vers les autres éléments de la ligne de filage. Ici, la principale difficulté du procédé réside dans la mise en écoulement du bain de coagulation.

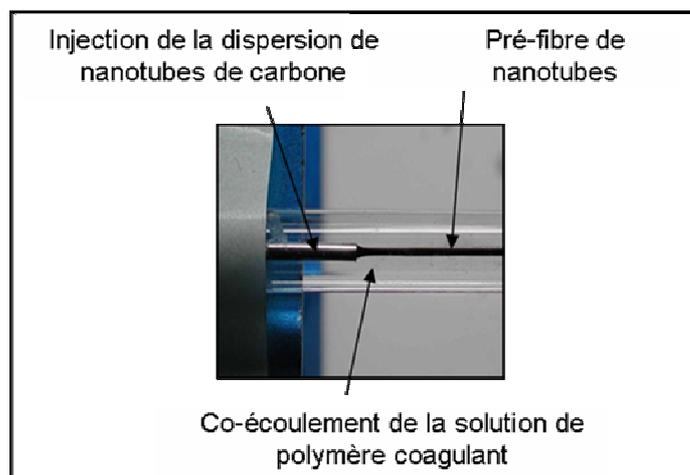
Dès 2003, *Badaire & al.* brevètent un procédé semi-continu de filage par coagulation inspiré de celui développé par *Vigolo & al.* La principale différence vient du fait que les écoulements des solutions se font maintenant de manière co-axiale dans une conduite cylindrique [133]. Plus tard, en 2007, *Razal & al.* rapportent l'obtention d'une centaine de mètres de fibres composites PVA/SWNTs par un procédé semi-continu de filage par coagulation directement inspiré des travaux précédents [134]. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas pouvoir fonctionner en continu. En effet, une dispersion de nanotubes de carbone est injectée dans le co-écoulement linéaire d'une solution de PVA. La conduite de coagulation est un tube en verre de diamètre interne 6mm et de longueur 1,3m. La pré-fibre formée est ensuite collectée à l'aide de poulies rotatives placées dans un bain intermédiaire à l'extrémité de la conduite de coagulation (Figure I-34).



**Figure I-34:** Schéma du procédé semi-continu de filage par coagulation de fibres composites SWNTs/PVA [134].

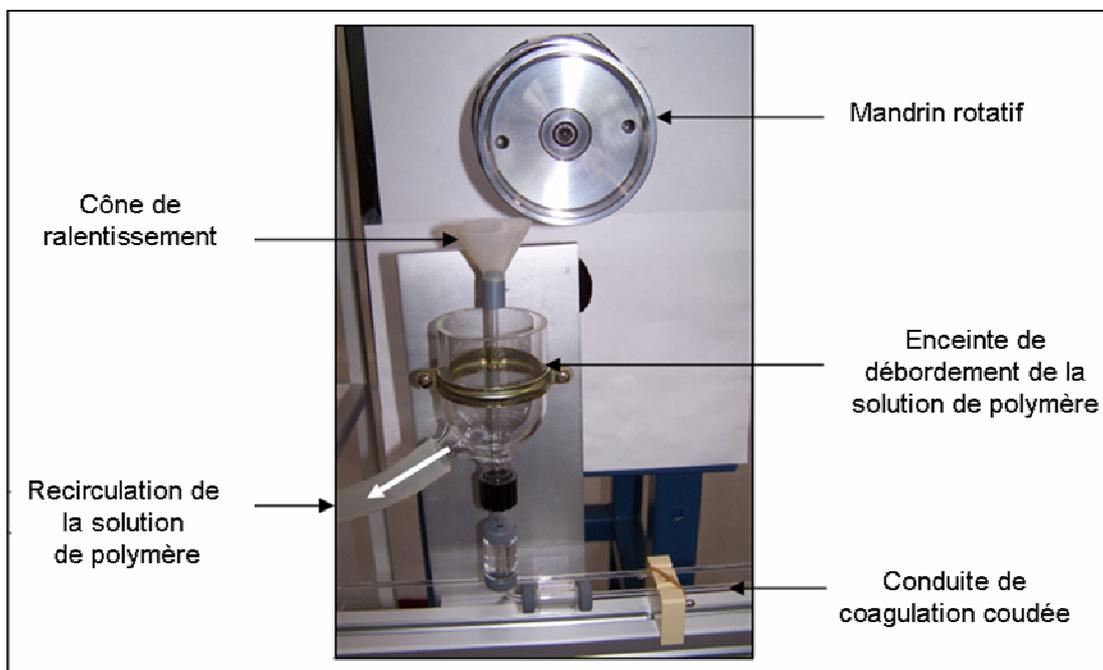
Ce procédé nécessite donc deux étapes distinctes. La première est la formation de la pré-fibre et sa récupération dans le bain intermédiaire. La seconde est l'extraction de cette pré-fibre pour des lavages éventuels, son séchage et son bobinage. De plus, il n'est pas possible de contrôler le temps de résidence de la fibre dans le bain intermédiaire. Or, on peut penser que les chaînes polymères vont continuer de ponter les nanotubes lors de ce stockage et ainsi modifier les propriétés mécaniques de la fibre. Les parties de fibre formées dans les premiers instants resteront plus longtemps en présence de la solution coagulante que les portions de fibres obtenues en fin d'expérience. Cela signifie que les fibres obtenues seront peut être inhomogènes en propriétés.

Afin de surmonter ces inconvénients, *Lucas & al.* ont travaillé sur la conception d'une ligne de filage continue [135]. Les mêmes dispersions que celles précédemment décrites sont utilisées. Elles sont injectées par une pompe dans le co-écoulement d'une solution d'alcool polyvinylique (Figure I-35) via une aiguille. Cette solution coagulante est mise en circulation par une autre pompe dans des tubes en verre de 2,4mm de diamètre interne. La vitesse de circulation de la fibre au centre de l'écoulement de la solution de PVA est de l'ordre de  $10\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Figure I-35 :** Photo de l'aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes dans le co-écoulement de la solution de PVA.

La fibre circule sur une distance de 4 à 10 mètres dans la conduite horizontale en verre avant d'être extraite du polymère coagulant. L'extraction de la fibre est effectuée en configuration verticale par débordement de la solution coagulante dans une enceinte placée autour de la conduite. La fibre est entraînée hors de la conduite de manière continue grâce à un mandrin cylindrique rotatif (Figure I-36).



*Figure I-36 : Photo du montage expérimental permettant l'extraction verticale d'une pré-fibre et une recirculation de la solution de polymère.*

Durant son extraction, la fibre est soumise à différentes contraintes et cette étape peut être critique pour le procédé. En effet, si la « fibre gel » n'est pas suffisamment solidifiée, elle peut casser sous l'effet de son propre poids et des forces inertielles dues à la traction par le mandrin rotatif. La fibre doit circuler suffisamment longtemps dans la conduite contenant le PVA afin de se solidifier avant d'être extraite. C'est donc la cinétique de solidification de la fibre qui gouverne le dimensionnement de la ligne de filage ainsi que la vitesse de production. C'est un paramètre qu'il est important de connaître même si aujourd'hui les techniques de caractérisation de solidification d'une fibre en mouvement font défaut. Après son extraction du bain de coagulation, la fibre est acheminée vers un bac de lavage, un tunnel de séchage et une bobine de collecte.

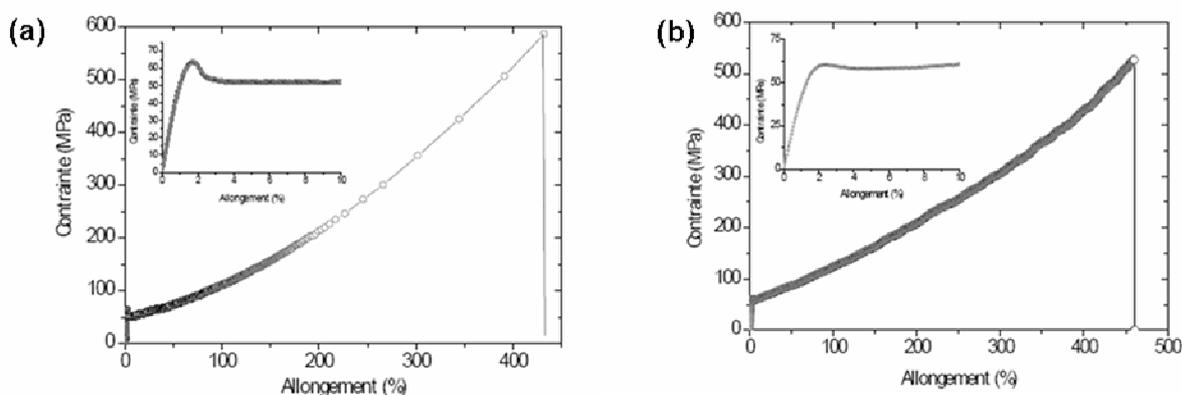
### **I.3.6 PROPRIETES DES FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE OBTENUES PAR COAGULATION**

#### **Propriétés mécaniques**

Bien que la contrainte à la rupture d'un nanotube individuel soit très élevée, les propriétés d'un assemblage macroscopique de nanotubes dépendent plutôt de la force des

faisceaux constitués par les nanotubes et de leur connectivité. Ainsi, même si les nanotubes sont parfaitement individualisés et orientés, la rupture de la fibre peut être due au glissement des nanotubes les uns par rapport aux autres ainsi qu'au glissement des chaînes polymères par rapport aux nanotubes. Cela correspond au régime plastique. Aujourd'hui, même les fibres contenant des nanotubes longs de plusieurs millimètres cassent pour des valeurs de contraintes inférieures de deux ordres de grandeur à celles attendues.

Les fibres obtenues à partir du procédé rotatif précédemment décrit présentent très fréquemment un seuil de rupture supérieur à 400% d'allongement, qu'elles soient constituées de nanotubes monoparois ou multiparois [136]. Ces seuils de rupture importants sont associés à des modules d'Young et des contraintes à la rupture intéressants pour un matériau présentant une telle déformabilité, en moyenne respectivement 7GPa et 600MPa pour des fibres de nanotubes multiparois (Figure I-37b). Les fibres de nanotubes monoparois présentent des propriétés très comparables (Figure I-37a).



**Figure I-37 :** (a) Courbe de traction d'une fibre de nanotubes monoparois ; (b) Courbe de traction d'une fibre de nanotubes multiparois. Sur chaque courbe, les inserts correspondent à des grossissements des 10 premiers pourcent de déformation [137].

Par un procédé similaire, *Dalton & al.* obtiennent en 2003 des fibres composites PVA-nanotubes avec une contrainte à la rupture de 1,8GPa et un module d'Young de 80GPa [138]. Ces fibres présentent une énergie de rupture de  $570\text{J.g}^{-1}$ , ce qui est supérieur aux énergies de rupture de la soie d'araignée ( $165\text{J.g}^{-1}$ ) et des fibres de Kevlar ( $33\text{J.g}^{-1}$ ).

En 2004, un module d'Young de 120GPa est rapporté pour des fibres contenant uniquement des nanotubes et obtenue par dissolution des nanotubes dans un super acide [15]. Cette valeur est proche du module des fibres de Kevlar.

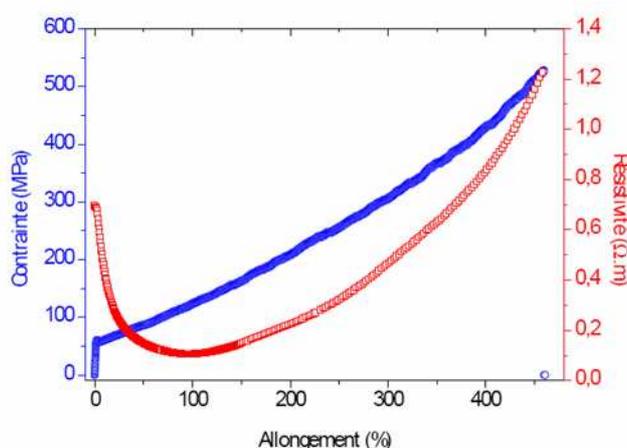
### Propriétés électriques

En 1999, *Shaffer & al.* observent que l'addition de nanotubes de carbone multiparois dans une matrice de PVA permet d'augmenter grandement la conductivité électrique du polymère [47]. *Minus & al.* rapportent un seuil de percolation inférieur à 1wt% pour des films

composite PVA – nanotubes [139]. Ils observent de plus que l'étirement des échantillons composites fait chuter la conductivité. Concernant les fibres, celles obtenues par dissolution des nanotubes dans un super acide présentent une résistivité électrique de  $0,2\Omega\cdot\text{cm}$  [15]. Les fibres filées dans les conditions initialement utilisées par *Vigolo & al.* sont moins conductrices mais peuvent tout de même atteindre des résistivités comprises entre 1 et  $10\Omega\cdot\text{cm}$  [137].

### Propriété de piezo-résistivité

*Miaudet & al.* présentent les premières mesures de résistivité de fibres de nanotubes lors de test en traction mécanique [137]. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure I-38 :



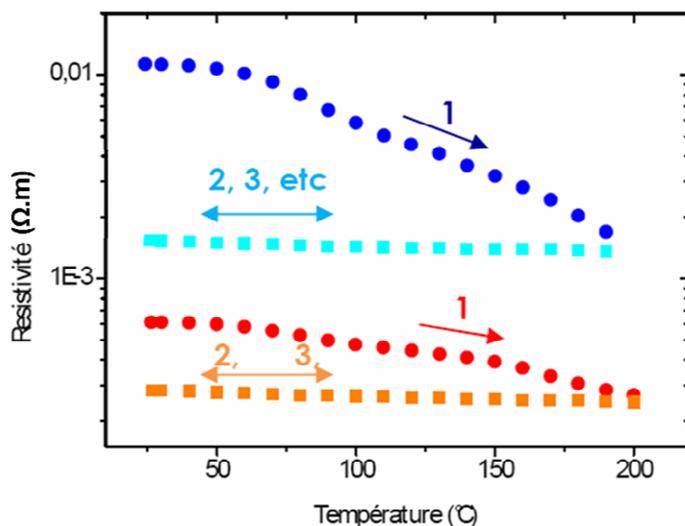
**Figure I-38 :** Evolution conjointe de la résistivité (rouge) et de la contrainte (bleu) de fibres contenant 15% de nanotubes multiparois en fonction de leur taux d'allongement [137].

Les fibres de nanotubes sont donc conductrices sur une très large gamme de déformation, jusqu'à 450% d'élongation à température ambiante. L'évolution de la résistivité des fibres sous traction suit trois régimes avec tout d'abord une légère augmentation de la résistivité dans le régime élastique, puis une diminution vers un minimum lors du passage au régime plastique, avant une remontée jusqu'à la rupture de la fibre. Il est possible que la diminution initiale soit due à une amélioration de l'efficacité des contacts par diminution de la distance inter-tubes. En effet, lors de l'étirement, la section de la fibre diminue, entraînant un rapprochement des nanotubes dans les directions transverses à l'axe de la fibre. Aux taux d'allongement plus importants, l'étirement entraîne le désenchevêtrement des nanotubes et donc la perte de contact progressive conduisant à l'augmentation de la résistivité. Une modélisation qui rend compte de ce phénomène a récemment été proposée [137].

### Dépendance en température

*Miaudet & al.* ont également étudié l'influence d'un traitement thermique sur des fibres de nanotubes multiparois contenant différents taux de nanotubes, respectivement 11 et 23% en masse [140]. Ils observent une variation importante de la résistivité lors de la

première montée en température, cette diminution brutale semble corrélée aux propriétés thermiques du PVA et notamment à sa  $T_g$ . En revanche, sur les cycles thermiques suivants, c'est-à-dire, quand le polymère est déjà mieux cristallisé, la résistivité des fibres devient plus stable (Figure I-39).



**Figure I-39 :** Résistivité de fibres de nanotubes de carbone en fonction de la température sur plusieurs cycles pour des fibres contenant 11% (bleu) et 23% (rouge) de nanotubes multiparois en masse [137].

Plus la fraction massique en nanotubes est importante, plus la résistivité des fibres à température ambiante est basse. Cette étude confirme le rôle important joué par la fraction en polymère dans le comportement conducteur des fibres.

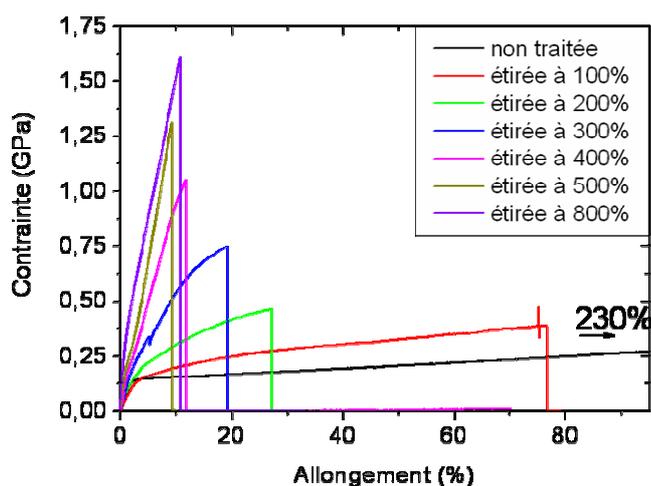
### 1.3.7 TRAITEMENTS POST-SYNTHESE DES FIBRES

Une fois les fibres séchées, il est possible de les étirer à chaud. En effet, lorsque les fibres sont chauffées au-delà de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du PVA, les chaînes des parties amorphes deviennent alors mobiles et il est possible d'étirer facilement les fibres sans les casser. Ces étirements ont pour effet d'augmenter l'alignement des chaînes polymères et des nanotubes de carbone par rapport à l'axe de la fibre ainsi que d'accroître la cristallinité du polymère. *Miaudet & al.* ont étudié en détail l'influence de ces modifications structurales sur les propriétés mécaniques des fibres. Elles œuvrent toutes dans le sens d'une amélioration du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres. Il en résulte des capacités d'absorption d'énergie à faibles taux de déformation grandement améliorées [136].

Ces étirements sont réalisés sur des fibres obtenues dans un bain de coagulation rotatif et n'ayant pas été relavées. Elles contiennent en moyenne 15wt% de SWNTs. Une fibre est maintenue dans une enceinte thermique couplée à un appareil de traction afin de

contrôler l'étirement. La fibre est chauffée jusqu'à la température désirée à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  puis étirée de  $10\%.\text{min}^{-1}$  jusqu'à l'allongement voulu.

*Miaudet & al* concluent que la cristallisation est favorisée par des étirements réalisés à des températures proches de la température de fusion du PVA, c'est-à-dire à  $180^{\circ}\text{C}$ . En effet, le fait d'étirer les fibres en plus de les chauffer semble optimiser la cristallinité et plus la température est élevée, plus l'impact de l'étirement est important. L'amélioration de la cristallinité par étirement est liée à l'orientation des chaînes polymères et des nanotubes. Cette orientation se fait principalement dans les 200 premiers pourcents d'étirement. La vitesse de refroidissement après étirement ne semble pas être un paramètre critique. Les fibres ainsi obtenues peuvent avoir des degrés d'orientation très importants de  $\pm 5^{\circ}$  en moyenne pour les chaînes de PVA et  $\pm 10^{\circ}$  en moyenne pour les nanotubes par rapport à l'axe de la fibre. Ces moyennes résultent de caractérisations par diffraction de rayons X et de paramétrages des distributions d'orientation par des fonctions gaussiennes. La largeur à mi-hauteur des gaussiennes est prise comme moyenne d'orientation [141]. Les fibres ainsi étirées présentent des propriétés d'absorption d'énergie différentes des fibres non traitées (figure I-40).



**Figure I-40:** Courbes de traction de fibres de nanotubes monoparoi étirées à  $180^{\circ}\text{C}$ , en fonction du taux d'étirement [137].

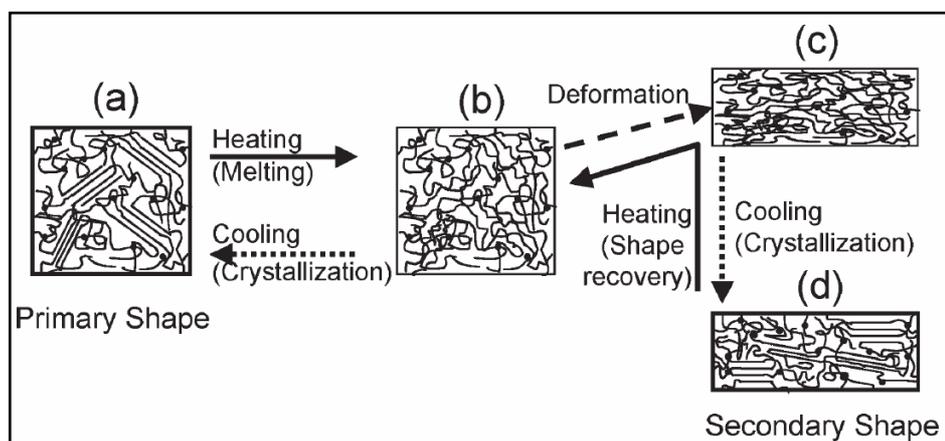
## I.4 PROPRIETES THERMOMECHANIQUES DE MATERIAUX NANOCOMPOSITES

Un matériau à mémoire de forme présente la particularité de pouvoir changer de forme en réponse à une stimulation extérieure. Lorsque cette stimulation correspond à un changement de température couplée à une déformation mécanique partiellement ou totalement réversible, on parle d'effet mémoire de forme thermo-induit. Bien qu'il existe différentes classes de matériaux présentant des propriétés de mémoire de forme thermo induites (alliages métalliques, céramiques, gels et polymères), nous ne nous intéresserons

dans ce paragraphe qu'aux matériaux polymères à mémoire de forme. On les retrouve dans des applications biomédicales, des gaines thermo rétractables, des structures déployables, des mousses, des emballages, des jouets, etc.

L'efficacité des propriétés à mémoire de forme est contrôlée par la structure et par la morphologie du polymère : structure chimique, masse moléculaire, taux de réticulation, mais il nécessite surtout que le matériau soit constitué de deux phases aux propriétés thermomécaniques différentes. La phase dite rigide assure dans une certaine gamme de température la fixation de la structure du matériau dans une forme particulière. L'autre phase doit présenter une certaine mobilité au dessus d'une température  $T_{trans}$  qui lui est propre, généralement la température de transition vitreuse ou la température de fusion, permettant au matériau de se déformer. La fraction de domaines cristallins et amorphes est donc le paramètre clé [142-149]. Dans la plupart des études, les polymères à mémoire de forme sont réticulés de façon covalente [150].

Les polymères à mémoire de forme sont généralement déformés à haute température ( $T_d$ ) avant d'être refroidis sous contrainte. L'effet mémoire de forme résulte du stockage des contraintes lorsque les chaînes polymères de la phase flexible, rendues mobiles par l'élévation de température, sont déformées puis bloquées par les domaines rigides de l'autre phase constituant le matériau. Lorsque le matériau est de nouveau chauffé, généralement au voisinage de la température de transition vitreuse, les chaînes polymères redeviennent mobiles et tendent à retrouver la conformation la plus stable thermodynamiquement, à savoir, leur conformation initiale (Figure I-41).



**Figure I-41** : Représentation schématique des mécanismes moléculaires d'un polymère semi cristallin à mémoire de forme. (a) Structure semi-cristalline du polymère à  $T < T_d$ . (b) Structure du polymère à  $T > T_g$ . (c) déformation du matériau à  $T > T_g$ . (d) Refroidissement sous contrainte et stockage des contraintes  $T < T_g$  [150]

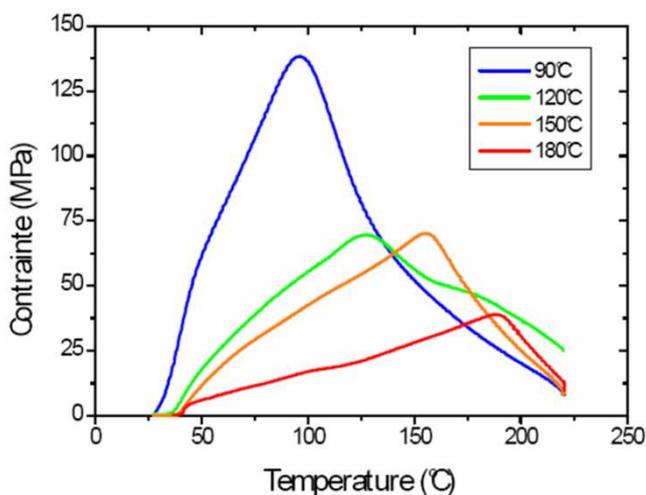
L'énergie restituée lorsque le polymère retrouve sa forme initiale est une fonction croissante de l'énergie appliquée durant la déformation à haute température [144, 151]. Les contraintes de recouvrement générées sont généralement de l'ordre du MPa et atteignent au mieux quelques dizaines de MPa [142, 143, 151, 152].

Parmi les polymères à mémoire de forme, les systèmes polyuréthanes sont couramment étudiés. Leur propriété de mémoire de forme résulte de l'incompatibilité thermodynamique entre les segments durs et des segments mous [153]. *Kim & al.* montrent qu'en modulant la proportion de segments durs et de segments mous, on peut faire varier le taux de recouvrement du matériau et son aptitude à fixer les contraintes dans l'état déformé [144].

De plus, l'inclusion de nanoparticules dans les polymères à mémoire de forme permet d'augmenter leurs propriétés mécaniques [153-158].

### Propriétés thermo-mécaniques des fibres de nanotubes de carbone

En plus d'une grande capacité à absorber de l'énergie, les fibres de nanotubes de carbone sont également capables de la restituer par des effets mémoire de forme [159]. L'expérience consiste à pré-déformer la fibre à haute température, comme pour les étirements à chaud, et à la refroidir dans la position étirée. La fibre est ensuite chauffée de nouveau et la contrainte exercée par la fibre pour se rétracter est mesurée en fonction de la remontée en température. La figure I-42 représente les courbes obtenues :



**Figure I-42 :** Contrainte générée par les fibres de nanotubes lorsqu'elles sont rechauffées après déformation à haute température. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 25°C à 220°C à 5°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes couleurs correspondent aux différentes températures de pré-déformation [159].

Les auteurs mettent ainsi en évidence la particularité étonnante des fibres à garder en mémoire la température de pré-déformation et de restituer les contraintes emmagasinées majoritairement à cette température [159]. Cependant, l'origine de cette mémoire de température reste mystérieuse. Une hypothèse serait le confinement du polymère au voisinage des nanotubes qui donnerait lieu à des gradients de Tg. Une telle hypothèse suggère que la mémoire de température serait liée à l'hétérogénéité du matériau. Cette hétérogénéité serait ici apportée par les nanotubes. Cependant, cette hypothèse reste spéculative et manque encore de faits expérimentaux pour être validée. En plus de cette

mémoire de température, les fibres de nanotubes sont capables de générer des contraintes exceptionnelles. Pour des fibres pré-déformées à des températures proches de la  $T_g$  du PVA, elles atteignent pratiquement 150MPa, ce qui est un à deux ordres de grandeur supérieur aux contraintes générées par les polymères conventionnels à mémoire de forme [142, 143].

## **I.5 BILAN ET PROBLEMATIQUES**

Nous avons vu dans ce premier chapitre que les fibres de nanotubes de carbone obtenues par le procédé de coagulation en voie solvant présentent des propriétés aussi bien mécaniques qu'électriques très intéressantes. Cependant, que ce soit sur le plan scientifique ou technologique, de nombreuses questions restent ouvertes.

En effet, afin de continuer le développement de la ligne de filage continue, il est nécessaire de connaître la cinétique de solidification de la fibre en cours de formation. Le temps de séjour de la fibre dans l'écoulement du polymère coagulant est un paramètre critique de filage puisqu'il gouverne le dimensionnement des équipements de filage (réacteur de coagulation) ainsi que le taux de production de fibres. La solidification de la fibre va ensuite gouverner la force que la fibre peut subir durant les étapes de filage. Il faut donc être capable de caractériser les propriétés mécaniques de la fibre qui se solidifie au fur et à mesure qu'elle se déplace. Bien qu'il existe de nombreuses technologies de filage en voie solvant, un tel outil n'existe pas encore. L'un des objectifs de ce travail de thèse est le développement d'une méthode de caractérisation de la solidification des fibres en général. Nous nous intéresserons donc dans le chapitre II à un outil permettant une telle caractérisation. Cet outil est ensuite utilisé pour l'étude détaillée de l'influence de différents facteurs physico-chimiques, impliqués dans le filage, sur la cinétique de solidification des fibres PVA – nanotubes. De plus, nous avons vu que les fibres obtenues par électrofilage présentaient, grâce à leur diamètre nanométrique, des propriétés prometteuses. Cependant, de par leur taille, elles sont difficiles à caractériser et aujourd'hui, nous manquons encore de connaissances sur leurs propriétés mécaniques. Nous exposerons comment grâce à l'outil précédemment développé on peut aussi caractériser de façon originale et rapide les nanofibres.

L'obtention des fibres composites PVA-nanotubes en grande quantité reste cependant toujours un défi majeur. Le procédé en co-écoulement présente des inconvénients que nous détaillerons dans le chapitre III. Une solution pour surmonter ces difficultés est de travailler avec des bains de coagulation statiques comme cela est fait pour le filage industriel du PVA. Un des objectifs de ce travail est de développer un procédé plus simple et plus facilement transposable en vue de la construction d'une unité de filage multifilaments. Cela requiert une formulation de la solution de départ différente de celles

précédemment utilisées afin d'obtenir des fibres fines, continues, à haute teneur en nanotubes et aux propriétés mécaniques et électriques intéressantes. Nous présenterons en détail les conditions expérimentales mises au point pour l'obtention de telles fibres, en insistant sur le choix du tensioactif utilisé pour disperser les nanotubes de carbone. Les propriétés structurales, mécaniques et électriques des fibres obtenues par ce nouveau procédé seront étudiées dans le chapitre IV.

Enfin, comme nous l'avons vu, l'origine de la mémoire de température des fibres PVA-NTC reste spéculative. Comment expliquer que les fibres restituent l'énergie emmagasinée durant l'étape de pré-déformation à la même température que celle de la pré-déformation, et cela alors que cette température peut être bien plus élevée que la  $T_g$  du polymère ? Afin de mieux comprendre ce phénomène, nous montrerons dans le chapitre V comment la structure du polymère affecte cette propriété. Nous chercherons notamment à voir l'influence de l'hétérogénéité du matériau. Cette hétérogénéité pourra être artificielle, comme avec l'ajout de nanotubes de carbone, mais aussi intrinsèque, comme la semi-cristallinité du polymère. En effet, un polymère semi-cristallin contient des domaines cristallins de petites tailles assimilables à des inclusions. Celles-ci pourraient aussi être à l'origine de gradients de  $T_g$  pour des fractions amorphes du polymère et ainsi conduire à des effets de mémoire de température. Pour tester ces possibilités, des études sont menées avec un polymère amorphe, le PMMA et avec un polymère semi-cristallin, le PVA. Le rôle des nanotubes est ensuite étudié par la caractérisation thermo-mécanique de matériaux composites, à base de PMMA ou de PVA, préalablement élaborés.

## I.6 BIBLIOGRAPHIE

1. Griffith, A., *The phenomena of rupture and flow in solid*. Philos. Trans. Roy. Soc, 1920 : p. 163-198.
2. Wong, S.C., A. Baji, and S.W. Leng, *Effect of fiber diameter on tensile properties of electrospun poly(epsilon-caprolactone)*. Polymer, 2008. **49**(21) : p. 4713-4722.
3. Caramaro, L., *Fibres et fils à usage techniques, Techniques de l'ingénieur*.
4. DuPont. <http://www2.dupont.com/kevlar>
5. Teijin. <http://www.teijinaramid.com/smartsite.dws?id=90>
6. DSM. <http://www.dsm.com>
7. Toyobo. <http://www.toyobo.co.jp/e>
8. Belltron. <http://www.swicofil.com/belltron.html>
9. Kuralon. <http://www.kuraray.co.jp/en/products/fiber/vinyon.html>
10. Fourné, F., *Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture, Properties*. Hanser/Gardner Publications. 1998.
11. Rhovyl. <http://www.rhovyl.com/index1.html>
12. Vollrath, F. and D.P. Knight, *Liquid crystalline spinning of spider silk*. Nature, 2001. **410**(6828) : p. 541-548.
13. Heim, M., D. Keerl, and T. Scheibel, *Spider Silk: From Soluble Protein to Extraordinary Fiber*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(20) : p. 3584-3596.

14. Hardy, J.G. and T.R. Scheibel, *Production and Processing of Spider Silk Proteins*. Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry, 2009. **47**(16) : p. 3957-3963.
15. Ericson, L.M., et al., *Macroscopic, neat, single-walled carbon nanotube fibers*. Science, 2004. **305**(5689) : p. 1447-1450.
16. Gupta, B., et al., *Preparation of poly(lactic acid) fiber by dry-jet-wet-spinning. I. Influence of draw ratio on fiber properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. **100**(2) : p. 1239-1246.
17. Mowiol, *brochure Clariant GmbH*.
18. Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*. International Fiber Science and Technologies Series 6. 1985.
19. Merz, E.H., L.E. Nielsen, and R. Buchdahl, *Influence of molecular weight on the properties of polystyrene*. Industrial and Engineering Chemistry, 1951. **43**(6) : p. 1396-1401.
20. Sookne, A.M. and M. Harris, *Polymolecularity and mechanical properties of cellulose acetate*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1945. **34**(5) : p. 467-476.
21. Flory, P.J., *Tensile strength in relation to molecular weight of high polymers*. Journal of the American Chemical Society, 1945. **67**(11) : p. 2048-2050.
22. Flory, P., Journal of American Chemical Society, 1945. **67** : p. 2048.
23. Genba, T., et al., *Method for Production of High-Tenacity, Fine-Denier Polyvinyl Alcohol Fiber*, in *U.S. Patent : 4,612,157*. 1986.
24. Tanaka, S. and S. Kousaka, *Polyvinyl Alcohol Fibers*, in *U.S. Patent : 3,850,901*. 1974.
25. Tanaka, S., S. Kousaka, and T. Kimura, *Process for the Preparation of Polyvinyl Alcohol Fibers*, in *U.S. Patent : 3,852,402*. 1974.
26. Tanaka, H., M. Suzuki, and F. Ueda, *Ultra-High-Tenacity Polyvinyl Alcohol Fiber and Process for Producing the Same*, in *U.S. Patent : 4,603,083*. 1986.
27. Tanaka, H., M. Suzuki, and F. Ueda, *Process for Producing Ultra-High-Tenacity Polyvinyl Alcohol Fiber*, in *U.S. Patent : 4,698,194*. 1987.
28. Ueda, F., H. Tanaka, and I. Hayashi, *High-Tenacity Water-Soluble Polyvinyl Alcohol Fiber and Process for Producing the Same*, in *U.S. Patent : 5,208,104*. 1993.
29. Watanabe, M., et al., *Polyvinyl Alcohol Fiber and Method of Manufacture Thereof*, in *U.S. Patent : 4,971,861*. 1990.
30. Xue, P., et al., *Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes*. Composite Structures, 2007. **78**(2) : p. 271-277.
31. Zhang, X.F., et al., *Gel spinning of PVA/SWNT composite fiber*. Polymer, 2004. **45**(26) : p. 8801-8807.
32. Xu, X.Z., et al., *Fabrication of high strength PVA/SWCNT composite fibers by gel spinning*. Carbon. **48**(7) : p. 1977-1984.
33. Park, J.S., J.W. Park, and E. Ruckenstein, *On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol)*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(7) : p. 1816-1823.
34. Basiuk, E.V., et al., *Poly(vinyl alcohol)/CNT composites: An effect of cross-linking with glutaraldehyde*. Superlattices and Microstructures, 2009. **46**(1-2) : p. 379-383.
35. Yeom, C.K. and K.H. Lee, *Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde*. Journal of Membrane Science, 1996. **109**(2) : p. 257-265.
36. Cox, H., *The elasticity and strength of paper and other fibrous materials*. Br. J. Appl. Phys, 1952. **3**: p. 72.
37. Monthieux, M. and V.L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Carbon, 2006. **44**(9) : p. 1621-1623.
38. Radushkevich, L.V. and V.M. Lukyanovich, *O Strukturu ugleroda obrazujucesgoja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte*. Zurn Fisic Chim 1952. **26** : p. 88-95.
39. Bacon, R. and J.C. Bowman, *Production and properties of graphite whiskers*. Bull Amer Phys Soc, 1957. **2** : p. 131.
40. Oberlin, A., M. Endo, and T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. **32**(3) : p. 335-349.

41. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348) : p. 56-58.
42. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **364**(6439) : p. 737-737.
43. Bethune, D.S., et al., *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layerwalls*. Nature, 1993. **363**(6430) : p. 605-607.
44. Saito, R., G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press, London. 1998.
45. Gao, J.B., et al., *Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(11) : p. 3847-3854.
46. Thess, A., et al., *Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes*. Science, 1996. **273**(5274) : p. 483-487.
47. Shaffer, M.S.P. and A.H. Windle, *Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites*. Advanced Materials, 1999. **11**(11) : p. 937
48. Che, G., et al., *Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(1) : p. 260-267.
49. Flahaut, E., et al., *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes*. Chemical Communications, 2003(12) : p. 1442-1443.
50. Valles, C., et al., *CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes*. Diamond and Related Materials, 2007. **16**(4-7) : p. 1087-1090.
51. Arkema. <http://www.graphistrength.fr>
52. Baytubes. <http://www.baytubes.com>
53. Nanocyl. <http://www.nanocyl.com>
54. Swan, T. <http://www.thomas-swan.co.uk>
55. Philippe, R., et al., *Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD*. Chemical Vapor Deposition, 2007. **13** : p. 447-457.
56. Arkema. <http://www.arkema.com/sites/group/fr/products/dossiers/nanotubes2.page>
57. Mayne, M., et al., *Pyrolytic production of aligned carbon nanotubes from homogeneously dispersed benzene-based aerosols*. Chemical Physics Letters, 2001. **338**(2-3) : p. 101-107.
58. Pinault, M., et al., *Growth of multiwalled carbon nanotubes during the initial stages of aerosol-assisted CCVD*. Carbon, 2005. **43**(14) : p. 2968-2976.
59. Pichot, V., et al., *Evidence of strong nanotube alignment and for iron preferential growth axis in multiwalled carbon nanotube carpets*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(3) : p. 473-475.
60. Pinault, M., et al., *Carbon nanotubes produced by aerosol pyrolysis: growth mechanisms and post-annealing effects*. Diamond and Related Materials, 2004. **13**(4-8) : p. 1266-1269.
61. Yakobson, B.I., C.J. Brabec, and J. Bernholc, *Nanomechanics of carbon tubes: Instabilities beyond linear response*. Physical Review Letters, 1996. **76**(14) : p. 2511-2514.
62. Overney, G., W. Zhong, and D. Tomanek, *Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules*. Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters, 1993. **27**(1) : p. 93-96.
63. Tibbets, G.G., *Why are carbon filaments tubular*. Journal of Crystal Growth, 1984. **66**(33) : p. 632.
64. Lourie, O. and H.D. Wagner, *Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(9) : p. 2418-2422.
65. Yu, M.F., et al., *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*. Physical Review Letters, 2000. **84**(24) : p. 5552-5555.
66. Krishnan, A., et al., *Young's modulus of single-walled nanotubes*. Physical Review B, 1998. **58**(20) : p. 14013-14019.
67. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584) : p. 678-680.

68. Wong, E.W., P.E. Sheehan, and C.M. Lieber, *Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes*. Science, 1997. **277**(5334) : p. 1971-1975.
69. Poncharal, P., et al., *Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes*. Science, 1999. **283**(5407) : p. 1513-1516.
70. Walters, D.A., et al., *Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes*. Applied Physics Letters, 1999. **74**(25) : p. 3803-3805.
71. Yu, M.F., et al., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 2000. **287**(5453) : p. 637-640.
72. Wagner, H.D., et al., *Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(2) : p. 188-190.
73. Li, F., et al., *Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(20) : p. 3161-3163.
74. Soficar. <http://www.soficar-carbon.com>.
75. Salvetat, J.P., et al., *Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes*. Physical Review Letters, 1999. **82**(5) : p. 944-947.
76. Salvetat, J.P., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3) : p. 255-260.
77. Hamada, N., *Electronic band-structure of carbon nanotubes - toward the 3-dimensional system*. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 1993. **19**(1-2) : p. 181-184.
78. Wei, B.Q., R. Vajtai, and P.M. Ajayan, *Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(8) : p. 1172-1174.
79. Balberg, I., et al., *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*. Physical Review B, 1984. **30**(7) : p. 3933-3943.
80. Seoul, C., Y.T. Kim, and C.K. Baek, *Electrospinning of poly(vinylidene fluoride)/dimethylformamide solutions with carbon nanotubes*. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2003. **41**(13) : p. 1572-1577.
81. Kim, Y.J., et al., *Hybridization of oxidized MWNT and silver powder in polyurethane matrix for electromagnetic interference shielding application*. Ieee Transactions on Electromagnetic Compatibility, 2005. **47**(4) : p. 872-879.
82. Viry, L., et al., *Optimized carbon nanotube fiber microelectrodes as potential analytical tools*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **389**(2) : p. 499-505.
83. Baughman, R.H., et al., *Carbon nanotube actuators*. Science, 1999. **284**(5418) : p. 1340-1344.
84. Bartholome, C., et al., *Electromechanical properties of nanotube-PVA composite actuator bimorphs*. Nanotechnology, 2008. **19**(32).
85. Tans, S.J., A.R.M. Verschueren, and C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature, 1998. **393**(6680) : p. 49-52.
86. Dijon, J., et al., *Towards a low-cost high-quality carbon nanotube field-emission display*. Journal of the Society for Information Display, 2004. **12**(4) : p. 373.
87. Choi, W.B., et al., *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(20) : p. 3129-3131.
88. Balavoine, F., et al., *Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes: A first step towards the development of new biosensors*. Angewandte Chemie-International Edition, 1999. **38**(13-14) : p. 1912-1915.
89. Mercader, C., P. Poulin, and C. Zakri, *Polymer Nanotubes Nanocomposites: synthesis, properties and applications*. edited by V. Mittal, Scrivener Publishing, Wiley. 2010.
90. Formhals, A., *Process and apparatus for preparing artificial threads*, in U.S. Patent: 1,975,504. 1934.
91. Ramakrishnan, S., et al., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2005.
92. Bhardwaj, N. and S.C. Kundu, *Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique*. Biotechnology Advances. **28**(3) : p. 325-347.
93. Benedict, L.X., S.G. Louie, and M.L. Cohen, *Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 1995. **52**(11) : p. 8541-8549.

94. Martin, C.A., et al., *Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites*. Polymer, 2005. **46**(3) : p. 877-886.
95. Liu, L.Q., et al., *Tensile mechanics of electrospun multiwalled nanotube/poly(methyl methacrylate) nanofibers*. Advanced Materials, 2007. **19**(9) : p. 1228.
96. Sui, X.M. and H.D. Wagner, *Tough Nanocomposites: The Role of Carbon Nanotube Type*. Nano Letters, 2009. **9**(4) : p. 1423-1426.
97. Almecija, D., et al., *Mechanical properties of individual electrospun polymer-nanotube composite nanofibers*. Carbon, 2009. **47**(9) : p. 2253-2258.
98. Potschke, P., et al., *Melt mixing of polycarbonate/multi-wall carbon nanotube composites*. Composite Interfaces, 2003. **10**(4-5) : p. 389-404.
99. Andrews, R., et al., *Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing*. Macromolecular Materials and Engineering, 2002. **287**(6) : p. 395-403.
100. Haggemueller, R., et al., *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*. Chemical Physics Letters, 2000. **330**(3-4) : p. 219-225.
101. Potschke, P., et al., *Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning*. Polymer, 2005. **46**(23) : p. 10355-10363.
102. Fischer, D., et al., *Investigation of the orientation in composite fibers of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes by Raman microscopy*. Macromolecular Symposia, 2005. **230** : p. 167-172.
103. Jose, M.V., et al., *Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process-morphology-property relationships*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **103**(6) : p. 3844-3850.
104. Kearns, J.C. and R.L. Shambaugh, *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(8) : p. 2079-2084.
105. Perrot, C., et al., *Influence of the Spinning Conditions on the Structure and Properties of Polyamide 12/Carbon Nanotube Composite Fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **114**(6) : p. 3515-3523.
106. Minus, M.L., H.G. Chae, and S. Kumar, *Interfacial Crystallization in Gel-Spun Poly(vinyl alcohol)/Single-Wall Carbon Nanotube Composite Fibers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009. **210**(21) : p. 1799-1808.
107. Krause, B., et al., *Correlation of carbon nanotube dispersability in aqueous surfactant solutions and polymers*. Carbon, 2009. **47**(3) : p. 602-612.
108. Chappell, M.A., et al., *Surfactive stabilization of multi-walled carbon nanotube dispersions with dissolved humic substances*. Environmental Pollution, 2009. **157**(4) : p. 1081-1087.
109. Moore, V.C., et al., *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. Nano Letters, 2003. **3**(10) : p. 1379-1382.
110. Matarredona, O., et al., *Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(48) : p. 13357-13367.
111. Islam, M.F., et al., *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*. Nano Letters, 2003. **3**(2) : p. 269-273.
112. Richard, C., et al., *Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes*. Science, 2003. **300**(5620) : p. 775-778.
113. Yurekli, K., C.A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, *Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(32) : p. 9902-9903.
114. Vigolo, B., et al., *Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(7) : p. 1210-1212.
115. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science, vol.1*. Oxford Univ. Press, Oxford. 1989.
116. Badaire, S., *Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone*. 2005, Thèse de l'université Bordeaux I.
117. Vigolo, B., et al., *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5495) : p. 1331-1334.
118. Fu, K.F. and Y.P. Sun, *Dispersion and solubilization of carbon nanotubes*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2003. **3**(5) : p. 351-364.

119. O'Connell, M.J., et al., *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical Physics Letters, 2001. **342**(3-4) : p. 265-271.
120. Saint-Aubin, K., et al., *Dispersion and Film-Forming Properties of Poly(acrylic acid)-Stabilized Carbon Nanotubes*. Langmuir, 2009. **25**(22) : p. 13206-13211.
121. Barisci, J.N., et al., *Properties of carbon nanotube fibers spun from DNA-stabilized dispersions*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(2) : p. 133-138.
122. Moulton, S.E., et al., *Biorolecules as selective dispersants for carbon nanotubes*. Carbon, 2005. **43**(9) : p. 1879-1884.
123. Ramanathan, T., et al., *Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(6) : p. 1290-1295.
124. Dieckmann, G.R., et al., *Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(7) : p. 1770-1777.
125. Badaire, S., et al., *In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering*. Langmuir, 2004. **20**(24) : p. 10367-10370.
126. Lucas, A., et al., *Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(48) : p. 20599-20605.
127. Penicaud, A., et al., *Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(1) : p. 8-9.
128. Clarke, S.M., A.R. Rennie, and P. Convert, *A diffraction technique to investigate the orientational alignment of anisotropic particles: Studies of clay under flow*. Europhysics Letters, 1996. **35**(3) : p. 233-238.
129. Doi, M. and S. Edwards, *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, New York. 1986.
130. Badaire, S., et al., *Liquid crystals of DNA-stabilized carbon nanotubes*. Advanced Materials, 2005. **17**(13) : p. 1673.
131. Vigolo, B., *Rubans de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et nanotubes de carbone: de l'étude des suspensions à leur mise en forme*. 2002, Thèse de l'université Bordeaux I.
132. Poulin, P., et al., *Procédé d'obtention de fibres et de rubans macroscopiques à partir de particules colloïdales et notamment de nnaotubes de carbone*, in *Brevet FR 2 805 179 A1*. 2000.
133. Badaire, S., et al., *Procédé d'obtention de fibres à hautes teneur en particules colloïdales, et fibres composites obtenues*, in *Brevet FR 0305379*. 2003.
134. Razal, J.M., et al., *Arbitrarily shaped fiber assemblies from spun carbon nanotube gel fibers*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(15) : p. 2918-2924.
135. Lucas, A., *Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone*. 2009, Thèse de l'université Bordeaux I.
136. Miaudet, P., et al., *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*. Nano Letters, 2005. **5**(11) : p. 2212-2215.
137. Miaudet, P., *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*. 2007, Thèse de l'université Bordeaux I
138. Dalton, A.B., et al., *Super-tough carbon-nanotube fibres - These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles*. Nature, 2003. **423**(6941) : p. 703-703.
139. Minus, M.L., H.G. Chae, and S. Kumar, *Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol)*. Polymer, 2006. **47** : p. 3705-3710.
140. Miaudet, P., et al., *Thermo-electrical properties of PVA-nanotube composite fibers*.
141. Launois, P., et al., *Structural characterization of nanotube fibers by X-ray scattering*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2001. **1**(2) : p. 125-128.
142. Lendlein, A. and S. Kelch, *Shape-memory polymers*. Angewandte Chemie-International Edition, 2002. **41**(12) : p. 2034-2057.
143. Liu, C., H. Qin, and P.T. Mather, *Review of progress in shape-memory polymers*. Journal of Materials Chemistry, 2007. **17**(16) : p. 1543-1558.
144. Kim, B.K., S.Y. Lee, and M. Xu, *Polyurethanes having shape memory effects*. Polymer, 1996. **37**(26) : p. 5781-5793.

145. Ohki, T., et al., *Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer*. Composites Part a-Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(9) p. 1065-1073.
146. Hu, J.L., et al., *Crosslinked polyurethanes with shape memory properties*. Polymer International, 2005. **54**(5) : p. 854-859.
147. Morshedian, J., et al., *Preparation and properties of heat-shrinkable cross-linked low-density polyethylene*. Advances in Polymer Technology, 2003. **22**(2) : p. 112-119.
148. Qin, H.H. and P.T. Mather, *Combined One-Way and Two-Way Shape Memory in a Glass-Forming Nematic Network*. Macromolecules, 2009. **42**(1) : p. 273-280.
149. Chung, T., A. Rorno-Urbe, and P.T. Mather, *Two-way reversible shape memory in a semicrystalline network*. Macromolecules, 2008. **41**(1) : p. 184-192.
150. Liu, G.Q., et al., *Novel shape-memory polymer with two transition temperatures*. Macromolecular Rapid Communications, 2005. **26**(8) : p. 649-652.
151. Gall, K., et al., *Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications*. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2005. **73A**(3) : p. 339-348.
152. Lendlein, A. and R. Langer, *Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications*. Science, 2002. **296**(5573) : p. 1673-1676.
153. Meng, Q.H., J.L. Hu, and Y. Zhu, *Shape-memory Polyurethane/Multiwalled carbon nanotube fibers*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **106**(2) : p. 837-848.
154. Gall, K., et al., *Internal stress storage in shape memory polymer nanocomposites*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(2) : p. 290-292.
155. Liu, Y.P., et al., *Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites*. Mechanics of Materials, 2004. **36**(10) : p. 929-940.
156. Gall, K., et al., *Shape memory polymer nanocomposites*. Acta Materialia, 2002. **50**(20) : p. 5115-5126.
157. Gunes, I.S. and S.C. Jana, *Shape memory polymers and their nanocomposites: A review of science and technology of new multifunctional materials*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2008. **8**(4) : p. 1616-1637.
158. Luo, X.F. and P.T. Mather, *Preparation and Characterization of Shape Memory Elastomeric Composites*. Macromolecules, 2009. **42**(19) : p. 7251-7253.
159. Miaudet, P., et al., *Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition*. Science, 2007. **318**(5854) : p. 1294-1296.



## Chapitre II– Etude de la cinétique de solidification des fibres

---

Le procédé de filage des fibres de nanotubes de carbone développé au laboratoire repose sur deux mécanismes principaux : un phénomène de coagulation suivi d'une solidification de la fibre lorsque celle-ci est encore immergée dans le polymère coagulant. La coagulation est induite par la mise en contact de la dispersion de nanotubes de carbone dans du SDS avec l'alcool polyvinylique. Elle peut être favorisée par l'ajout d'agents chimiques adaptés. Il est également possible de contrôler la solidification de la fibre et d'influer sur sa cinétique.

Dans un premier temps, nous prendrons l'exemple du filage des fibres de nanotubes de carbone pour démontrer que l'on peut appréhender la cinétique de solidification des fibres. En effet, la vitesse de solidification est un paramètre majeur des procédés de filage qu'il est important d'optimiser. Elle gouverne le taux de production ou encore le dimensionnement des équipements d'une ligne de filage. Cependant, il n'existe pas encore d'outil permettant d'appréhender les propriétés mécaniques d'une fibre en cours de solidification dans un milieu liquide. Pour cela, il est nécessaire de solliciter la fibre dans le sens de l'écoulement et de façon contrôlée. Dans ce chapitre, nous montrerons que cela est rendu possible en imposant un cisaillement élongationnel au moyen d'une constriction. Ce nouvel outil nous permet alors d'obtenir des informations sur la cinétique de solidification et sur les contraintes pouvant être supportées par la fibre en cours de solidification.

Dans une seconde partie, nous utiliserons cette constriction pour étudier l'influence de différents paramètres physico-chimiques impliqués dans le filage. Ainsi, nous étudierons l'impact sur la cinétique de solidification de la masse moléculaire du PVA utilisé ou encore l'intérêt de travailler avec un agent réticulant ou un agent épaississant.

Chapitre II – Etude de la cinétique de solidification des fibres	65
II.1 Caractérisation in-situ des propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification.....	67
II.1.1 Contraintes supportées par la pré-fibre lors de son extraction du bain de coagulation .....	67
II.1.2 Utilisation d'une constriction .....	68
II.1.3 Les différents régimes de fonctionnement .....	69
II.1.4 Modélisation des contraintes appliquées à la fibre en cours de solidification au passage de la constriction .....	73
II.2 Etude de différents paramètres physico-chimiques impliqués dans le filage par coagulation.....	77
II.2.1 Effet de la masse moléculaire du polymère coagulant .....	77
II.2.2 Effet de mélange de masses moléculaires.....	83
II.2.3 Effet d'agents réticulants .....	85
II.2.4 Effet d'agents épaississants .....	89
II.3 Conclusion du chapitre II.....	93
II.4 Bibliographie .....	93

## II.1 CARACTERISATION IN-SITU DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE LA FIBRE EN COURS DE SOLIDIFICATION

### II.1.1 CONTRAINTES SUPPORTÉES PAR LA PRÉ-FIBRE LORS DE SON EXTRACTION DU BAIN DE COAGULATION

Dans le procédé de filage en co-écoulement des fibres de nanotubes, l'extraction de la fibre du bain de coagulation se fait à la verticale. Durant son extraction, la fibre est soumise à différentes contraintes et cette étape peut être critique pour le procédé. En effet, si la fibre en cours de solidification, également appelée pré-fibre n'est pas suffisamment solidifiée, elle peut casser. La fibre doit donc circuler suffisamment longtemps dans la conduite contenant le PVA avant d'en être extraite. En considérant que la fibre est extraite lentement et donc en négligeant l'inertie, les principales forces à contrebalancer sont son poids et la force capillaire.

Le poids  $F_g$  est exprimé par la relation 
$$F_g = \rho \cdot \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h \cdot g$$

avec  $\rho$  la masse volumique de la pré-fibre,  $D$  le diamètre de la pré-fibre et  $h$  la hauteur de fibre extraite hors du bain de coagulation.

La force capillaire  $F_\gamma$  est donnée par l'expression 
$$F_\gamma = \pi \cdot D \cdot \gamma$$

avec  $\gamma$  la tension de surface de la solution coagulante contenant de l'eau, du PVA et du SDS.

La contrainte totale,  $\sigma$ , s'exerçant sur la fibre est obtenue en sommant les forces présentes et en normalisant par la section de la pré-fibre. Soit :

$$\sigma = \rho \cdot h \cdot g + \frac{4 \cdot \gamma}{D}$$

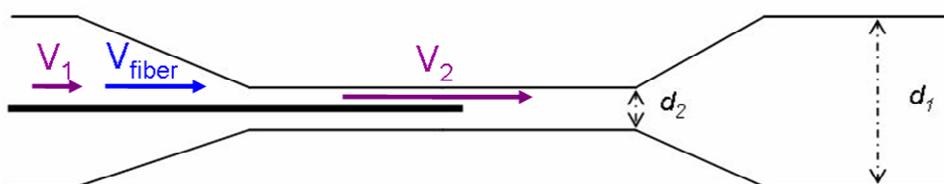
Avec des valeurs typiques  $\rho=1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $D=100\mu\text{m}$ ,  $h=50\text{cm}$  et  $\gamma=30\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , on obtient  $\sigma=6,1\text{kPa}$ .

La pré-fibre doit pouvoir supporter des contraintes de l'ordre de la dizaine voire de quelques dizaines de kPa avant d'être extraite du bain de coagulation. Il est donc important de connaître quantitativement les propriétés mécaniques de la pré-fibre au fur et à mesure de sa solidification.

## II.1.2 UTILISATION D'UNE CONSTRICTION

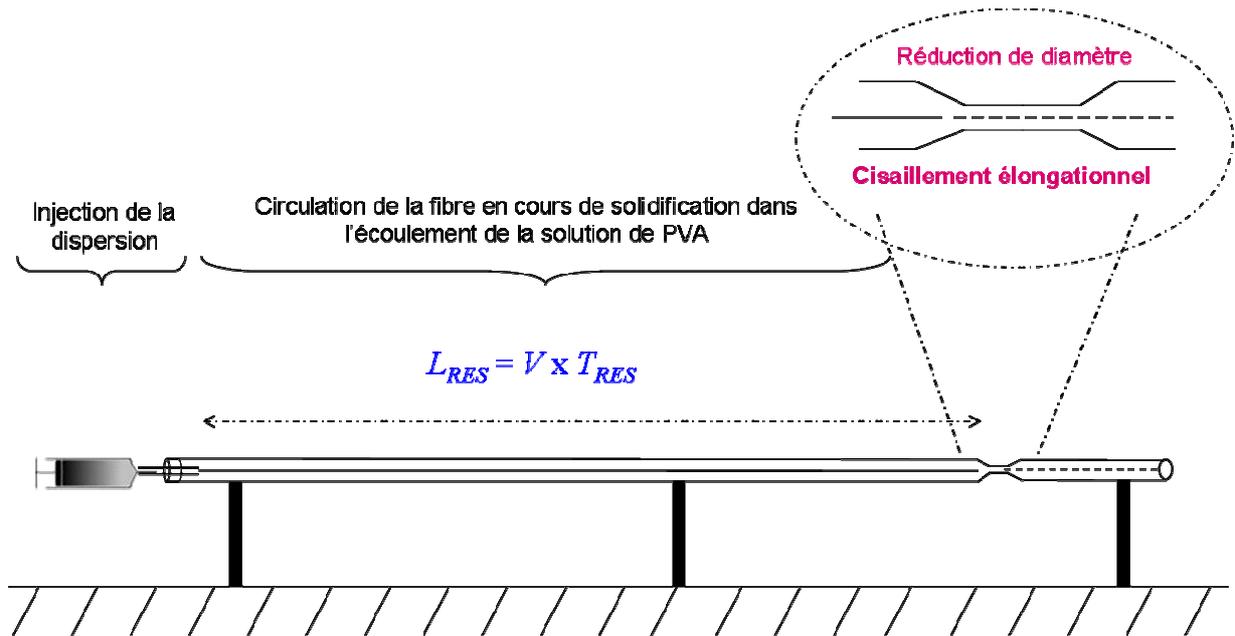
Nous souhaitons caractériser les propriétés de la fibre en cours de solidification circulant dans les conduites de PVA. Il n'est pas possible d'effectuer des mesures de traction classiques car les propriétés mécaniques de la pré-fibre ne cessent d'évoluer à mesure que celle-ci est en contact avec les chaînes polymères. En effet, les chaînes de PVA diffusent à travers la pré-fibre et viennent ponter les nanotubes de carbone, assurant ainsi la solidification de la fibre.

Afin de déterminer la solidité de la fibre en cours de solidification, il faut lui appliquer une contrainte mécanique alors qu'elle circule dans le milieu coagulant liquide. Cela peut être rendu possible en soumettant la pré-fibre à un cisaillement élongationnel. Des études précédentes ont déjà montré qu'un cisaillement élongationnel était efficace pour induire la scission à l'échelle moléculaire de chaînes polymères [1-5]. Cependant, une visualisation directe de cette scission reste un défi qu'il serait important de relever pour appréhender plus quantitativement les phénomènes de rupture. Afin d'imposer en un point donné un cisaillement élongationnel, nous proposons l'utilisation d'une réduction de diamètre. La pré-fibre va alors subir des contraintes dues aux forces de friction créées par le gradient de vitesse du polymère le long de l'axe de la fibre à l'entrée de la constriction (Figure II-1).



**Figure II-1** : Représentation schématique de la réduction de diamètre et des vitesses du fluide et de la fibre en cours de solidification.

L'expérience consiste à injecter une dispersion de nanotubes de carbone dans l'écoulement co-axial de la solution de polymère coagulant, du PVA. La fibre en cours de solidification circule dans une conduite cylindrique en verre présentant à une certaine localisation une réduction de diamètre calibrée (Figure II-2). Cette constriction peut être placée à différents endroits le long de la ligne de filage grâce à des joints liant les tubes de verre formant la conduite entre eux. Cela permet d'étudier la solidification progressive de la pré-fibre. La vitesse moyenne de la solution de PVA au centre de la conduite est  $V_f=0,5\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . La fibre en cours de solidification a un diamètre d'environ  $130\mu\text{m}$ .



**Figure II-2 :** Représentation schématique du procédé de filature linéaire avec une caractérisation in-situ des propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification.

La constriction utilisée est une réduction de diamètre de  $d_1=2,4\text{mm}$  à  $d_2=1,5\text{mm}$  sur une distance de 6mm (Figure II-1 et II-3). Ces dimensions ont été optimisées pour notre étude. Des contraintes plus faibles ou plus importantes peuvent être imposées en utilisant des constriction de géométries différentes.



**Figure II-3 :** Photo d'un morceau de conduite en verre présentant une réduction de diamètre de  $d_1=2,4\text{mm}$  à  $d_2=1,5\text{mm}$  sur une distance de 6mm, suivi d'un élargissement pour revenir au diamètre de conduite initial.

### II.1.3 LES DIFFERENTS REGIMES DE FONCTIONNEMENT

Le temps passé par la fibre en cours de solidification dans la solution coagulante avant d'atteindre la constriction est appelé temps de résidence  $T_{RES}$ . Ce temps de séjour correspond à la distance  $L$  entre la buse d'injection de la dispersion de nanotubes et la position de la constriction divisée par la vitesse  $V_1$  de la solution de PVA et donc de la fibre au centre de la conduite (Figure II-2).

A l'entrée de la constriction, la vitesse d'écoulement de la solution polymère augmente à cause de la réduction de diamètre. Cette accélération induit un étirement de la fibre et des forces de cisaillement élongationnel le long de l'axe de la fibre. En amont de la constriction, la fibre est accélérée du fait de l'accélération du fluide environnant entrant dans la constriction, et la fibre circule alors plus vite que le fluide. Cette différence de vitesse crée une force de friction  $F_g$  dirigée vers la gauche. A l'inverse, la partie de fibre située dans la constriction avance moins vite que le fluide environnant. Cela est dû à la résistance de la fibre qui ne peut suivre parfaitement l'accélération du fluide. De ce côté, la différence de vitesse entre la fibre et le fluide crée une force de friction  $F_d$  dirigée vers la droite. La combinaison de ces deux forces de friction conduit à une contrainte qui est maximale au point précis où  $F_g = F_d$ . La fibre cassera en ce point si les forces de friction générées sont supérieures à la contrainte à la rupture de la fibre.

La fibre se solidifie à mesure qu'elle circule dans le polymère coagulant par pontage des nanotubes par les chaînes de PVA. Cette solidification progressive peut être étudiée en déplaçant la constriction le long de la ligne de filage. Deux principaux régimes de fonctionnement sont observés en fonction du temps de séjour de la fibre dans la solution coagulante [6] :

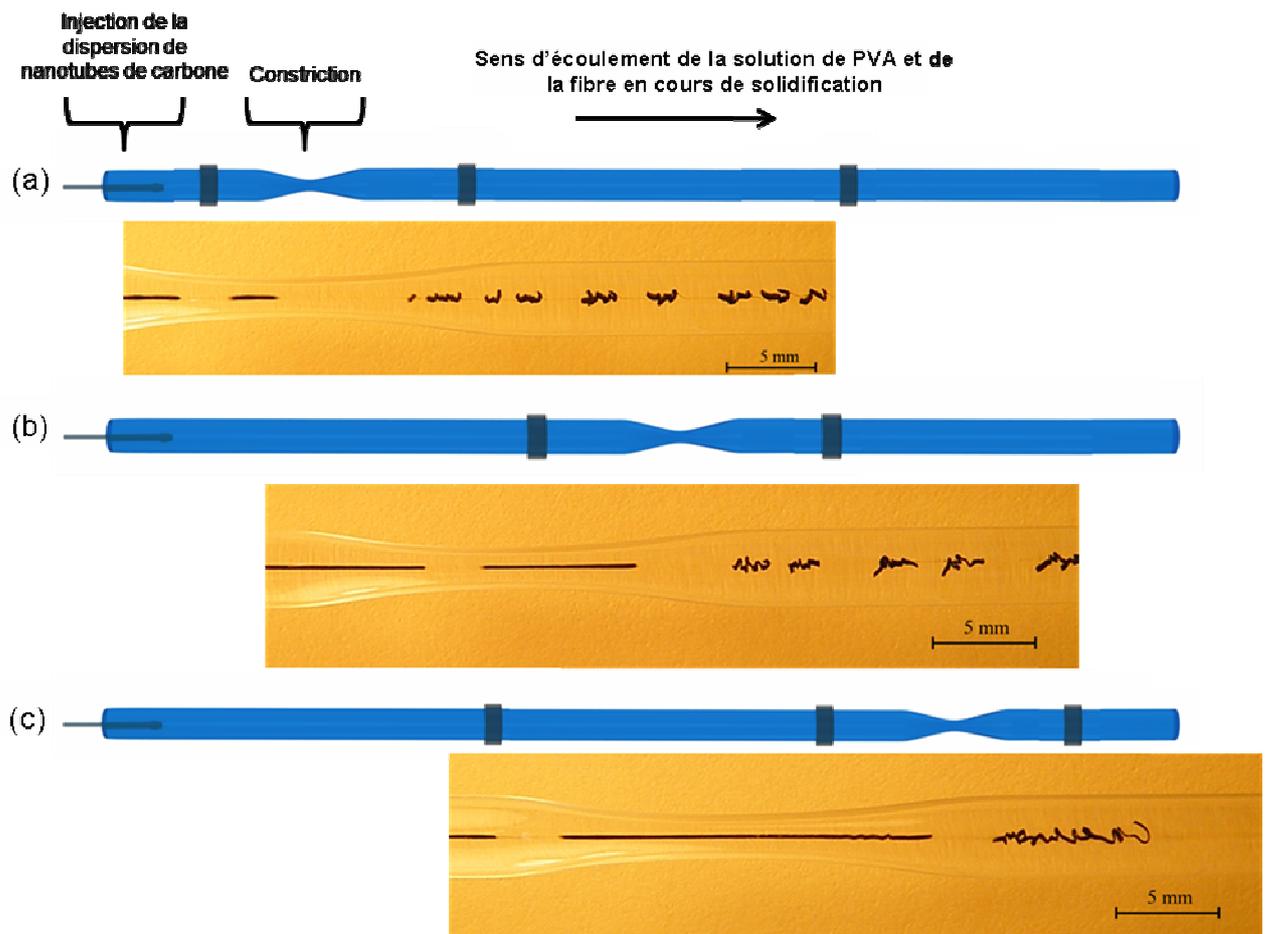
### Temps de résidence courts

Pour des temps de résidence courts, la fibre casse systématiquement au passage de la constriction (Figure II-4). Les nanotubes ne sont pas pontés assez efficacement par les chaînes PVA pour résister aux contraintes imposées par la réduction de diamètre.



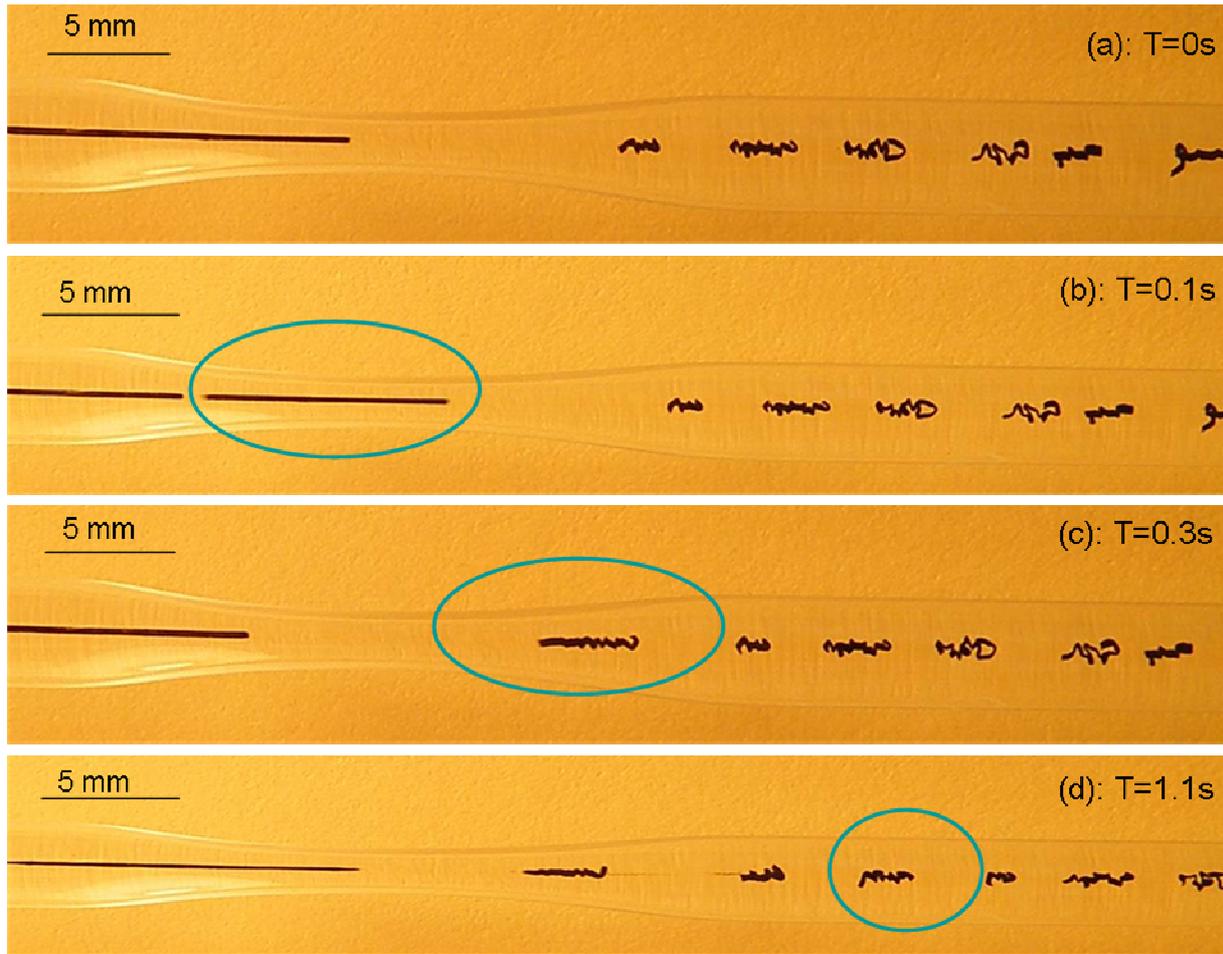
**Figure II-4** : Photo du passage de la fibre dans la réduction de diamètre (de 2,4mm à 1,5mm) pour un temps de séjour court : la fibre casse.

Sur la Figure II-4, on observe que la fibre est coupée en fragments de même longueur. Cela confirme que la fibre se rompt pour une contrainte maximale bien définie correspondant à l'avancement du processus de solidification de la fibre. Ainsi, plus la fibre se solidifie et plus les forces de friction s'exercent sur un long segment de fibre avant d'induire sa rupture. Ainsi, en augmentant le temps de séjour, c'est-à-dire en plaçant la constriction de plus en plus loin de l'aiguille d'injection de la dispersion, on observe que la taille des fragments coupés augmente considérablement (Figure II-5). Cela reflète quantitativement la solidification de la fibre en fonction du temps de résidence.



**Figure II-5 :** Représentations schématiques de l'emplacement de la constriction sur la ligne de filage et photos associées du passage de la fibre dans la constriction pour différents temps de séjour  $T_{RES}$ . (a)  $T_{RES} = 8s$  (b)  $T_{RES} = 14s$  (c)  $T_{RES} = 28s$ .

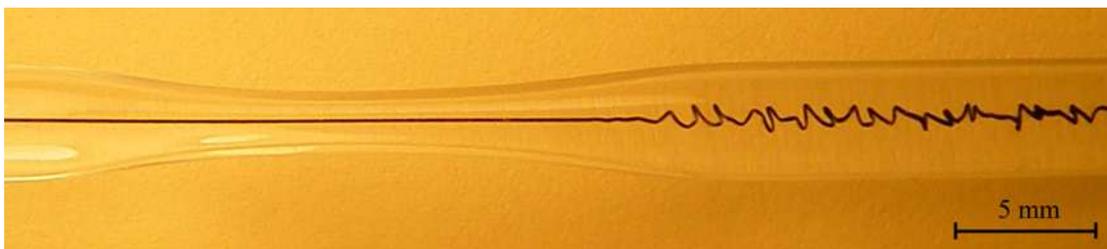
Sur la figure II-6, on peut suivre dans le temps le passage de la fibre dans la constriction lorsque celle-ci casse (figure II-6a et b). Le rétrécissement de diamètre utilisé est symétrique : il s'élargit ensuite pour revenir au diamètre  $d_1=2,4mm$ . Cet élargissement n'est pas nécessaire pour générer les forces de friction qui tendent à couper la fibre. Il va cependant induire des forces de friction opposées en sortie de constriction. Ces forces vont exercer une compression dans l'axe de la fibre. Ainsi, le segment de fibre coupé arrivant dans cette zone, avec le ralentissement du fluide environnant dû à l'augmentation de diamètre, se plisse en réponse à la compression exercée (figure II-6c et d). Ce comportement est assimilable à un phénomène de flambage. De plus, la fibre subit un étirement à la fois élastique et plastique lorsqu'elle entre dans la constriction. Ainsi, la longueur du segment de fibre juste après la rupture (Figure II-6b) est plus grande que celle du même morceau de fibre arrivant en sortie de constriction (Figure II-6c), la fibre a été étirée de façon irréversible.



**Figure II-6 :** Suivi dans le temps du passage de la fibre en cours de solidification dans la constriction. Le segment de fibre entouré est suivi au cours du temps.  $T=0s$  correspond au moment où la fibre casse dans la constriction.

### Temps de résidence longs

La taille des fragments de fibres obtenus augmente avec le temps de résidence jusqu'au temps de résidence à partir duquel la fibre ne casse plus au passage de la constriction. Ce temps caractéristique est appelé temps de résidence minimum et noté  $T_{RESMIN}$ . Pour des temps de résidence supérieur à  $T_{RESMIN}$ , la fibre peut supporter les contraintes hydrodynamiques induites par le même cisaillement élongationnel et passer à travers la constriction sans se rompre (Figure II-7).



**Figure II-7 :** Photo du passage de la fibre dans la réduction de diamètre (de 2,4mm à 1,5mm) pour un temps de séjour long : la fibre passe la constriction sans se rompre.

En aval de la constriction, la fibre est étirée et elle ondule ensuite en sortie lorsque le diamètre redevient à  $d_1=2,4\text{mm}$ . La conduite ayant le même diamètre  $d_1$  avant et après la constriction et le débit de la solution de polymère étant constant, la vitesse du fluide est la même avant et après la constriction. Les ondulations observées indiquent donc que la fibre a subi un étirement plastique irréversible durant son passage dans la réduction de diamètre. La fibre étirée est donc ensuite compressée à la sortie de la constriction.

### II.1.4 MODELISATION DES CONTRAINTES APPLIQUEES A LA FIBRE EN COURS DE SOLIDIFICATION AU PASSAGE DE LA CONSTRICTION

Afin d'estimer quantitativement les contraintes appliquées à la fibre circulant dans les conduites de PVA lorsqu'elle se casse en entrant dans la constriction, nous proposons un modèle inspiré des modèles de scission de chaînes polymères dans des cisaillements élongationnels. En effet, les phénomènes d'étirement et de scission de macromolécules linéaires dans un cisaillement contrôlé ont déjà été modélisés pour des objets anisotropes et rigides telles que les chaînes polymères [1-5].

Le nombre de Reynolds  $Re$  est donné par  $Re=\rho Ud/\mu$ , avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $U$  la vitesse moyenne du fluide,  $d$  une longueur caractéristique, ici le diamètre de la conduite d'écoulement et  $\mu$  la viscosité du fluide. Avec les conditions de l'expérience :  $\rho\sim 1000\text{kg.m}^{-3}$ ,  $U\sim V_1=0,5\text{m.min}^{-1}$ ,  $d=d_1=2,4\text{mm}$  et  $\mu=0,125\text{Pa.s}$ , on obtient  $Re=0,13$ . Nous sommes donc dans les conditions d'un écoulement laminaire

La fibre est assimilée à un objet cylindrique de longueur  $L_F$  et de diamètre  $D_F$  se déplaçant le long de son axe entre  $X=0$  et  $X=X_R$  dans un fluide visqueux (Figure II-8).  $X_R$  est l'abscisse du point de rupture de la fibre.

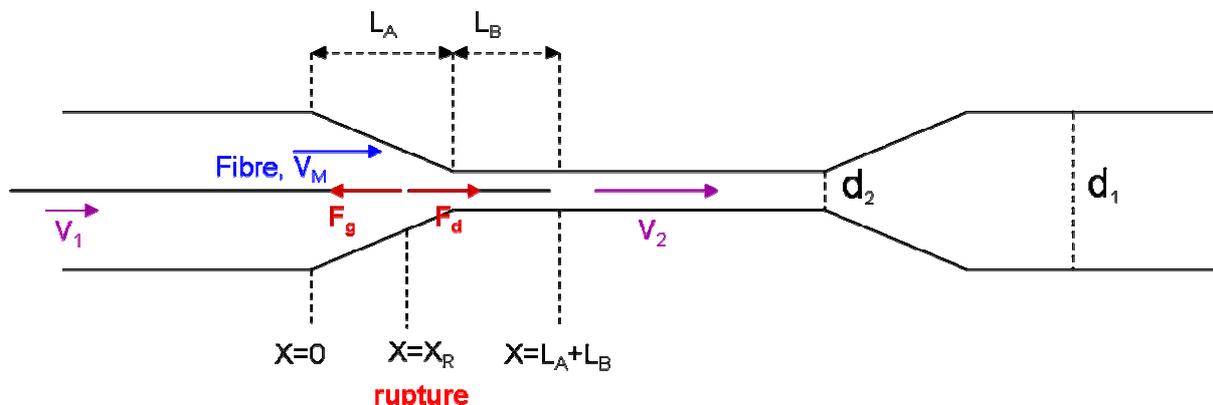


Figure II-8 : Représentation schématique de la rupture de la fibre dans la constriction ainsi que des dimensions caractéristiques de la constriction.

Les forces de friction d'un cylindre translatant le long de son axe sont données par l'équation 1 [7] :

$$F = 2\pi\mu L_F V \quad (1)$$

où  $V$  est la vitesse relative entre le fluide et le cylindre.

Pour résoudre cette équation, il nous faut définir la différence de vitesse entre le fluide et chaque point de la fibre. En effet, à l'entrée de la constriction, la fibre est accélérée et sa vitesse est différente en tout point. De plus, la vitesse de la fibre est différente de celle du fluide environnant en écoulement, entraînant ainsi des forces de frictions sur la fibre. La vitesse de circulation de la fibre varie le long de son axe, la partie avant la constriction a une vitesse proche de  $V_1$  alors que celle dans la constriction, une vitesse proche de  $V_2$ . De plus, la fibre est étirée de façon irréversible lors de son passage dans la constriction. Par conséquent, il est délicat de définir la vitesse de circulation pour chaque point de la fibre. Nous faisons donc l'approximation que la fibre circule à une vitesse moyenne  $V_M$  comprise entre les vitesses extrêmes d'écoulement de la solution polymère  $V_1 < V_M < V_2$ .

La force de friction par unité de longueur s'exerçant sur la fibre circulant à la vitesse moyenne  $V_M$  est alors donnée par l'équation :

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

où  $V_X$  est la vitesse d'écoulement du fluide au centre de la conduite au niveau de l'abscisse  $X$ . Nous faisons l'hypothèse que la présence de la fibre n'affecte pas le profil d'écoulement de la solution polymère et que  $V_X$  est la vitesse que le fluide aurait en l'absence de fibre au centre de l'écoulement de Poiseuille. La vitesse d'écoulement de la solution de polymère à une distance  $r$  du centre de la conduite est  $V(r) = V_{MAX} (1 - (r/R)^2)$  où  $R$  est le rayon de la conduite de coagulation. La vitesse d'écoulement au centre de la conduite est  $V_{MAX}$ , égale à deux fois la vitesse moyenne d'écoulement du fluide. Pour la suite, nous travaillerons avec  $V_{MAX} = V_X$ . Dans le rétrécissement de diamètre, la conservation du débit donne :

$$Q = \frac{V_1 \pi d_1^2}{8} = \frac{V_2 \pi d_2^2}{8} = \frac{V_X \pi d_X^2}{8}$$

En notant  $L_A$  la longueur de la section conique de la constriction, la vitesse d'écoulement du fluide  $V_X$  au point  $X$  est donnée par la formule :

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

Pour estimer la vitesse moyenne  $V_M$  de la fibre dans la constriction, nous établissons un bilan des forces exercées sur la fibre au point de rupture  $X_R$  (Figure II-8). En  $X=X_R$ , les forces de friction s'exerçant dans l'axe de la fibre vers la droite et vers la gauche sont égales. L'entrée de la constriction est choisie comme origine de l'axe des abscisses  $X$ . Nous faisons l'approximation que la force de friction dirigée vers la gauche  $F_g$  s'exerce entre  $X=0$  et  $X=X_R$  alors que la force de friction dirigée vers la droite  $F_d$  s'applique de  $X=X_R$  à  $X=L_A+L_B$  avec  $L_A$  la longueur de la section conique de la constriction et  $L_B=X_R+L_F-L_A$ . La figure II-8 reprend ces notations.

Le bilan des forces peut donc s'écrire :

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

En résolvant cette équation, on obtient l'expression de la vitesse moyenne  $V_M$  de la fibre dans la réduction de diamètre :

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

A partir de l'équation (1), il est maintenant possible de calculer la force de cisaillement élongationnel exercée par le fluide sur la fibre :

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

Ainsi, on peut estimer la contrainte à la rupture de la fibre lorsque celle-ci casse au passage de la constriction par l'équation, en normalisant la force par la section de la fibre :

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

Nous avons fait l'hypothèse que la fibre circulait à vitesse moyenne  $V_M$  telle que  $V_1 < V_M < V_2$ , cette valeur de contrainte est donc une estimation basse de la contrainte à la rupture.

### Discussion du modèle proposé

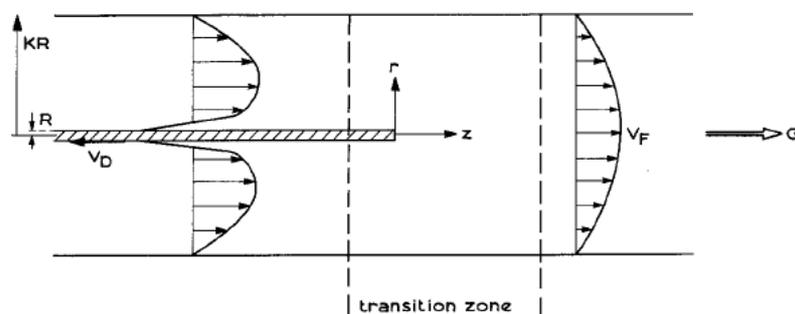
Afin de déterminer la contrainte de cisaillement élongationnel exercée par le fluide sur la fibre en cours de solidification lors de son passage dans la constriction, plusieurs approximations ont dû être faites.

Tout d'abord, nous avons utilisé pour le calcul la vitesse moyenne  $V_M$  de la fibre. Pour plus de précision, il aurait fallu calculer la vitesse de la fibre en chaque point. Cependant, la fibre se comporte comme un gel viscoélastique et lors de son passage dans la constriction, elle est étirée de façon irréversible sous l'effet de la contrainte. Exprimer la vitesse de la fibre en chaque point de son axe est donc très délicat.

Une autre difficulté est le changement de nature de la fibre. En effet, lorsque la réduction de diamètre est placée très près de l'aiguille d'injection de la dispersion, la fibre n'a pas encore eu le temps de se solidifier et elle se comporte comme un liquide. Alors que pour des temps de résidence longs, la fibre s'est solidifiée et son comportement est proche de celui d'un cylindre rigide. Cela n'est pas pris en compte dans notre modèle où la fibre est considérée à tout instant comme un cylindre rigide.

Nous avons pris en compte la force de friction dirigée vers la gauche entre  $X=0$  et  $X=X_R$ . De la même manière que pour l'hypothèse précédente, cela dépend du temps de séjour de la fibre dans le liquide de coagulation. Pour des temps de séjour longs, il a été observé expérimentalement que cette force peut s'exercer légèrement en amont de la réduction de diamètre. Cependant, cette longueur sur laquelle la force de friction est exercée est variable et donc difficile à quantifier précisément.

La dernière approximation faite est de considérer que le profil de Poiseuille de l'écoulement de la solution coagulante n'est perturbé ni par la présence de l'aiguille d'injection de la dispersion ni ensuite par la présence de la fibre. En réalité, il a été montré par *Mackley et al.* et par *Janssen et al.* [8, 9] que la présence d'une fibre rigide au centre de l'écoulement jouait le rôle d'une paroi et modifiait l'écoulement de Poiseuille (figure II-9).



**Figure II-9 :** Modification d'un écoulement de Poiseuille induit par la croissance d'une fibre polymère au centre de l'écoulement [9].

Cependant, dans notre cas, la fibre est un gel essentiellement constitué d'eau, de PVA et de nanotubes, c'est donc un système très proche de la solution de PVA

environnante. La fibre affecte certainement moins l'écoulement que ne l'aurait fait une fibre rigide dans un fluide de nature très différente.

D'autres modèles seraient éventuellement possibles mais celui-ci semble convenir. En effet, il permet une première estimation des ordres de grandeur des contraintes supportées par la fibre. Grâce à cette estimation, on peut suivre l'évolution relative de la contrainte en fonction de différents paramètres physico-chimiques. C'est ce que nous allons voir dans la suite de chapitre. Ce nouvel outil est la clé pour l'optimisation de notre procédé de filage et l'amélioration de notre connaissance fondamentale des phénomènes de coagulation de polymères synthétiques ou naturels.

## **II.2 ETUDE DE DIFFERENTS PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES IMPLIQUES DANS LE FILAGE PAR COAGULATION**

Nous venons de voir que grâce à l'utilisation d'une réduction de diamètre pouvant être localisée à différents endroits le long de la ligne de filage, il était possible de caractériser les propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification. Utilisons maintenant cet outil afin d'évaluer l'influence de différents paramètres physico-chimiques sur la cinétique de solidification des fibres de nanotubes de carbone. Les fibres de nanotubes de carbone servent à valider l'utilisation de ce nouvel outil, mais celui-ci peut servir dans les autres procédés de filage par voie humide décrits précédemment.

### **II.2.1 EFFET DE LA MASSE MOLECULAIRE DU POLYMERE COAGULANT**

La masse moléculaire de l'alcool polyvinylique utilisé comme polymère coagulant est l'un des paramètres de filage ayant le plus d'incidence sur les propriétés de la fibre. Il influe à la fois sur la tenue mécanique de la fibre et sur la cinétique de coagulation. En effet, des petites chaînes polymères vont diffuser plus rapidement au cœur de la fibre que des longues chaînes. Elles devraient permettre une coagulation plus rapide et ainsi des vitesses de production de fibres plus grandes. Cependant, on suppose que les longues chaînes favorisent des liens plus forts entre les nanotubes et ainsi une solidification plus efficace de la fibre. Il est donc difficile de prévoir à priori quel sera l'effet dominant. Nous ne savons pas quelle longueur de chaîne est optimale pour à la fois accélérer la solidification, obtenir des fibres aux propriétés mécaniques les meilleures possibles et permettre un bon taux de

production. La réduction de diamètre décrite et caractérisée aux paragraphes précédents s'avère être un très bon outil pour sélectionner les meilleures conditions de filage.

### Conditions expérimentales

Afin d'étudier l'influence de la longueur des chaînes polymères sur la cinétique de solidification des fibres, nous avons travaillé avec quatre grades de PVA Mowiol de même taux d'hydrolyse 98,4% mais de masses moléculaires différentes. Cependant, à concentration égale, en modifiant la masse moléculaire du polymère, on change la viscosité de la solution. Afin de faire varier un seul paramètre physico-chimique du procédé de filage et d'appliquer une contrainte identique au niveau de la constriction, nous avons fait le choix de travailler à viscosité constante. Les quatre solutions de PVA sont préparées avec une viscosité  $\mu=0,125\text{Pa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Les conditions expérimentales, avec un cisaillement atteignant quelques centaines de  $\text{cm}^{-1}$ , sont considérées comme des « conditions à faibles cisaillements » [10]. La viscosité des solutions est mesurée par un rhéomètre avec des cisaillements allant de 10 à  $1000\text{s}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Les résultats indiquent que la viscosité des solutions reste constante sur cette plage de cisaillement. Dans les conditions d'utilisation, les solutions sont newtoniennes.

Le tableau ci-dessous (Tableau II-1) informe sur les références des PVA utilisés, leur masse moléculaire et la concentration de la solution associée.

Référence PVA	Masse moléculaire	Concentration de la solution de PVA
Aldrich : 81382 Mowiol 4-98	27 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	15wt%
Aldrich : 10852 Mowiol 10-98	61 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	10wt%
Aldrich : 10849 Mowiol 28-99	145 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	6,5wt%
Aldrich : 10851 Mowiol 56-98	195 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	5wt%

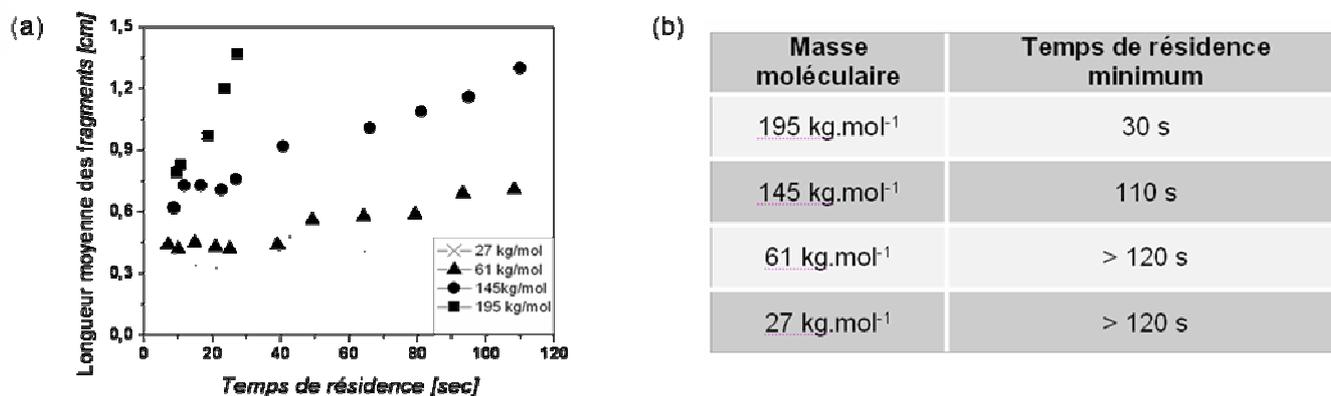
**Tableau II-1** : Tableau indicatif des différents grades de PVA utilisés afin d'étudier l'influence de la masse moléculaire sur la cinétique de solidification de la fibre.

On injecte dans le co-écoulement de chacune de ces solutions, une dispersion de nanotubes de carbone contenant 0,3wt% de nanotubes monoparoi et 1wt% de SDS. Le débit d'injection de la dispersion est de  $50\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  alors que celui des solutions de PVA est de  $150\text{ml}\cdot\text{h}^{-1}$ . Cela assure une vitesse d'écoulement de la solution polymère environ 2,5 fois plus importante que la vitesse d'injection de la dispersion.

La constriction est placée à différents endroits le long de la ligne de filage afin d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques des fibres à différents temps de résidence c'est-à-dire, à différents moments de leur solidification. La ligne expérimentale utilisée mesure 1,5m.

## Résultats

La figure II-10a rapporte l'évolution de la longueur d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant et cela pour quatre masses moléculaires différentes :  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$ ,  $M_w=61\text{kg.mol}^{-1}$ ,  $M_w=145\text{kg.mol}^{-1}$  et  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ . Sur le tableau de la figure II-10b sont indiqués les temps minimum que la fibre doit passer dans chacun des bains coagulants avant de pouvoir passer à travers la constriction sans se rompre. Ces temps dépendent directement des conditions expérimentales utilisées. Ils seraient donc différents pour d'autres géométries de constriction ou encore pour d'autres viscosités de la solution de PVA.

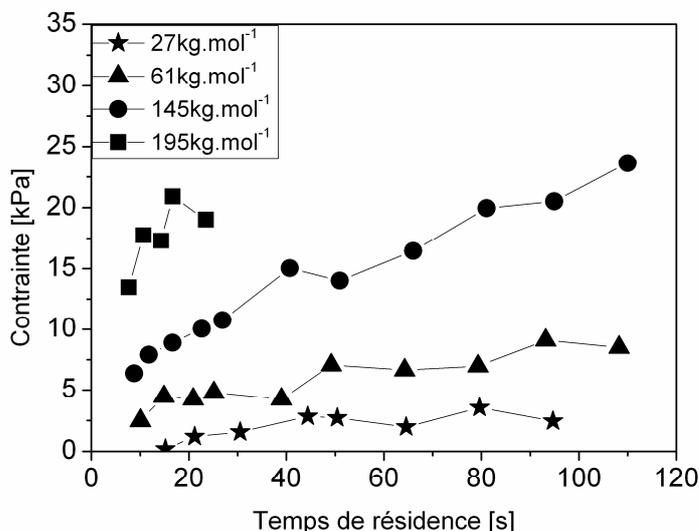


**Figure II-10 :** (a) Evolution de la longueur moyenne d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant en fonction de sa masse moléculaire du PVA utilisé. (b) Temps de séjour minimum de la fibre dans le polymère coagulant avant qu'elle puisse traverser la constriction sans casser.

## Discussion

Expérimentalement, on observe qu'avec le PVA de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ , un temps de résidence de 30s est suffisant pour que la fibre puisse entrer dans la constriction donnée sans se casser. On peut observer que la longueur des segments cassés augmente très rapidement avec le temps de résidence. Dans les mêmes conditions expérimentales, en utilisant un PVA de masse moléculaire légèrement inférieure,  $M_w=145\text{kg.mol}^{-1}$ , le temps de résidence minimum avant que la fibre puisse passer à travers la constriction sans casser est de 110s. Effectivement, à la vue de l'évolution de la longueur des fragments de fibre, on peut dire que la solidification se fait plus lentement que dans le premier cas. Pour les PVA de petite masse moléculaire,  $M_w=61\text{kg.mol}^{-1}$  et  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$ , le temps de résidence minimum excède 120s et la longueur des brins coupés augmente très peu avec le temps de résidence. Cela signifie que le PVA de haute masse moléculaire, c'est-à-dire le PVA présentant de longues chaînes, est le plus efficace pour une solidification rapide de la fibre. Bien que les courtes chaînes polymères diffusent plus rapidement, de par leur taille mais également de par leur concentration qui est plus élevée, elles ne pontent pas assez efficacement les nanotubes pour donner à la fibre la tenue mécanique suffisante au

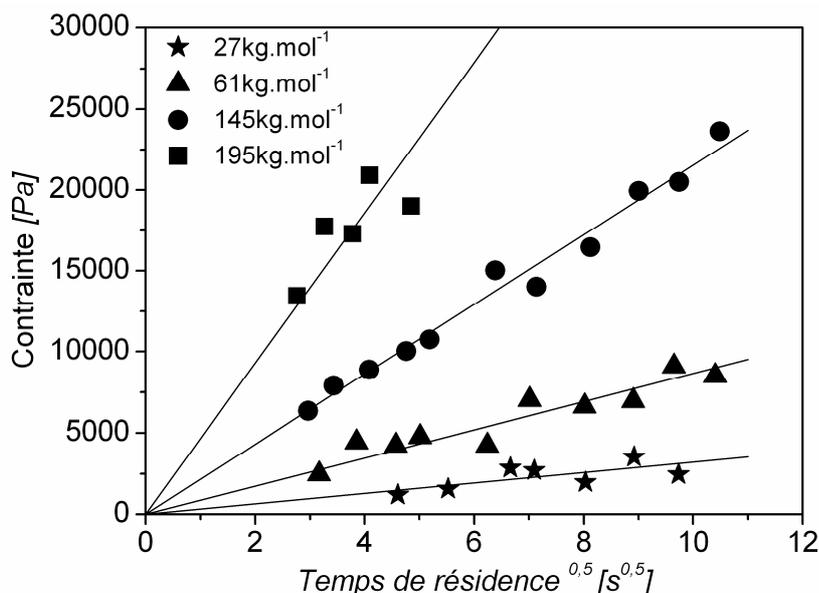
passage dans la constriction. De façon plus quantitative, on peut exprimer la contrainte à la rupture de la fibre à différents instants du processus de solidification (figure II-11).



**Figure II-11** : Evolution de la contrainte à la rupture de la fibre en fonction de son temps de résidence dans le polymère coagulant.

On observe que la contrainte augmente avec le temps de résidence. De plus, malgré leur diffusion plus lente, les longues chaînes de polymère permettent une solidification plus rapide et plus importante que les petites chaînes. Dans les conditions de l'expérience, on peut estimer la contrainte à la rupture des fibres jusqu'à 20kPa. Les fibres présentant une contrainte à la rupture supérieure à cette valeur passe à travers la constriction sans casser. De plus, comme étudié au début de ce chapitre, lors de son extraction du bain de coagulation, la fibre est soumise à des contraintes de l'ordre de la dizaine de kPa. La constriction utilisée ici est donc un moyen bien adapté pour prédire le comportement de la fibre lors de son extraction. 20kPa est la valeur maximale que nous permet d'atteindre cette constriction. Des constrictions de géométries différentes permettraient de sonder des valeurs plus élevées.

Il est également possible de représenter la contrainte en fonction de la racine carré du temps (Figure II-12). Cela rend alors compte de la diffusion du solvant et des chaînes polymères.



**Figure II-12 :** Evolution de la contrainte à la rupture de la fibre en fonction de la racine carré de son temps de résidence dans le polymère coagulant.

Les points peuvent être ajustés par des fonctions linéaires. Cela suggère que la cinétique de coagulation des fibres est limitée par des mécanismes de diffusion. Cependant, même si la diffusion est le facteur limitant, de par la pente des droites ajustées, on voit clairement que la force de la fibre dépend de la masse moléculaire du polymère utilisé. Bien que cette pente dépende de différents facteurs, l'efficacité du pontage du polymère sur les nanotubes semble être le paramètre déterminant. En effet, le système à la diffusion la plus lente, c'est-à-dire le polymère de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ , est celui qui présente la solidification la plus rapide [6].

### Influence de la masse moléculaire sur fibres sèches

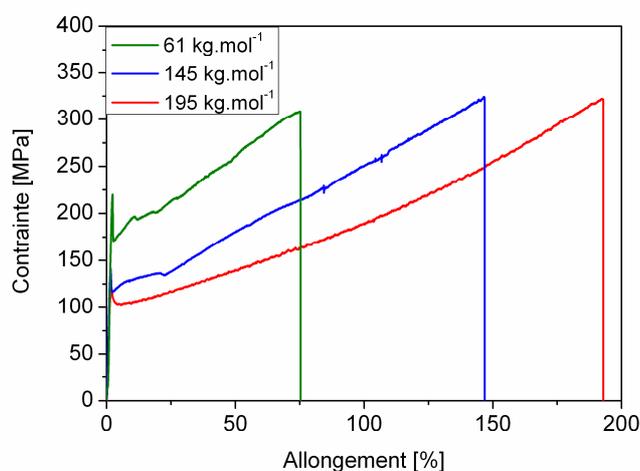
Nous venons de comparer les propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification pour différentes masses moléculaires. Il est maintenant intéressant de savoir comment se comporte ces fibres une fois sèches.

### Conditions expérimentales

Pour réaliser les fibres sèches, nous avons utilisé le procédé proposé par *Vigolo et al.* [11]. La dispersion de nanotubes de carbone est injectée à un débit de  $50\text{ml.h}^{-1}$  et le bain coagulant est mis en rotation sur une plaque tournante reliée à un moteur à la vitesse de  $100\text{trs.min}^{-1}$ . Les dispersions de nanotubes sont préparées selon le même protocole que pour l'expérience précédente et les mêmes solutions de PVA sont utilisées. Le temps de résidence de la fibre dans le bain coagulant est estimé à plusieurs minutes. La fibre est ensuite extraite de ce bain et séchée à l'air libre en position verticale.

## Résultats

Pour le PVA de masse moléculaire  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$ , il n'est pas possible d'extraire la fibre du bain de coagulation. On ne peut donc pas caractériser les propriétés mécaniques de la fibre une fois sèche. Pour le PVA de masse moléculaire  $M_w=61\text{kg.mol}^{-1}$ , la fibre casse très souvent lorsqu'on essaye de l'extraire du bain de PVA. Il est cependant possible de recueillir suffisamment de longueur pour pouvoir faire des essais mécaniques sous traction. Pour les deux autres masses moléculaires,  $M_w=145$  et  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ , l'extraction de la fibre ne pose aucun problème. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement sont données sur la figure II-13 pour les trois masses moléculaires les plus élevés. Chaque expérience de traction est réalisée sur cinq échantillons, les courbes présentées ici sont une moyenne de ces expériences.



**Figure II-13 :** Courbes de traction de fibres de nanotubes Elicarb réalisées dans du PVA de différentes masses moléculaires.

Les principales caractéristiques mécaniques pouvant être déduites de ces courbes de traction sont résumées dans le tableau II-2. Cependant, il est à noter que la concentration en PVA étant différente pour chacune de ces solutions, la concentration massique en nanotubes par rapport au PVA dans la fibre sèche est également différente. Elle est de 10wt% pour une fibre contenant du PVA de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$  inférieure à 10wt% pour les deux autres masses moléculaires.

Masse moléculaire du PVA utilisé comme bain coagulant [ $\text{kg.mol}^{-1}$ ]	61	145	195
Module d'Young [GPa]	15	14	10
Contrainte à la rupture [MPa]	300	325	330
Allongement [%]	75	150	193
Energie de rupture [ $\text{J.g}^{-1}$ ]	127	223	267

**Tableau II-2 :** Evolution des propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure II-13, en fonction de la masse moléculaire du PVA utilisé comme polymère coagulant.

## Discussion

On observe que les contraintes à la rupture des fibres sèches, fabriquées à partir de PVA de masses moléculaires différentes, sont équivalentes. Seul l'allongement à la rupture et par conséquent l'énergie de rupture des fibres augmentent lorsqu'on utilise un PVA avec de longues chaînes polymères. En effet, les longues chaînes de PVA vont permettre un étirement et un glissement plus important, conduisant ainsi à des fibres au comportement plastique plus marqué. Les fibres obtenues à partir de PVA de petites masses moléculaires sont plus rigides, ce qui se traduit par un module d'Young plus élevé.

Que ce soit pour la cinétique de solidification de la fibre ou pour les propriétés mécaniques de la fibre finale une fois sèche, il apparaît donc que c'est le polymère de masse moléculaire la plus élevée qui permet l'obtention des meilleurs résultats, dans la gamme étudiée.

### II.2.2 EFFET DE MELANGE DE MASSES MOLECULAIRES

Afin de mieux comprendre les mécanismes de diffusion et de pontage mis en jeu lors de la solidification de la fibre, nous nous sommes intéressés aux mélanges de masse moléculaire. En effet, on peut imaginer qu'un PVA de faible masse moléculaire diffusera rapidement vers les nanotubes pour les ponter. Cela serait suivi d'une consolidation de la fibre en cours de solidification par les chaînes polymères de plus haute masse moléculaire.

#### Conditions expérimentales

Nous travaillons avec les deux masses moléculaires extrêmes de la série précédente et de même taux d'hydrolyse (98,4%) :  $M_w=27\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_w=195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Les solutions précédemment préparées, et de même viscosité  $\mu=0,125\text{Pa}\cdot\text{s}$ , sont mélangées dans différents rapports massiques  $27\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} / 195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (10/90), (20/80) et (30/70). Le tableau II-3 donne les concentrations massiques de chacun des PVA dans le mélange final.

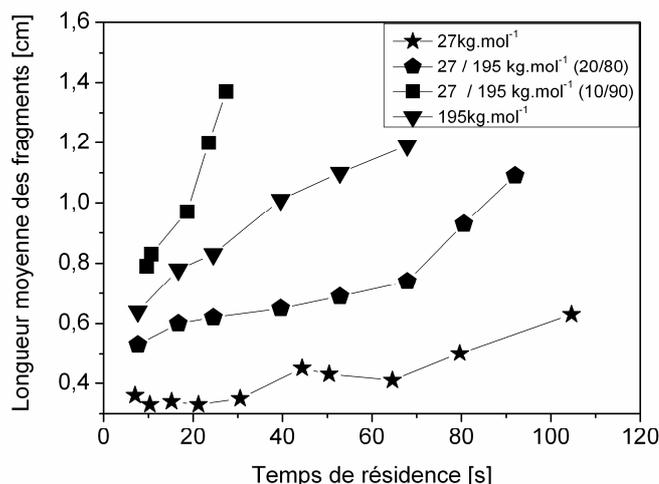
Rapport massique du mélange des solutions de PVA ( $27\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} - 195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Concentration en PVA ( $27\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} - 195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
0%-100%	0wt% - 5wt%
10wt% - 90wt%	1,5wt% - 4,5 wt%
20wt% - 80wt%	3wt% - 4 wt%
30wt% - 70wt%	3,5wt% - 4,5 wt%
100%-0%	15wt% - 0wt%

**Tableau II-3 :** Tableau indicatif des fractions massiques des solutions utilisées pour l'obtention de plusieurs solutions de mélange de masse moléculaire.

Les autres paramètres et conditions de l'expérience restent inchangés par rapport au paragraphe II-3-1.

## Résultats

La figure II-14 rapporte l'évolution de la longueur d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant et cela pour différents mélanges de masse moléculaire.

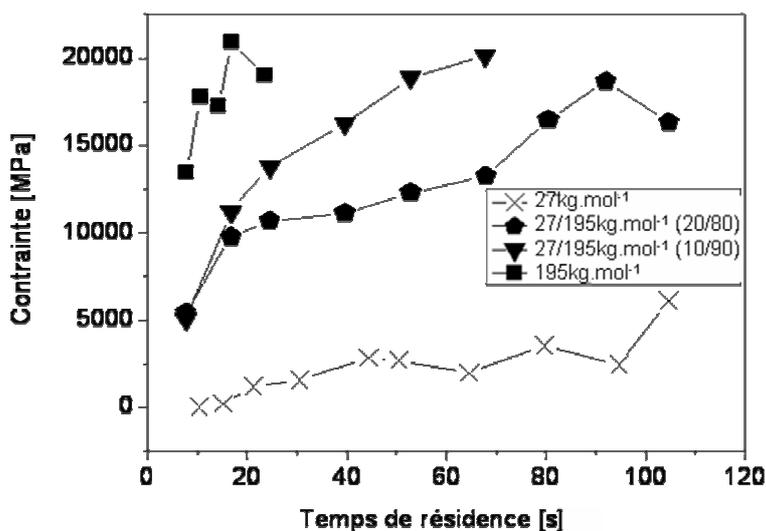


**Figure II-14 :** Evolution de la longueur moyenne d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant. L'étude porte sur différents mélanges de masse moléculaire de solutions de PVA.

Expérimentalement, on observe que lorsque le polymère coagulant est constitué d'un mélange à 10wt% de masse moléculaire  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$  et le reste de  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ , le temps de résidence minimum est de 70s. Cela signifie que le temps de résidence est plus que doublé par rapport à une solution uniquement constituée de PVA de  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ . Lorsque la proportion de solution de PVA de  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$  est de 20wt%, la fibre n'a toujours pas la tenue mécanique suffisante après 120s passée dans le bain de coagulation pour traverser la constriction sans rompre.

## Discussion

La figure II-15 montre l'évolution de la contrainte à la rupture des fibres circulant dans des bains coagulants de compositions différentes.



**Figure II-15** : Evolution de la contrainte à la rupture de la fibre en fonction de son temps de résidence dans le polymère coagulant.

Il apparaît clairement que l'addition de PVA de faible masse moléculaire détériore considérablement les propriétés mécaniques de la fibre en cours de solidification. Cela peut s'expliquer par un facteur cinétique. En effet, les chaînes polymères de masse moléculaire  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$  étant plus petites, elles vont diffuser plus rapidement au cœur de la fibre. Cependant, comme vu dans l'étude précédente, elles ne permettent pas un pontage efficace des nanotubes de carbone. Les longues chaînes polymères, diffusant plus lentement vers les nanotubes, voient leurs points d'ancrage sur la paroi des nanotubes bloqués par la présence des chaînes plus courtes déjà en place. Elles ne peuvent donc pas assurer un pontage efficace des nanotubes. Ainsi, le temps de résidence minimum est fortement augmenté lorsqu'on travaille avec une solution contenant 10wt% de PVA de masse moléculaire  $M_w=27\text{kg.mol}^{-1}$  et les contraintes à la rupture associées sont plus basses.

Cette étude confirme donc l'intérêt de travailler avec du PVA de masse moléculaire élevée, à savoir  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ . Intéressons-nous maintenant aux composés chimiques qui peuvent être ajoutés soit dans la dispersion de nanotubes de carbone, soit dans le bain coagulant, afin d'augmenter la vitesse de solidification de la fibre en cours de formation.

### II.2.3 EFFETS D'AGENTS RETICULANTS

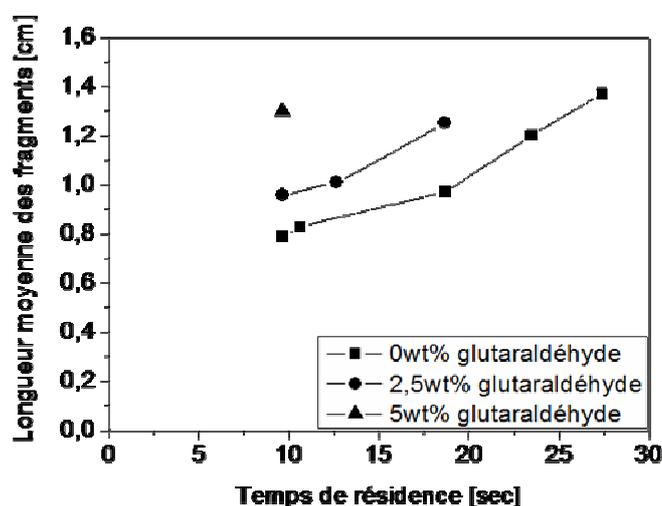
L'adhésion entre les chaînes de PVA et les nanotubes est un facteur critique pour les propriétés mécaniques de la fibre. Une voie d'amélioration des propriétés mécaniques est la réticulation des chaînes de polymère entre elles afin de renforcer la matrice. La réticulation peut être induite par l'ajout d'un agent réticulant tel que le glutaraldéhyde comme décrit au chapitre I. Par ajout de ce dialdéhyde, on peut lier de manière covalente les chaînes de PVA entre elles et ainsi réticuler la matrice sans altérer la structure des nanotubes de carbone.

## Conditions expérimentales

Pour notre étude, les dispersions de nanotubes monoparoï sont préparées comme décrit précédemment. A ces dispersions, on ajoute 2,5wt% ou 5wt% de glutaraldéhyde. Dans ces proportions, le glutaraldéhyde ne déstabilise pas la dispersion. La solution est ensuite injectée dans le co-écoulement d'une solution de PVA de masse moléculaire  $MW=195\text{kg.mol}^{-1}$ .

## Résultats

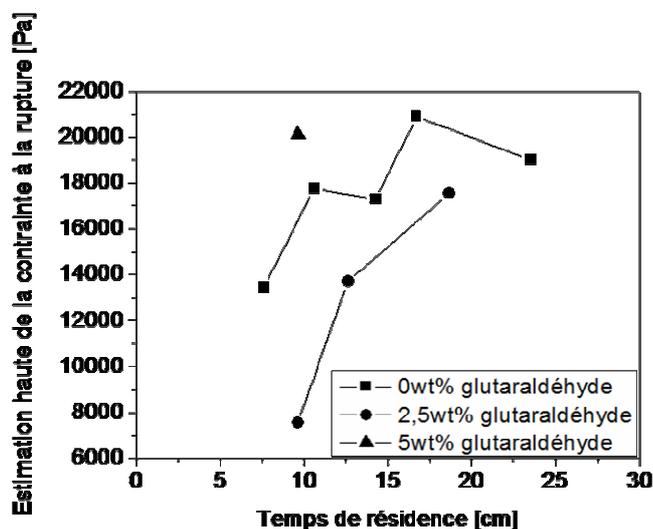
La figure II-16 rapporte l'évolution de la longueur d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans la solution de PVA et cela pour différentes fractions massiques de glutaraldéhyde : 0, 2,5 et 5wt%. Expérimentalement, on observe une forte influence de la présence du glutaraldéhyde sur les propriétés de la fibre en cours de solidification. En effet, lorsqu'on ajoute 2,5wt% de cet agent réticulant dans la dispersion, le temps de résidence pour passer la constriction sans qu'il y ait rupture de la fibre passe de 30s à 20s. Et cela est encore plus visible lorsque le taux de glutaraldéhyde est de 5wt% puisque alors il suffit que la fibre ait circulée 10s dans la conduite de polymère coagulant avant d'être suffisamment solidifiée pour ne plus casser au passage du rétrécissement. Expérimentalement, il est possible de concentrer la solution de départ jusqu'à 8wt% en glutaraldéhyde. Si l'on va au delà de cette valeur, la dispersion se déstabilise et il se forme des agrégats préjudiciables à la tenue mécanique des fibres.



**Figure II-16 :** Evolution de la longueur moyenne d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le PVA pour différentes fractions massiques de glutaraldéhyde utilisé comme agent réticulant du PVA.

## Discussion

A partir de la longueur des fragments coupés et du point de rupture dans la constriction, on peut remonter à une estimation de la contrainte à la rupture des fibres réticulées en fonction du temps de résidence (Figure II-17).



*Figure II-17 : Evolution de la contrainte à la rupture des fibres contenant du glutaraldéhyde en fonction de leur temps de résidence dans le PVA.*

A temps de séjours égaux, la fibre en cours de solidification contenant 2,5wt% de glutaraldéhyde possède des propriétés mécaniques inférieures à une fibre ne contenant pas d'agent réticulant. Ceci est inattendu et peut éventuellement s'expliquer par le fait que la fibre présente des inhomogénéités. En effet, la coagulation des nanotubes par le PVA est tellement favorisée par l'addition de ce réticulant, que la réaction a également lieu à l'intérieur même de l'aiguille d'injection de la dispersion. Cela signifie que des morceaux de fibres solides se forment dans l'aiguille, provoquant très rapidement l'apparition d'inhomogénéités sur la fibre. La fibre a alors tendance à casser au niveau de ces petites inhomogénéités qui représentent un point de faiblesse du matériau. Cela reste cependant spéculatif.

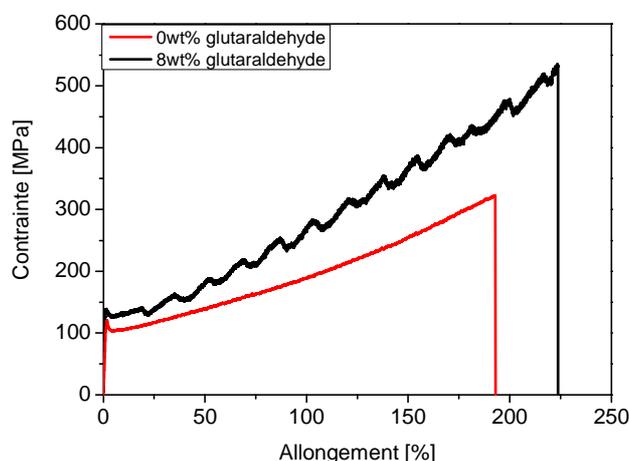
Pour la fibre en cours de solidification contenant au départ 5wt% de glutaraldéhyde, après 10s de circulation dans le bain coagulant, sa contrainte à la rupture est celle d'une fibre sans réticulant ayant séjourné au moins 20s dans ce même bain. Cela signifie que la réaction de réticulation est efficace et qu'elle conduit à une solidification rapide de la fibre. On pourrait donc envisager l'utilisation de cet agent réticulant pour le filage en continu des fibres de nanotubes de carbone, il permettrait d'augmenter la vitesse de production des fibres. Cependant, la formation de cet amas de matière à l'intérieur de l'aiguille d'injection est un obstacle à son utilisation. De plus, un second inconvénient à l'utilisation de ce réticulant sur une ligne de filage continu est qu'il induit une augmentation de la viscosité de la solution de PVA circulant dans la conduite. En effet, la réticulation des chaînes de PVA entraîne une augmentation de la viscosité de la solution. Faire recirculer cette solution plusieurs fois dans les conduites, entraînerait donc une modification des paramètres de filage et donc un

changement de propriétés des fibres. Il serait alors probablement intéressant d'utiliser des filières de circulation des fluides avec des géométries différentes.

Afin de confirmer l'intérêt de cette réaction de réticulation sur les propriétés mécaniques des fibres, nous avons étudié son implication sur des fibres sèches.

### Influence du glutaraldéhyde sur les fibres sèches

Afin d'étudier l'influence du réticulant sur les fibres sèches, des fibres sont fabriquées à partir du dispositif rotatif décrit dans le paragraphe II-3-1. La composition initiale de la dispersion de nanotubes de carbone varie. Dans un premier cas, il n'y a pas d'agent réticulant et on réalise une dispersion dans les proportions [NTC/SDS]=[0.3/1]. Dans le second cas, à cette même dispersion, on ajoute 8wt% de glutaraldéhyde. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement sont représentées sur la figure II-18.



**Figure II-18 :** Courbes de traction de fibres de nanotube obtenues à partir d'une dispersion de nanotubes de carbone contenant 0 ou 8wt% de glutaraldéhyde, utilisé comme agent réticulant du PVA.

Les principales caractéristiques mécaniques pouvant être déduites de ces deux courbes de traction sont résumées dans le tableau II-4.

wt% de glutaraldéhyde dans la dispersion	0	8
Module d'Young [GPa]	10	15,6
Contrainte à la rupture [MPa]	330	530
Allongement [%]	193	220
Energie de rupture [ $J.g^{-1}$ ]	267	472

**Tableau II-4 :** Evolution des propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure II-18, en fonction de la teneur en glutaraldéhyde dans la dispersion.

Les résultats obtenus confirment l'intérêt de l'utilisation d'un agent réticulant. En effet, la présence de glutaraldéhyde entraîne une amélioration de toutes les propriétés mécaniques : le module d'Young est augmenté de plus de 50%, la contrainte à la rupture dépasse les 500MPa et l'énergie de rupture est presque doublée. L'augmentation du module d'Young s'explique par une rigidification du système due à la réticulation. Cependant, la légère augmentation de l'allongement avant rupture est inattendue et signifie que le taux de réticulation est certainement bas.

Afin de pouvoir utiliser cet agent chimique performant sur la ligne de filage, il faudrait pouvoir défavoriser au départ la réaction entre le glutaraldéhyde et le PVA afin que la réaction n'ait pas lieu dans l'aiguille d'injection de la dispersion. Cela peut par exemple être rendu possible en augmentant le pH de la solution de départ. La réaction serait ensuite favorisée par chauffage.

## II.2.4 EFFET D'AGENTS EPAISSISSANTS

Un autre facteur physico-chimique important dans le procédé de filage des nanotubes de carbone est la viscosité des solutions mises en jeu : celle de la dispersion et celle de la solution polymère. Il est possible d'augmenter la viscosité de la dispersion à injecter ou de la solution coagulante par ajout d'un agent épaississant. Le résultat recherché en jouant sur la viscosité est une meilleure stabilisation du jet de dispersion dans le co-écoulement lorsque la fibre n'est pas encore solidifiée. On peut ainsi espérer accélérer la solidification de la fibre, éviter les instabilités, produire des effets de localisation d'écoulement [12] et augmenter les propriétés mécaniques de la fibre.

La gomme Xanthane (figure II-19) est un hétéropolysaccharide aux propriétés rhéologiques exceptionnelles. En effet, il possède un fort pouvoir épaississant permettant l'obtention de solutions à haute viscosité. Ici, cet agent viscosifiant est utilisé pour augmenter la viscosité des dispersions de nanotubes de carbone afin d'étudier l'influence de la viscosité sur le co-écoulement et sur la cinétique de solidification de la fibre.

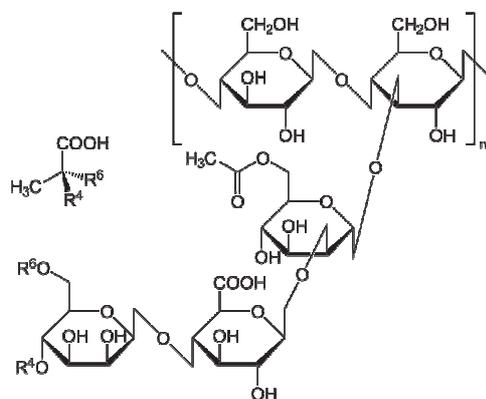


Figure II-19 : Formule chimique du Xanthane.

### Conditions expérimentales

Les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'eau à l'aide de SDS et de gomme Xanthane par le biais d'une sonde à ultrasons pendant 90 min à une puissance de 40W. Deux dispersions sont préparées :

- Une dispersion contenant 0,3wt% de nanotubes, 1wt% de SDS et 0,2wt% de Xanthane
- Une dispersion contenant 0,3wt% de nanotubes, 0,5wt% de SDS et 0,5wt% de Xanthane

Le Xanthane aidant à la dispersion des nanotubes de carbone, on peut diminuer la quantité de tensioactif utilisée. Les dispersions obtenues sont injectées dans le co-écoulement d'une solution de PVA de masse moléculaire  $M_w=195 \text{ kg.mol}^{-1}$ .

### Résultats

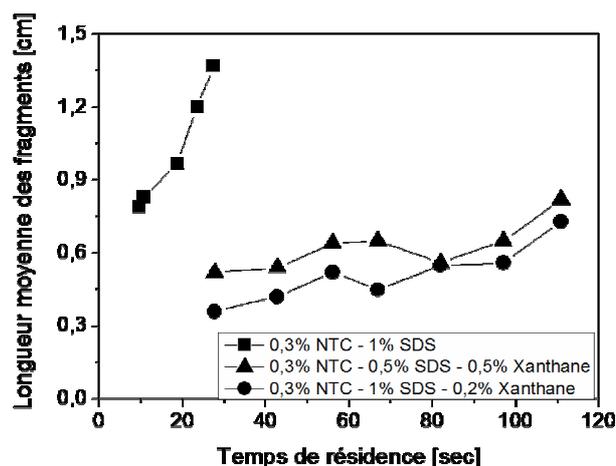
Le tableau II-5 indique les viscosités des dispersions utilisées en fonction de leur composition.

Dispersions	Viscosité [ $10^{-3} \text{ Pa.s}$ ]
0,3wt% CNT – 1wt% SDS	1,7
0,3wt% CNT – 1wt% SDS – 0,2wt% Xanthane	2,3
0,3wt% CNT – 0,5wt% SDS – 0,5wt% Xanthane	3,1

**Tableau II-5 :** Viscosité des dispersions injectées dans le co-écoulement de la solution de PVA.

La solution de polymère coagulant a une viscosité de  $125.10^{-3} \text{ Pa.s}$ .

La figure II-20 rapporte l'évolution de la longueur d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant et cela pour trois dispersions de viscosité différente.



**Figure II-20 :** Evolution de la longueur moyenne d'un fragment de fibre juste après sa rupture dans la constriction en fonction du temps de résidence de la fibre dans le polymère coagulant.

## Discussion

On observe que pour les fibres contenant du Xanthane, la longueur des fragments obtenus après rupture dans la constriction évolue très peu. Dans le cas de la dispersion initiale contenant 0,5% de Xanthane, à des temps de résidence courts, cette longueur est de 0,5cm et pour des temps plus longs, elle n'est que de 0,8cm. Ainsi, après 110s, ces fibres ne sont toujours pas suffisamment solidifiées pour passer à travers la réduction de diamètre sans se fragmenter.

L'ajout de la gomme Xanthane aux dispersions modifie donc fortement la cinétique de solidification de la fibre puisque sans elle, le temps de résidence minimum est de 30s. Cela ne vient sans doute pas de l'augmentation de viscosité mais plutôt des molécules de Xanthane qui gênent stériquement l'adsorption des chaînes de PVA. Celles-ci ne peuvent plus accéder aux nanotubes de carbone pour les ponter efficacement et ainsi assurer la solidification rapide des fibres.

## Influence du Xanthane sur les fibres sèches

Nous nous sommes ensuite intéressés aux propriétés mécaniques des fibres sèches. Ces fibres sont obtenues à partir d'une dispersion initiale contenant :

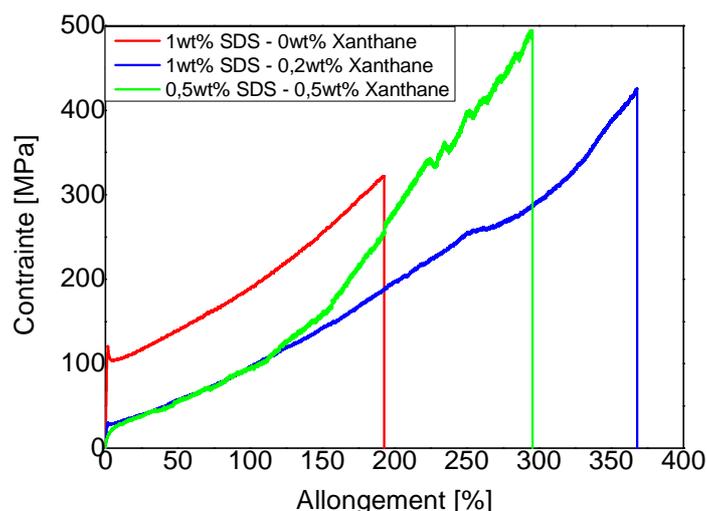
- 0,3wt% de nanotubes de carbone monoparoi, 1wt% de SDS et 0,2wt% de Xanthane

Et d'une autre dispersion contenant :

- 0,3wt% de nanotubes de carbone monoparoi, 0,5wt% de SDS et 0,2wt% de Xanthane

Le bain de coagulation est une solution de PVA à 5wt% de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Les courbes contraintes allongement obtenues sont représentées sur la figure II-21



**Figure II-21 :** Courbes de traction de fibres de nanotube obtenues à partir d'une dispersion de nanotubes de carbone contenant différentes concentrations en SDS et en Xanthane. La fraction massique en nanotube de carbone dans la dispersion est toujours de 0,3wt%.

Ces données sont résumées dans le tableau II-6 :

Dispersion initiale	Module d'Young [GPa]	Contrainte à la rupture [MPa]	Allongement [%]	Energie de rupture [ $J.g^{-1}$ ]
0,3wt% SWNT 1wt% SDS	10	330	193	267
0,3wt% SWNT 1wt% SDS 0,2wt% Xanthane	4	420	365	484
0,3wt% SWNT 0,5wt% SDS 0,5wt% Xanthane	4,4	490	294	422

**Tableau II-6** Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes déduites des courbes de traction de la figure II-21, en fonction de la composition de la dispersion initiale. .

Il apparaît que le fait d'introduire du Xanthane dans la fibre permet de modifier ses propriétés mécaniques. En effet, à la fois la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont considérablement augmentés alors que nous avons vu au paragraphe précédent que le Xanthane ralentissait la solidification de la fibre. Cela peut s'expliquer par un effet plastifiant du Xanthane qui conduit également à une baisse du module.

## II.3 CONCLUSION DU CHAPITRE II

Grâce à l'utilisation d'une constriction, nous avons pu estimer *in situ* la résistance mécanique de la pré-fibre de nanotubes de carbone circulant dans un milieu liquide. Cette expérience permet d'estimer la cinétique de solidification de ces fibres. Il ressort de cette étude l'importance de certains paramètres physico-chimiques. Ainsi, les longues chaînes polymères formant des ponts entre les nanotubes sont à favoriser pour obtenir rapidement une fibre solidifiée. De même, l'ajout d'agents réticulants permet de favoriser grandement la solidification de la pré-fibre. Cette méthode peut être directement appliquée pour étudier l'influence d'autres facteurs, comme par exemple, l'influence du pH, de la présence de sels, etc, pour optimiser le filage des fibres de nanotubes de carbone.

Cette approche peut également être transposée à d'autres types de fibres fabriquées par des voies humides comme par exemple la soie d'araignée. Des expériences sont actuellement développées dans des dispositifs millifluidique pour fabriquer de la soie d'araignée [13]. Incorporer un cisaillement élongationnel dans ces systèmes permettrait d'obtenir de plus amples informations sur le procédé complexe de solidification de ces fibres.

On peut également imaginer faire circuler dans les filières des fibres déjà solidifiées et les soumettre au cisaillement élongationnel induit par une constriction. Cela servirait à connaître les propriétés mécaniques de fibres difficilement caractérisables par des essais de traction classique, comme par exemple des nanofibres. Nous étudierons la caractérisation de telles fibres par cette méthode au chapitre IV-4.

D'un point de vue plus général, ces expériences montrent que des microfibrilles synthétiques peuvent être utilisées comme modèle pour étudier la scission de polymères dans un cisaillement élongationnel, tout comme les colloïdes servent de modèle pour des systèmes atomiques.

## II.4 BIBLIOGRAPHIE

1. Rabin, Y., Polymer fracture in steady and transient elongational flows. *Journal of Chemical Physics*, 1987. **86**(9) : p. 5215-5216.
2. Odell, J.A., A. Keller, and Y. Rabin, Flow-induced scission of isolated macromolecules. *Journal of Chemical Physics*, 1988. **88**(6) : p. 4022-4028.
3. Buchholz, B.A., et al., *Flow-induced chain scission as a physical route to narrowly distributed, high molar mass polymers*. *Polymer*, 2004. **45**(4) : p. 1223-1234.
4. Reese, H.R. and B.H. Zimm, Fracture of polymer-chains in extensional flow - experiments with DNA, and a molecular-dynamics simulation. *Journal of Chemical Physics*, 1990. **92**(4) : p. 2650-2662.

5. Vanapalli, S.A., S.L. Ceccio, and M.J. Solomon, *Universal scaling for polymer chain scission in turbulence*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2006. **103**(45) : p. 16660-16665.
6. Mercader, C., et al., *Characterization of fiber solidification in liquid media*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2010. accepted.
7. Keller, J.B. and S.I. Rubinow, Slender-body theory for slow viscous-flow. Journal of Fluid Mechanics, 1976. **75**(JUN25) : p. 705-714.
8. Mackley, M.R. and A. Keller, Flow induced polymer-chain extension and its relation to fibrous crystallization. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical Physical and Engineering Sciences, 1975. **278**(1276) : p. 29
9. Janssen, L. and R. Janssen van Rosmalen, Analysis of flow induced formation of long fibers. Rheologica Acta, 1978. **17**(6) : p. 578-588.
10. Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*. International Fiber Science and Technologies Series 6. 1985.
11. Vigolo, B., et al., *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5495) : p. 1331-1334.
12. Dambrine, J., B. Geraud, and J.B. Salmon, *Interdiffusion of liquids of different viscosities in a microchannel*. New Journal of Physics, 2009. **11** : p. 22.
13. Heim, M., D. Keerl, and T. Scheibel, *Spider Silk: From Soluble Protein to Extraordinary Fiber*. Angewandte Chemie-International Edition, 2009. **48**(20) : p. 3584-3596.

## Chapitre III– Développement de nouveaux procédés de filage

---

Dans ce chapitre, nous présentons les travaux visant à perfectionner le procédé de filage des nanotubes de carbone. Jusqu'à présent, l'obtention des fibres reposait sur la coagulation des nanotubes, induite par la présence d'alcool polyvinylique. Le PVA joue alors le rôle de coagulant en venant ponter les nanotubes. Ce procédé original et unique présente cependant quelques difficultés techniques pouvant nuire à l'obtention de fibres homogènes en continu. Il implique notamment la mise en écoulement et la recirculation du milieu de coagulation.

Dans la littérature, les fibres industrielles de PVA sont obtenues par un procédé de coagulation du polymère dans un bain coagulant statique. Cependant, obtenir des fibres composites PVA – nanotubes fortement chargées en nanotubes via un procédé utilisant des bains statiques n'est pas aisé. Cela implique de mélanger au préalable les nanotubes de carbone avec le PVA sans que ceux-ci ne coagulent afin d'injecter ensuite le mélange obtenu dans un bain coagulant usuellement utilisé pour le PVA. Nous étudierons les paramètres physico-chimiques mis en jeu pour l'obtention d'une telle solution et exposerons les travaux relatifs à la conception et au développement d'une ligne continue de filage basée sur des bains de coagulation statiques.

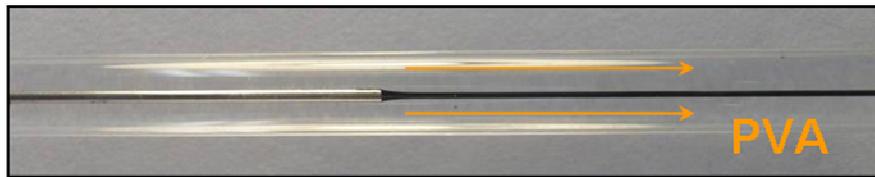
Le nouveau procédé de filage développé dans ce travail repose sur la coagulation du PVA qui enrobe les nanotubes et non plus sur le pontage des nanotubes par les chaînes polymères. Nous verrons alors comment ce procédé peut être transposé pour l'obtention d'autres fibres nanocomposites ayant pour matrice le PVA.

---

Chapitre III – Développement de nouveaux procédés de filage .....	95
III.1 Difficultés techniques du procédé de filage en co-écoulement .....	97
III.1.1 gestion des co-écoulements .....	97
III.1.2 Accumulation de matière au niveau de l'injecteur .....	98
III.2 Vers un procédé de filage avec bain de coagulation statique .....	101
III.2.1 Choix du tensioactif pour un procédé de filage en continu avec bain de coagulation statique .....	102
III.2.2 Conditions expérimentales pour l'obtention de fibres composites NTC/PVA en continu avec bain de coagulation statique .....	107
III.2.3 Amélioration à court terme de la ligne de filage .....	114
III.3 Adaptation du procédé à d'autres systèmes composites .....	116
III.3.1 Les whiskers de cellulose .....	116
III.3.2 Protocole expérimental .....	117
III.3.3 Résultats expérimentaux .....	118
III.3.4 Discussion .....	119
III.4 Obtention de fibres par électrofilage .....	119
III.4.1 Protocole expérimental .....	120
III.4.2 Caractérisation .....	121
III.5 Conclusion du chapitre III .....	123
III.6 Bibliographie .....	124

### III.1 DIFFICULTES TECHNIQUES DU PROCEDE DE FILAGE EN CO-ÉCOULEMENT

Comme décrit dans le chapitre 1, une ligne de filage en continu est développée depuis quelques années au laboratoire (Figure III-1). Si celle-ci permet l'obtention de fibres de nanotubes de carbone en continu, il reste à s'affranchir de quelques difficultés techniques pouvant induire des inhomogénéités non désirées sur les fibres. Nous allons nous intéresser dans cette partie à ces difficultés ainsi qu'aux solutions mises en place pour les contourner.



**Figure III-1 :** Injection d'une dispersion de nanotubes de carbone dans le co-écoulement axial d'une solution de PVA dans une conduite de verre cylindrique. Les nanotubes coagulent dans l'écoulement.

#### III.1.1 GESTION DES CO-ÉCOULEMENTS

La principale difficulté du procédé de filage en co-écoulement réside dans la mise en écoulement du bain de coagulation. De plus, nous avons vu au chapitre précédent que le temps de résidence de la fibre dans le bain de coagulation est un paramètre clé. En effet, la fibre ne va pouvoir être extraite de ce bain de coagulation qu'après avoir circulé suffisamment longtemps dans les conduites afin d'assurer sa solidification. *Lucas & al.* [1] ont travaillé sur l'adaptation de ce procédé en une ligne de filage continue et ont fixé la vitesse d'écoulement  $V$  de la fibre en cours de solidification dans la conduite de coagulation à environ  $V=10\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Cette vitesse est proche de celles utilisées dans l'industrie des fibres obtenues en voie solvant. D'après l'étude du chapitre précédent, la fibre doit circuler dans le fluide coagulant durant un temps de résidence minimum  $T_{RES-MIN}$  de  $T_{RES}=30\text{s}$ . Afin d'être certain que l'extraction de la fibre ne posera pas de problème, la longueur de la ligne de coagulation est fixée à 10m.

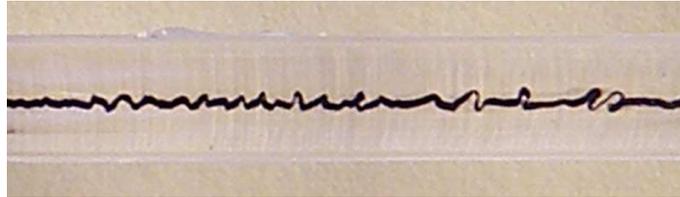
Cependant, travailler avec une longueur de ligne de  $L=10\text{m}$ , un diamètre de conduite de  $d=2,4\text{mm}$  et une vitesse d'écoulement de  $V=10\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  implique des pertes de charges importantes. En effet, le nombre de Reynolds  $Re$  est donné par  $Re=\rho Vd/\eta$ , avec  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $U$  la vitesse moyenne du fluide,  $d$  une longueur caractéristique, ici le diamètre de la conduite d'écoulement et  $\eta$  la viscosité du fluide. Avec les conditions de l'expérience,  $\rho\sim 1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$  et  $\eta=0,125\text{Pa}\cdot\text{s}$ , on obtient  $Re=3,2$ . Nous sommes donc dans les conditions d'un écoulement laminaire. Le coefficient de perte de charge est donné par

$\Lambda=64/Re$ , soit ici  $\Lambda=20$ . On peut maintenant remonter à la perte de charge  $\Delta p$  donnée par la formule suivante:

$$\Delta p = \frac{\Lambda}{d} \cdot \frac{\rho \cdot V^2}{2} \cdot L$$

On obtient  $\Delta p \sim 1\text{MPa}$ . Cela signifie que la pression au niveau de l'injecteur est de 10bar. Cette pression élevée pose des problèmes pour l'injection des solutions. L'obtention d'un débit contrôlé et parfaitement constant a pu être obtenu avec des pompes pistons de type pousse seringue. Celles-ci permettent de travailler de façon continue sans variation du débit d'injection au moment du changement de réservoir, à ces échelles de pression. Deux pompes sont nécessaires, une permettant l'injection de la solution de polymère et l'autre, l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone.

Cependant, il a été observé que durant la circulation de la fibre dans la conduite, celle-ci a tendance à se décentrer progressivement de l'axe central et à plisser (Figure III-2).



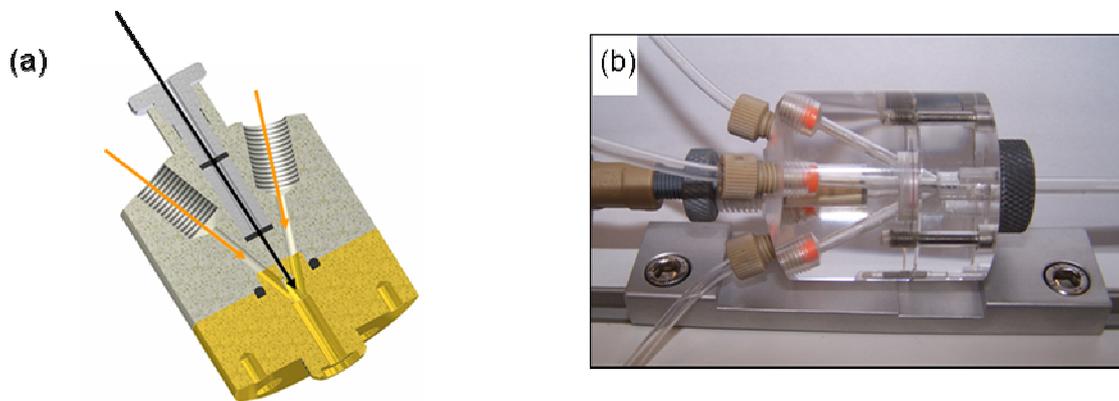
*Figure III-2 : Phénomène d'ondulations observé sur la fibre lors de sa circulation dans le bain coagulant*

Cela est certainement dû aux effets de la gravité et/ou aux effets de flambage de la fibre par la force de friction exercée par la solution de polymère. En effet, la fibre de nanotubes de carbone ayant une densité supérieure à celle de la solution de PVA, les forces de gravité vont progressivement tendre à la décentrer. Initialement, la fibre en cours de solidification circule dans le centre de l'écoulement de Poiseuille du fluide à la vitesse maximale, elle est transportée par le fluide. Ainsi, la partie de la fibre légèrement décentrée est située dans le gradient de vitesse du fluide et peut donc être ralentie. C'est cette différence de vitesse qui peut être à l'origine du plissage de la fibre.

### III.1.2 ACCUMULATION DE MATIERE AU NIVEAU DE L'INJECTEUR

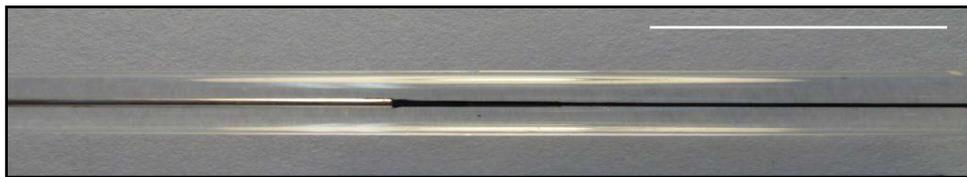
La solution de polymère est injectée dans la conduite en verre via quatre entrées afin d'obtenir un écoulement stable le plus rapidement possible (Figure III-3). La dispersion de nanotubes de carbone est injectée via un capillaire en verre de diamètre 400 $\mu\text{m}$  placé dans l'axe central de la conduite de coagulation. L'embout de sortie du capillaire d'injection est placé de façon éloignée dans la conduite de coagulation afin de mieux contrôler le co-

écoulement. En effet, il est important que le flux de PVA soit stabilisé et proche d'un écoulement de Poiseuille avant l'injection en son centre de la dispersion de nanotubes de carbone.



**Figure III-3 :** (a) Représentation schématique en coupe transversale et (b) photo de l'injecteur coaxial des solutions de polymère et des dispersions de nanotubes de carbone.

Cependant, la coagulation des nanotubes de carbone dès la sortie de l'aiguille d'injection va créer progressivement un amas de matière solide à la sortie de cette aiguille. Cet amas reste accroché aux parois de l'aiguille d'injection (Figure III-4) et grossit avec le temps, à mesure que la fibre circule. Il forme une gangue. Lorsque cette gangue solide devient trop importante, l'écoulement de la solution de polymère la détache provoquant alors une inhomogénéité sur la pré-fibre. Dans certaines conditions cet amas solide peut même obstruer totalement l'aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes de carbone et finir par boucher l'aiguille.

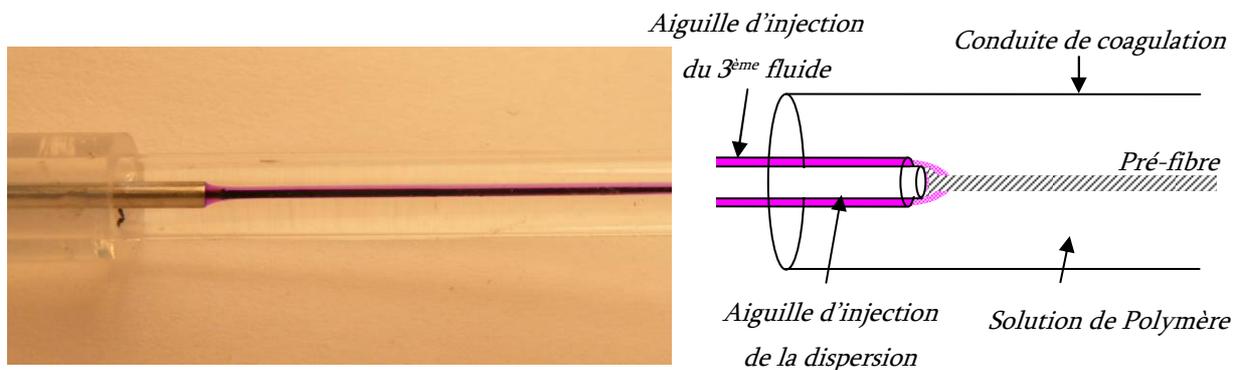


**Figure III-4 :** Apparition et propagation d'un amas de matière à la sortie de l'injection de la dispersion de nanotubes de carbone. Echelle : 1cm.

Nous expliquons la formation de cet amas par une vitesse nulle du fluide à l'extrémité de l'aiguille et sur l'épaisseur de sa paroi ainsi que par l'affinité entre la dispersion de nanotubes et la nature chimique de la paroi de l'aiguille. Ainsi, A. Lucas a étudié de multiples solutions d'usinage sur les aiguilles d'injection afin de limiter l'apparition de cette gangue. Il a vu l'influence de la nature chimique de l'aiguille ainsi que l'importance de l'épaisseur de la paroi de l'aiguille [1]. L'injecteur permettant de réduire au mieux la formation du bouchon solide est l'aiguille en inox de diamètre  $d_{EXT}/d_{INT}=0,45/0,3$  mm. Cependant, cette aiguille

permet de ralentir la formation de l'amas de matière mais pas de l'éviter de manière définitive.

Afin de résoudre ce problème, nous nous sommes inspirés de techniques développées pour d'autres procédés de filage, comme par exemple celui des fibres polyaramides [2]. L'objectif est d'éloigner la coagulation de la pré-fibre de la sortie immédiate de l'aiguille d'injection de la dispersion. Pour cela, on injecte un troisième fluide non coagulant constituant une couche protectrice entre la solution de polymère coagulant et la dispersion de nanotubes (Figure III-5). Le fluide neutre protecteur retenu est l'eau. En effet, la solution de polymère est du PVA à 5% dans l'eau et la dispersion de nanotube est également faite dans l'eau. L'eau est injectée par une aiguille supplémentaire placée autour de l'aiguille d'injection de la dispersion. Ce fluide va permettre d'éviter que des morceaux de pré-fibre restent accrochés à l'aiguille. Pour l'expérience, l'eau a été colorée en violet afin de mieux discerner où celle-ci se positionne par rapport à la pré-fibre.



**Figure III-5 :** Photo et représentation schématique de l'ajout d'une aiguille autour de l'aiguille d'injection de la dispersion de nanotubes permettant l'injection d'un troisième fluide non coagulant (ici de l'eau colorée en violet) pour éloigner la coagulation de la pré-fibre de la sortie immédiate de l'aiguille d'injection de la dispersion.

Différents positionnements de l'aiguille d'injection de la dispersion par rapport à l'aiguille d'injection du fluide protecteur ont été testés. Le positionnement permettant de limiter au mieux la formation de la gangue est obtenu en faisant dépasser l'aiguille d'injection de 2mm par rapport à l'aiguille de l'eau. En effet, cela permet une focalisation de l'écoulement d'eau directement au niveau de l'injection de la dispersion de nanotube [3]. En assurant un balayage permanent par l'eau, la pré-fibre ne peut pas commencer à s'accrocher aux parois de l'aiguille. De plus, des travaux en géométrie microfluidique ont été rapportés par *Bonhomme et al.*, démontrant notamment l'efficacité des co-écoulements pour minimiser la formation d'un bouchon solide sur une buse d'injection lors du filage par voie humide de cellulose [4].

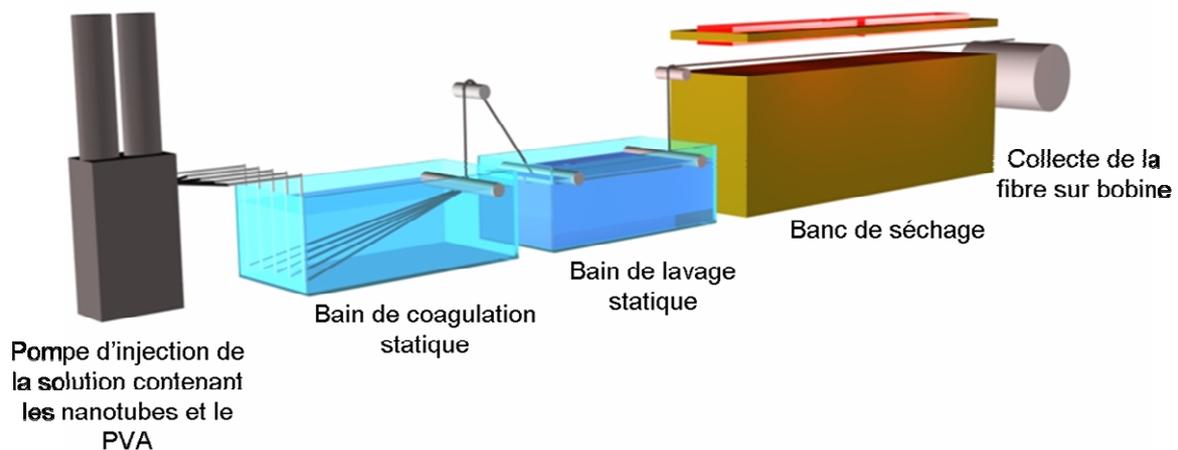
Cependant cette solution impose la gestion d'un troisième fluide, tant au niveau de son injection que de son écoulement. De plus, même si les quantités d'eau injectées sont

faibles, elles entraînent une dilution de la solution coagulante. Il faut donc prévoir de réajuster la teneur en polymère, si cette solution est mise en recirculation.

Ainsi, les solutions techniques à mettre en œuvre pour contourner la formation du bouchon solide complexifient le procédé. De plus, il est prévu de transposer ce procédé de filage sur une ligne multifilaments, ce qui peut amener aussi d'autres difficultés. Un procédé plus facilement transposable, et conduisant à l'obtention de fibres de composition voisine et aux propriétés similaires serait donc particulièrement intéressant.

### III.2 VERS UN PROCEDE DE FILAGE AVEC BAIN DE COAGULATION STATIQUE

Afin de s'affranchir du contrôle des co-écoulements et des pressions importantes au niveau de l'injecteur, une solution est l'injection de la solution initiale dans un bain de coagulation statique comme cela est couramment employé dans les procédés de filage industriels [5]. A ce jour, il n'existe pas de tels procédés de filage conduisant à l'obtention de fibres composites PVA / NTC homogènes et à haute teneur en nanotubes de carbone. C'est en travaillant sur la formulation chimique du mélange initial, comprenant les nanotubes et le PVA, que nous avons pu relever ce défi. Un schéma simplifié de ce nouveau procédé de filage développé lors de cette thèse est donné en Figure III-6. Le montage a été réalisé au laboratoire avec l'aide de l'atelier mécanique, de la cellule instrumentation et du verrier de l'université de Bordeaux 1.



**Figure III-6 :** Représentation schématique du procédé de filage de fibres composites fortement chargées en nanotubes de carbone. La collecte des fibres sèches sur le bobinoir se fait de façon continue.

### III.2.1 CHOIX DU TENSIOACTIF POUR UN PROCÉDE DE FILAGE EN CONTINU AVEC BAIN DE COAGULATION STATIQUE

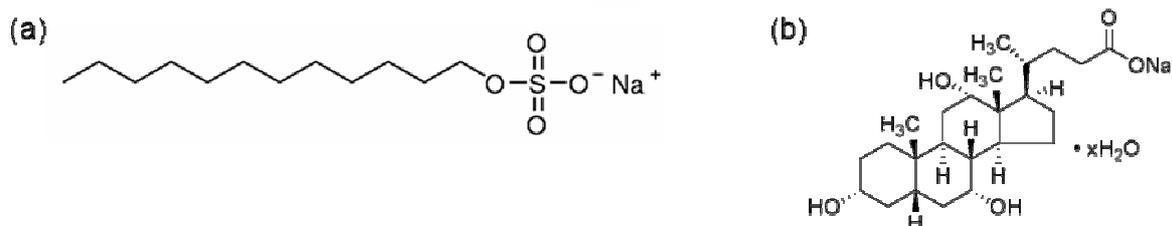
L'approche envisagée pour réaliser les fibres composites à haute teneur en nanotubes de carbone consiste à mélanger les nanotubes de carbone, dispersés dans l'eau, et l'alcool polyvinylique dans une même solution avant le filage. Il faut obtenir une solution stable alors que le PVA est lui-même paradoxalement un coagulant habituel des nanotubes. Afin de remplir toutes ces exigences de formulation, des additifs de type tensioactifs, utilisés pour disperser les nanotubes, doivent être sélectionnés avec soin. La solution ainsi réalisée est ensuite injectée dans un bain statique induisant la coagulation du polymère. Les nanotubes mélangés au polymère se trouvent piégés dans la structure de la fibre. L'avantage de ce principe est qu'il repose sur la coagulation du polymère et non directement sur la coagulation des nanotubes, comme décrit précédemment dans le cas du procédé en co-écoulement. La coagulation du polymère permet d'obtenir plus rapidement des fibres consolidées qui peuvent être facilement manipulées et extraites du bain de coagulation pour être guidées vers les autres étapes du procédé.

La principale difficulté est de trouver les formulations qui permettent à la fois stabilité et coagulation. En effet, le tensioactif utilisé doit permettre une bonne dispersion aqueuse des nanotubes de carbone et doit également être compatible avec le PVA. La surface des nanotubes doit donc être modifiée par un tensioactif afin de masquer son interaction avec le PVA et cela, tout en laissant au PVA la possibilité de coaguler dans un milieu physico-chimique adapté.

#### Conditions expérimentales

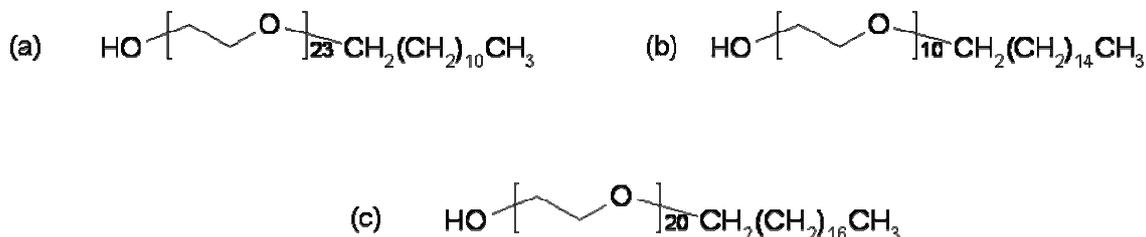
Des dispersions de nanotubes mono et multiparois sont réalisées avec différents agents chimiques utilisés comme dispersants :

- des tensioactifs ioniques : le dodécylsulfate de sodium (SDS) (CAS: 151-21-3, référence Sigma-Aldrich 436143) et un sel biliaire: le cholate de sodium (CAS: 206986-87-0, référence Sigma 27029) (Figure III-7):



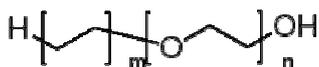
**Figure III-7 :** (a) Formule développée du dodécylsulfate de sodium. (b) Formule développée du cholate de sodium.

- des tensioactifs non ioniques de la famille Brij® : Brij®35 (CAS: 9002-92-0, référence Aldrich 858366), Brij®56 (CAS: 9004-95-9, référence Sigma P5884) et Brij®78 (CAS: 9005-00-9, référence Aldrich 236004) (Figure III-8):



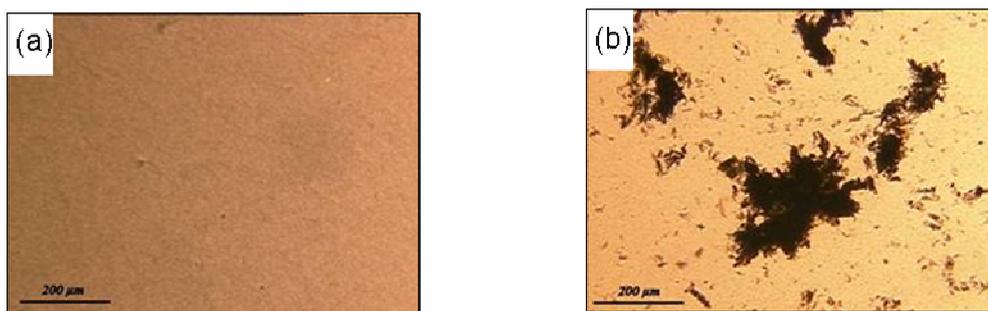
**Figure III-8 :** Formule chimique de (a) Brij®35, (b) Brij®56 et (c) Brij®78

- un copolymère à bloc : le polyéthylène – polyéthylèneglycol (PE-POE) (référence Aldrich 458988) (Figure III-9). En effet des travaux récents menés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organique (Pessac) par C. Seeman ont démontré l'efficacité de ce copolymère à disperser les nanotubes de carbone dans l'eau.



**Figure III-9 :** Formule chimique du polyéthylène – polyéthylèneglycol.

Les dispersions réalisées contiennent 0,3wt% de nanotubes monoparoï et 1wt% de tensioactif. Elles sont soumises aux ultrasons par le biais d'une sonde pendant 90min à une puissance de 40W. La qualité de la dispersion est jugée par observation au microscope optique selon la présence ou non d'agrégats de taille typiquement supérieur à 5µm (Figure III-10).



**Figure III-10 :** (a) Cliché de microscopie optique d'une dispersion jugée satisfaisante. (b) Cliché de microscopie optique d'une dispersion jugée mauvaise. Echelle : 200µm

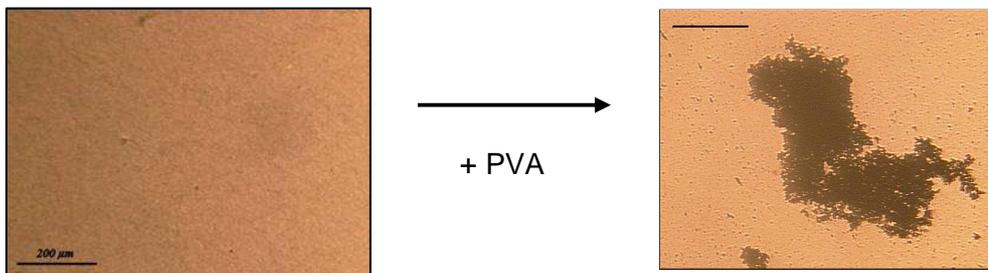
On ajoute à ces dispersions une solution aqueuse de PVA (Mw=195kg.mol<sup>-1</sup> et degré d'hydrolyse de 99%) (CAS: 9002-89-5, Mowiol® 56-98, référence Aldrich 10851) à 8% en masse dans un ratio 1/1. La solution est mélangée par agitation magnétique et observée au microscope optique.

## Résultats

Les tensioactifs ioniques utilisés, le SDS comme les sels biliaires (Figure III-7b) permettent de très bien disperser les nanotubes de carbone dans l'eau. Cependant, lorsque la solution de PVA est ajoutée, on observe une déstabilisation et une gélification du système avec l'apparition de gros agrégats. Il n'est pas possible de filer une telle solution. Nous avons ensuite travaillé avec des tensioactifs non ioniques présentant une chaîne hydrophobe et une chaîne hydrophile. Trois cas se présentent :

- chaîne hydrophobe courte / chaîne hydrophile longue :

Un tel tensioactif est par exemple le Polyoxyéthylène (23) lauryl éther également appelé Brij®35 (Figure III-8a). Il permet de bien disperser les nanotubes de carbone dans l'eau. Cependant, comme c'est le cas avec des courts tensioactifs ioniques, l'ajout de PVA entraîne une déstabilisation rapide de la solution (Figure III-11).



**Figure III-11** :Clichés de microscopie optique d'une dispersion de SWNTs dispersés par du Brij®35 avant et après ajout de PVA. Echelle : 200µm

- Chaîne hydrophobe longue / chaîne hydrophile courte :

Le Polyoxyéthylène (10) cetyl éther aussi appelé Brij®56 (Figure III-8b) présente une longue chaîne hydrophobe et une chaîne hydrophile plus courte. Cependant, le caractère hydrophobe de ce tensioactif est trop prononcé et il n'est pas soluble dans l'eau, ce qui rend la réalisation de dispersion de nanotubes de carbone en milieu aqueux difficile.

- Chaîne hydrophobe et hydrophile de taille moyenne :

Le copolymère à bloc polyéthylène – polyéthylèneglycol (PE-POE) (Figure III-9) et le tensioactif polyéthylène glycol octadécyl éther dont le nom commercial est Brij®78 (Figure III-8c) stabilisent très bien les nanotubes de carbone dans l'eau. Lorsque la solution de PVA est ajoutée, et après agitation, le mélange obtenu ne présente pas d'agrégats. Même après plusieurs mois ce système est stable.

Afin de valider l'utilisation de ces tensioactifs, nous avons injecté le mélange NTC/PVA/Brij®78 ou NTC/PVA/PE-POE dans un bain statique de sulfate de sodium à

320g.l<sup>-1</sup> [6]. Cela est directement inspiré d'une des techniques industrielles de filage des fibres PVA. On observe la coagulation de chacune des solutions injectées, ce qui signifie que la réalisation de fibres est possible.

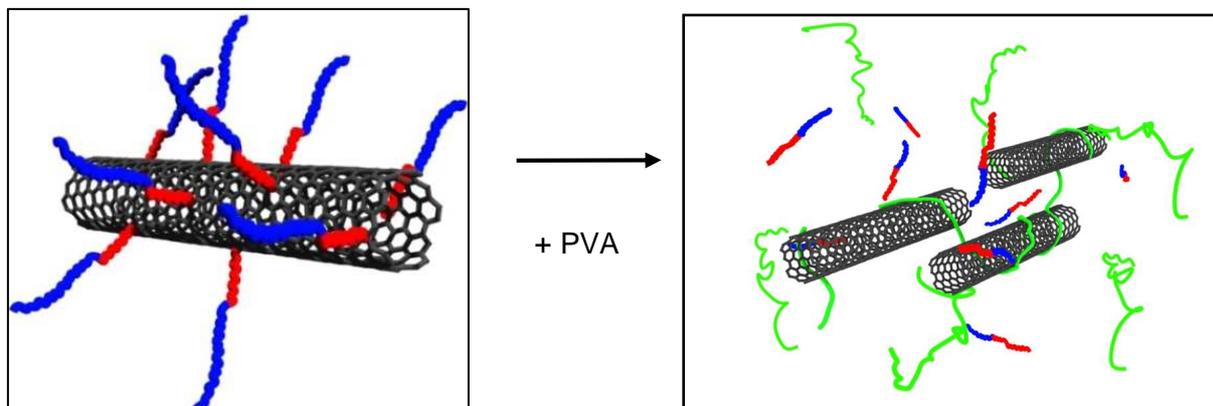
### Discussion

Une fois la solution de PVA ajoutée, il y a compétition entre l'adsorption du tensioactif à la surface des nanotubes et son déplacement par les chaînes PVA. C'est le déplacement du tensioactif par le polymère qui l'emporte. En effet, dans le cas des tensioactifs ioniques, l'énergie d'ancrage de la molécule à la surface du nanotube n'est pas assez élevée. Cela est dû à un caractère hydrophile trop important de ces tensioactifs. En effet, la balance hydrophile-lipophile (HLB) du SDS est de 40. Ainsi, le tensioactif se désorbe, laissant des points d'ancrage vacants à la surface des nanotubes. Les chaînes polymères vont alors ponter les nanotubes et induire la coagulation.

De par leur caractère hydrophile trop prononcé, les tensioactifs ioniques ne peuvent donc pas être utilisés pour le procédé de filage en bain statique. Cela était prévisible car c'est le principe même du procédé de filage par coagulation en co-écoulement des fibres de nanotubes de carbone.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux tensioactifs présentant une HLB plus petite. Cela doit permettre de limiter le déplacement du dispersant. Selon la longueur de la chaîne hydrophile et celle de la chaîne hydrophobe, on observe différents comportements :

Le Brij®35 a une HLB de 16,9 et se comporte comme le SDS : il se désorbe de la surface des nanotubes lorsqu'on ajoute la solution de PVA. Le PVA va ainsi ponter les nanotubes, conduisant à la gélification de la solution initiale (Figure III-12) qui ne peut donc pas être utilisée pour le filage.

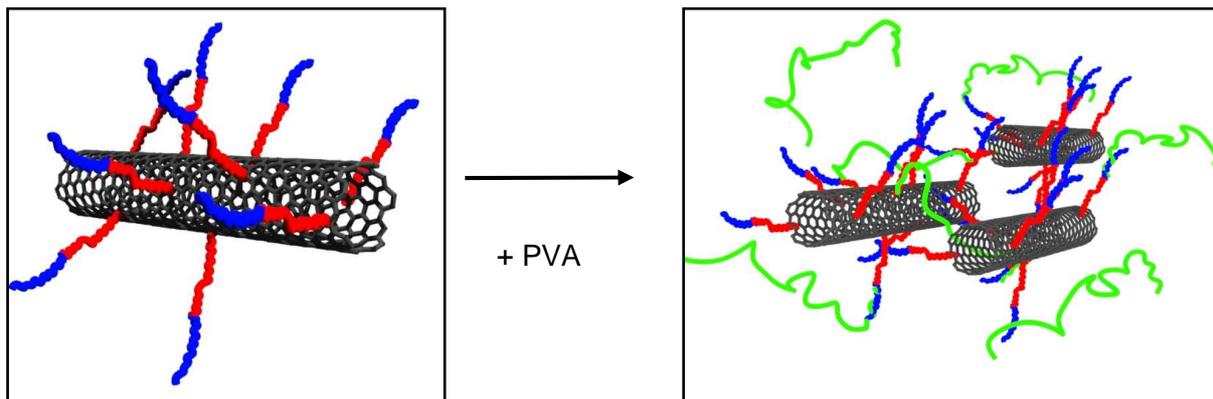


**Figure III-12:** Représentation schématique du comportement du tensioactif Brij®35 (en rouge, la chaîne hydrophobe et en bleu, la chaîne hydrophile) à la surface des nanotubes dans l'eau avant et après ajout d'une solution aqueuse de PVA (chaînes de polymère représentées en vert)

Afin d'augmenter l'énergie d'absorption du tensioactif sur le nanotube, il a été choisi de travailler avec un tensioactif ayant une chaîne hydrophile plus courte et une chaîne hydrophobe plus longue, afin de diminuer la valeur de la HLB. Le Brij®56 présente ces propriétés, avec une HLB de 13, cependant comme il n'est pas soluble dans l'eau, il ne peut pas convenir.

Pour résumer, le tensioactif utilisé pour réaliser la dispersion de nanotubes de carbone doit être soluble dans l'eau et avoir une énergie d'absorption suffisamment grande pour ne pas permettre au PVA de ponter les nanotubes. Idéalement, il ne sera pas trop gros pour ne pas masquer les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone.

Ces raisonnements ont guidé notre stratégie de formulation et nous avons pu identifier deux agents chimiques répondants aux conditions requises : le Brij®78 et le PE-POE. Le Brij®78 a une HLB égale 15 : les nanotubes de carbone sont bien dispersés et la solution reste stable après ajout de PVA. Le tensioactif reste à la surface des nanotubes et les chaînes polymères ne peuvent ainsi pas y accéder. A ce moment, il n'y a donc pas de liens entre les nanotubes (Figure III-13).



**Figure III-13:** Représentation schématique du comportement du tensioactif Brij®78 (en rouge, la chaîne hydrophobe et en bleu, la chaîne hydrophile) à la surface des nanotubes dans l'eau avant et après ajout d'une solution aqueuse de PVA (chaînes de polymère représentées en vert)

Les expériences ont montré qu'il était préférable de travailler avec le Brij®78 plutôt qu'avec le PE-POE. En effet, le Brij®78 permet de disperser une plus grande fraction de nanotubes pour une quantité donnée de dispersant. C'est ce qui est recherché pour l'obtention de fibres à haute teneur en nanotubes. Avec le PE-POE, nous avons réalisé une dispersion aqueuse optimale avec 0,3wt% de SWNT pour 1,4wt% de PE-POE alors qu'avec le Brij®78, on peut concentrer jusqu'à 0,5wt% de SWNT pour seulement 1wt% de Brij®78. Il est possible de concentrer davantage en nanotube en travaillant avec des nanotubes multiparois. Avec 1,2wt% de Brij®78 on peut ainsi disperser 0,9wt% de MWNT.

L'utilisation du Brij®78 est donc un bon compromis entre l'obtention de dispersions homogènes et stables, une concentration en nanotubes de carbone importante, un mélange qui reste homogène et stable après addition de PVA et la préservation des propriétés des nanotubes dans ce mélange. Nous avons travaillé avec différents lots de nanotubes mono et

multiparois provenant de plusieurs fournisseurs : Thomas Swan, CheapTubes, Nanocyl et Arkema.

### III.2.2 CONDITIONS EXPERIMENTALES POUR L'OBTENTION DE FIBRES COMPOSITES NTC/PVA EN CONTINU AVEC BAIN DE COAGULATION STATIQUE

Nous avons ainsi identifié un tensioactif qui permettait de réaliser des solutions nanotubes de carbone / PVA stables. Intéressons nous maintenant au procédé permettant d'obtenir des fibres à partir de ces solutions.

#### Préparation de la solution à injecter

Les dispersions de nanotubes monoparoi contiennent 0,5wt% de nanotubes et 1wt% de Brij®78 en masse. Elles sont soumises aux ultrasons par le biais d'une sonde en titane de 3mm de diamètre pendant 90min à une puissance de 40 W.

Les nanotubes multiparois utilisés sont des nanotubes Arkema préalablement purifiés par un protocole classique de purification à l'acide sulfurique en milieux aqueux. L'objectif de cette purification est d'éliminer le fer et l'alumine ayant servi à la croissance des nanotubes et toujours présents dans la poudre contenant les MWNTs. Le mélange [MWNTs-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = [9-15]wt% est porté à reflux pendant cinq heures (T=105°C). Les particules d'alumine sont ainsi dissoutes avant d'être éliminées par des filtrations et des lavages successifs à l'eau déminéralisée. A l'issue de la purification, les MWNTs sont laissés en milieu aqueux à ~10wt% afin d'éviter une réaggrégation et compaction difficilement réversibles des nanotubes de carbone pendant un éventuel séchage. Les dispersions de nanotubes multiparois sont réalisées selon le même protocole que les monoparoi, mais avec une optimisation des concentrations en nanotubes et en dispersant. Elles contiennent 0,9wt% de nanotubes et 1,2wt% de Brij®78 et sont soumises à 120min d'ultrasons à une puissance de 40W. Une étude précédente concernant l'influence des ultrasons sur la taille des nanotubes de carbone en fonction de la puissance utilisée, nous permet de dire que les nanotubes utilisés pour la réalisation des fibres ont une taille moyenne de 300nm [7].

Aux dispersions réalisées, on ajoute ensuite une solution aqueuse de PVA (Mw=195kg.mol<sup>-1</sup> et degré d'hydrolyse de 99%) à 8wt% dans un ratio 1/1.

La solution finale à injecter contient donc :

- 0,25wt% de nanotubes monoparoi,
- 0,5wt% de Brij®78,

- 4wt% d'alcool polyvinylique,  
ou alors,

- 0,45wt% de nanotubes multiparois,
- 0,6wt% de Brij®78,
- 4wt% d'alcool polyvinylique.

La solution obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 1 heure avant d'être injectée dans le bain coagulant par l'intermédiaire d'une pompe à piston à un débit de  $4\text{ml.h}^{-1}$  (Figure III-14) . Pour l'obtention de fibres multifilaments, plusieurs aiguilles d'injection sont placées en parallèle et pour chacune d'elle le débit est de  $4\text{ml.h}^{-1}$ . Les buses d'injection ont un diamètre de  $300\mu\text{m}$ , ce qui revient à une vitesse moyenne d'injection de  $0,9\text{m.min}^{-1}$ .

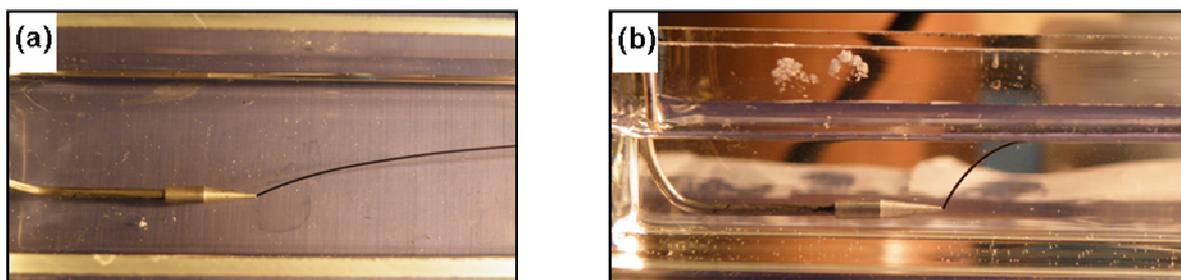


**Figure III-14 :** Pompe à piston Teledyne ISCO modèle 500D utilisée pour l'injection de la solution aqueuse de nanotube de carbone, Brij®78 et PVA.

Nous avons choisi de travailler avec du PVA de haute masse moléculaire afin de maximiser la teneur finale en nanotubes dans les fibres brutes. En effet, avec du PVA tel que  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$ , la concentration minimale pour l'obtention de fibre est de 4wt% alors qu'avec du PVA de masse moléculaire  $M_w=61\text{kg.mol}^{-1}$ , il faut au minimum une solution d'injection à 13wt% en PVA. Ce qui signifie que le rapport final quantité de nanotubes / quantité de PVA est beaucoup plus faible avec le polymère de petite masse moléculaire.

### Le bain de coagulation

Le bain de coagulation est une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) (CAS: 7757-82-6, référence Sigma-Aldrich 238597), à  $320\text{g.l}^{-1}$ , et maintenue à  $40^\circ\text{C}$ . En effet, à cette température la solubilité du sulfate de sodium dans l'eau est maximale. Dès la sortie des buses d'injection, la solution coagule pour former un filament solide (figure III-15). Afin de pouvoir manipuler la fibre avec plus de facilité et pour éviter qu'elle ne casse lors des différentes étapes du procédé, le temps de séjour minimum de la fibre dans le bain de coagulation est de 30s.



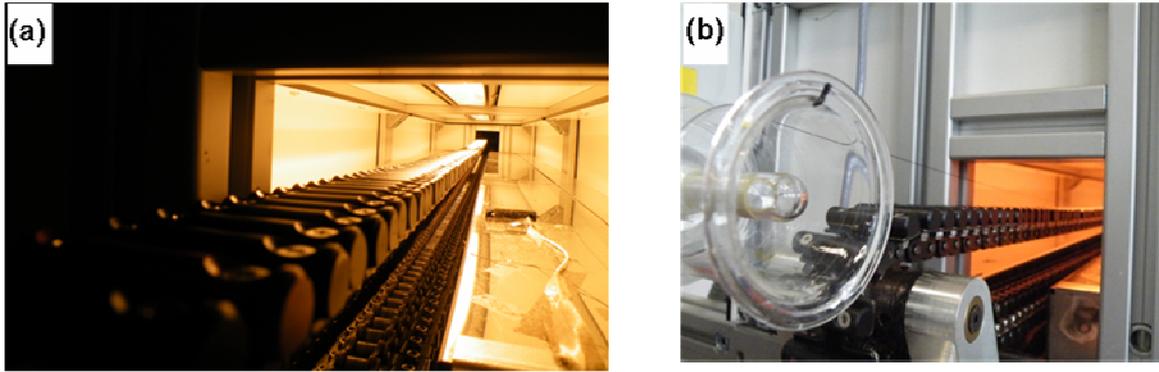
*Figure III-15 : Injection de la solution aqueuse nanotubes de carbone, Brij®78 et PVA dans un bain coagulant contenant du sulfate de sodium. (a) vue de dessus. (b) vue de côté.*

### Le bain de rinçage

Le bain de rinçage est utilisé pour enlever le sulfate de sodium restant sur la fibre après la coagulation. L'alcool polyvinylique étant soluble dans l'eau, il n'est pas possible d'utiliser un bain de rinçage exclusivement composé d'eau. En effet, si après le bain de coagulation, la fibre, pas encore sèche, arrive dans le bain d'eau, elle s'étire beaucoup et finit par casser. Empiriquement, nous avons observé que l'ajout de tétraborate de sodium (CAS: 1303-96-4, référence Sigma-Aldrich S9640) permettait de s'affranchir de ce problème. Grâce aux ions borates, les chaînes polymères doivent légèrement réticuler, ce qui permet à la fibre de beaucoup moins s'étirer et d'être plus facilement manipulable. La concentration en tétraborate de sodium utilisée est de 0,05wt% dans l'eau. Le temps de séjour minimum de la fibre dans le bain de rinçage est de 1min.

### Le séchage

Le séchage de la fibre est assuré par deux lampes infrarouges. Un tapis roulant constitué de galets métalliques avec un revêtement en téflon permet d'acheminer la fibre sous ces lampes. La fibre est ensuite tendue et mise en suspension au dessus de ce tapis afin qu'elle ne s'aplatisse pas dessus lorsqu'elle sort du bain de lavage (Figure III-16). La température de séchage est fixée à  $75^\circ\text{C}$ . En effet, à cette température et compte tenu des vitesses auxquelles nous travaillons, la fibre est parfaitement sèche à la sortie du bâti de séchage.



*Figure III-16 : Photos de l'intérieur du bâti de séchage. (a) chaîne métallique teflonnée permettant l'acheminement de la fibre sous les lampes infrarouges. (b) entrée de la fibre dans le bâti de séchage.*

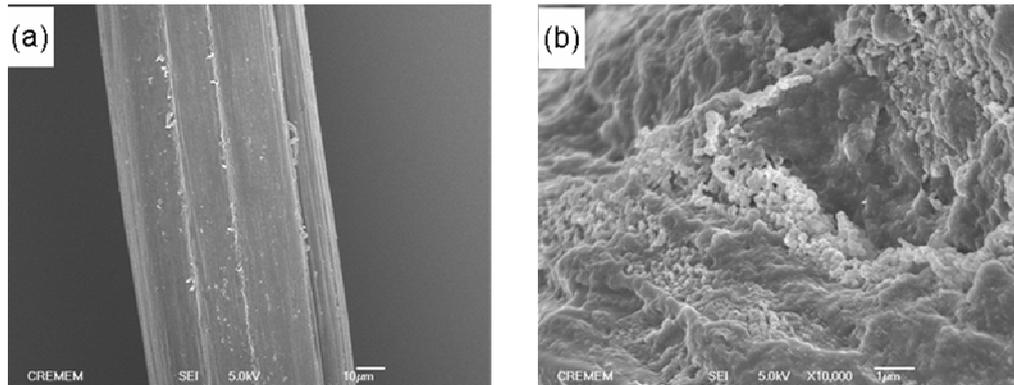
### **Le bobinage**

La fibre obtenue est ensuite bobinée. Avec une vitesse d'injection de  $0,9\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , la vitesse minimum à laquelle la fibre peut être récupérée sur la bobine finale (Figure III-17) est de  $3,6\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce qui signifie que l'étirement minimal subi par la fibre durant le procédé de filage est de 4. A ce jour, nous pouvons collecter plusieurs centaines de mètres de fibres en continue.



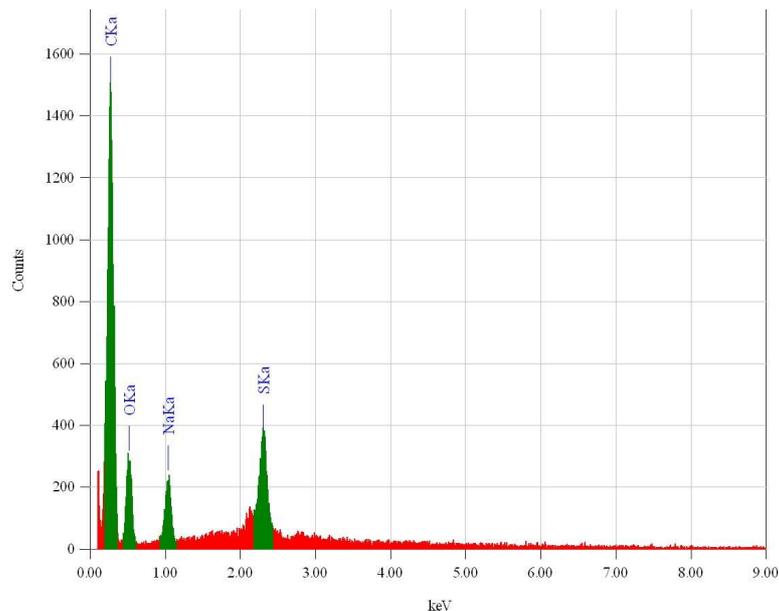
*Figure III-17 : Photo du bobinage de la fibre*

Les fibres obtenues ont été caractérisées par différentes techniques dont l'analyse thermogravimétrique (ATG) et le MEB. Les résultats obtenus indiquent que les fibres contiennent encore du sulfate de sodium, en surface mais également au cœur, même après l'étape de lavage. Sur les clichés MEB, on distingue bien les cristaux de sulfate de sodium (Figure III-18).



**Figure III-18 :** Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre obtenue après injection dans le bain de coagulation, lavage, séchage et bobinage. (a) Surface de la fibre. Echelle: 10μm. A (b) Section de la fibre. Les zones plus claires correspondent aux cristaux de sulfate de sodium. Echelle 1μm.

Une analyse chimique sur la section de la fibre, nous apprend que les éléments présents sont le carbone, l'oxygène, le sodium et le soufre (Figure III-19).



**Figure III-19 :** Graphique rapportant les éléments chimiques présents à la surface d'une section de fibre.

Une analyse chimique par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) est réalisée sur plusieurs grammes de fibres afin de doser l'aluminium, le fer, le sodium et le soufre. Ces mesures sont faites par le service de chimie analytique du GRL Arkema. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant (tableau III-1).

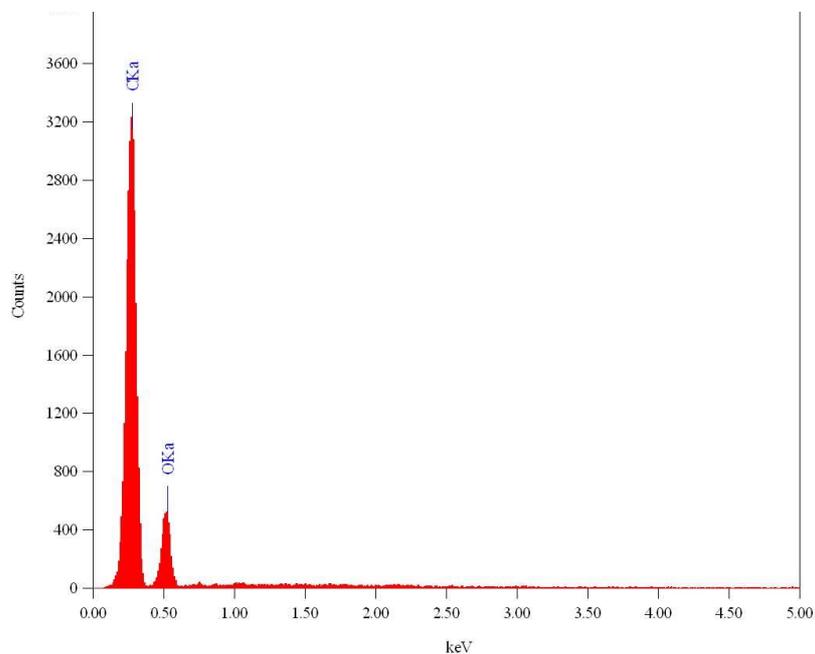
Al (wt%)	Fe (wt%)	Na (wt%)	S (wt%)	B (wt%)
130 ppm	0,12	9	5,3	0,11

*Tableau III-1 : Dosage de Al, Fe, Na, S et B dans les fibres.*

Les fibres ainsi fabriquées contiennent du sodium et du soufre en grande quantité. Ces éléments altèrent de façon importante les propriétés mécaniques des fibres. Afin d'éliminer les résidus de sels de coagulation, un lavage supplémentaire est proposé.

### Le second rinçage

Ce second lavage est effectué en débobinant la fibre obtenue aux étapes décrites précédemment. La fibre est donc sèche lorsqu'elle entre dans le bain de relavage constitué exclusivement d'eau. La fibre relavée est ensuite séchée par les lampes infrarouges à 75°C et bobinée de nouveau. Dans le futur, il est prévu de faire des essais avec un second bain de lavage placé juste après le premier, c'est-à-dire lorsque la fibre n'est pas encore sèche. Des premières observations en MEB, des mesures d'ATG et d'analyse chimique (Figure III-20) ont permis de s'assurer que ce relavage était efficace. Il apparaît après cette étape que les fibres ne contiennent pratiquement plus de sulfate de sodium.



*Figure III-20 : Graphique rapportant les éléments chimiques présents à la surface d'une section de fibre après un second lavage.*

L'efficacité de ce second lavage est donc démontrée. Il permet d'éliminer une très grande partie des sels de coagulation restant à la surface et dans la fibre.

Durant l'étape du second lavage, la fibre est étirée 1,4 fois. Au total, elle aura donc été étirée 5,6 fois. Des bacs de tailles plus importantes vont être prochainement mis en place afin de permettre l'obtention de taux d'étirement proches de ceux du filage industriel du PVA. En effet, il est important que la fibre séjourne suffisamment longtemps dans le bain de coagulation afin d'assurer sa solidification, ainsi que dans le bain de lavage, pour éliminer du PVA et du sel de coagulation.

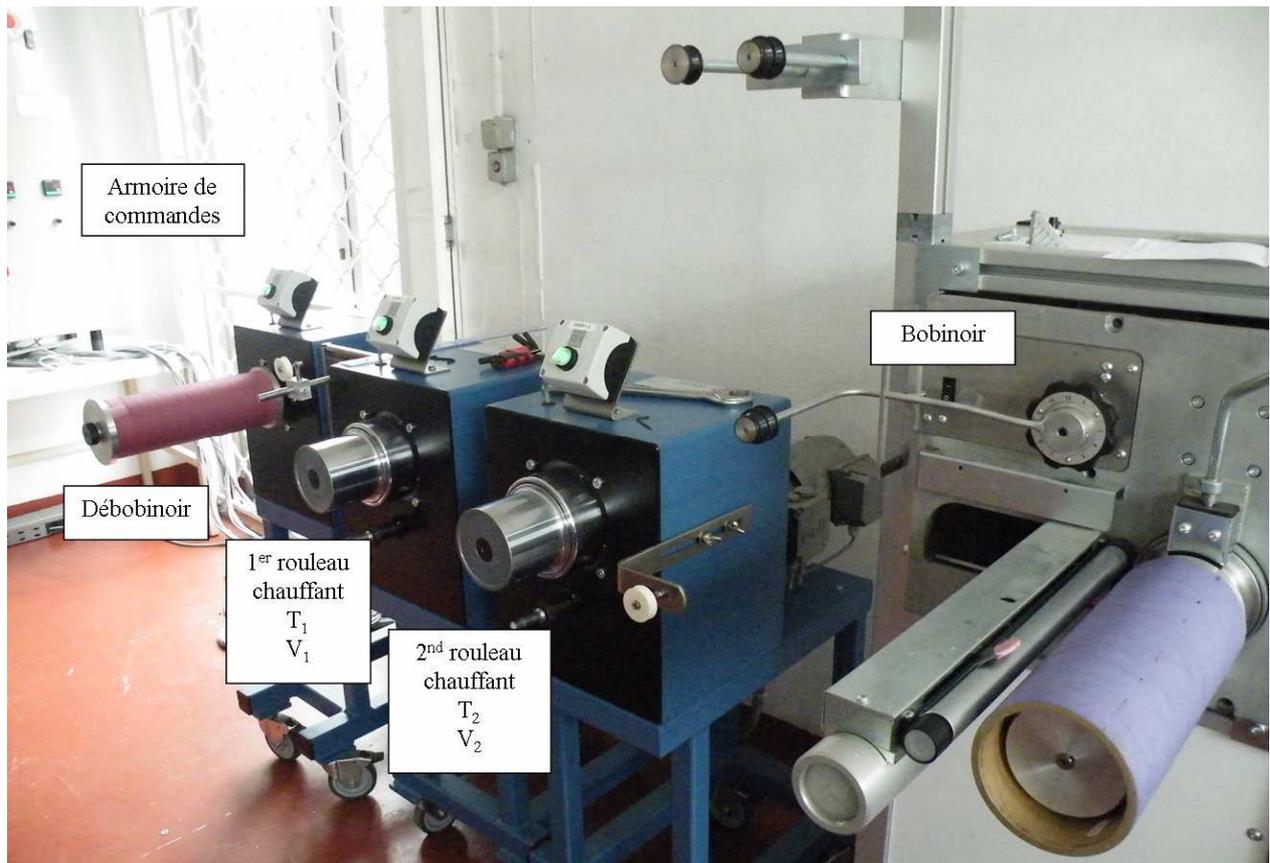
### Les étirements à chaud

*Miaudet & al.* ont montré que par un procédé d'étirement à chaud, il est possible d'améliorer le module d'Young et la contrainte à la rupture de fibres composites PVA-NTC [8]. Les expériences alors réalisées étaient faites de façon discontinue, c'est-à-dire, sur des morceaux de fibres de quelques centimètres de longueur. Grâce à de nouveaux équipements que nous avons implantés, cette étape très importante dans la fabrication des fibres peut maintenant se faire de façon continue (Figure III-21).

La bobine de fibre obtenue après l'étape de relavage précédemment décrite est placée sur le débobinoir. La fibre vient au contact de deux rouleaux tournants et chauffants en faisant un tour sur chacun d'eux afin de maximiser le chauffage de la fibre. Les rouleaux, chauffés par induction, atteignent des températures supérieures à la température de transition vitreuse du PVA et tournent à des vitesses différentes de telle sorte que  $V_1 < V_2$ . La fibre est ensuite collectée sur une bobine. De la même façon,  $V_2 < V_{bobinoir}$  afin d'assurer une tension de la fibre tout au long du procédé.

Des essais préliminaires ont permis d'étirer les fibres en continu de 100% en chauffant uniquement le premier rouleau à 120°C. Il est cependant nécessaire dans le futur de déterminer avec précision les températures optimales pour chacun des deux rouleaux chauffants ainsi que les vitesses  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_{bobinoir}$  pour obtenir un étirement important sans rupture de la fibre durant le procédé.

Il est également possible de faire les étirements à chaud directement en ligne. Cela revient à placer les deux rouleaux chauffants directement après le bâti de séchage des fibres puis de les bobiner. Cependant cela n'a pas encore été testé.

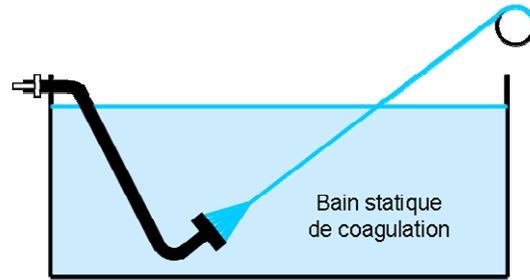


*Figure III-21 : Photo des différents éléments nécessaires à l'étirement à chaud des fibres.*

### III.2.3 AMELIORATION A COURT TERME DE LA LIGNE DE FILAGE

Le nouveau procédé de filage précédemment exposé a fait l'objet d'un dépôt de brevet CNRS-Arkema [9]. Cependant, de nombreuses études restent à poursuivre afin d'optimiser l'obtention des fibres et leurs propriétés. Cela passe autant par de l'optimisation de la chimie utilisée que par le développement des instruments. Ces travaux sont actuellement en cours.

Une des optimisations à effectuer est liée au fait que la fibre flotte à la surface du liquide de coagulation (figure III-15b). Ainsi dès la sortie de l'aiguille d'injection la pré-fibre fait un angle important avec la buse et est certainement soumise à des contraintes. Pour limiter ce phénomène, il est prévu d'incliner l'aiguille d'injection afin que celle-ci fasse un angle de 45° avec le fond du bac (Figure III-22). La pré-fibre devrait alors présenter un angle réduit avec l'aiguille. On minimise ainsi les tensions s'exerçant sur la fibre lors de sa fabrication.

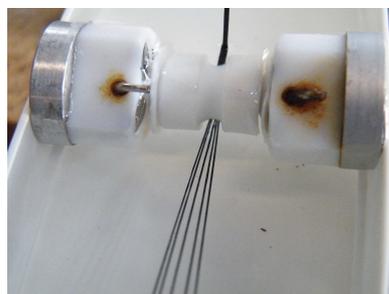


*Figure III-22 : Injection de la solution à 45° par rapport au bain de coagulation.*

Concernant la nature chimique du bain de coagulation, un mélange de sulfate de sodium et d'hydroxyde de sodium (soude) a été essayé. Le sulfate de sodium joue le rôle d'agent déshydratant alors que l'hydroxyde de sodium est l'alcalin qui accélère la coagulation. Cependant, la soude favorise tellement la coagulation qu'elle induit la formation rapide d'un amas de matière à l'intérieur de l'aiguille d'injection et l'obstrue. Une solution à ce problème serait de tirer plus rapidement sur la fibre dans le bain de coagulation. Afin d'augmenter la vitesse de bobinage finale et pour que la fibre séjourne suffisamment longtemps (temps de résidence minimum) dans chacun des bains impliqués dans le procédé, des bacs de tailles plus importantes vont être utilisés.

Des études systématiques sont également prévues pour trouver les conditions optimales pour étirer à chaud les fibres.

Enfin, afin de travailler avec plusieurs filaments, il est nécessaire de s'intéresser au problème du collage des fibres entre-elles. En effet, pour le moment, si cinq brins sont injectés en parallèle dans le bain de coagulation, ils sont ensuite réunis en un seul filament lors de l'étape de lavage (Figure III-23) et après séchage, ils sont indissociables. Cela permet l'obtention de filaments homogènes de diamètre plus important. Cependant, à terme, il est souhaitable que ces multifilaments soient indépendants. Il pourrait être possible de résoudre le collage des fibres entre-elles en accélérant initialement la coagulation. Cela sera l'objet de futures recherches et d'optimisations des formulations.



*Figure III-23 : Rassemblement des cinq brins de fibres en un seul filament à la sortie du bain de coagulation.*

### III.3 ADAPTATION DU PROCEDE A D'AUTRES SYSTEMES COMPOSITES

Nous avons réussi à développer un procédé de filage permettant l'obtention en continu de fibres composites à haute teneur en nanotubes de carbone. Se pose maintenant la question de savoir si cette technologie peut être transférée à d'autres particules de types nanobatonnets suscitant également un grand intérêt. Afin de répondre à cette question, nous nous sommes intéressés aux whiskers de cellulose.

#### III.3.1 LES WHISKERS DE CELLULOSE

La cellulose (Figure III-24) est un biopolymère renouvelable très abondant et présent en grande quantité dans les végétaux (bois, coton, algues, champignons, etc). Elle existe sous forme d'homopolymère linéaire et se structure de façon hiérarchique avec des zones amorphes et des zones cristallines.

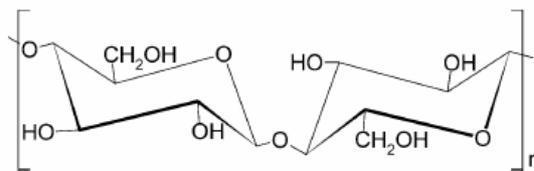


Figure III-24 : Formule développée de la cellulose.

Les zones cristallines sont constituées de microfibrilles contenant des particules appelées whiskers. L'hydrolyse acide contrôlée de ces microfibrilles permet de séparer les parties amorphes et d'isoler les whiskers (Figure III-25). La longueur moyenne de ces nanocristaux est d'environ 200nm pour un diamètre de 10nm mais ces valeurs dépendent de l'origine de la cellulose (bois, coton, tunicier, etc).

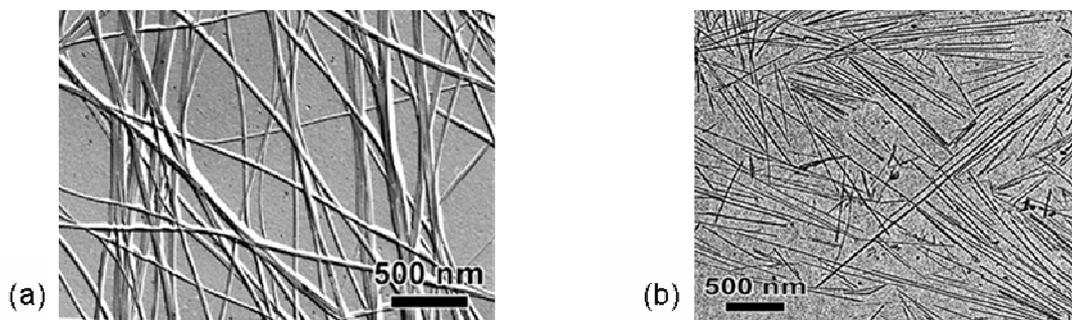
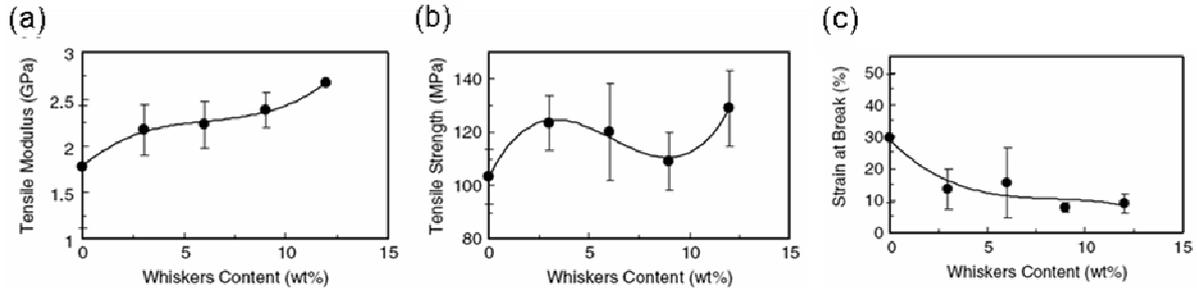


Figure III-25 : Clichés de Microscopie optique à transmission de (a) microfibrilles de cellulose et (b) de whiskers de tunicier obtenus par hydrolyse à l'acide sulfurique des microfibrilles [10].Echelle : 500nm.

Les whiskers utilisés pour notre étude [11] sont issus du bois et ont une longueur de 200nm et un diamètre de 4nm soit un rapport d'aspect de 50. Le module d'Young de ces

whiskers est de 150GPa. *Favier et al.* [12, 13] ont été les premiers à démontrer l'effet de renforcement induit par les whiskers de cellulose. L'addition de 6wt% de whiskers dans une matrice thermoplastique augmente la valeur du module de cisaillement de deux ordres de grandeur. Plus tard, *Roohani et al.* [14] ont incorporé des whiskers de cellulose dans une matrice d'alcool polyvinylique. Les différentes propriétés mécaniques obtenues en fonction de la teneur en whiskers sont résumées ci-dessous (Figure III-26)



**Figure III-26 :** Evolution des propriétés mécaniques de films de PVA renforcés par des whiskers de cellulose. (a) Module d'Young, (b) Contrainte à la rupture, (c) Allongement à la rupture. [14]

Ces courbes montrent essentiellement une augmentation du module d'Young par l'ajout des whiskers, couplée à une diminution de l'allongement à la rupture. Même si les améliorations mécaniques apportées restent inférieures aux prédictions théoriques, l'intérêt des whiskers de cellulose comme renforts mécaniques dans les matériaux composites a déjà été prouvé. Cependant si plusieurs travaux les utilisent dans des films composites, à ce jour, il n'existe pas à notre connaissance de publications relatant l'incorporation de whiskers de cellulose dans des fibres. En raison de leur forme, de leur rigidité et de leur rapport d'aspect, les whiskers de cellulose sont proches des nanotubes de carbone. Ils présentent l'avantage de pouvoir être obtenus à partir de sources naturelles et abondantes. De plus, ils sont solubles dans l'eau et il n'est donc pas nécessaire d'utiliser de tensioactif. Nous présentons ici une méthode d'obtention de fibres composites PVA / whiskers de cellulose. Celle-ci est inspirée de la méthode de filage des fibres de nanotubes de carbone.

### III.3.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les whiskers de cellulose sont fournis R. Borsali du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Ils se présentent sous forme de solution aqueuse à 1wt% de whiskers obtenus par hydrolyse acide à l'acide sulfurique de papier de microfibrilles de cellulose.

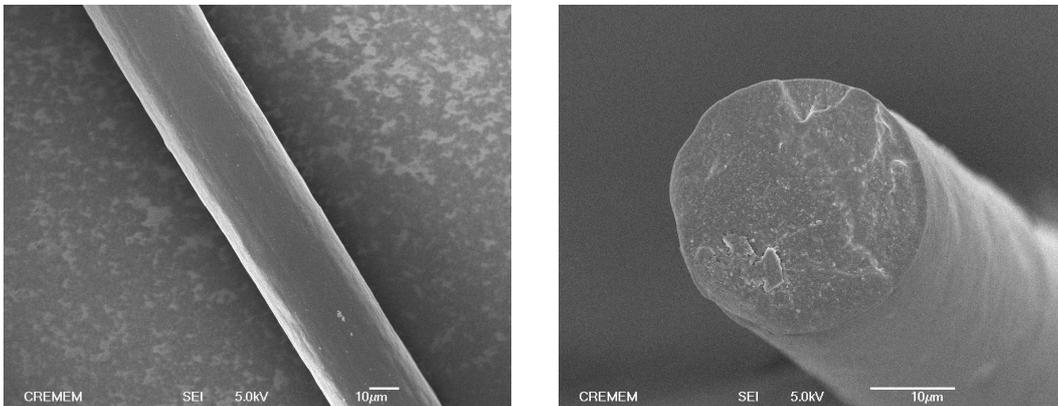
La solution de whiskers est directement incorporée à la solution aqueuse de PVA, sans traitement ultrasonique préalable. La concentration massique de la solution en PVA est de 4wt%. Deux concentrations de whiskers sont testées, 0,5wt% et 0,66wt%, conduisant ainsi à des fibres composites à 12,5wt% et 16,5wt% en whiskers. Des fibres contenant

uniquement du PVA sont également synthétisées afin d'étudier l'effet de renforcement induit par les whiskers. Le débit d'injection de la solution est de  $3\text{ml.h}^{-1}$  soit  $0,7\text{m.min}^{-1}$ .

La solution est injectée dans une solution aqueuse de sulfate de sodium à  $320\text{g.l}^{-1}$  chauffée à  $40^\circ\text{C}$  afin d'assurer la coagulation. La fibre formée est récupérée sur un rouleau de transfert. Elle est ensuite immergée dans une solution aqueuse contenant 0,1% de sels de borate afin d'éliminer les cristaux de sels de coagulation puis la fibre est séchée à l'air sous tension.

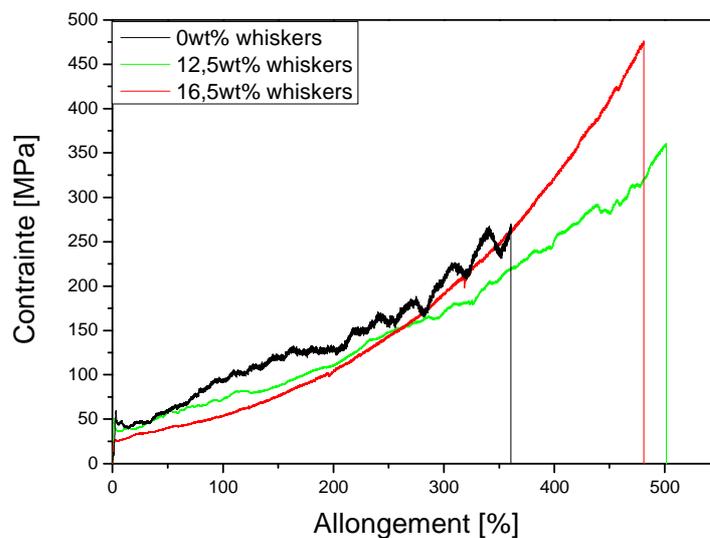
### III.3.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les fibres obtenues sont observées en microscopie électronique à balayage (Figure III-27). Elles ont un diamètre compris entre 20 et  $40\mu\text{m}$  selon les conditions de filage et leur section est parfaitement circulaire. Elles ne présentent pas de porosité apparente au MEB.



*Figure III-27 : Clichés de microscopie électronique à balayage de fibres de whiskers de cellulose. Echelle :  $10\mu\text{m}$*

Les fibres obtenues sont caractérisées par essais de traction (Figure III-28).



*Figure III-28 : Courbes de traction de fibres contenant différentes fractions massiques en whiskers de cellulose.*

### III.3.4 DISCUSSION

L'obtention de fibres à partir de whiskers de cellulose a pu être réalisée avec succès. Cela démontre la robustesse du procédé utilisé et la facilité avec laquelle il est transposable à d'autres nanoparticules dispersables dans l'eau.

Les principales caractéristiques mécaniques pouvant être déduites des courbes de traction des fibres contenant 12,5 ou 16,5wt% de whiskers de cellulose sont résumée ci-dessous (Tableau III-2) :

Teneur en whiskers [wt%]	0	12,5	16,5
Module d'Young [GPa]	3,7	3,7	2,8
Contrainte à la rupture [MPa]	270	360	475
Allongement [%]	360	500	480

**Tableau III-2** : Evolution des propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure III-28, en fonction de la fraction massique en whiskers de cellulose dans la fibre

Il apparaît que les whiskers de cellulose permettent à la fois une augmentation de la contrainte à la rupture et de l'allongement à la rupture. Cependant, de façon surprenante, le module d'Young n'est pas amélioré. Cela est peut être dû à une mauvaise adhésion entre les whiskers de cellulose et le PVA. Il s'agit ici d'une étude préliminaire et on peut penser que des étirements à chauds permettraient de renforcer les liens entre les whiskers et le PVA et ainsi d'augmenter de façon considérable le module d'Young et la contrainte à la rupture de ces fibres. L'utilisation de whiskers présentant un plus grand rapport d'aspect, comme par exemple les whiskers de tunicier, devrait également permettre d'augmenter les propriétés mécaniques des fibres.

## III.4 OBTENTION DE FIBRES PAR ELECTROFILAGE

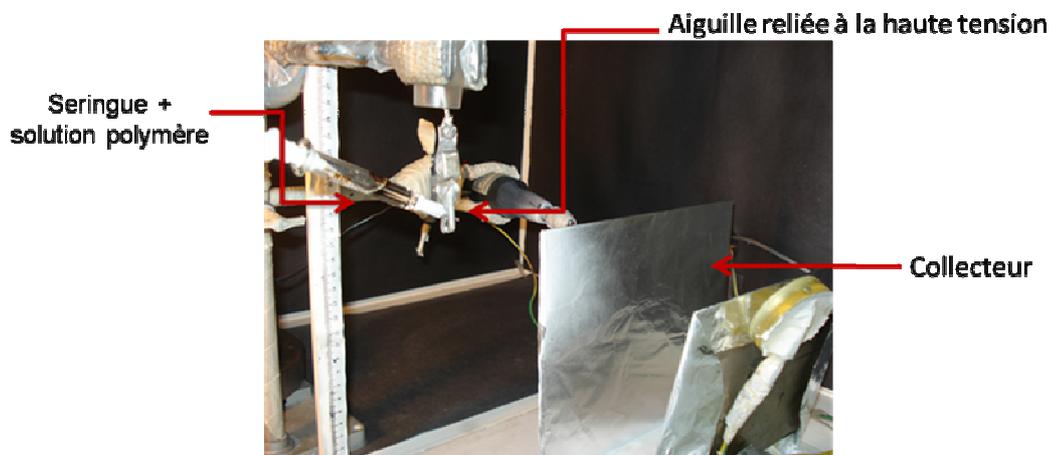
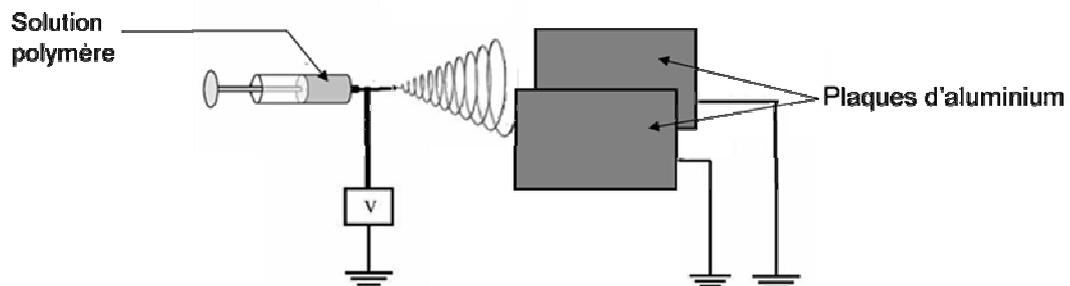
Lorsque le diamètre des fibres polymères diminue du micromètre au nanomètre, des améliorations de propriétés sont attendues. Ils existent plusieurs techniques pour fabriquer des nanofibres : l'étirement, l'utilisation d'un moule nanoporeux, la séparation de phase, l'auto-assemblage et l'électrofilage.

### III.4.1 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les expériences d'électrofilage ont été réalisées au Weizmann Institute of Science (Israël), avec la collaboration de D. Wagner et de X. Sui grâce à un séjour d'un mois que j'ai pu effectuer dans leur laboratoire.

#### Obtention de fibres composites PMMA/NTC

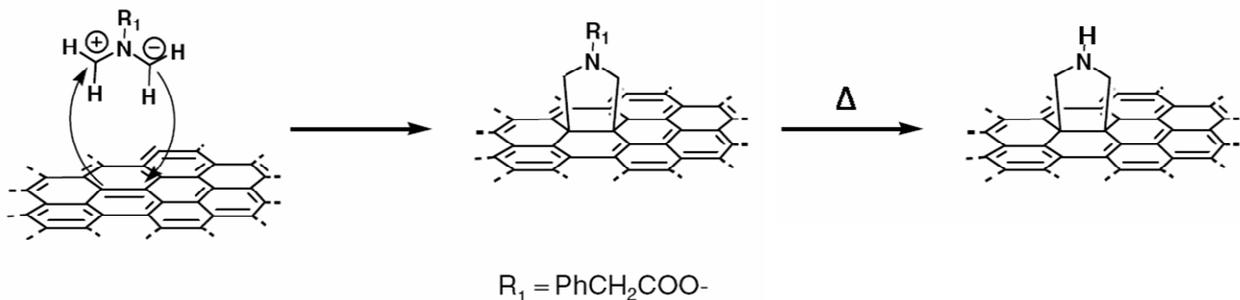
Les dispersions de nanotubes de carbone sont obtenues par ajout de 12,4mg de nanotubes de carbone multiparois (Nanocyl) dans 10ml de diméthylformamide (DMF) après 1h de bain à ultrasons. On ajoute ensuite 820mg de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) de masse moléculaire  $M_w=350\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  et on laisse sous agitation magnétique à 80°C pendant une nuit. Le DMF est un bon solvant pour l'électrofilage car il est polaire, il a une haute constante diélectrique de 38,3 et sa tension de surface est de  $37,1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . La solution ainsi préparée est introduite dans une seringue avec aiguille, le tout relié à un pousse-seringue. Le débit d'injection est fixé à  $300\mu\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ . On applique entre l'aiguille et la terre une tension de 6,6kV [15]. Le collecteur, relié à la terre, est composé de deux plaques d'aluminium que l'on place de façon parallèle à 10cm de l'aiguille (Figure III-29).



**Figure III-29 :** Représentation schématique et photographie du montage d'électrofilage pour l'obtention de nanofibres, collectées sur des plaques parallèles.

Les fibres sont obtenues de manière horizontale et parallèle entre les deux plaques du collecteur. Elles sont ensuite collectées sur un cadre en carton. Les fibres contiennent 1,5wt% de nanotubes multiparois.

Nous avons travaillé avec des nanotubes de carbone N7000 provenant de chez Nanocyl et avec ces mêmes nanotubes fonctionnalisés par des groupements pyrrolidine via une réaction de cycloaddition 1,3 dipolaire [16] (Figure III-30). La fonctionnalisation des nanotubes a été faite à l'université de Minho au Portugal dans le groupe de C.J.R Silva.

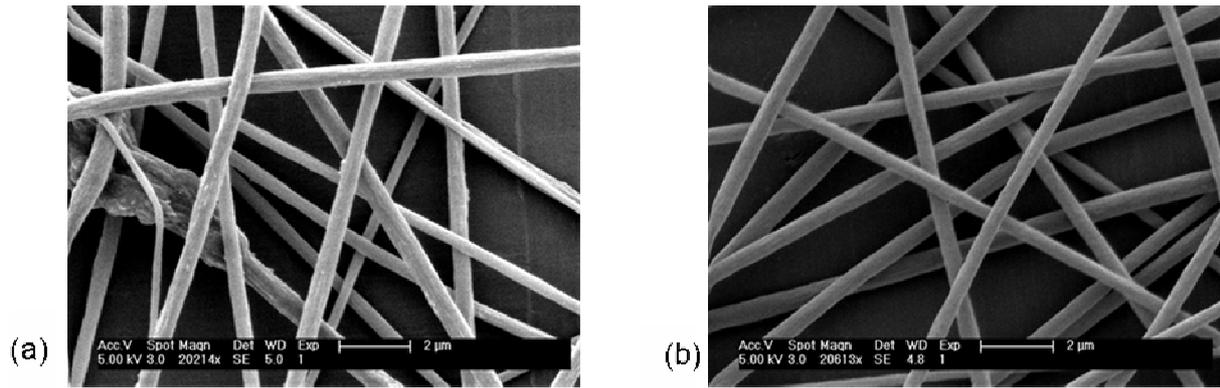


**Figure III-30 :** Réaction de fonctionnalisation des nanotubes de carbone par cycloaddition 1,3 dipolaire.

Afin d'étudier l'influence des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques des nanofibres, nous avons également fabriqué des fibres contenant exclusivement du PMMA. Enfin, X. Sui ayant récemment observé que l'addition de chlorure de sodium augmentait les propriétés mécaniques des nanofibres, nous avons également préparé une solution contenant 100mg/ml de PMMA et  $2\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$  de NaCl dans du diméthylformamide (DMF). La procédure d'obtention des fibres est ensuite la même que précédemment, les paramètres de filage restent inchangés.

### III.4.2 CARACTERISATION

Les nanofibres sont observées au MEB afin de vérifier leur homogénéité et de déterminer leur diamètre moyen (Figure III-31). Ces clichés de microscopie montrent que les nanofibres sans nanotubes sont homogènes et de diamètre régulier (Figure III-31b). Les nanofibres contenant des nanotubes de carbone multiparois présentent des variations de diamètre d'une fibre à l'autre. De plus, comme observé sur la Figure III-31a, il arrive que de gros agrégats de nanotubes, mal dispersés dans la dispersion initiale, crée des inhomogénéités sur la fibre.



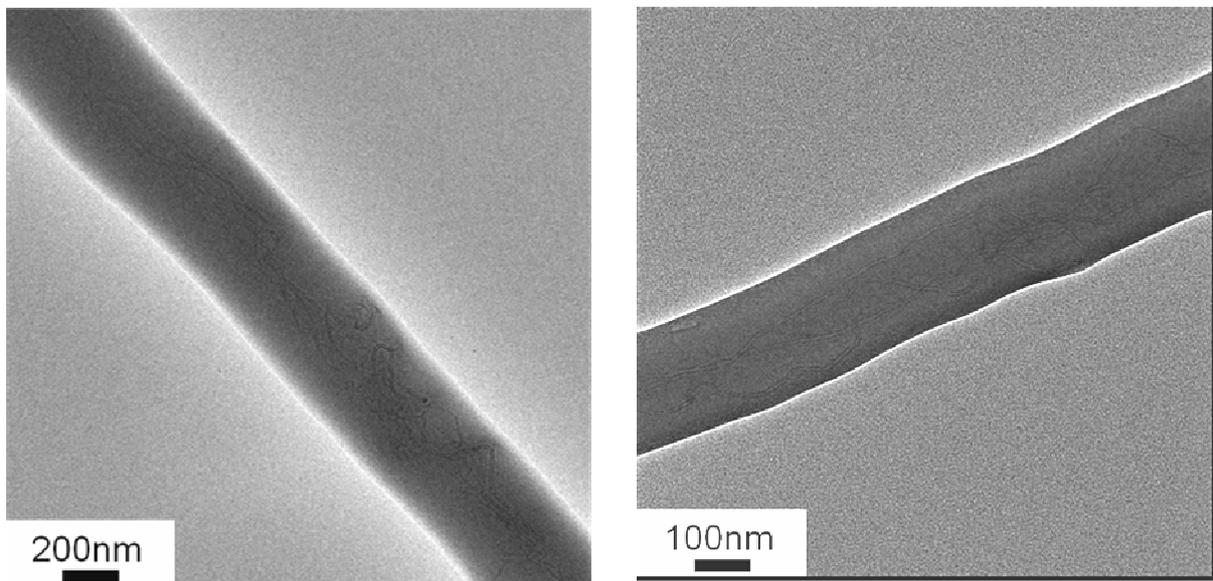
**Figure III-31 :** Clichés MEB de fibres obtenues par électrofilage. (a) fibres PMMA - MWNTs. (b) fibres PMMA. Echelle: 2µm.

A partir de ces observations MEB, on détermine le diamètre moyen de chaque type de fibres fabriquées (Tableau III-3):

	PMMA	PMMA + NaCl	PMMA + MWNT	PMMA + f-MWNT
Diamètre moyen [nm]	376	403	323	440

**Tableau III-3 :** Diamètre moyen des nanofibres obtenues par électrofilage en fonction de leur composition. Les valeurs sont des moyennes sur 15 mesures.

L'ordre de grandeur du diamètre moyen des fibres est comparable. Les fibres sont également observées au MET afin de voir l'orientation des nanotubes (Figure III-32).



**Figure III-32 :** Clichés MET de fibres composites PMMA-MWNTs obtenues par électrofilage.

Les nanotubes sont principalement orientés selon l'axe de la fibre. Ils devraient ainsi augmenter les propriétés mécaniques des nanofibres. La caractérisation des propriétés mécaniques de ces fibres via une nouvelle approche sera détaillée au prochain chapitre.

### III.5 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Un nouveau procédé de filage robuste et conduisant à l'obtention de fibres à haute teneur en nanotubes de carbone a été développé et breveté [9]. Celui-ci permet aujourd'hui l'obtention en continu de fibres, à la vitesse de  $8\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  avant les étirements post-synthèse.

Les différentes propriétés de ces fibres seront détaillées au chapitre suivant. Prochainement, la réception de nouveaux équipements permettra de continuer l'optimisation du procédé et d'augmenter la vitesse de bobinage finale.

Beaucoup d'étude peuvent également être menées sur l'aspect chimie du procédé. En effet comme nous l'avons vu précédemment dans l'étude des brevets concernant le filage industriel de fibres PVA, il est possible d'ajouter du tétraborate de sodium au mélange initial. Afin de neutraliser son action tant que la solution n'a pas été injectée, il est nécessaire d'acidifier le mélange. Ensuite, afin de favoriser la réaction entre les ions borates et l'alcool polyvinylique et d'accélérer la solidification de la fibre, le pH du bain de coagulation doit être augmenté avec de l'hydroxyde de sodium. Pour toutes ces améliorations, la quantité de chaque réactif doit être étudiée.

De plus, une unité pilote de filage pour l'obtention de fibres de nanotubes de carbone multifilaments est actuellement en cours d'installation. Elle permettra l'obtention de 100 filaments à une vitesse comprise entre  $10$  et  $50\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ce pilote sera implanté sur la plateforme technologique CANOE de l'Université Bordeaux 1. Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse ont permis de mieux cerner les équipements nécessaires pour un pilote de cette taille. Pour une production de fibre en continu et en grande quantité, un facteur limitant est aujourd'hui la réalisation des dispersions de nanotubes de carbone. La qualité de celles-ci est d'une importance primordiale, il est important de ne pas avoir d'agrégats de nanotubes. En collaboration avec Arkema (GRL), de nouvelles technologies sont étudiées afin de réaliser des volumes de solutions importants, plus concentrées en nanotubes et directement filables. L'utilisation d'un broyeur à bille est une voie d'obtention de ces mélanges prêts à être filé.

Enfin, nous avons démontré que ce nouveau procédé de filage était adaptable à d'autres nanoparticules. En effet, nous avons pu obtenir des fibres composites fortement chargées en whiskers de cellulose.

A terme, il peut être envisagé de changer le polymère et la nature du bain de coagulation afin d'obtenir d'autres types de fibres comme par exemple des fibres d'alginate chargées en nanotubes de carbone.

### III.6 BIBLIOGRAPHIE

1. Lucas, A., *Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone*. 2009, Thèse de l'université Bordeaux I.
2. Kawai, K., *Dry-Jet Wet Spinning of Fibers including two steps of stretching before complete coagulation*, in *U.S. Patent : 5,234,651*. 1993.
3. Guillot, P., et al., *Stability of a jet in confined pressure-driven biphasic flows at low reynolds numbers*. *Physical Review Letters*, 2007. **99**(10) : p. 4.
4. Bonhomme, O., J. Leng, and A. Colin, *Fabrication de fibres dans des dispositifs microfluidiques*. 2008, soutenance de stage M2 à l'ENS Lyon
5. Fourné, F., *Synthetic Fibers, Machines and Equipment, Manufacture, Properties*. Hanser/Gardner Publications. 1998.
6. Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*. International Fiber Science and Technologies Series 6. 1985.
7. Lucas, A., et al., *Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication*. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009. **113**(48) : p. 20599-20605.
8. Miaudet, P., et al., *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*. *Nano Letters*, 2005. **5**(11) : p. 2212-2215.
9. Mercader, C., et al., *Procédé de fabrication de fibres composites conductrices à haute teneur en nanotubes*, in *Brevet FR 0953508, CNRS - Arkema*. 2009.
10. Elazzouzi-Hafraoui, S., et al., *The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(1) : p. 57-65.
11. Dufresne, A., *Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites*. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie*, 2008. **86**(6) : p. 484-494.
12. Favier, V., et al., *Nanocomposite materials from latex and cellulose whiskers*. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995. **6**(5) : p. 351-355.
13. Favier, V., H. Chanzy, and J.Y. Cavaille, *POLYMER NANOCOMPOSITES REINFORCED BY CELLULOSE WHISKERS*. *Macromolecules*, 1995. **28**(18) : p. 6365-6367.
14. Roohani, M., et al., *Cellulose whiskers reinforced polyvinyl alcohol copolymers nanocomposites*. *European Polymer Journal*, 2008. **44**(8) : p. 2489-2498.
15. Sui, X.M. and H.D. Wagner, *Tough Nanocomposites: The Role of Carbon Nanotube Type*. *Nano Letters*, 2009. **9**(4) : p. 1423-1426.
16. Araujo, R., et al., *Functionalization of carbon nanofibres by 1,3-dipolar cycloaddition reactions and its effect on composite properties*. *Composites Science and Technology*, 2007. **67**(5) : p. 806-810.

# Chapitre IV– Propriétés structurales, mécaniques et électriques des fibres de nanotubes de carbone

---

Les propriétés de fibres composites PVA à haute teneur en nanotubes ont déjà été étudiées. Celles-ci sont réalisées par un procédé en co-écoulement et présentent des propriétés mécaniques très intéressantes [1-5], des effets de mémoire de forme et de température [6] ainsi que de la conductivité électrique. Aujourd'hui, grâce à l'optimisation du procédé de filage développé lors de cette thèse, il est maintenant possible d'obtenir des fibres de composition proche de façon continue avec l'utilisation de bains de coagulation statiques. Ce procédé repose sur la coagulation du PVA et non sur celle des nanotubes comme pour les fibres précédemment étudiées [7].

La fraction massique de nanotubes dans la fibre, leur orientation ainsi que leur nature, peuvent avoir une influence sur les différentes propriétés étudiées ainsi que sur les transferts de contrainte entre les nanotubes et la matrice environnante. Il en est de même pour le degré de cristallinité du polymère utilisé et le degré d'orientation de ces chaînes au sein de la fibre.

L'avantage du procédé de filage en bains statiques est qu'il permet aussi bien l'obtention de fibres chargées en nanotubes que de fibres constituées uniquement de polymère. Des études ont donc été menées afin d'étudier le gain obtenu par ajout des nanotubes de carbone.

Dans ce chapitre, nous nous proposons donc d'aborder les propriétés structurales des fibres ainsi que leurs propriétés mécaniques avant et après étirements à chaud. Nous verrons ensuite leurs propriétés électriques. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la détermination des propriétés mécaniques de fibres obtenues par électrofilage. Ces nanofibres ont été testées mécaniquement par des contraintes hydrodynamiques générées par une constriction, dans le même esprit que les travaux décrits dans le chapitre II.

---

Chapitre IV – Propriétés structurales, mécaniques et électriques des fibres de carbone .....	125
IV.1 Protocoles expérimentaux. ....	127
IV.1.1 Protocoles expérimentaux d'obtention des fibres.....	127
IV.1.2 Etude de la composition des fibres .....	128
IV.2 Propriétés mécaniques des fibres .....	131
IV.2.1 Mesures de traction .....	131
IV.2.2 Etirements à chaud.....	136
IV.2.3 Etude du transfert de contrainte.....	143
IV.2.4 Orientation des chaînes polymères et des nanotubes de carbone .....	149
IV.3 Propriétés électriques des fibres. ....	155
IV.3.1 Résistivité .....	155
IV.3.2 Propriétés de piezo-résistivité.....	156
IV.4 Utilisation d'une constriction pour l'évaluation des propriétés mécaniques des nanofibres .....	159
IV.4.1 Essais de traction sur nanofibres obtenues par électrofilage .....	159
IV.4.2 Utilisation d'une constriction comme appareil de traction.....	160
IV.5 Conclusion du chapitre IV .....	164
IV.6 Bibliographie .....	165

## IV.1 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.

### IV.1.1 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX D'OBTENTION DES FIBRES

Les fibres sont réalisées selon le protocole expérimental détaillé au chapitre précédent. Quatre solutions à injecter de compositions chimiques différentes sont étudiées :

[1] 4wt% de PVA (CAS: 9002-89-5, Mowiol® 56-98, référence Aldrich 10851) en solution aqueuse,

[2] 4wt% de PVA et 0,5wt% de Brij®78 (CAS: 9005-00-9, référence Aldrich 236004) en solution aqueuse,

[3] 4wt% de PVA, 0,5wt% de Brij®78 et 0,25wt% de nanotubes de carbone monoparoi en solution aqueuse (Elicarb, Thomas Swan UK),

[4] 4wt% de PVA, 0,6wt% de Brij®78 et 0,45wt% de nanotubes de carbone multiparois (Arkema, lot 6078) en solution aqueuse.

Les nanotubes monoparoi Elicarb purifiés sont fournis par la société Thomas Swan. Ils présentent un taux d'impuretés inférieur à 2%. Des études en diffraction des rayons X et en microscopie électronique ont montré qu'ils présentaient une certaine fraction de nanotubes double et triple parois.

Les nanotubes multiparois sont fournis par la société Arkema. Ils sont synthétisés par CCVD (Catalyzed Chemical Vapor Deposition), leur diamètre externe est compris entre 10 et 15nm. Après purification à l'acide sulfurique, la fraction massique d'impuretés est inférieure à 3%.

Les dispersions de nanotubes de carbone avec le Brij®78 utilisé comme dispersant sont réalisées à l'aide d'une sonde à ultrasons avant l'introduction de la solution de PVA. Après passage aux ultrasons, les nanotubes de carbone multiparois ont une longueur d'environ 300nm. La vitesse d'injection des solutions dans le bain de coagulation est fixée à 0,9m.min<sup>-1</sup>. Le bain de coagulation est composé d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium chauffée à 40°C. Le bain de lavage est une solution aqueuse contenant 0,05wt% de sel de borate. La température de séchage est de 75°C.

Selon la composition de la solution à injecter, la fibre ne se comporte pas de la même manière dans les bains de coagulation et de lavage. Il faut adapter la vitesse des rouleaux de transfert entre les différents modules de la ligne de filage ainsi que celle du bobinoir final. Cela revient à ajuster le temps de séjour des fibres dans chacun des bains. Le tableau ci-dessous (Tableau IV-1) résume les conditions expérimentales utilisées pour les solutions étudiées dans ce travail.

Composition de la solution à injecter	Temps de séjour dans le bain de coagulation [s]	Temps de séjour dans le bain de rinçage [s]	Vitesse de bobinage [m.min <sup>-1</sup> ]	Pré étirement lié au procédé
4wt% PVA	25	20	8,6	14
4wt% PVA 0,5wt% Brij®78	25	25	7	11
4wt% PVA 0,5wt% Brij®78 0,25wt% SWNTs	30	40	3,6	5,6
4wt% PVA 0,6wt% Brij®78 0,45wt% MWNTs	30	40	3,6	5,6

**Tableau IV-1:** Conditions de filage utilisées pour l'obtention de fibres à partir de solutions initiales différentes.

Les fibres ne contenant pas de nanotubes séjournent moins longtemps dans le bain de lavage car elles s'étirent beaucoup durant cette étape et le bobinage se fait donc à vitesse plus rapide que pour les fibres à base de nanotubes de carbone. Idéalement, il faudrait travailler avec un bain de lavage plus long pour la réalisation de ces fibres afin de leur permettre de séjourner 40s dans celui-ci. Ces bacs sont actuellement en cours de réalisation et des expériences à temps de séjour identiques seront menées dans le futur.

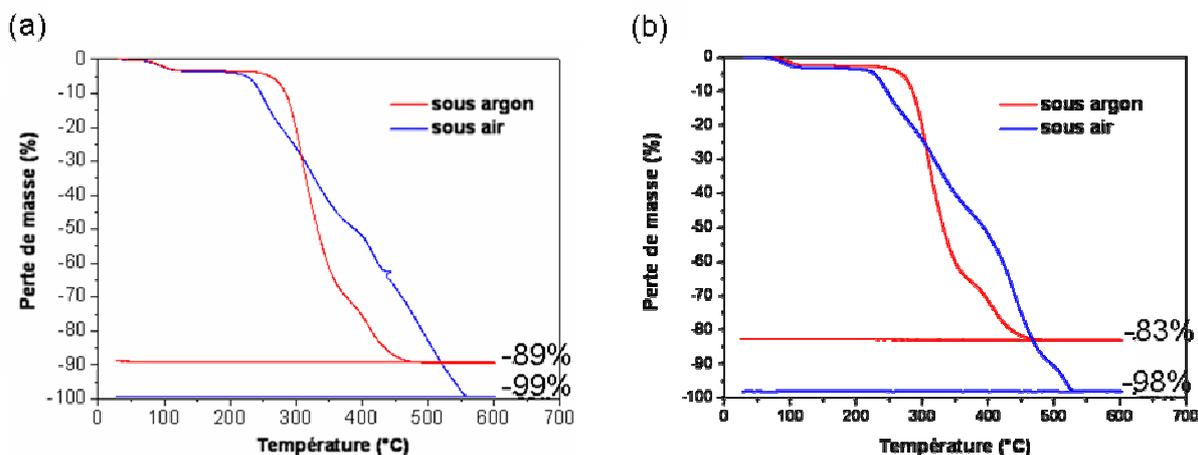
Après séchage, la fibre est débobinée et circule dans un bain d'eau distillée pendant environ 50s afin d'enlever les résidus de sel de coagulation. Elle est de nouveau séchée et bobinée. Cette étape se fait à même vitesse quelle que soit la nature de la fibre. De par leur comportement différent, les fibres obtenues à l'issue de toutes ces étapes ont subi durant leur procédé de fabrication des étirements différents. Cet étirement est calculé comme le rapport de la vitesse de bobinage sur la vitesse d'injection que multiplie l'étirement induit par l'étape de relavage soit 1,4.

Les propriétés structurales, mécaniques et électriques des fibres obtenues sont étudiées.

#### IV.1.2 ETUDE DE LA COMPOSITION DES FIBRES

Afin de connaître la fraction massique en nanotubes de carbone dans les fibres réalisées, des mesures d'analyse thermo-gravimétrique (ATG) sont effectuées. Une expérience réalisée sur du PVA pur indique que celui part à plus de 96wt% sous forme gazeuse en laissant un résidu carboné de fraction massique inférieure à 4wt% de carbone. Pour une fibre de nanotubes de carbone, le PVA part majoritairement vers 300°C lors d'une

expérience sous argon. Il est difficile d'avoir accès à la quantité de tensioactif restant dans la fibre. En effet, celui-ci étant composé uniquement de carbone, d'oxygène et d'hydrogène, sa décomposition intervient à la même température que celle du PVA, soit vers 300°C. La première perte de masse aux alentours de 100°C est attribuée à l'évaporation de l'eau présente dans les fibres (entre 3 et 5% en masse) (Figure IV-1).



**Figure IV-1 :** (a) Courbes thermo-gravimétriques d'une fibre de nanotubes monoparoi Elicarb. (b) Courbes thermo-gravimétriques d'une fibre de nanotubes multiparois. Expériences réalisées sous argon en rouge et sous air en bleu.

A partir des quantités de nanotubes et de PVA mélangées initialement, on prévoit des fibres composites chargées à 6,25wt% en nanotubes de carbone monoparoi et à 11,25wt% pour les fibres à base de nanotubes multiparois. Cette attente suppose que tout le polymère et les nanotubes introduits sont présents dans la fibre finale. Les résultats d'analyse thermo-gravimétriques suggèrent que les fibres sont en réalité plus chargées en nanotubes : environ 10wt% pour les nanotubes monoparoi et aux alentours de 15wt% pour les multiparois. Cela signifie que du PVA se solubilise dans l'un des bains du procédé. Il est fort probable que cela se produise durant l'étape de relavage à l'eau. En effet, visuellement, la fibre se gonfle lorsqu'elle est immergée dans ce bain. Il y a donc à la fois le sel résultant de la coagulation et du PVA qui se solubilisent durant cette étape. Cela permet d'augmenter la fraction massique en nanotubes de carbone et il est prévu de faire prochainement des essais avec un bain de lavage plus long ou avec plusieurs bains de lavage successifs, dans l'idée de concentrer davantage la fibre en nanotubes.

Afin de connaître le taux d'impuretés résiduelles dans les fibres, des analyses élémentaires sont réalisées. Des fibres contenant des nanotubes de carbone multiparois sont analysées après l'étape de relavage à l'eau. Les éléments sont déterminés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) après une minéralisation à l'acide nitrique aux micro-ondes pour le bore et après une fusion alcaline au  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pour les autres éléments. Ces mesures sont menées par le service de chimie analytique du GRL Arkema. Les résultats de ces analyses sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-2)

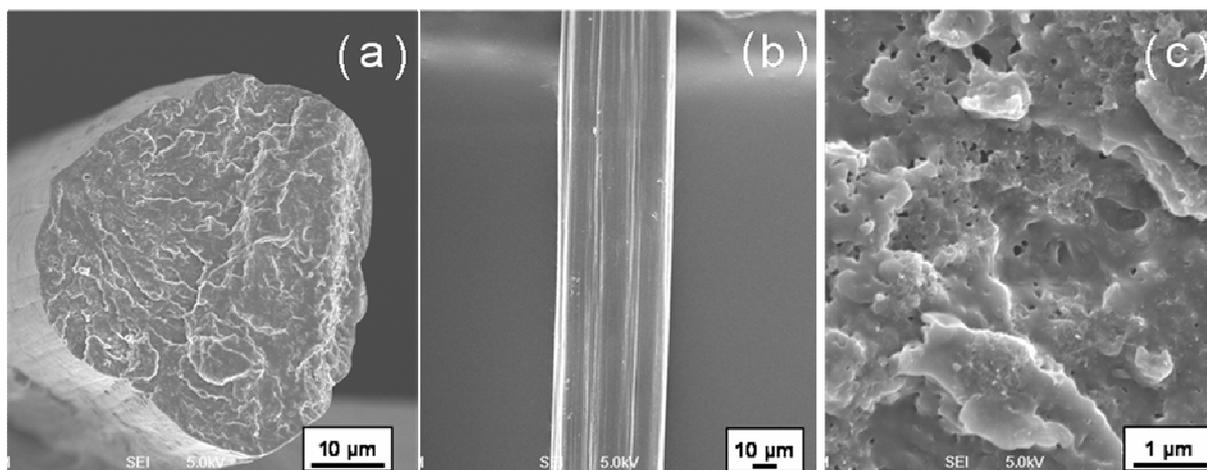
Al (wt%)	Fe (wt%)	Na (wt%)	S (wt%)	B (wt%)
130 ppm	0,16	0,16	175ppm	0,10

**Tableau IV-2** : Dosage de Al, Fe, Na, S et B dans les fibres après un second lavage.

Nous rappelons que le support de catalyseur utilisé pour la croissance des nanotubes est un matériau d'alumine. Ceci explique la présence d'aluminium dans les fibres. Cependant, la faible teneur en aluminium vient du fait que les nanotubes multiparois utilisés ont été purifiés par traitement acide avant la réalisation des dispersions. Le fer est présent de façon résiduelle dans ces nanotubes. La présence de sodium et de soufre est imputable au bain de coagulation. Même si le relavage à l'eau permet d'éliminer une très grande partie du sel restant en surface et au cœur de la fibre, il en reste quelques traces. Le taux résiduel de bore restant au final dans la fibre provient du premier bain de lavage constitué d'eau et de tétraborate de sodium à 0,05wt%. Les ions borates ont induit une réticulation des chaînes polymères et les atomes de bore sont maintenant piégés dans la matrice polymère. Cependant, la présence du bore est essentielle puisqu'elle limite l'étirement de la fibre dans le bain et sans lui, il n'est pas possible d'extraire la fibre pour l'amener vers le module de séchage.

Les fibres obtenues contiennent donc une fraction massique en nanotubes de carbone supérieure à 10% dans le cas des monoparoi et 15% pour les multiparois. Les éléments présents dans les fibres sont principalement le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. Les autres éléments représentent moins de 0,45%.

Des fibres de nanotubes monoparoi sont observées en microscopie électronique à balayage (Figure IV-2) :



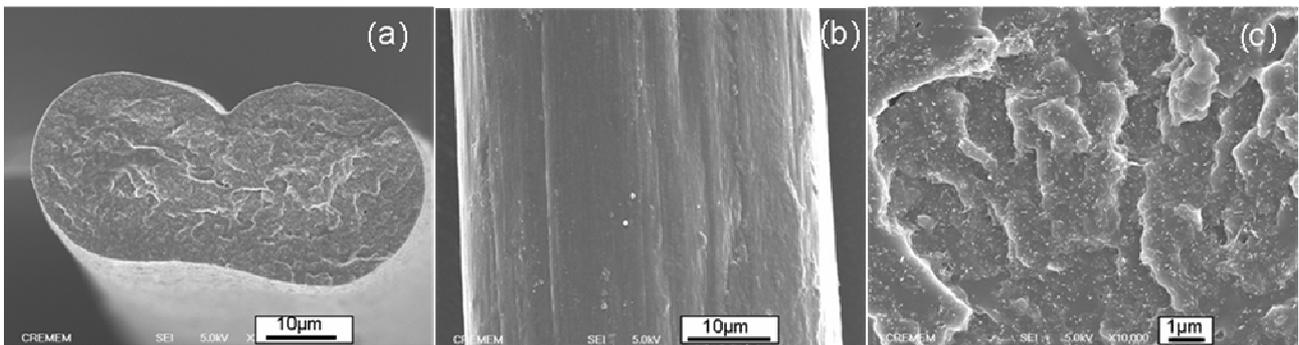
**Figure IV-2** : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi Elicarb (Thomas Swan UK).

La fibre observée sur la Figure IV-2a présente une section à peu près circulaire et homogène avec un diamètre de l'ordre de 60µm. Il est en pratique possible de faire varier ce diamètre entre 10 et 100µm. Sur la Figure IV-2b, la surface de la fibre apparaît lisse et

dépourvue de traces de cristaux de sels. Un grossissement plus important sur la section de la fibre Figure IV-2c nous permet d'apercevoir les nanotubes de carbone (points brillants sur l'image) répartis de façon homogène dans la matrice PVA. Il s'avère que les fibres présentent un peu de porosité (zones sombres sur l'image).

Il est possible d'estimer le taux de porosité dans les fibres. Expérimentalement, 1000m de fibre pèsent 0,7g. Théoriquement, en tenant compte de la section de la fibre et en prenant une densité moyenne de 1,4, la masse de 1000m de fibre devrait être de 0,86g. Cela permet d'estimer que les fibres présentent un taux de porosité voisin de 17%.

Des fibres de nanotubes de carbone multiparois sont également observées en microscopie électronique à balayage (Figure IV-3) :



*Figure IV-3 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois Arkema.*

Sur la Figure IV-3a, on s'aperçoit que la section est plutôt de forme ovale. Il s'agit d'une forme caractéristique des fibres PVA industrielles obtenues dans des conditions proches des nôtres [8]. Cela n'est pas dû à la nature des nanotubes de carbone utilisés mais plutôt à la vitesse de coagulation dans le premier bain. Nous ne contrôlons pas encore bien ce phénomène et des études sont en cours afin d'accélérer l'étape de coagulation, primordiale pour la forme de la fibre et donc ses propriétés mécaniques. De nouveau, on observe que la surface de la fibre est homogène, Figure IV-3b. Enfin, sur la Figure IV-3c, on peut voir que les nanotubes (points brillants sur l'image) sont bien répartis dans la matrice et qu'ils ne forment pas d'agrégats.

## IV.2 PROPRIETES MECANIQUES DES FIBRES

### IV.2.1 MESURES DE TRACTION

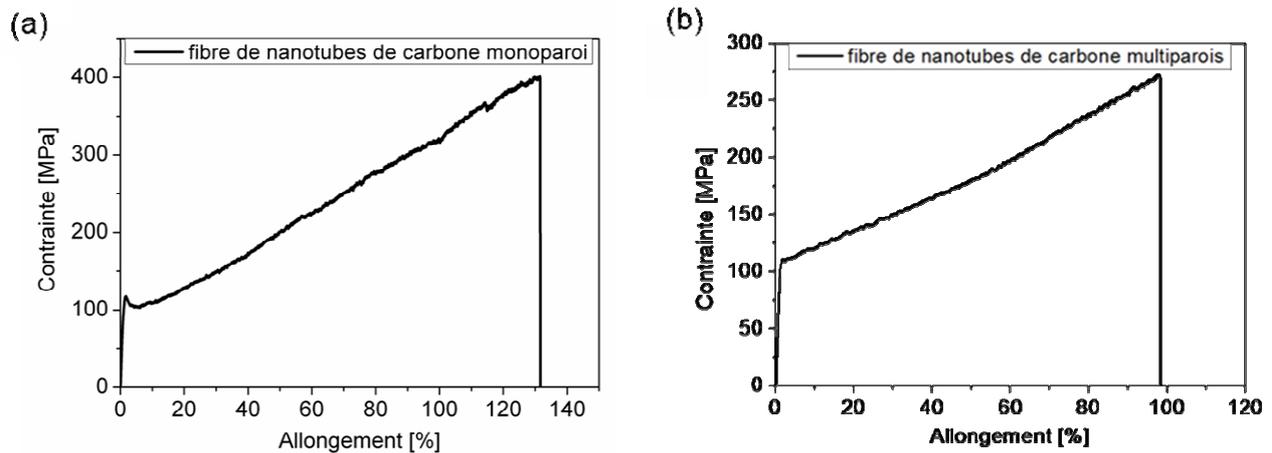
Les propriétés mécaniques des fibres sont déduites de tests de traction réalisés sur un appareil commercial Zwick Z2.5/TN1S. Les fibres sont préalablement collées avec une colle cyanoacrylate sur des éprouvettes en papier afin d'éviter tout phénomène de

glissement dans les mâchoires de fixation lors de la traction. L'expérience consiste à étirer une fibre de longueur initiale  $l_0=15\text{mm}$  à une vitesse de 2% de déformation par minute jusqu'à la rupture. Le capteur enregistre la force nécessaire à l'allongement  $\varepsilon$  de la fibre, défini par  $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$

La contrainte est déduite en normalisant la force par la section. Celle-ci est calculée en chaque point de la courbe par extrapolation de la section finale de la fibre et en supposant que le volume de la fibre reste constant.

Le module d'Young est obtenu en calculant la pente à l'origine de la courbe contrainte – déformation. L'énergie de rupture est égale à l'aire sous la courbe normalisée par la densité des fibres soit 1,4. Bien qu'une seule courbe soit présentée, l'interprétation des résultats est basée sur une moyenne d'essais réalisés sur cinq échantillons issus de la même expérience de filage.

Les fibres de nanotubes de carbone sont synthétisées selon le procédé décrit précédemment. Les courbes contrainte-allongement obtenues pour les fibres contenant des nanotubes monoparoi ou multiparoi sont présentées ci-dessous (Figure IV-4)



**Figure IV-4 :** Courbes contrainte – allongement de fibres de nanotubes de carbone (a) monoparoi (b.) multiparoi.

Les propriétés mécaniques pouvant être déduites de ces courbes sont résumées dans le tableau ci-dessous (tableau IV-3) :

Nature des nanotubes de carbone	Monoparoi	Multiparoi
Concentration massique en nanotube [wt%]	10	15
Module d'Young [GPa]	12	10,8
Contrainte à la rupture [MPa]	400	270
Allongement [%]	130	100
Energie de rupture [ $J.g^{-1}$ ]	230	130

**Tableau IV-3 :** Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone monoparoi et multiparoi.

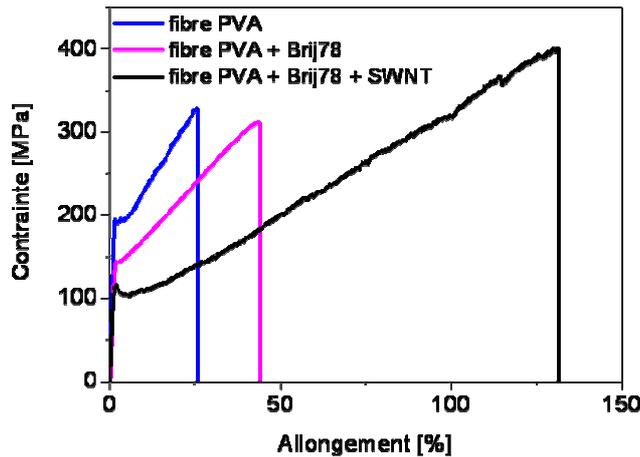
Quelle que soit la nature des nanotubes de carbone utilisés, le comportement mécanique est le même. On observe un régime élastique aux faibles déformations suivi d'un régime plastique. Entre ces deux comportements, on observe une légère diminution de la contrainte correspondant à l'amorçage de la déformation irréversible du polymère (Figure IV-4a).

Les propriétés mécaniques des fibres contenant des nanotubes monoparoi sont supérieures à celles des multiparoi bien qu'elles soient moins concentrées. Ceci peut s'expliquer par l'aspect des tubes, leur longueur et leur module. En effet les nanotubes monoparoi sont plus droits alors que les nanotubes multiparoi sont tortueux. Cette tortuosité dégrade rapidement les propriétés mécaniques des nanotubes [9] et limite donc leur renfort dans les fibres. Le comportement mécanique des fibres est fortement lié aux propriétés du polymère. Les essais mécaniques ont ici lieu à la température ambiante soit à une température en dessous de la  $T_g$  du PVA qui est de  $85^\circ C$ . La contrainte élongationnelle implique un désenchevêtrement des chaînes situées dans les zones amorphes entre les domaines cristallins [10]. La ductilité observée est également favorisée par la haute masse moléculaire,  $M_w=195kg.mol^{-1}$ , du PVA utilisé [8]. Les nanotubes de carbone se comportent comme des domaines cristallins et vont s'aligner dans l'axe de la fibre lorsque celle-ci est sollicitée en traction.

Les fibres de nanotubes obtenues par filage en bains statiques présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles rapportés précédemment par *Miaudet et al.* qui atteignent des énergies de rupture proches de  $870J.g^{-1}$  [4]. En effet, alors que les fibres ici synthétisées ont des seuils d'allongement entre 100 et 150%, les fibres obtenues par coagulation dans un co-écoulement s'étirent à plus de 400%. Plusieurs hypothèses permettent d'expliquer cela. La première concerne le pré-étirement de la fibre subi lors du procédé de filage. En effet, dans le cas du co-écoulement, la fibre va à la même vitesse que le liquide coagulant environnant, elle n'est donc pas étirée. Dans le procédé en bains statiques, il est nécessaire d'assurer une tension de la fibre à chaque étape du procédé et cela l'étire. Ainsi, la fibre est étirée 5,6 fois au total. Une seconde hypothèse est la porosité des fibres. On a vu que les fibres ici étudiées ont une porosité voisine de 17%. La porosité

des fibres de nanotube obtenues par co-écoulement n'a jamais été estimée mais il est possible qu'elle soit inférieure.

Même si les conditions de filage ne sont pas identiques, il est intéressant de comparer les propriétés mécaniques des fibres composites avec les propriétés de fibres composées uniquement de PVA ou de PVA et de tensioactifs. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement pour trois fibres de composition différente sont données en figure IV-5 :



**Figure IV-5 :** Courbes contrainte – allongement de fibres de PVA, de PVA + tensioactif et de PVA + tensioactif + nanotubes de carbone monoparoi.

Les valeurs obtenues pour les différentes propriétés mécaniques de ces fibres sont résumées dans le tableau IV-4.

Fibres étudiées	PVA	PVA + Brij®78	PVA + Brij®78 +SWNT
Module d'Young [GPa]	21,7	16,7	12
Contrainte à la rupture [MPa]	330	330	400
Allongement [%]	26	47	130
Energie de rupture [J.g <sup>-1</sup> ]	45	70	230

**Tableau IV-4 :** Propriétés mécaniques de fibres de PVA, PVA et tensioactif, PVA tensioactif et nanotubes de carbone monoparoi.

Il apparaît que les fibres de nanotubes de carbone s'allongent plus que les autres. Cela pourrait venir du fait que l'étirement initial durant le procédé de filage est inférieur. Cependant, les contraintes atteintes par les fibres PVA et PVA plus tensioactif sont relativement faibles par rapport à celles rapportées dans la littérature [11]. Cela s'explique principalement par le fait que les fibres caractérisées ici n'ont subi aucun post-traitement de type étirement à chaud ou réticulation comme cela se fait couramment dans l'industrie des fibres PVA. De plus, nous travaillons uniquement en milieu aqueux alors que les meilleures

propriétés ont été rapportées avec l'utilisation de DMSO comme solvant du PVA et l'utilisation de méthanol comme bain de coagulation. Cependant, cette étude nous permet de conclure que l'utilisation des nanotubes de carbone permet d'obtenir des fibres aux énergies de rupture plus importantes.

Les mécanismes de rupture mis en jeu sont également certainement différents. Une étude récente menée par *Sui & al.* rapporte les mécanismes de rupture impliqués dans des fibres uniquement composées de polymère et des fibres composites à base de nanotubes monoparois ou multiparois [12]. Dans le cas des fibres polymères, la rupture a lieu brutalement à des taux de déformation peu élevés. Au contraire, lorsque la fibre contient des nanotubes, ils observent un retrait des nanotubes de la matrice formant comme une corde avec les chaînes de polymères glissant le long de cette corde lors de l'étirement conduisant ainsi à des taux de déformation plus élevés.

### Influence de la purification des nanotubes de carbone multiparois

L'influence de la purification des nanotubes de carbone multiparois sur les propriétés mécaniques finales de la fibre a également été étudiée. Pour cela, une dispersion de nanotubes est réalisée à partir du même lot que celui précédemment utilisé mais sans purification à l'acide. Les nanotubes utilisés contiennent donc 3% d'alumine et 1,7% de fer. Afin d'obtenir une dispersion sans agrégat, il est nécessaire d'appliquer un traitement aux ultrasons d'une durée de 45minutes au lieu de 35minutes pour des tubes purifiés. Dans les deux cas, la fibre finale contient environ 15wt% de nanotubes. Le tableau IV-5 résume les propriétés mécaniques des fibres obtenues à partir de chacune des dispersions :

Nanotubes de carbone multiparois	purifiés	non purifiés
Module d'Young [GPa]	10,8	9
Contrainte à la rupture [MPa]	270	302
Allongement [%]	100	82

**Tableau IV-5 :** Propriétés mécaniques de fibre de nanotubes de carbone multiparois obtenues à partir de nanotubes purifiés à l'acide et de nanotubes non purifiés.

Quels que soient les nanotubes utilisés, les valeurs obtenues sont assez proches. Ainsi le fait de ne pas purifier les nanotubes ne dégrade pas les propriétés mécaniques de la fibre. Pour le développement futur d'une ligne de filage multifilaments, cela signifie qu'il est possible de s'affranchir de l'étape contraignante de purification lors de la fabrication des dispersions.

## IV.2.2 ETIREMENTS A CHAUD

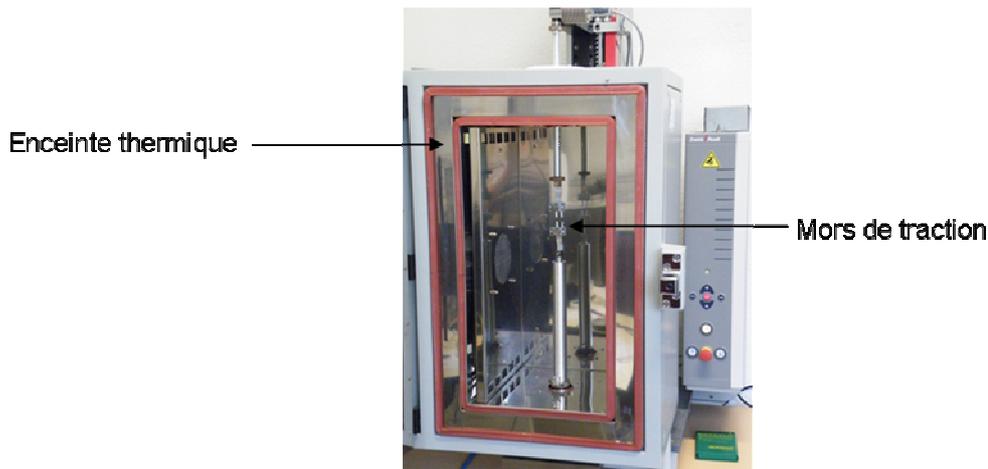
Nous venons d'étudier les propriétés mécaniques des fibres sans traitement particulier après l'étape de filage. Un traitement couramment utilisé dans l'industrie textile est l'étirement à chaud des fibres. Pour une composition de fibre donnée, les principales modifications structurales pouvant être induites au sein de la fibre sont le degré d'orientation des nanotubes et des chaînes polymères ainsi que la cristallinité du polymère. Les étirements à chaud permettent de modifier ces trois paramètres. Ce procédé, directement inspiré de l'industrie textile, consiste comme son nom l'indique, à imposer une contrainte aux fibres pour les étirer à une température fixée. Pour une efficacité maximale, la température est choisie entre la température de transition vitreuse du polymère ( $T_g$ ) et sa température de fusion ( $T_f$ ). Dans cette gamme de température les chaînes amorphes sont mobiles, ce qui facilite leur réarrangement lorsqu'elles sont soumises à une contrainte.

L'influence des différents paramètres du procédé d'étirement à chaud sur la structure des fibres et sur leurs propriétés mécaniques a été étudiée en détail dans la thèse de P. Miaudet [5]. Toutes les modifications structurales apportées par les étirements à chaud œuvrent dans le sens d'une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres ainsi que d'une diminution de l'allongement à la rupture. Des études sur des fibres de PVA pur montrent une grande influence du degré d'orientation et de cristallinité sur les propriétés mécaniques. L'augmentation de cristallinité est à la fois induite par la contrainte de l'étirement et par l'élévation de température. Cependant, des fibres étirées à chauds présentent une augmentation de cristallinité bien plus importante que celle de fibres ayant subies un simple traitement thermique [13].

Deux techniques sont possibles pour réaliser ces étirements à chaud : une méthode discontinue applicable au laboratoire et un procédé continu plus adapté pour des développements futurs sur une ligne de production.

### Etirements à chaud en discontinu

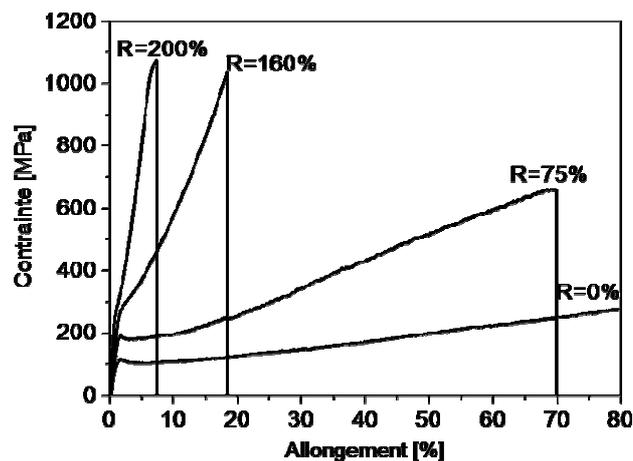
Il est possible de réaliser ces étirements de manière contrôlée via une enceinte thermique asservie à un contrôleur de température et couplée à un appareil de traction Zwick (Figure IV-6).



**Figure IV-6 :** Photographie de l'appareil de traction couplé à l'enceinte thermique pour les étirements à chaud des fibres

Une fibre de 25mm de longueur est préalablement fixée entre les mâchoires de l'appareil de traction avant d'être chauffée jusqu'à la température désirée à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois la température de consigne atteinte, ici  $150^{\circ}\text{C}$ , la fibre est étirée à  $3\%l_0\cdot\text{min}^{-1}$ , soit  $1,25\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , jusqu'à l'allongement voulu. L'échantillon est ensuite ramené à la température ambiante, toujours sous tension, par un refroidissement rapide, consistant à ouvrir la porte du four. La vitesse de refroidissement ne semble pas avoir d'impact particulier sur le degré d'orientation des chaînes polymères au sein des fibres [5].

Les fibres étirées sont des fibres de nanotubes de carbone monoparoi obtenues dans des bains statiques et contenant 15wt% de nanotubes. L'influence du taux d'étirement,  $R$ , sur les comportements en traction des fibres est présentée sur la figure ci-dessous (Figure IV-7).



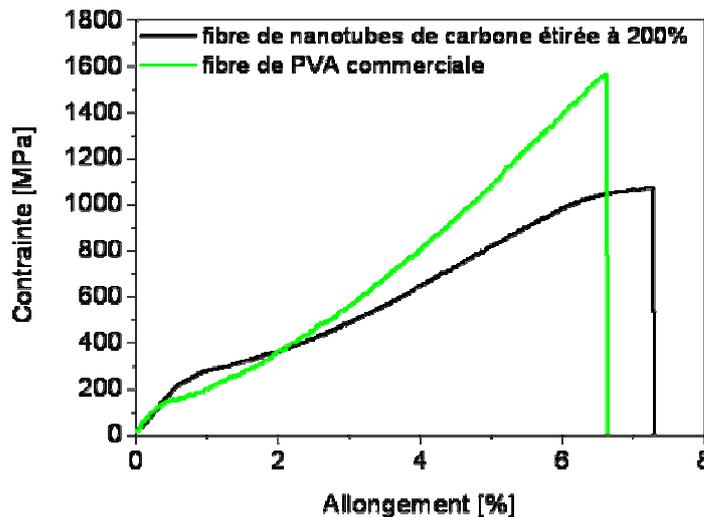
**Figure IV-7 :** Courbes contrainte – allongement de fibres de nanotubes de carbone monoparoi étirées à  $150^{\circ}\text{C}$ , en fonction du taux d'étirement  $R$ .

Il apparaît que l'allongement à la rupture diminue avec le taux d'étirement des fibres alors que le module d'Young et la contrainte augmentent de façon significative. Le tableau IV-6 résume les résultats obtenus :

Taux d'étirement [%]	<b>0</b>	<b>75</b>	<b>160</b>	<b>200</b>
Module d'Young [GPa]	12	20	27	38
Contrainte à la rupture [MPa]	400	650	1000	1100
Allongement [%]	130	70	18	7,3

**Tableau IV-6 :** Principales propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone monoparoi étirées à 150°C, en fonction de leur taux d'étirement.

Le module d'Young de fibres étirées à 200% atteint 38GPa pour un allongement de 7,3%. Il est intéressant de comparer ces propriétés avec celles obtenues pour des fibres polymères uniquement constituées de PVA et commercialisées. Des fibres PVA hautes performances commercialisées par la société japonaise Kuraray Co. Ltd, sont testées au laboratoire. Les courbes obtenues sont tracées sur la figure IV-8 :



**Figure IV-8 :** Comparaison des propriétés mécaniques d'une fibre de nanotubes de carbone monoparoi étirée à chaud à 200% et d'une fibre PVA commerciale.

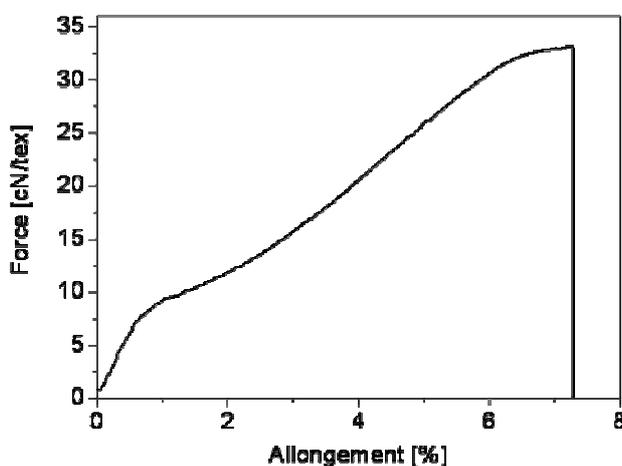
Les principales propriétés mécaniques pouvant être déduites des courbes ci-dessus sont données dans le tableau IV-7 :

Nature des fibres	<b>PVA Kuraray</b>	<b>PVA / SWNT 200% étirée</b>
Module d'Young [GPa]	39	38
Contrainte [MPa]	1600	1100
Allongement [%]	7	7,3

**Tableau IV-7 :** Principales propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone étirées à 200% et de fibres de PVA commercialisées par la société Kuraray Co. Ltd.

Les propriétés mécaniques des deux fibres sont comparables au niveau de l'allongement à la rupture et du module d'Young. Cependant, la contrainte à la rupture des fibres commerciales reste plus élevée.

Afin de s'affranchir de la porosité des fibres dans l'analyse des données, il est possible de normaliser la force non pas par la section de la fibre mais par sa masse linéique. La masse linéique s'exprime en tex et correspond au poids en gramme de 1000m de fibres. On obtient ainsi des courbes avec la contrainte en fonction de l'allongement, la contrainte est exprimée en CentiNewton par tex ( $\text{cN.tex}^{-1}$ ). 1000m de fibres de nanotubes de carbone étirée à 200% pèsent en moyenne 0,37g. Afin de pouvoir comparer les propriétés mécaniques des fibres de nanotubes de carbone avec celles de fibres dites « hautes performances » et utilisées classiquement pour des applications balistiques, les propriétés mécaniques de la fibre pré-étirée à chaud à 200% sont retracées en normalisant la force par la masse linéique (Figure IV-9).



**Figure IV-9 :** Courbe contrainte – allongement de fibre de nanotubes de carbone monoparoi étirée de 200% à 150°C.

Les propriétés mécaniques du Twaron 930, du Kevlar 930 et du Spectra 900 ont été mesurées par F. Veyet à l'ENSAIT (Roubaix) et sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-8) incluant également les valeurs obtenues avec les fibres de nanotubes.

Nature des fibres	Twaron 930	Kevlar 930	Spectra 900	PVA / SWNT 200% étirée
Module d'Young [GPa]	17	27,8	45	38
Contrainte [ $\text{cN.tex}^{-1}$ ]	75	113	279	34
Allongement [%]	3,9	3,2	2,9	7,3

**Tableau IV-8 :** Principales propriétés mécaniques de fibres hautes performances utilisées commercialement pour des applications balistiques ainsi que propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone monoparoi étirées à 200% à 150°C.

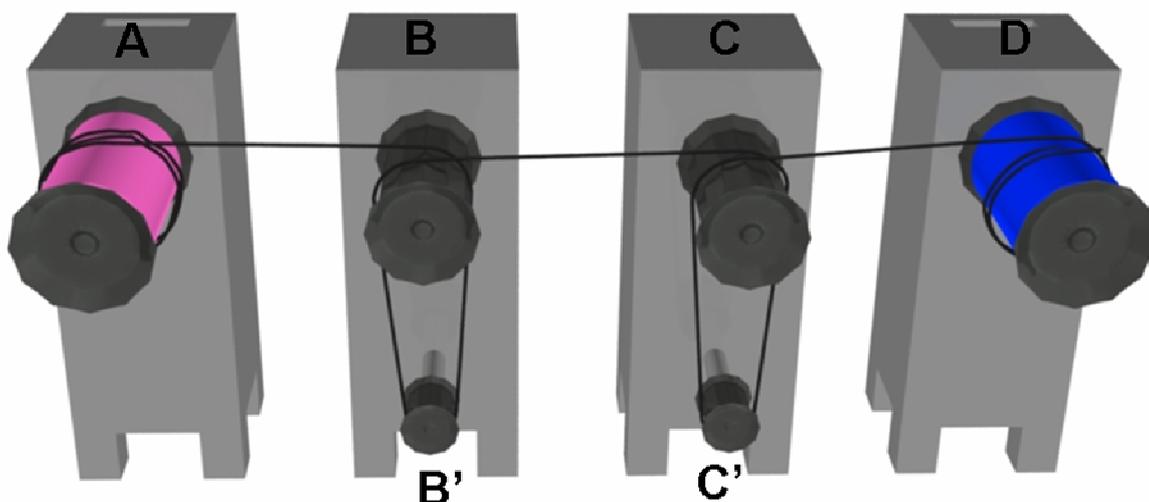
Il apparaît que si le module d'Young des fibres de nanotubes de carbone peut rivaliser avec celui des fibres hautes performances, les valeurs de contrainte sont encore trop faibles.

Un moyen d'élever la contrainte à la rupture est d'augmenter le pré-étirement à chaud. Cela permet d'augmenter encore le module d'Young tout en réduisant l'allongement à la rupture. Cependant, avec les fibres actuellement synthétisées, il est difficile d'atteindre des taux d'étirement supérieurs à 200%. Les fibres constituées de nanotubes de carbone multiparois sont les plus difficiles à étirer à chaud et cassent généralement avant même d'avoir atteint 100% d'étirement. Cela peut s'expliquer par l'importante tortuosité des nanotubes utilisés. Les nanotubes n'étant pas droits, ils s'alignent plus difficilement et concentrent des contraintes à leur voisinage conduisant à la rupture de la fibre lorsque celle-ci est sollicitée en traction.

Comme prédit par Griffith, une autre méthode pour obtenir des fibres aux propriétés mécaniques plus élevées est de réduire leur diamètre [14]. Cela revient à diminuer leur masse linéique. Ainsi, *Koziol & al* ont fabriqué des fibres de nanotubes de carbone monoparois avec une contrainte pouvant atteindre jusqu'à 9N/tex, pour un allongement de 6,5%. De telles fibres ont une densité linéaire de 0,04tex [15].

#### Etirements à chaud en continu

La méthode précédente permet d'étirer à chaud des fibres de façon parfaitement contrôlée. Cependant elle ne peut s'appliquer que sur des segments de fibres de quelques centimètres de long. Dans l'objectif d'appliquer ce post-traitement sur des bobines entières de fibres, il est important de développer un procédé en continu. Celui-ci fonctionne selon le schéma ci-dessous (Figure IV-10).



**Figure IV-10** : Schéma simplifié du fonctionnement de la ligne d'étirement à chaud en continu des fibres. Les deux cylindres centraux permettent de chauffer la fibre au dessus de la  $T_g$  du PVA et le gradient de vitesse entre les différents éléments permet d'étirer la fibre.

La fibre est débobinée (A) et vient au contact de deux cylindres tournants chauffants (B et C). Les vitesses de rotation ainsi que les températures de chauffe sont ajustables pour chacun des rouleaux. La fibre est ensuite rebobinée (D).

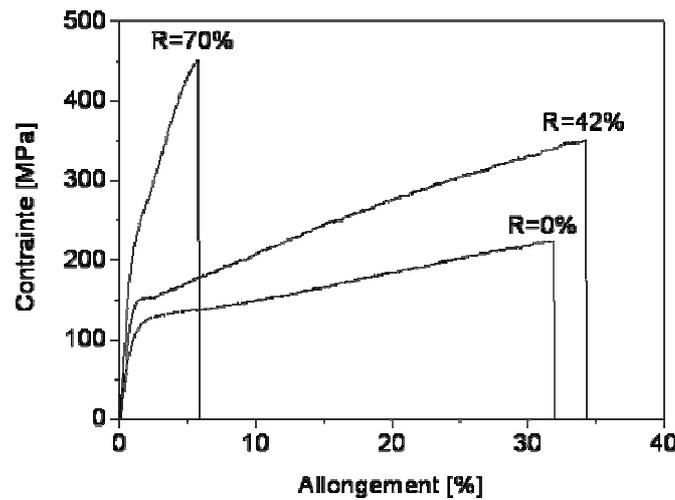
La fibre est donc chauffée localement, au dessus de sa  $T_g$ , lorsqu'elle est en contact avec les rouleaux. Afin d'optimiser la longueur de fibre chauffée, il est possible de faire faire à la fibre plusieurs tours sur le cylindre. Les petits cylindres (B' et C') situés en dessous ne chauffent pas et ont pour objectif d'éviter le glissement de la fibre sur les rouleaux chauffants. L'étirement a lieu entre les cylindres et également entre le dernier cylindre et le bobinoir. Les expériences sont faites à partir de bobines de fibres de nanotubes monoparoi non relavées à l'eau. Cela signifie que la fibre contient des cristaux de sel fortement préjudiciables à ses propriétés mécaniques. Les valeurs rapportées dans cette étude sont donc perfectibles et constituent des essais préliminaires à la mise en place de cet outil. Très prochainement, les étirements à chauds seront faits sur des fibres relavées afin d'atteindre des propriétés mécaniques optimales.

Les différents paramètres du procédé d'étirement sur lesquels il est possible de jouer sont :

- R1, le rapport de vitesse débobinoir / cylindre 1,
- T1, la température du cylindre 1,
- R2, le rapport de vitesse cylindre 2 / cylindre 1,
- T2, la température du cylindre 2.

La vitesse du bobinoir final s'adapte à celle du cylindre 2 grâce à un ressort mesurant la tension de la fibre. Ainsi, lorsque cette tension devient trop importante, le ressort s'étire entraînant le ralentissement du bobinage. A contrario, lorsque la tension de la fibre diminue, le ressort se rétracte et induit ainsi une accélération du bobinage.

La vitesse du débobinoir est fixée à  $2,1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ , ce qui correspond à la limite basse de l'appareil. Dans un premier temps,  $R1=1$ , et  $R2=1,42$ . Seul le premier cylindre est chauffé, avec  $T1=170^\circ\text{C}$  et  $T2=23^\circ\text{C}$ . Durant cette étape, la fibre subit donc un étirement de 42%. Plusieurs mètres de fibres sont ainsi étirés de façon continue. La bobine récupérée est de nouveau étirée dans les conditions suivantes :  $R1=1$ ,  $R2= 1,2$ ,  $T1=170^\circ\text{C}$  et  $T2=23^\circ\text{C}$ . Avec le cumul de ces deux étirements, la fibre finale a donc été étirée de 70%. La figure IV-11 rapporte les propriétés mécaniques de la fibre avant étirement, après le premier étirement et après le second étirement.



**Figure IV-11** : Courbes contrainte – allongement de fibres de nanotubes de carbone monoparoï étirées en continu, en fonction du taux d'étirement.

Ces propriétés sont résumées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-9) :

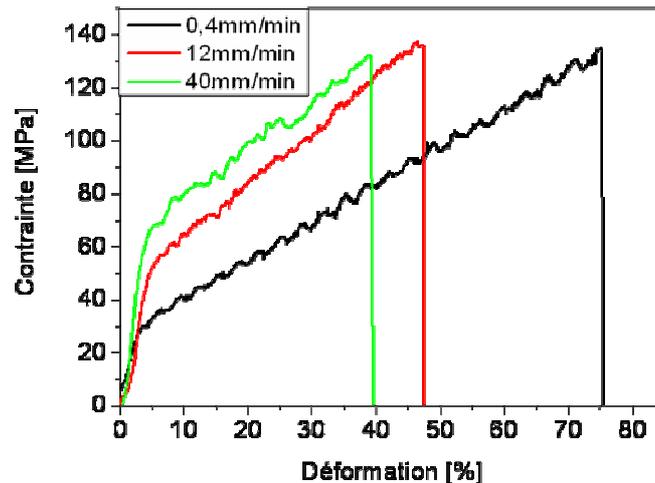
Taux d'allongement [%]	0	42	70
Module d'Young [GPa]	10,5	17,54	24
Contrainte [MPa]	223	350	450
Allongement [%]	32	35	5,8

**Tableau IV-9** : Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes monoparoï étirées à chaud en continu sur rouleaux chauffants.

On note une importante augmentation du module d'Young avec l'étirement. Cela résulte d'une augmentation de la cristallinité [11,16] et un renforcement induit par l'orientation des nanotubes et du polymère par rapport à l'axe de la fibre. Les faibles taux de déformation atteints par la fibre non pré-étirée s'expliquent par la présence de résidus de sels de coagulation dans la fibre. Ces cristaux de sels représentent des zones non déformables lorsque la fibre est étirée. De plus, le diamètre de la fibre diminue lors de l'allongement. La réduction du diamètre est également limitée par la taille des cristaux de sel. D'autres expériences consistant à chauffer les deux rouleaux à différentes températures et à modifier les vitesses d'entraînement de la fibre ont été effectuées. Cependant, les étirements réalisés jusqu'à présent sur cette ligne continue n'ont pas permis d'atteindre des pré-déformations supérieures à 100%.

Les vitesses de déformation des fibres sont très différentes entre le montage en continu et l'appareil de traction. La fibre est étirée à  $2,1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  dans le premier cas alors qu'elle est sollicitée à  $0,75 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  dans le second cas. La fibre est donc déformée 2800 fois plus rapidement sur les rouleaux chauffants que dans l'appareil de traction couplé à

l'enceinte thermique. Cela peut également expliquer les faibles taux de déformation atteints (<100%). Afin d'étudier l'influence de la vitesse d'étirement sur la déformation de la fibre, une expérience a été faite sur des segments de fibre de 25mm à l'aide de l'appareil de traction. La fibre est maintenue à 120°C et déformée à vitesse constante jusqu'à la rupture. 3 vitesses différentes ont été utilisées : 0,4mm.min<sup>-1</sup>, 12mm.min<sup>-1</sup> et 40mm.min<sup>-1</sup>. Ces vitesses restent éloignées de celle appliquée par les rouleaux chauffants mais elles permettent néanmoins de donner une tendance quant au comportement des fibres. Les courbes de déformation obtenues à 120°C pour les 3 vitesses de sollicitation sont représentées sur la figure IV-12.



**Figure IV-12 :** Courbes contrainte – allongement de fibres de nanotubes de carbone monoparoï sous chauffage à 120°C et étirée à différentes vitesses.

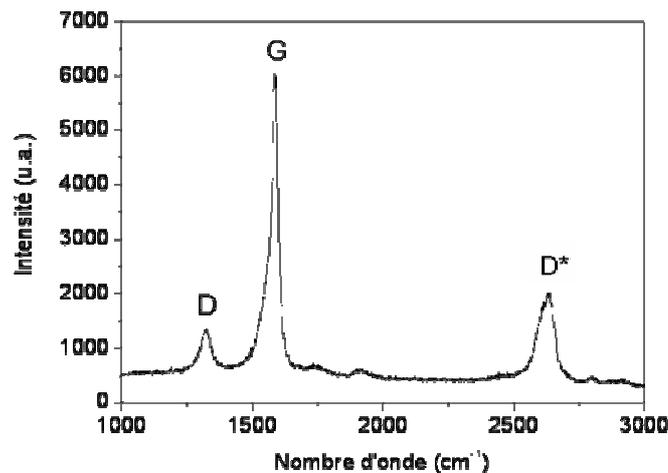
On observe que plus la vitesse d'étirement est importante et moins la fibre va se déformer. Ainsi, l'allongement à la rupture est environ deux fois plus petit lorsque la vitesse de sollicitation est 100 fois plus rapide. Cependant, la contrainte à la rupture est équivalente pour les trois essais effectués. Une étude menée par Wu & al. montre que plus la vitesse d'étirement est rapide et plus le pourcentage de cristallinité est grand [13].

### IV.2.3 ETUDE DU TRANSFERT DE CONTRAINTE

Le renfort induit par les nanotubes de carbone dans une fibre composite PVA – NTC dépend principalement du transfert de contrainte. Celui-ci est régi entre autres par l'adhésion entre la matrice de PVA et les nanotubes. S'il est efficace, les nanotubes vont se déformer lorsque la fibre est sollicitée en traction. Ce transfert de contrainte est difficile à caractériser. Cependant, la spectroscopie Raman permet d'y accéder. La spectroscopie Raman permet d'évaluer le transfert de contrainte entre les nanotubes et leur matrice en suivant un mode résonnant particulier des nanotubes.

Nous nous intéressons ici à l'influence des étirements à chaud sur l'adhésion et sur le transfert de contrainte PVA – nanotubes. En effet, il est connu que les traitements thermiques des fibres de nanotubes de carbone conduisent à de la trans-cristallinité, c'est-à-dire à une cristallisation du polymère à l'interface des nanotubes. Cette trans-cristallinité devrait d'après certains auteurs [13, 16] conduire à un meilleur transfert de contrainte. Cela est déduit de corrélations entre des propriétés mécaniques et des traitements thermiques effectués. En effet, il est bien établi que des étirements à chaud et des recuits induisent de la trans-cristallinité. Il est observé parallèlement une amélioration du module d'Young. Mais l'origine de cette augmentation reste floue dans la mesure où elle peut provenir du polymère lui-même, comme d'une réelle amélioration du transfert de contraintes. Malheureusement, ce transfert de contraintes n'a jamais été mesuré directement et cette question reste ouverte. Nous allons voir dans ce paragraphe comment la spectroscopie Raman permet d'accéder à cette information.

La figure IV-13 représente le spectre Raman de nanotubes de carbone monoparoi. Dans le cas de matériaux composites à base de nanotubes de carbone, il a déjà été observé un décalage de la bande D\*, aussi appelée G' et normalement située à  $2609\text{cm}^{-1}$ , lorsque le matériau est étiré [17-21].



**Figure IV-13 :** Spectre Raman de nanotubes de carbone monoparoi présents dans une fibre composite PVA / NTC. Les bandes D, G et D\* sont respectivement à  $1320$ ,  $1580$  et  $2609\text{ cm}^{-1}$ .

La bande D\* reflète un mode de respiration des atomes de carbone dans le feuillet de graphène constituant les nanotubes de carbone monoparoi. Ce mode est très sensible à toutes déformations axiales des nanotubes et il est donc particulièrement sensible aux contraintes appliquées aux nanotubes par la matrice polymère. La bande D\* est ainsi efficace pour évaluer le transfert de contrainte dans les matériaux composites. Une relation linéaire existe entre le décalage de nombre d'onde de la bande D\* des nanotubes monoparoi et la contrainte appliquée dans le domaine élastique de déformation. En appelant  $\Delta\text{WN}$  le décalage en nombre d'onde entre une fibre non déformée et une fibre étirée et  $\epsilon$  la

déformation de la fibre, on a  $\Delta W_N = m \cdot \epsilon$ . Une pente  $m$  importante reflète une bonne adhésion entre la matrice et la charge.

*Zhang & al.* ont mesuré la position de la bande  $D^*$  en fonction de l'allongement d'un film composite contenant 5wt% de nanotubes monoparoi [20]. Ils observent un déplacement de la bande  $D^*$  vers les plus petites fréquences. Ce déplacement est très marqué dans le régime élastique de la déformation, traduisant un bon transfert de contrainte.

Une étude récente menée par *Lachman et al.* s'intéresse au transfert de contrainte dans des fibres composites PVA / SWNT [22]. Deux sortes de nanotubes sont utilisées, des nanotubes non fonctionnalisés et des nanotubes fonctionnalisés avec des groupements carboxyliques en surface. Il a été observé par spectroscopie Raman que les nanotubes fonctionnalisés conduisaient à un transfert de contrainte et à une adhésion plus importants. Pour des déformations dans le régime plastique, on n'observe plus de décalage de la bande  $D^*$ . Cela signifie que les nanotubes ne se déforment plus lors de la sollicitation. Cela s'explique par le fait que dans le régime plastique, il y a glissement des chaînes polymères les unes par rapport aux autres ainsi qu'un glissement des chaînes polymères sur les nanotubes de carbone.

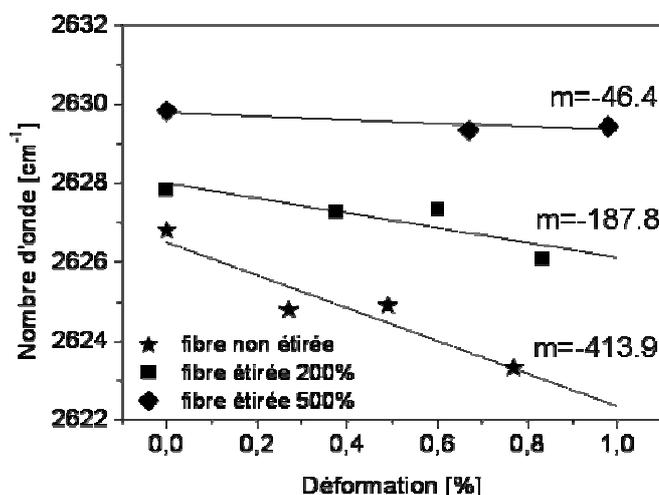
La même démarche est ici utilisée afin d'étudier le transfert de contrainte dans des fibres de nanotubes pré-déformées à chaud. Les fibres sont synthétisées par l'injection d'une dispersion de nanotubes dans un bain rotatif coagulant de PVA [7]. Les fibres ainsi obtenues contiennent en moyenne 15wt% de nanotubes. Différents traitements sont alors appliqués :

- pré-étirement à chaud à différents taux d'allongement à 150°C
- pré-étirement à chaud à différents taux d'allongement à 150°C suivi d'un second traitement thermique à 150°C pendant 2 heures

Dans le dernier cas, les fibres de nanotubes se contractent lors du second traitement thermique pour atteindre une taille voisine de celle d'avant étirement [6]. Les fibres sont ensuite analysées avec un spectromètre Raman de marque Renishaw et un laser helium-néon à 632,8nm. La polarisation du laser est parallèle à la direction de traction. Six spectres sont collectés environ tous les 0,2% de déformation de la fibre. L'étude se fait uniquement dans le domaine élastique du matériau, soit dans le premier pourcent de déformation. J'ai effectué les mesures au Weizmann Institute of Science (Israël), dans l'équipe de D. Wagner, spécialiste et pionnier de cette approche.

Le pic de la bande  $D^*$  est ajusté par une fonction Lorentzienne afin de déterminer avec précision la position du sommet du pic. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence du taux de pré-déformation sur l'adhésion interfaciale PVA – nanotubes.

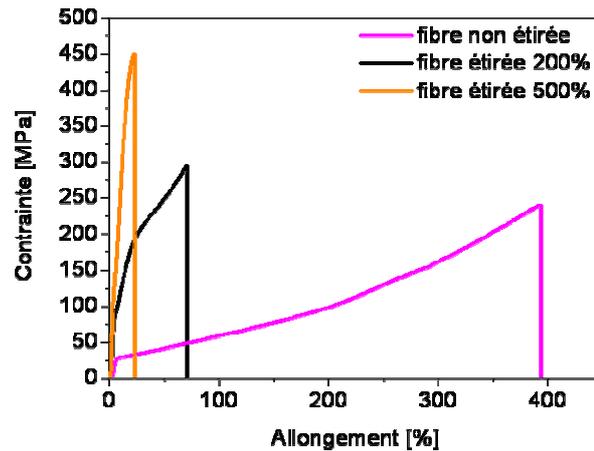
La figure IV-14 rapporte l'évolution du nombre d'onde de la bande D\* en fonction du pré-étirement appliqué pour des fibres pré-étirées à chaud à différents taux d'allongement : 0, 200 et 500%.



**Figure IV-14 :** Courbes du nombre d'onde de la bande Raman D\* en fonction de la pré-déformation des fibres pour des fibres ayant subi différents étirements à chaud.

Le déplacement de la bande D\* lorsque la fibre est sollicitée en traction prouve que les nanotubes se déforment. Pour les trois échantillons, dans le domaine élastique, les points expérimentaux forment une droite. Une fibre sans aucun traitement, c'est-à-dire non étirée, présente une pente de  $-413 \text{ cm}^{-1}/\%$ , une fibre pré-étirée de 200%, une pente de  $-187 \text{ cm}^{-1}/\%$  et enfin une fibre pré-étirée de 800%, une pente de  $-46 \text{ cm}^{-1}/\%$ . Ainsi, plus la fibre a été pré-étirée et plus la pente du déplacement de sa bande D\* est faible. Un déplacement faible de la bande D\* est synonyme d'une déformation axiale faible du nanotube. Cela signifie que dans le cas des fibres pré-étirées, les nanotubes se déforment très peu lorsque la fibre est sollicitée en traction. Cela peut s'expliquer par le fait que les nanotubes sont déjà pré-contraints par le pré-étirement et ainsi, ils peuvent beaucoup moins se déformer de nouveau lorsque la fibre est sollicitée en traction. Cette précontrainte est d'autant plus prononcée que le pré-étirement est grand. Ainsi, on observe un très léger déplacement de la bande D\* et donc une pente de seulement  $46 \text{ cm}^{-1}/\%$  pour des fibres pré-étirées à 500%.

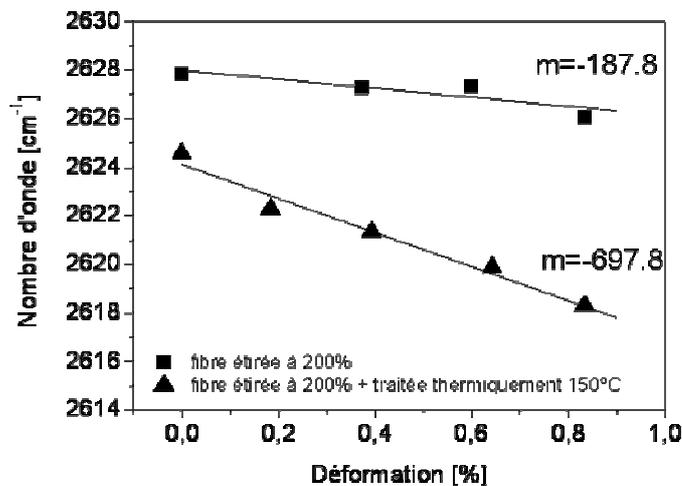
Afin d'étudier le comportement mécanique de ces fibres, les courbes de traction de ces fibres sont représentées sur la Figure IV-15. On étudie ici le comportement mécanique jusqu'à la rupture de la fibre, cela inclut donc le régime élastique et le régime plastique.



**Figure IV-15 :** Courbes contrainte-allongement de fibres de nanotubes de carbone monoparoï pour des fibres ayant subi différents étirements à chaud.

Les pré-étirements conduisent donc à des fibres aux modules d'Young et aux contraintes à la rupture plus élevés que des fibres non traitées. Cependant, comme vu par l'étude de spectroscopie Raman, les pré-étirements génèrent aussi une contrainte résiduelle dans le matériau, réduisant ainsi la capacité des nanotubes à répondre à une nouvelle sollicitation en tension. Le transfert de contrainte du PVA vers les nanotubes est alors moins efficace.

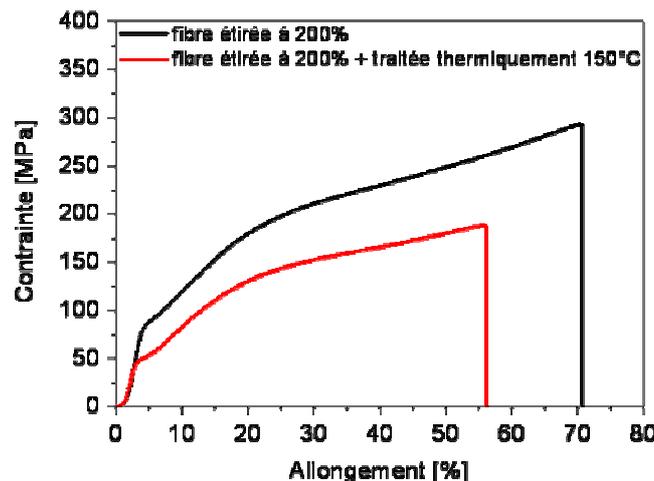
Afin de valider le fait que les nanotubes sont précontraints dans les fibres pré-étirées, des fibres pré-étirées sont chauffées de nouveau à 150°C afin de relaxer les contraintes emmagasinées lors de la pré-déformation. Durant ce second traitement thermique, la fibre se contracte pour atteindre une longueur proche de celle d'avant déformation, c'est l'effet mémoire de forme. Cette fibre diffère d'une fibre non traitée par sa trans-cristallinité. La figure IV-16 présente les résultats de spectroscopie Raman obtenus lorsque les fibres sont déformées dans leur domaine élastique.



**Figure IV-16 :** Courbes du nombre d'onde de la bande Raman D\* en fonction de la déformation des fibres pour des fibres ayant subi différents traitements.

La pente obtenue pour la fibre étirée à chaud puis rechauffée est nettement plus élevée, le déplacement de la bande D\* est plus important. Cela signifie qu'une fibre ayant pu relaxer les contraintes résiduelles grâce à un second traitement thermique contient des nanotubes qui peuvent à nouveau se déformer. Le transfert de contrainte entre la matrice et les nanotubes est donc plus important que pour une fibre juste pré-déformée. En effet, dans le cas d'une fibre pré-déformée à 200%, les nanotubes sont orientés à  $\pm 23^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre [5] et, comme nous l'avons vu dans l'étude précédente, ils sont déjà sous contrainte. Ils vont difficilement se déformer davantage lorsque la fibre est de nouveau sollicitée en traction. A l'inverse, la fibre ayant subi un second traitement thermique après l'étirement à chaud a pu relaxer les contraintes imposées par l'étirement. Les nanotubes ne sont alors plus sous contrainte et redeviennent sensibles à une nouvelle déformation. La pente obtenue est alors de  $-697\text{cm}^{-1}/\%$ .

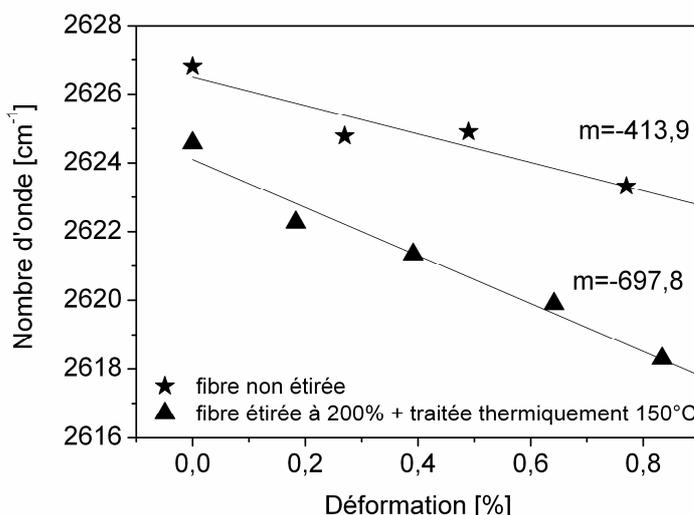
Ces fibres ont également été étudiées en traction classique afin de voir l'influence de la relaxation sur les propriétés mécaniques des fibres. La figure IV-17 présente les courbes contrainte-allongement d'une fibre pré-étirée à 200%, et de cette même fibre après un nouveau traitement thermique.



**Figure IV-17 :** Courbes contrainte-allongement de fibres de nanotubes de carbone monoparoi pour une fibre pré-étirée à 200% et une fibre pré-étirée à 200% avant un second traitement thermique induisant la manifestation de l'effet mémoire de forme.

On observe que les propriétés mécaniques de la fibre ayant été retraitée thermiquement (courbe rouge) sont légèrement inférieures à celle d'une fibre non traitée thermiquement après un pré-étirement à chaud (courbe noire). Le meilleur transfert de contrainte caractérisé pour la fibre retraitée thermiquement devrait conduire à un module d'Young plus élevé que pour une fibre sans second traitement thermique. Cependant, durant ce second traitement, l'orientation des nanotubes et des chaînes polymères induite par la pré-déformation est perdue. Cela tend à faire diminuer le module d'Young. Ces deux phénomènes antagonistes expliquent que la fibre retraitée thermiquement présente un module d'Young inférieur.

Afin de valider l'hypothèse que c'est bien la trans-cristallinité qui est à l'origine de ce transfert de contrainte, comparons le déplacement de la bande D\* d'une fibre non traitée et d'une fibre ayant subi deux traitement thermique (Figure IV-18). La seconde fibre a d'abord été pré-déformée à 200% avant d'être de nouveau chauffée pour retrouver sa taille par l'effet de mémoire de forme. Ces deux fibres diffèrent par leur histoire thermique et donc par leur trans-cristallinité.



**Figure IV-18 :** Courbes du nombre d'onde de la bande Raman D\* en fonction de la déformation des fibres pour des fibres ayant subi différents traitements.

Ainsi, l'échantillon présentant de la trans-cristallinité induite par la pré-déformation à chaud et ayant relaxé les contraintes présente une pente plus élevée qu'une fibre non pré-déformée. Cette valeur est également supérieure à celles rapportées précédemment dans la littérature pour des fibres PVA-NTC non traitées [22, 23]. C'est une preuve que la trans-cristallinité implique bien un meilleur transfert de contrainte. Les nanotubes participent donc directement à l'amélioration des propriétés mécaniques, il ne s'agit pas seulement d'une modification de la structure du polymère.

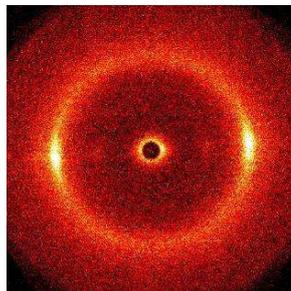
#### IV.2.4 ORIENTATION DES CHAINES POLYMERES ET DES NANOTUBES DE CARBONE

Les étirements à chaud imposent donc des modifications structurales importantes au sein des fibres. Ces modifications peuvent être suivies par diffraction des rayons X. Les expériences sont réalisées sur un appareil commercial Nanostar fabriqué par la société Bruker. Il comporte un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Une optique constituée de deux miroirs de Goebbels sélectionne la raie K<sub>α</sub> (λ=1,54 Å) du cuivre. Le faisceau sous vide est collimaté par trois trous, les « Pinholes ».

Un détecteur à fils « HiStar » de Bruker de dimensions 22 x 22 cm est placé à la distance D de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel. On obtient ainsi l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction du vecteur de diffusion  $q = (4\pi/\lambda).\sin\theta$ , où  $2\theta$  est l'angle de diffusion. La gamme de vecteur de diffusion disponible dépend de la géométrie adoptée. En configuration « grands angles », les valeurs maximales atteignent  $2\text{\AA}^{-1}$ .

### Diffraction des rayons X de fibres de nanotubes de carbone

Dans les fibres de nanotubes de carbone, les différents constituants vont diffracter à un ou plusieurs vecteurs d'onde qui leur sont propres. La figure IV-19 représente le spectre 2D d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois.

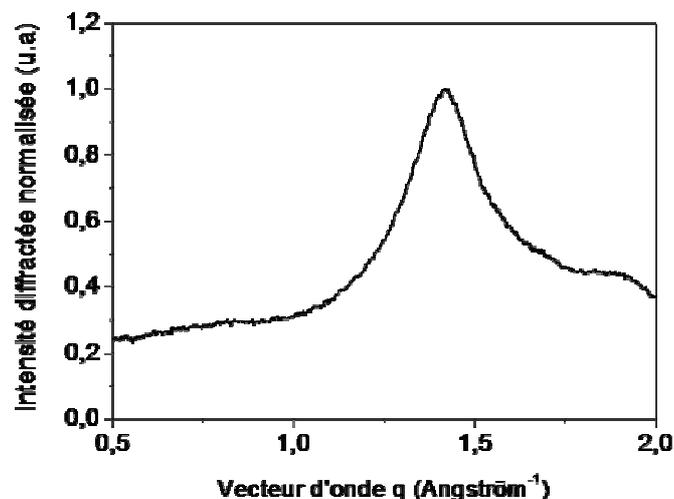


*Figure IV-19 : Spectre 2D d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois.*

A partir de ce spectre 2D, il est possible de déduire des informations à la fois sur la composition et sur la structure de la fibre.

### Informations sur la composition

Pour obtenir des informations sur la composition de l'échantillon, on intègre l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde (Figure IV-20), à partir du spectre 2D présenté précédemment.



*Figure IV-20 : Intensité diffractée par une fibre de nanotubes multiparois en fonction du vecteur d'onde.*

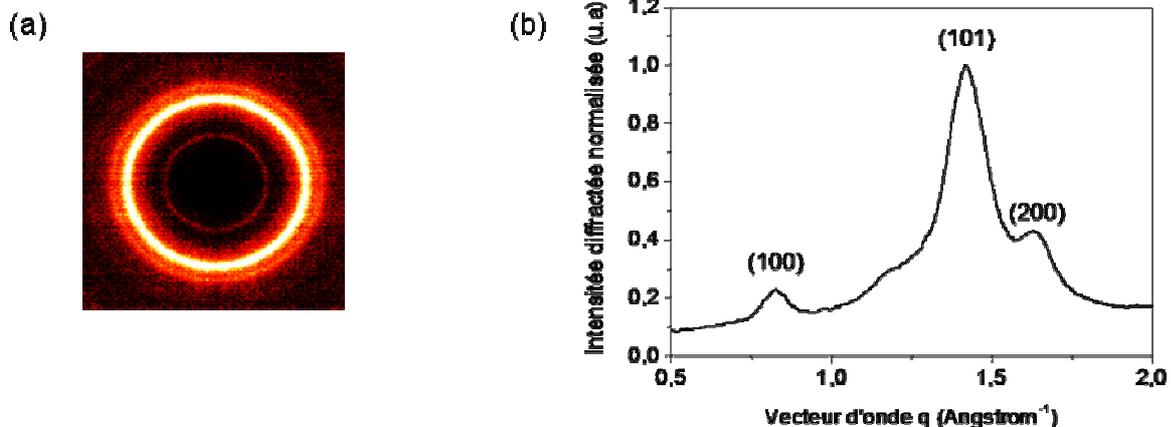
Sur le graphique précédent, on observe plusieurs pics à différents vecteurs d'onde, chacun associé à une distance caractéristique au sein de l'échantillon.

#### - Les nanotubes de carbone

Selon leur nature, les nanotubes ne sont pas organisés de la même manière. Les nanotubes monoparois sont organisés sous forme de faisceaux formant un réseau hexagonal. C'est ce réseau hexagonal qui permet de remonter à l'orientation des nanotubes. Selon leur diamètre, un pic de diffraction au premier ordre peut être observé à  $0,4 < q < 0,6 \text{ \AA}^{-1}$  [24]. Les nanotubes multiparois, quant à eux, sont constitués de cylindres graphitiques coaxiaux et un pic de diffraction peut être observé à  $q=1,85 \text{ \AA}^{-1}$ , comme pour le graphite [25].

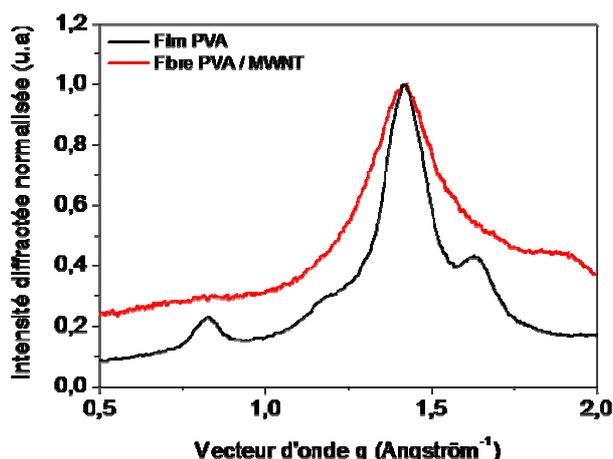
#### - Le PVA

Le spectre de diffraction des rayons X du PVA présente différents pics relatifs à l'organisation des chaînes de polymère selon un réseau cristallin de type monoclinique [8, 16, 26]. Ces pics correspondent à des distances inter-réticulaires au sein des domaines cristallins du PVA (Figure IV-21).



**Figure IV-21 :** (a) Spectre 2D et (b) intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde d'un film de PVA. Chaque pic correspond à la distance inter-réticulaire d'une famille de plans du réseau cristallin dont les indices de Miller sont indiqués entre parenthèses [8, 16, 26].

Le spectre d'une fibre de nanotubes présente le pic caractéristique du PVA (101) à  $q=1,42 \text{ \AA}^{-1}$  (Figure IV-22).

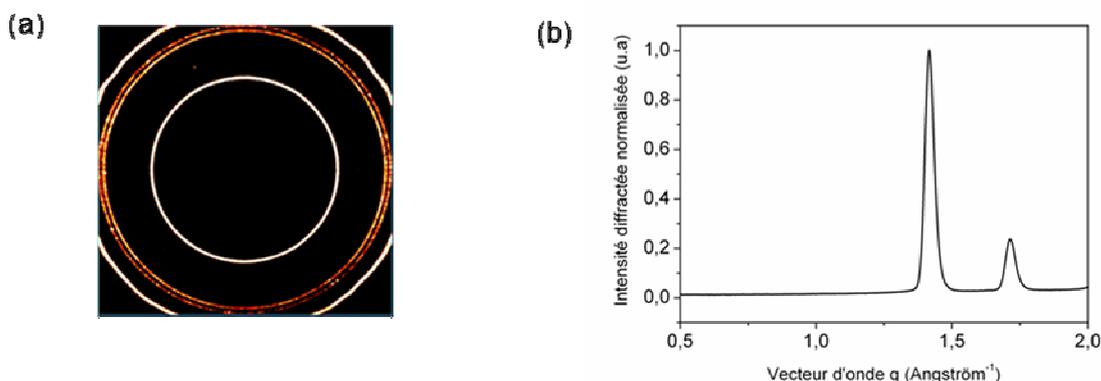


**Figure IV-22 :** Comparaison de l'intensité diffractée normalisée en fonction du vecteur d'onde, d'un film de PVA et d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois.

Pour les autres vecteurs d'ondes, les pics sont difficilement observables. Afin d'obtenir des informations sur le PVA, c'est donc le pic (101) qui sera utilisé pour comparer les différents échantillons. On observe également un pic de diffraction des nanotubes multiparois vers  $1,85 \text{ \AA}^{-1}$ . Celui-ci sera également étudié pour obtenir des informations structurales. L'intensité de ce pic dépend de la quantité de nanotubes dans la fibre et du nombre de parois. Dans notre cas, nous travaillons généralement avec une fraction massique de nanotubes multiparois inférieure à 30%, ce pic n'est donc pas toujours très visible. Pour les fibres réalisées à partir de dispersions contenant des nanotubes monoparois, le léger pic de diffraction des faisceaux est discernable vers  $0,45 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### - Le sulfate de sodium

Le bain de coagulation permettant l'obtention des fibres est constitué d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Si la fibre n'est pas bien rincée après l'étape de coagulation, il arrive qu'il reste des cristaux de sel sur la fibre. On observe alors des pics additionnels sur le spectre de diffraction de la fibre de nanotubes de carbone. Le spectre de diffraction du sulfate de sodium est donné en figure IV-23.

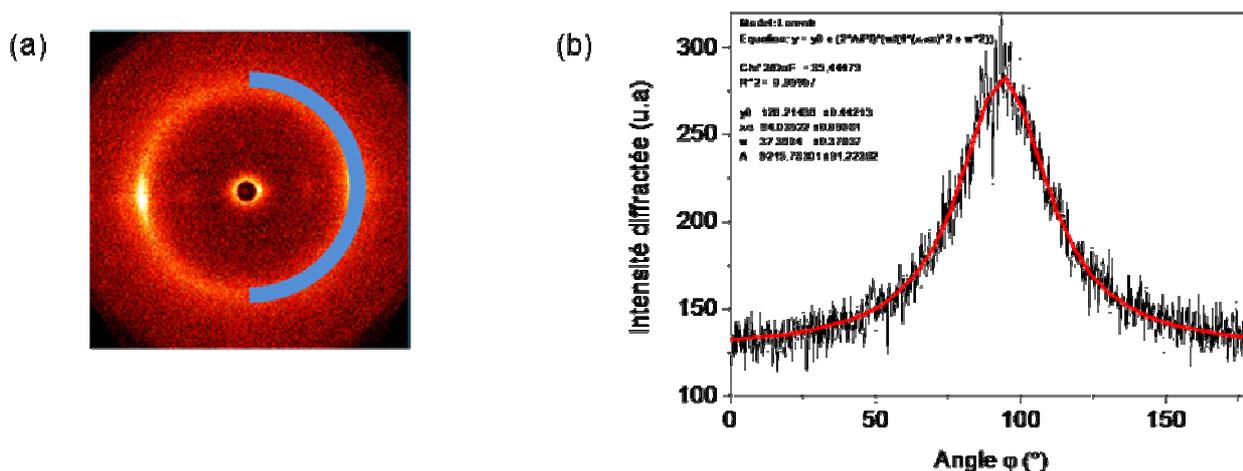


**Figure IV-23 :** (a) Spectre 2D et (b) intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde de poudre de sulfate de sodium.

Le pic d'intensité la plus importante se situe à une longueur d'onde  $q=1,40 \text{ \AA}^{-1}$ , soit très proche du pic (101) du PVA. Il est donc important de s'affranchir de toute trace de sel sur la fibre pour mener une étude correcte des propriétés structurales du polymère.

### Informations sur l'orientation

Une fois chacun des pics de diffraction attribués, on peut obtenir des informations sur l'orientation moyenne du PVA ou des nanotubes. Pour cela, sur le spectre 2D de la fibre, on effectue une intégration angulaire selon  $\varphi$  (demi-cercle bleu sur la figure IV-24) à  $1,42 \text{ \AA}^{-1}$ . Dans le cas d'une distribution aléatoire, la figure de diffraction présentera des anneaux d'intensité uniforme. Pour des échantillons anisotropes, comme la fibre présentée, on observe plutôt des taches et l'intensité diffractée à ce vecteur d'onde en fonction de l'angle peut ensuite être ajustée par un modèle de distribution Lorentzien (Figure IV-24). Cette méthode a déjà été développée et discutée en détail, notamment par *Launois & al.* [27, 28].



**Figure IV-24 :** (a) Spectre 2D d'une fibre de nanotubes de carbone. Le demi-cercle bleu correspond à la zone d'intégration angulaire. (b) Intensité diffractée en fonction de l'angle au vecteur d'onde défini par le demi-cercle bleu. La courbe rouge correspond au paramétrage des points expérimentaux par une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est d'environ  $37^\circ$ .

Il est alors possible d'évaluer une orientation moyenne des chaînes polymères par rapport à l'axe de la fibre en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic lorentzien. Par exemple, pour la fibre présentée ici, la largeur à mi hauteur est de  $37^\circ$ , les chaînes polymères sont donc orientées en moyenne à  $\pm 18,5^\circ$  selon l'axe de la fibre. Le même type de traitement peut être effectué à  $1,85 \text{ \AA}^{-1}$  ou à  $0,45 \text{ \AA}^{-1}$  selon la nature des nanotubes utilisés pour en déduire leur orientation moyenne au sein de la fibre [28].

### Résultats

Le tableau ci-dessous (Tableau IV-10) résume les orientations obtenues pour les différentes fibres étudiées, avant et après étirement à chaud de 100% à 150°C.

Fibres étudiées	Orientation des chaînes de polymère	Orientation des nanotubes de carbone
PVA	$\pm 17^\circ$	
PVA étirées 100%	$\pm 5^\circ$	
PVA + Brij®78	$\pm 18^\circ$	
PVA + Brij®78 étirées 100%	$\pm 8,5^\circ$	
PVA + Brij®78 + SWNT	$\pm 14,5^\circ$	$\pm 10,5$
PVA + Brij®78 + SWNT – étirées 100%	$\pm 10$	$\pm 11,5$
PVA + Brij®78 + MWNT	$\pm 15,5$	$\pm 25$
PVA + Brij®78 + MWNT – étirées 100%	$\pm 7,5$	$\pm 8$

**Tableau IV-10 :** Orientation des chaînes de polymère et des nanotubes de carbone dans les fibres obtenues par coagulation avant et après étirement à chaud.

## Discussion

Le procédé de filage en bains statiques conduit à des fibres dont l'orientation des chaînes polymères avant étirement à chaud est comprise entre  $\pm 14,5$  et  $\pm 18^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre. Bien que durant le procédé de filage les fibres de PVA soient étirées d'un facteur 14 alors que les fibres contenant des nanotubes de carbone ont été étirées 5,6 fois, l'orientation des chaînes de PVA est supérieure pour les fibres à base de nanotubes. Les nanotubes de carbone favorisent donc l'orientation des chaînes polymères [16].

L'orientation obtenue pour les chaînes de PVA est supérieure à celle précédemment rapportée pour des fibres PVA/NTC obtenues par le procédé en co-écoulement [4]. La fibre n'était alors pas étirée durant le procédé de filage et les chaînes de PVA étaient orientées à  $\pm 27^\circ$ . Concernant l'orientation des nanotubes de carbone, on note une grande différence entre les nanotubes monoparoi et les nanotubes multiparoi. La faible orientation des nanotubes multiparoi peut s'expliquer par leur importante tortuosité conduisant à une intensité diffractée plus étalée.

Comme démontré par *Miaudet et al.*, [4] un pré-étirement des fibres permet d'augmenter la cristallinité ainsi que l'orientation des chaînes polymères et des nanotubes de carbone dans la fibre. Un étirement de 100% des fibres permet d'obtenir des chaînes polymères orientées jusqu'à  $\pm 5^\circ$  par rapport à l'axe de la fibre dans le cas des fibres uniquement composées de polymère. On ne note pas d'influence de cet étirement sur l'orientation des nanotubes monoparoi. Cela peut être dû au fait que cette orientation est

déjà pratiquement maximale. En effet, *Miaudet et al.*, atteignent une orientation de  $\pm 9^\circ$  après un étirement à chaud de 850%. En revanche, l'étirement a un fort impact sur l'orientation des nanotubes multiparois. Celle-ci est améliorée d'un facteur 3 pour atteindre la valeur de  $\pm 8^\circ$ .

## IV.3 PROPRIETES ELECTRIQUES DES FIBRES.

Les résultats présentés dans ce paragraphe ne concernent que les fibres de nanotubes de carbone multiparois. Celles-ci sont synthétisées selon le procédé de filage en bains statiques précédemment décrit, à partir de nanotubes multiparois fournis par la société Arkema (lot 6078) et purifiés au laboratoire. Les valeurs de résistivité dépendent de la nature des nanotubes utilisés. Sur les fibres de nanotubes monoparois, la conductivité est en deçà du seuil de détection de l'appareil de mesure utilisé. En effet, les nanotubes monoparois contiennent une fraction importante de tubes semi-conducteurs. De plus, leur plus petit diamètre limite la surface des zones de contact inter-tubes et par conséquent la conductivité des fibres. Enfin, leur fraction volumique dans les fibres est moindre qu'avec les nanotubes multiparois.

### IV.3.1 RESISTIVITE

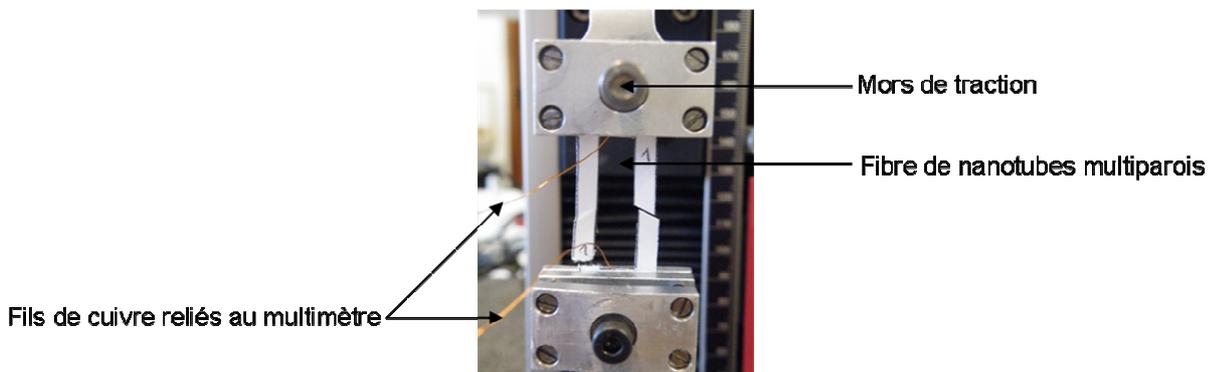
Les propriétés électriques des fibres peuvent être caractérisées par des mesures en deux points avec un multimètre Keithley 2000. Nous avons au préalable vérifié que les résistances de contact étaient négligeables.

En moyenne, les fibres contenant 15wt% de nanotubes ont une résistivité de l'ordre de quelques dizaines de  $\Omega \cdot \text{cm}$ .

Cependant, il s'avère que la résistivité des fibres est variable d'un échantillon à l'autre bien que ceux-ci soient obtenus dans des conditions de filage identiques. Cela peut être dû à des étirements de la fibre non contrôlés durant le procédé de filage. En effet, il est possible que la fibre « glisse » sur les bobinoirs intermédiaires aux différentes étapes du procédé. Cela nuit donc à la reproductibilité des mesures électriques. Cette conductivité reste supérieure à celle rapporté par *Xue & al.* pour des fibres de nanotubes obtenues sans tensioactif et sans homogénéisation de la dispersion [29]. Pour des fibres contenant 10wt% de nanotubes, ils obtiennent une résistivité de plusieurs  $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  et cette valeur peut atteindre la dizaine de  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  lorsque la fibre est chargée à 40wt% en nanotubes. De plus, ils ne mesurent pas une conductivité homogène le long de la fibre. Selon eux, cela peut s'expliquer par une dispersion non homogène des nanotubes dans la matrice.

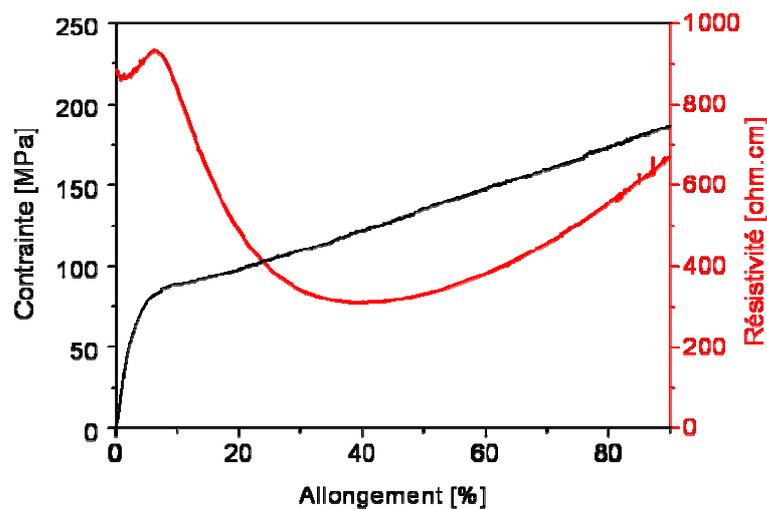
### IV.3.2 PROPRIETES DE PIEZO-RESISTIVITE

La résistivité est une valeur sensible à l'étirement. Afin d'étudier ce phénomène, il est possible de faire des mesures de résistance in-situ durant un test de traction. Pour cela, la fibre est fixée sur un cadre en papier. Avec de la colle carbone, on assure le contact entre la fibre et un fil de cuivre, cela pour chaque extrémité de la fibre. L'éprouvette est ensuite placée entre les mors de la machine de traction Zwick (Figure IV-25). Les fibres sont étirées à la vitesse de 1% de déformation par minute. Les fils de cuivre sont reliés via des pinces à un multimètre Keithley 2000. Un programme informatique développé par la cellule instrumentation du laboratoire permet d'enregistrer l'évolution de la résistance en fonction du temps.



**Figure IV-25 :** Photographie de l'appareil de traction relié au multimètre pour les mesures de conductivité.

On obtient alors la courbe classique contrainte-allongement ainsi que la courbe résistivité-allongement (Figure IV-26).

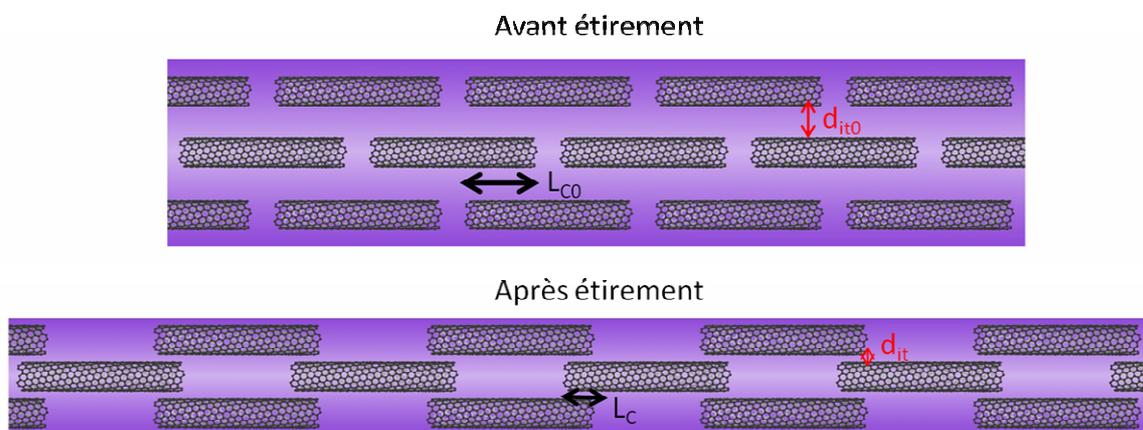


**Figure IV-26 :** Evolution conjointe de la résistivité (rouge) et de la contrainte (noir) de fibres contenant 15wt% de nanotubes multiparois en fonction du taux d'allongement.

On observe trois régimes distincts dans le comportement électrique de la fibre lorsque celle-ci est étirée. Une légère augmentation de la résistivité, suivie d'une forte diminution d'un facteur 3, jusqu'à atteindre un minimum vers 40% d'allongement, puis une remontée jusqu'à la rupture de la fibre.

Dans les premiers pourcents d'allongement, la résistivité augmente avant de diminuer brutalement lors du passage du régime élastique au régime plastique. Cela est probablement lié à la déformation des nanotubes de carbone lorsque la fibre est sollicitée en traction. En effet, nous avons vu précédemment, que dans le domaine élastique il y avait un transfert de contrainte efficace entre la matrice polymère et les nanotubes induisant la déformation des nanotubes. Les propriétés de conduction électrique des nanotubes étant grandement dépendantes de leur géométrie [30], ce phénomène peut expliquer le comportement étudié.

Les deux autres régimes ont été étudiés en détail dans la thèse de P. Miaudet [5]. On pose l'hypothèse que la résistivité des fibres dépend uniquement de la densité de contact entre les nanotubes ainsi que de la résistivité de ces contacts. Lorsque la fibre est étirée, la distance inter-tubes, dans la direction transverse de la fibre,  $d_{it}$ , diminue et la distance de recouvrement, dans la direction longitudinale, de deux nanotubes, c'est-à-dire la distance de contact entre nanotubes  $L_c$  diminue également (Figure IV-27). Le premier phénomène a tendance à faire décroître la résistivité alors que le second entraîne une augmentation de celle-ci.

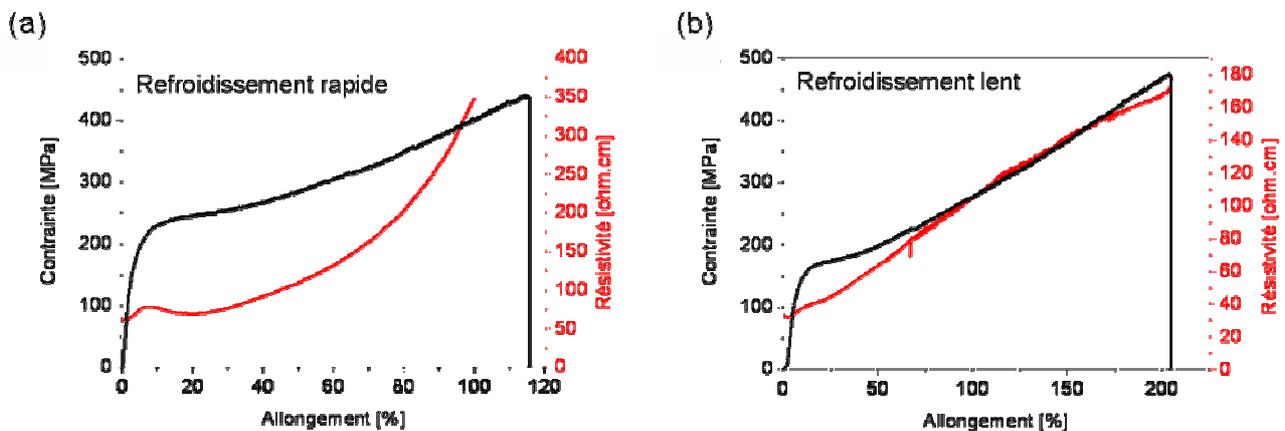


**Figure IV-27** : Modèle représentatif d'une fibre de nanotubes de carbone soumise à l'étirement.

Ainsi, même si ces deux phénomènes se produisent de façon simultanée, dans les quarante premiers pourcents d'allongement, c'est la diminution de la résistivité intrinsèque des contacts qui domine. Ce qui explique la décroissance exponentielle observée. Ensuite, c'est la diminution de la probabilité de contact selon l'axe de la fibre lors de l'étirement qui domine, se manifestant par la croissance quadratique de la résistivité [5]. L'allongement à partir duquel le changement de régime se produit dépend certainement de plusieurs facteurs

comme la fraction massique de nanotubes dans la fibre, la distance  $d_{it0}$ , etc, mais cela n'a encore jamais été étudié.

L'étude de l'évolution conjointe de la contrainte et de la résistivité en fonction de l'allongement est ensuite menée sur des fibres ayant au préalable subi un traitement thermique. Ce traitement thermique consiste au chauffage de la fibre à 120°C pendant 3h. Comme vu précédemment, cela a pour effet d'augmenter la cristallinité de la fibre et de permettre un réarrangement du réseau de nanotubes. Les fibres sont refroidies de deux manières différentes : un refroidissement rapide consistant à retirer la fibre du four et un refroidissement lent consistant à éteindre le four mais à laisser la fibre dedans, porte fermée. L'évolution conjointe de la contrainte et de la résistivité en fonction de l'allongement pour les deux types de refroidissement est tracée sur la Figure IV-28.



**Figure IV-28 :** Evolution conjointe de la résistivité (rouge) et de la contrainte (noir) de fibres de nanotubes multiparois après traitement thermique et refroidissement rapide (a.) ou lent (b.), en fonction du taux d'allongement.

Dans les deux cas, on observe que les résistivités sont plus faibles que pour une fibre non traitée thermiquement. Pour un refroidissement rapide, on retrouve la même allure de courbe que précédemment mais le régime de décroissance de la résistivité est beaucoup moins marqué et s'interrompt vers 20% d'allongement. Un refroidissement lent entraîne une hausse continue de la résistivité. Une hypothèse pour expliquer que le régime de décroissance est beaucoup moins prononcé voire inexistant serait la présence de domaines cristallins au sein de la fibre entre les nanotubes empêchant ainsi les nanotubes de se rapprocher les uns des autres lors de l'étirement de la fibre. Ces cristaux apparaissent lors du traitement thermique et leur apparition est favorisée par les nanotubes de carbone [31-35]. Toute la résistivité serait alors gouvernée par la distance de recouvrement dans la direction longitudinale de deux nanotubes.

## IV.4 UTILISATION D'UNE CONSTRICTION POUR L'EVALUATION DES PROPRIETES MECANQUES DES NANOFIBRES

L'évaluation des propriétés mécaniques de nanofibres est particulièrement délicate. En effet, il est difficile d'isoler et de manipuler une nanofibre individuelle. Plusieurs techniques se sont récemment développées pour relever ce défi : l'utilisation d'une nano-machine d'essai, des mesures en flexion trois-points, des nanoindentations ou encore l'utilisation d'un levier AFM [36]. Dans cette partie, nous nous intéressons aux nanofibres obtenues par électrofilage lors du séjour de recherche au Weizman Institute of Science. Nous verrons comment l'utilisation d'une constriction, dans le même esprit que celle décrite au chapitre II, nous permet d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques de ces fibres. Les résultats obtenus par cette méthode innovante seront comparés à ceux de X. Sui obtenus à l'aide d'un levier AFM sur les mêmes fibres.

### IV.4.1 ESSAIS DE TRACTION SUR NANOFIBRES OBTENUES PAR ELECTROFILAGE

#### Conditions expérimentales

Les nanofibres sont fabriquées par électrofilage par le protocole expérimental détaillé au chapitre III. Les nanofibres caractérisées sont des fibres de PMMA, des fibres de PMMA contenant du NaCl et des fibres composites contenant 1,5wt% de nanotubes multiparois bruts ou fonctionnalisés.

#### Résultats

Le tableau IV-11 rapporte les propriétés mécaniques des différentes fibres caractérisées par X. Sui au Weizman Institute of Science [37]. Les nanofibres sont d'abord collées au levier d'une pointe AFM comme décrit au chapitre I, avant d'être sollicitées en traction par un nano-manipulateur. Toute l'expérience se déroule sous un microscope et est enregistrée par une caméra vidéo.

	PMMA	PMMA + MWNT	PMMA + f-MWNT
Module d'Young [GPa]	0,82±0,09	2,56±0,56	0,94±0,10
Contrainte à la rupture [MPa]	75,0±10,1	193,8±44,5	59±12,7
Allongement [%]	23,0±7,7	80,6±30,3	16,5±7,3

**Tableau IV-11 :** Propriétés mécaniques, obtenues par nano-tests de traction, des nanofibres en fonction de leur composition chimique [37].

Ces mesures sont moyennées sur 20 essais [12]. Cette méthode de caractérisation est cependant difficile à mettre en œuvre et demande beaucoup de temps. Il serait donc particulièrement intéressant de développer une nouvelle technique de caractérisation des propriétés mécanique de ces nanofibres.

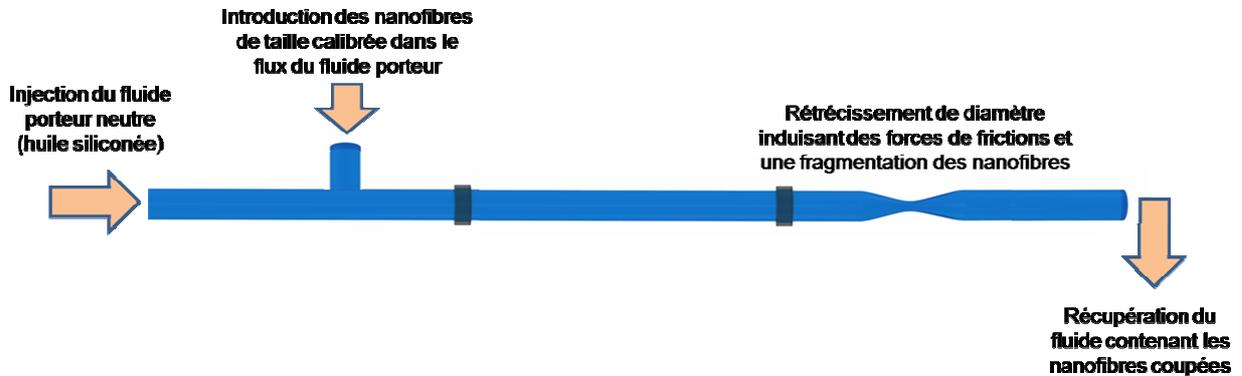
#### IV.4.2 UTILISATION D'UNE CONSTRICTION COMME APPAREIL DE TRACTION

Afin de caractériser les propriétés mécaniques des nanofibres, nous allons les soumettre à un cisaillement élongationnel. Cela est rendu possible par l'utilisation d'une constriction similaire à celle présentée au chapitre II. Dans le cas présent, et contrairement aux fibres de nanotubes de carbone, la fibre est fabriquée à l'extérieur des conduites, par électrofilage. Elle a donc déjà ses propriétés mécaniques finales lorsqu'elle est introduite dans le flux d'un fluide porteur. Afin de ne pas altérer les propriétés mécaniques de la nanofibre, nous travaillons avec un fluide inerte vis-à-vis du PMMA, il s'agit d'une huile siliconée de viscosité adaptée à l'étude.

##### Protocole expérimental

Les fibres obtenues par électrofilage sont collectées parallèlement les unes aux autres sur un support. Elles sont ensuite découpées en morceaux de 2cm de long et placées dans une huile siliconée de viscosité  $\mu=0,2\text{Pa.s}$ . 1ml de cette solution de nanofibres dans l'huile est prélevé à l'aide d'une pipette avec un large embout afin de minimiser les forces de cisaillement lors de l'aspiration. Cette huile est injectée dans l'écoulement de la même huile siliconée, mais pure, circulant dans une conduite cylindrique de diamètre intérieur  $d_1=2,4\text{mm}$ . 30cm après leur zone d'introduction, les nanofibres sont soumises aux forces élongationnelles engendrées par le rétrécissement de diamètre de la conduite de  $d_1$  à  $d_2=1,6\text{mm}$ . Ces forces induisent la scission des nanofibres en fragments de fibre. La solution contenant les fragments de nanofibres est collectée en sortie de conduite et observée sous microscope (Figure IV-29). D fait de l'orientation du polymère, ls fibres de PMMA sont

biréfringentes. Elles sont donc observées entre polariseurs et analyseurs croisés afin de pouvoir les repérer et mesurer leur taille plus facilement.

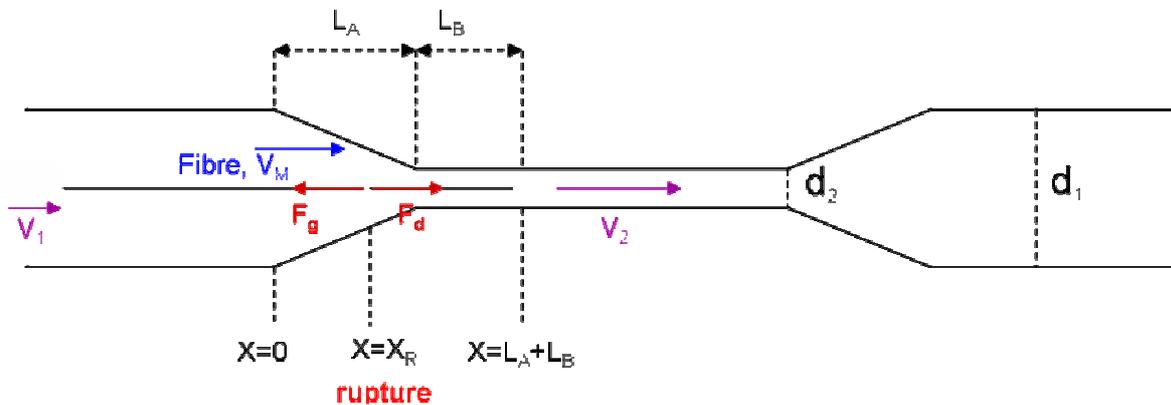


**Figure IV-29 :** Schéma représentatif de l'expérience consistant à fragmenter des nanofibres afin d'étudier leurs propriétés mécaniques via une constriction.

Chaque expérience est réalisée à deux débits différents,  $Q_1=40,3 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $Q_2=63,9 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### Modélisation des contraintes appliquées aux nanofibres au passage de la constriction

La nanofibre casse du fait des forces de frictions antagonistes. La constriction utilisée est schématisée en Figure IV-30. La représentation de la fibre n'est pas à l'échelle.



**Figure IV-30 :** Représentation schématisée de la rupture de la fibre dans la constriction ainsi que des dimensions caractéristiques de la constriction.

On a  $L_A=9\text{mm}$  et la longueur des nanofibres introduites dans le fluide a été calibrée à  $l_f=2\text{cm}$ . D'après les mesures faites sur les fibres en sorties de constriction, la taille moyenne des fragments de fibre est inférieure à  $500\mu\text{m}$ . Cela signifie que les fibres ne se cassent pas de façon symétrique mais qu'elles se fragmentent en plusieurs segments de même taille, comme dans le cas des fibres de nanotubes longues et semi-continues. On fait

l'approximation que la fibre circule à la même vitesse que le fluide avant la constriction, soit  $V_M \sim V_1$ . On obtient une évaluation de la contrainte à la rupture en calculant les forces de friction s'exerçant sur la fibre par la formule :

$$F = 2\pi\mu \int_0^a (V_2 - V_1) dX$$

avec  $a$ , la longueur du fragment de nanofibre coupé au passage de la constriction,  $\mu$  la viscosité du fluide porteur et  $V_2$  la vitesse de ce fluide à l'intérieur de la constriction.

La contrainte à la rupture, donnée par la normalisation avec la section s'exprime par la relation suivante:

$$\sigma = 8\mu a(V_2 - V_1) / D_f^2$$

avec  $D_f$ , le diamètre des nanofibres déduit des observation MEB du chapitre III.

Il s'agit d'une borne supérieure mais nous verrons que les expériences réalisées à deux débits d'injection différents permettent de conclure que cette borne supérieure est certainement proche de la valeur réelle de la contrainte à la rupture.

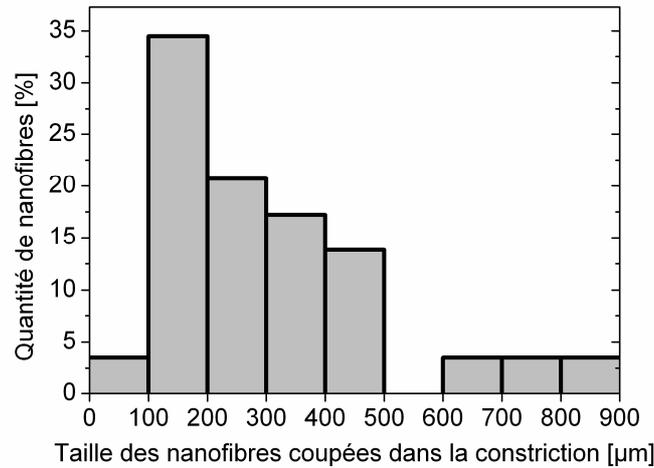
## Résultats

Le tableau ci-dessous donne la longueur moyenne des fragments de nanofibres après le passage dans la constriction pour les deux débits d'injection du fluide porteur utilisés et rappelle leur diamètre respectif (Tableau IV-12).

		$Q_1=40.3.10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_2=63.9.10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Diamètre [nm]	Longueur fragmentée [ $\mu\text{m}$ ]	Longueur fragmentée [ $\mu\text{m}$ ]
PMMA	376	343	212
PMMA – p-MWNT	323	490	302
PMMA – f-MWNT	440	361	247
PMMA - NaCl	403	429	288

**Tableau IV-12** :Diamètre et longueur moyenne des différentes nanofibres après avoir circulé dans la constriction, pour deux débits différents.

Chaque valeur est moyennées sur au minimum 30 mesures de longueur de segments de fibre, ce qui permet d'obtenir un résultat statistique. La distribution des longueurs est représentée sur la Figure IV- 31 pour des nanofibres PMMA – p-MWNT placées dans l'écoulement de fluide porteur au débit de  $63,9.10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . 30 fragments de fibres ont été mesurés.



**Figure IV-31** : Distribution de tailles des nanofibres PMMA – p-MWNT après avoir circulé dans la constriction avec un débit initial de  $63,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

A partir des valeurs moyennes des longueurs fragmentées pour chaque type de fibres, il est possible de remonter à la contrainte à la rupture. Les valeurs calculées sont reportées dans le Tableau IV-13, pour chaque fibre et pour les deux débits utilisés.

		$Q_1=40.3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q_2=63.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
	Diamètre [nm]	Contrainte à la rupture [MPa]	Contrainte à la rupture [MPa]
PMMA	376	85	89
PMMA – p-MWNT	323	165	171
PMMA – f-MWNT	440	67	75
PMMA - NaCl	403	93	104

**Tableau IV-13** : Contrainte à la rupture des différentes nanofibres après avoir circulé dans la constriction, pour deux débits différents.

L'incorporation de 1,5wt% de nanotubes de carbone multiparois dans les fibres permet de pratiquement doubler la contrainte à la rupture. Cela reflète le renfort induit par les nanotubes qui sont bien alignés par rapport à l'axe de la fibre. Cependant, lorsqu'ils sont fonctionnalisés, on observe une dégradation des propriétés mécaniques. Cela est certainement imputable à une mauvaise dispersion initiale des nanotubes dans la solution de PMMA. Les nanotubes fonctionnalisés se retrouvent ensuite sous la forme de gros agrégats dans la fibre, ce qui crée des défauts. Cela se traduit également par un diamètre plus gros. Il apparaît aussi que l'ajout de NaCl à la solution de polymère améliore légèrement la contrainte à la rupture des fibres.

Il ressort de cette étude que nous avons pu caractériser la contrainte à la rupture de nanofibres par une méthode rapide. En effet, une seule expérience conduit à de nombreux fragments de fibre et permet ainsi de donner un résultat statistique. Nos résultats sont très proches et toujours dans le domaine d'erreur de ceux publiés par *Sui & al.* [37] et donnés au paragraphe précédent. Cela confirme l'intérêt de cette méthode comme outil de caractérisation de la contrainte à la rupture. Les contraintes calculées à partir des longueurs de segments de fibres obtenus pour deux débits différents sont voisines. Le modèle physique utilisé est donc bien adapté et certainement proche de la réalité. Cependant, afin d'obtenir des résultats plus précis, il faudrait travailler avec des fibres initialement plus longues et une constriction de diamètre plus courte.

## IV.5 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

Les fibres de nanotubes de carbone obtenues par le procédé en bains statiques ont une composition proche de celles précédemment synthétisées en co-écoulement. Des lavages additionnels devraient permettre d'éliminer davantage de PVA et ainsi d'augmenter la fraction massique en nanotubes.

Ces fibres sont multifonctionnelles avec une conductivité électrique et des propriétés mécaniques intéressantes. De plus, les propriétés mécaniques peuvent être modifiées par un procédé de post-étirement à chaud conduisant à des fibres au module d'Young et à la contrainte à la rupture plus élevés, au détriment de l'allongement à la rupture. L'étude de spectroscopie Raman permet d'affirmer que la transcristallinité due à l'étirement à chaud induit un meilleur transfert de contrainte entre la matrice de PVA et les nanotubes de carbone. En réponse à cette contrainte, les nanotubes s'étirent légèrement et sont ensuite moins sensibles à une nouvelle sollicitation en traction.

Les fibres synthétisées présentent des propriétés mécaniques intéressantes. Elles peuvent par exemple être utilisées comme renfort dans des matériaux composites. Grâce à leurs propriétés électriques, on peut également imaginer d'autres applications pour les fibres de nanotubes de carbone. L'une d'entre elles est la réalisation de tissus antistatiques pour le transport de poudres pulvérulentes par exemple. Les fibres de nanotubes de carbone peuvent également être enrobées dans une matrice afin d'obtenir un matériau massif présentant de la conductivité électrique couplée à de bonnes propriétés mécaniques. De tels matériaux peuvent par exemple être intéressants pour des applications dans l'aéronautique. De par leur comportement piézo-résistif, ces fibres peuvent également servir en tant que capteur de contrainte ou de déformation [38-40]. Cette liste d'applications potentielles non-exhaustive nous incite à continuer le développement et l'optimisation de ces fibres. Cela passe autant par du développement de procédés que par la compréhension de phénomènes physico-chimiques fondamentaux.

## IV.6 BIBLIOGRAPHIE

1. Vigolo, B., *Rubans de V2O5 et nanotubes de carbone: de l'étude des suspensions à leur mise en forme*. 2002, Thèse de l'université Bordeaux I.
2. Vigolo, B., et al., *Improved structure and properties of single-wall carbon nanotube spun fibers*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(7) : p. 1210-1212.
3. Badaire, S., *Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone*. 2005, Thèse de l'université Bordeaux I.
4. Miaudet, P., et al., *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*. Nano Letters, 2005. **5**(11) : p. 2212-2215.
5. Miaudet, P., *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*. 2007, Thèse de l'université Bordeaux I
6. Miaudet, P., et al., *Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition*. Science, 2007. **318**(5854) : p. 1294-1296.
7. Vigolo, B., et al., *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5495) : p. 1331-1334.
8. Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*. International Fiber Science and Technologies Series 6. 1985.
9. Salvétat, J.P., et al., *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 1999. **69**(3) : p. 255-260.
10. Nielsen, L., *Mechanical properties of polymers and composites vol 2*, Marcel Dekker, INC. New York 1974.
11. Minus, M.L., H.G. Chae, and S. Kumar, *Interfacial Crystallization in Gel-Spun Poly(vinyl alcohol)/Single-Wall Carbon Nanotube Composite Fibers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009. **210**(21) : p. 1799-1808.
12. Sui, X.M. and H.D. Wagner, *Tough Nanocomposites: The Role of Carbon Nanotube Type*. Nano Letters, 2009. **9**(4) : p. 1423-1426.
13. Wu, Q., N. Chen, and Q. Wang, *Crystallization behavior of melt-spun poly(vinyl alcohol) fibers during drawing process*. J Polym Res, 2010.
14. Griffith, A., *The phenomena of rupture and flow in solid*. Philos. Trans. Roy. Soc, 1920 : p. 163-198.
15. Koziol, K., et al., *High-performance carbon nanotube fiber*. Science, 2007. **318**(5858): p. 1892-1895.
16. Minus, M.L., H.G. Chae, and S. Kumar, *Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol)*. Polymer, 2006. **47** : p. 3705-3710.
17. Cooper, C.A., R.J. Young, and M. Halsall, *Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy*. Composites: Part A, 2001. **32** : p. 401-411.
18. Lourie, O. and H.D. Wagner, *Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(9) : p. 2418-2422.
19. Frogley, M.D., Q. Zhao, and H.D. Wagner, *Polarized resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes within a polymer under strain*. Physical Review B, 2002. **65**(11).
20. Zhang, X.F., et al., *Poly(vinyl alcohol)/SWNT composite film*. Nano Letters, 2003. **3**(9) : p. 1285-1288.
21. Ajayan, P.M., et al., *Single-walled carbon nanotube-polymer composites: Strength and weakness*. Advanced Materials, 2000. **12**(10) : p. 750-+.
22. Lachman, N., et al., *Raman Response of Carbon Nanotube/PVA Fibers under Strain*. Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(12) : p. 4751-4754.
23. Liu, L.Q., et al., *Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(6) : p. 975-980.
24. Zhou, W., et al., *Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: Preferred orientation, electrical, and thermal transport*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(2) : p. 649-655.

25. Saito, R. and D.M. Dresselhaus G, *Physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press, London. 1998.
26. Hong, P.D. and K. Miyasaka, *Structure of the amorphous phase in highly drawn poly(vinyl alcohol) fibers*. Polymer, 1994. **35**(7) : p. 1369-1374.
27. Badaire, S., et al., *Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics, 2004. **96**(12) : p. 7509-7513.
28. Launois, P., et al., *Structural characterization of nanotube fibers by X-ray scattering*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2001. **1**(2) : p. 125-128.
29. Xue, P., et al., *Electrically conductive yarns based on PVA/carbon nanotubes*. Composite Structures, 2007. **78**(2) : p. 271-277.
30. Saito, R., Dresselhaus G, and D. MS, *Physical properties of carbon nanotubes* Imperial College Press, London. 1998.
31. Cadek, M., et al., *Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(27) : p. 5123-5125.
32. Coleman, J.N., et al., *High-performance nanotube-reinforced plastics: Understanding the mechanism of strength increase*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(8) : p. 791-798.
33. Coleman, J.N., et al., *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modeling*. Polymer, 2006. **47**(26) : p. 8556-8561.
34. Bhattacharyya, S., et al., *Protein-functionalized carbon nanotube-polymer composites*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(11).
35. Wang, X., et al., *The effect of multi-walled carbon nanotubes on the molecular orientation of poly(vinyl alcohol) in drawn composite films*. Fibers and Polymers, 2006. **7**(4) : p. 323-327.
36. Liu, L.Q., et al., *Tensile mechanics of electrospun multiwalled nanotube/poly(methyl methacrylate) nanofibers*. Advanced Materials, 2007. **19**(9) : p. 1228.
37. Sui, X.M., et al., *Effect of carbon nanotube surface modification on dispersion and structural properties of electrospun fibers*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(23).
38. Alexopoulos, N.D., et al., *Structural health monitoring of glass fiber reinforced composites using embedded carbon nanotube (CNT) fibers*. Composites Science and Technology. **70**(2) : p. 260-271.
39. Mercader, C., et al., *Procédé de fabrication de fibres composites conductrices à haute teneur en nanotubes*, in *Brevet FR 0953508, CNRS - Arkema*. 2009.
40. Viry, L., *Microélectrodes et actionneurs de fibres de nanotubes de carbone*. 2008, Thèse de l'université Bordeaux I.

# Chapitre V– Propriétés thermomécaniques et mémoire de température des matériaux nanocomposites

---

Les fibres de nanotubes de carbone présentent des effets de mémoire de forme [1]. Ainsi, après avoir été étirées à chaud puis refroidies sous contrainte, elles sont capables de se contracter si elles sont rechauffées. Elles restituent ainsi l'énergie emmagasinée lors de cette pré-déformation. De plus, ces fibres ont la particularité de générer un maximum de contrainte à une température voisine de la température de pré-déformation, même lorsque celle-ci est bien supérieure à la  $T_g$  du polymère [2]. On parle d'effet de mémoire de température.

Ce phénomène de mémoire de température n'est pas encore bien compris. Il pourrait provenir de gradients de  $T_g$  à l'interface des nanotubes de carbone [2]. Si cette hypothèse est vraie, d'autres formes d'hétérogénéité, intrinsèque (semi-cristallinité) ou extrinsèque (nanocomposites synthétiques), pourraient induire des gradients de  $T_g$  et être à l'origine d'effets à mémoire de température. C'est ce que nous allons étudier dans ce chapitre en travaillant avec un polymère amorphe, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et un polymère semi-cristallin, l'alcool polyvinylique (PVA). Nous étudierons les propriétés thermomécaniques de ces polymères dont la cristallinité varie avec ou sans inclusion de nanotubes de carbone.

---

Chapitre V – Propriétés thermomécaniques et mémoire de température des matériaux nanocomposites .....	167
V.1 Introduction .....	169
V.2 Protocoles expérimentaux.....	169
V.2.1 Préparation des films.....	169
V.2.2 L'Analyse Mécanique Dynamique.....	170
V.2.3 Mesures des propriétés thermomécaniques .....	173
V.3 Etudes des matériaux polymères seuls .....	174
V.3.1 Films de PVA.....	174
V.3.2 Films de PMMA .....	181
V.4 Etudes des systèmes composites polymères – nanotubes de carbone .....	184
V.4.1 Fibres et films nanocomposites PVA / NTC .....	184
V.4.2 Films nanocomposites PMMA / NTC .....	189
V.5 Discussion.....	193
V.5.1 La pré-déformation .....	193
V.5.2 La mémoire de température.....	193
V.5.3 Influence de la forme du matériau.....	195
V.6 Multiples températures de pré-déformation .....	195
V.6.1 Protocoles et résultats expérimentaux .....	195
V.6.2 Discussion .....	198
V.7 Conclusion du chapitre V .....	198
V.8 Bibliographie .....	199

## V.1 INTRODUCTION

L'étude porte sur les propriétés de mémoire de forme et de mémoire de température de matériaux polymères. Ceux-ci sont soit constitué d'un polymère pur, amorphe ou semi-cristallin, et peuvent être chargés en nanotubes de carbone. L'objectif de ce chapitre est de voir l'influence de la semi-cristallinité et des nanocharges sur le comportement thermomécanique de ces matériaux afin de trouver une explication au phénomène de mémoire de température. Nous avons travaillé avec des échantillons sous la forme de films minces. Les techniques de caractérisation utilisées sont l'analyse mécanique dynamique (DMA) et un appareil de traction.

## V.2 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

### V.2.1 PREPARATION DES FILMS

On réalise des échantillons à partir d'un polymère semi-cristallin, le PVA et à partir d'un polymère amorphe, le PMMA.

Les films de PVA sont préparés à partir d'une solution de 5wt% en PVA de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CAS : 9002-89-5, référence Aldrich 81386, Mowiol 40-88) ou  $M_w=205\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CAS : 9002-89-5, référence Aldrich 10851, Mowiol 56-98) selon que l'on souhaite travailler respectivement avec du PVA de degré d'hydrolyse de 99% ou de 88%. La solution est placée dans un moule en téflon et le séchage s'effectue à l'air libre à température ambiante. On obtient des films d'environ  $50\mu\text{m}$  d'épaisseur.

Des films composites sont également réalisés. Pour cela, les nanotubes de carbone sont au préalable dispersés dans de l'eau avec du Brij®78 (CAS : 9005-00-9, référence Aldrich 236004) à l'aide d'une sonde à ultrasons. Pour les nanotubes de carbone monoparoi (Elicarb, Thomas Swan), on travaille avec une dispersion contenant 0,5wt% de SWNT et 1wt% de Brij®78. Cette dispersion est ensuite mélangée avec une solution de PVA à 5wt% dans les proportions 0,75-0,25. La solution obtenue est injectée dans un moule (Figure V-1) et évaporée dans les mêmes conditions que précédemment. On obtient ainsi un film contenant 29,6% de SWNTs. La réalisation de films composites de nanotubes de carbone multiparois s'effectue selon le même procédé. La dispersion de nanotubes contient alors 0,9wt% de MWNT et 1,2wt% de Brij®78. A cette dispersion, on ajoute une solution de PVA à 8wt% dans les proportions 0,75-0,25. Après séchage dans les mêmes conditions que précédemment, on obtient un film composite contenant 33,5% de MWNTs.



*Figure V-1 : Photographie d'un moule en téflon dans lequel deux films composites à base de PVA et de nanotubes de carbone sont en train de sécher.*

Des films en PMMA sont également fabriqués. Pour cela, on réalise une solution de PMMA à 10wt% dans l'acétone. On injecte cette solution dans les mêmes moules que ceux précédemment décrits et l'on suit la même procédure de séchage. Le PMMA utilisé a une masse moléculaire  $120\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CAS : 9011-14-7).

Afin de réaliser des films composites PMMA / nanotubes de carbone, on utilise des nanotubes de carbone monoparoï lyophilisés, c'est-à-dire ne contenant aucune trace d'eau. Ces nanotubes sont tout d'abord dispersés à 0,3wt% dans l'acétone seul et passés aux ultrasons pendant 1h à 20W et une fréquence de 20kHz. 10wt% de PMMA sont ensuite incorporés dans la suspension et l'ensemble est à nouveau soumis aux ultrasons pendant 1h. La solution finalement obtenue est placée dans des moules et évaporée. Les films contiennent 3wt% de SWNT.

## V.2.2 L'ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE

L'analyse mécanique dynamique (DMA) permet de déterminer de façon qualitative et quantitative les propriétés mécaniques d'un échantillon soumis à une sollicitation cyclique donnée, en fonction de la température, du temps et de la fréquence. L'appareil utilisé est le DMA/SDTA861<sup>®</sup> de Mettler Toledo (Figure V-2). L'appareil applique une sollicitation sinusoïdale en contrainte ou en déformation à l'échantillon. La réponse sinusoïdale (déformation ou contrainte) est mesurée ainsi que la différence de phase,  $\delta$ , entre les deux vagues sinusoïdales. Le déphasage  $\delta$  est de  $0^\circ$  pour les matériaux purement élastiques et de  $90^\circ$  pour des matériaux purement visqueux. Les matériaux viscoélastiques présentent un décalage intermédiaire.

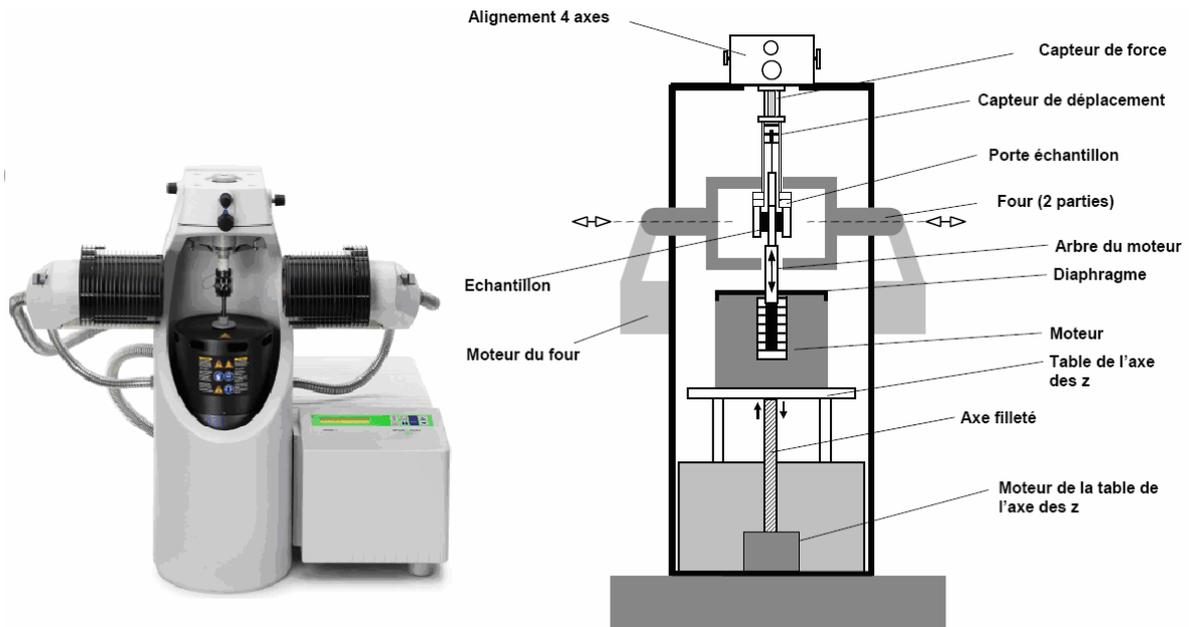


Figure V-2 : Photographie et schéma de principe de l'appareil d'analyse mécanique dynamique utilisé.

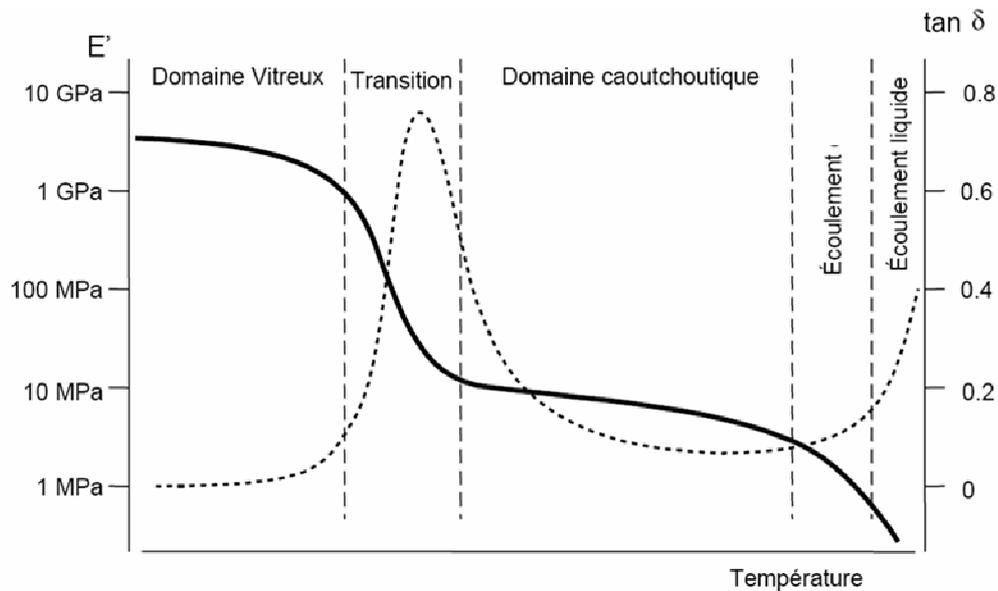
La DMA permet en particulier de déterminer le module complexe  $E^*$ , composé du module de conservation ou module élastique  $E'$  et du module de perte  $E''$  :  $E^* = E' + iE''$ . Le module de conservation caractérise le comportement élastique du matériau. Il correspond à la composante pour laquelle la déformation est en phase avec la force périodique appliquée. Le module de perte correspond à la composante visqueuse traduisant un décalage de phase entre la force et la déformation de  $\pi/2$ . Le module de perte est donc une mesure de l'énergie mécanique dissipée. Le facteur de perte  $\tan \delta$  est donné par la relation

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

L'analyse mécanique dynamique permet également de remonter à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau étudié.

Les propriétés mécaniques des polymères dépendent fortement de la température. Lorsque celle-ci augmente, le module d'élasticité dynamique diminue. Les chutes des valeurs du module d'élasticité correspondent aux pics du module de perte et du facteur de perte  $\tan \delta$ . À basse température, le matériau est dans un état vitreux, le module de conservation  $E'$  reste constant, le matériau est rigide. Lorsque la température augmente, le polymère passe par un état de transition pendant lequel  $E'$  chute : pour une plage de températures spécifiques du polymère, le volume libre entre les chaînes et leurs mouvements augmentent. Les chaînes macromoléculaires glissent les unes par rapport aux autres et le polymère se ramollit. Cette transition est appelée relaxation  $\alpha$  ou transition vitreuse. La température de transition vitreuse, correspond à la température pour laquelle  $\tan \delta$  est maximale. À une température plus élevée, le polymère passe par un plateau

caoutchoutique : son comportement est viscoélastique et  $E'$  redevient constant. A cet état, les forces de van der Waals servent de force de rappel lorsque l'on déforme le matériau. Si le balayage en température atteint des températures plus élevées, on assiste à une phase d'écoulement visqueux, correspondant au désenchevêtrement des chaînes ainsi qu'à un point de fusion, passage des chaînes de polymère d'un état solide ordonné à un état liquide désordonné. Ces différents comportements sont résumés sur la Figure V-3.



**Figure V-3 :** Module élastique ( $E'$ ) et facteur de perte ( $\tan \delta$ ) en fonction de la température pour un polymère thermoplastique amorphe.

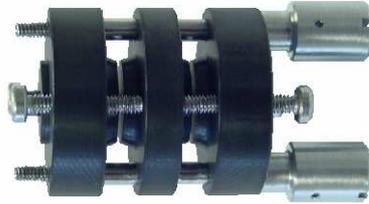
La géométrie utilisée pour caractériser les fibres est le mors de tension (Figure V-4).



**Figure V-4 :** Mors de tension de l'appareil d'analyse mécanique dynamique.

Dans ce mode de sollicitation, l'échantillon est maintenu entre deux points, l'un mobile et l'autre fixe. L'échantillon est tendu par l'application d'une force statique de pré-tension avant la mesure. Cette force statique permet à l'échantillon de supporter l'oscillation sans gauchissement ni fluage. Ce mode est donc idéalement adapté aux fibres. Une rampe de température de  $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  est appliquée entre  $-10$  et  $200^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon est sollicité à la fréquence de 10Hz sur une longueur de 5,5mm.

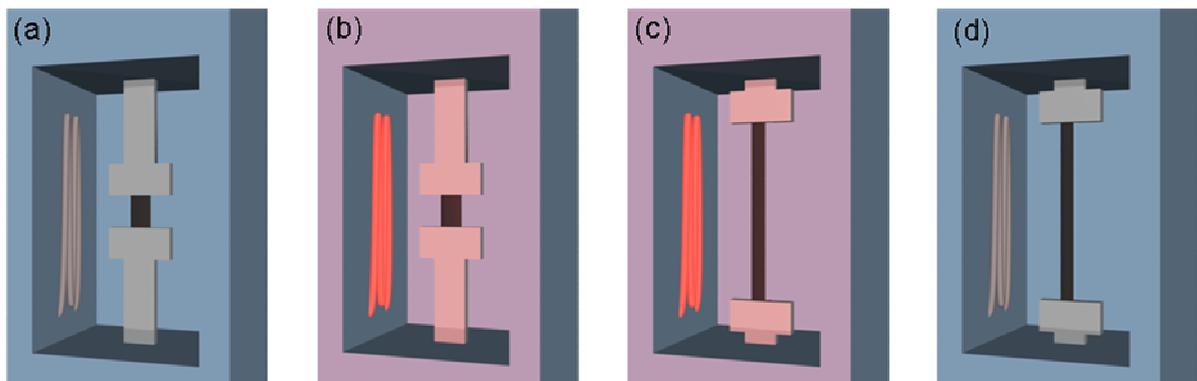
Dans le cas de matériaux polymères sous forme de films minces, la géométrie la plus adaptée est le mode de cisaillement (Figure V-5). Des disques de 3mm de diamètre sont découpés dans le film à l'aide d'un emporte pièce. 3 disques sont superposés et placés de chaque côté de la partie centrale du mors.



*Figure V-5 : Mors de cisaillement de l'appareil d'analyse mécanique dynamique.*

### V.2.3 MESURES DES PROPRIETES THERMOMECHANIQUES

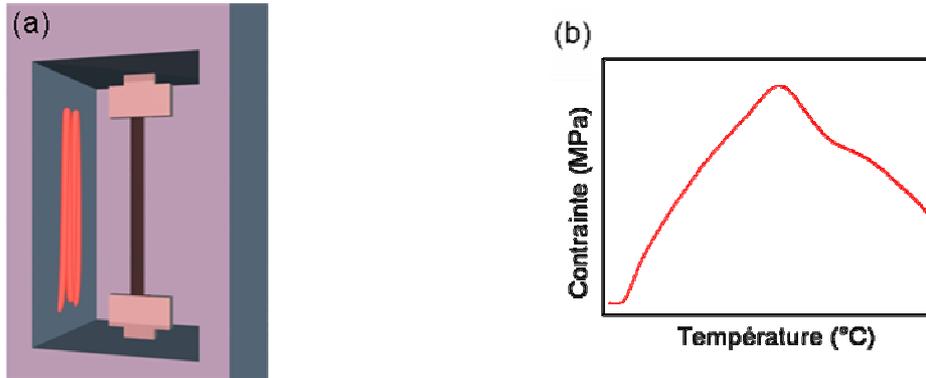
De nombreuses expériences peuvent être mises en place pour l'étude de l'effet mémoire de forme d'un matériau polymère. Dans cette étude, nous nous sommes principalement intéressés à la contrainte générée lors de la manifestation de cet effet. Toutes les expériences sont réalisées sur l'appareil de traction Zwick couplé à une enceinte thermique asservie à un contrôleur de température. L'éprouvette, qu'il s'agisse d'une fibre ou d'un film de quelques millimètres de largeur, est pré-déformée à température constante  $T_d$ , au dessus de la  $T_g$  du polymère utilisé. L'échantillon est ensuite rapidement refroidi jusqu'à la température ambiante par ouverture de la porte du four. Durant cette trempage thermique, l'échantillon est maintenu en position étirée, il ne peut donc pas se rétracter (Figure V-6).



*Figure V-6 : Pré-déformation à chaud de l'échantillon. (a) L'échantillon est placé dans l'appareil de traction couplé à l'enceinte thermique. (b) L'échantillon est chauffé à la température de pré-déformation choisie. (c) L'échantillon est étiré jusqu'à l'allongement choisi. (d) L'échantillon est refroidi dans la position étirée.*

Une fois le refroidissement terminé, on rapproche légèrement les deux mors de l'appareil de traction afin de retrouver une contrainte nulle et on impose alors un balayage en température. La température augmente de  $25^{\circ}\text{C}$  à  $220^{\circ}\text{C}$  à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . L'écartement entre les mors est maintenu fixe et on enregistre la force générée par l'échantillon pour se rétracter

lors de la montée en température. On obtient ainsi la courbe de contrainte exercée par l'échantillon en fonction de la température (Figure V-7).

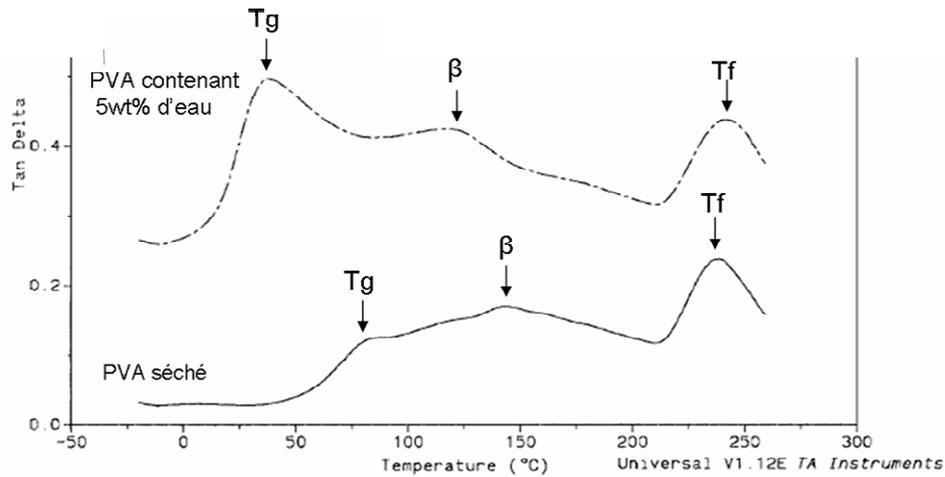


**Figure V-7 :** Mesures de contraintes à allongement fixe. (a) L'échantillon est maintenu à position fixe et on le soumet à un balayage en température. L'échantillon exerce une contrainte sur les mâchoires de traction dont l'une est reliée à un capteur de force. (b) Mesure de la contrainte type exercée par l'échantillon en fonction de la température.

### V.3 ETUDES DES MATERIAUX POLYMERES SEULS

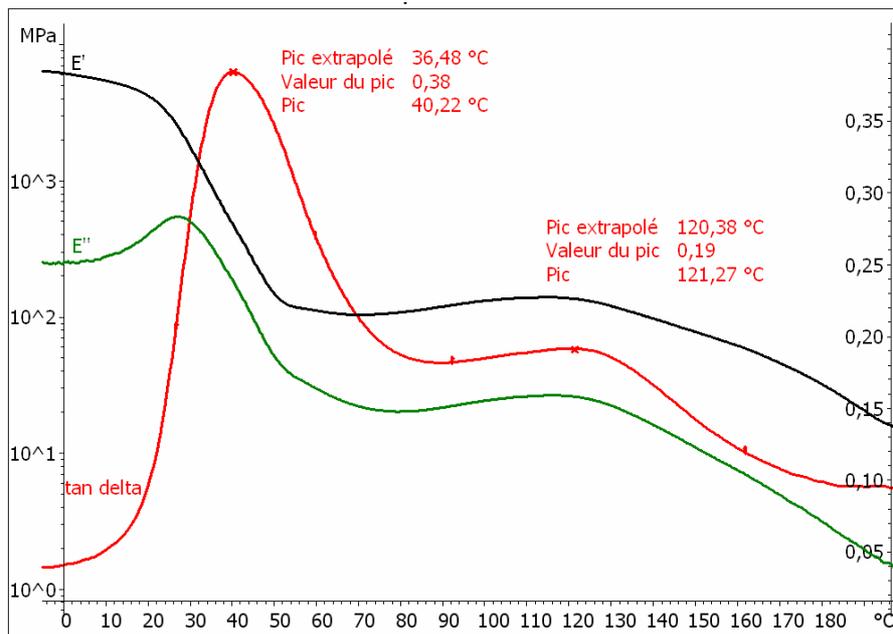
#### V.3.1 FILMS DE PVA

*Park & al.* ont étudié le comportement dynamique mécanique de films de PVA [3]. Le PVA présente 2 petits pics de  $\tan \delta$  à 85 et à 143°C et un pic plus important après 210°C (Figure V-8). Le pic à 85°C correspond à la température de transition vitreuse  $T_g$  du PVA. Il est essentiellement imputable aux zones amorphes du matériau. La relaxation observée à 143°C est une relaxation  $\beta$  causée par des changements de configuration des chaînes polymères. La troisième transition, entre 200 et 260°C est due à la fusion des phases cristallines du polymère. Cependant, lorsque le PVA étudié contient 5wt% d'eau, le premier pic de  $\tan \delta$  apparaît à 38°C et le second correspondant à la transition  $\beta$  à 118°C. On observe donc une transition vitreuse pour des températures plus basses qu'avec du PVA parfaitement anhydre. Cela est dû à l'effet plastifiant de l'eau.



**Figure V-8 :** Dépendance en température de  $\tan \delta$ , déterminée à  $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 1Hz et  $5\mu\text{m}$  d'amplitude. Le PVA séché est placé à  $100^\circ\text{C}$  sous vide pendant 3h. Le PVA hydraté contient 5wt% d'eau [3]. Les emplacements de la transition vitreuse, de la relaxation  $\beta$  et de la fusion sont indiqués par des flèches.

Les échantillons caractérisés par DMA lors de cette étude n'ont subi aucun traitement thermique et sont donc hydratés. La quantité d'eau présente est déterminée par analyse thermo gravimétrique, et représente environ 5% en masse. Le comportement du module élastique  $E'$ , du module de perte  $E''$  et de  $\tan \delta$ , en fonction de la température est représenté sur la figure V-9.

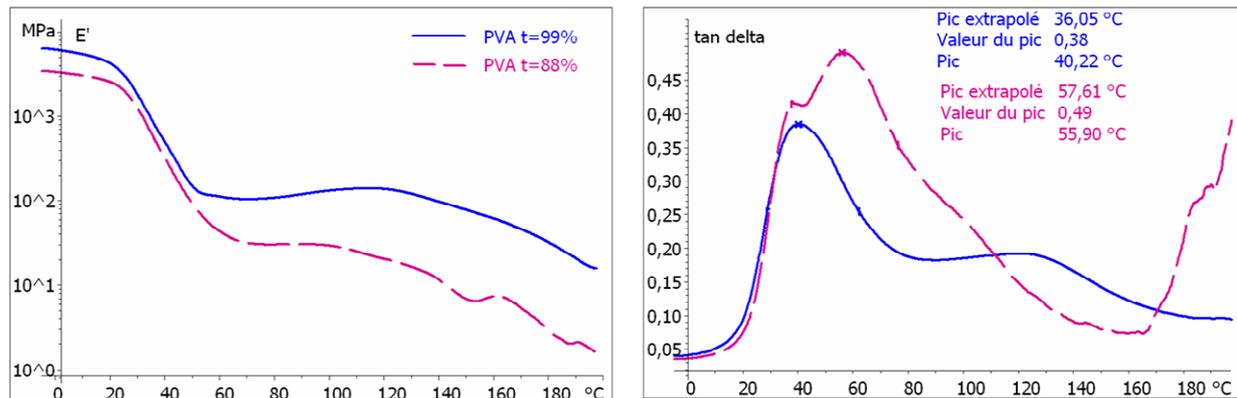


**Figure V-9 :** Dépendance en température du module élastique  $E'$ , du module de perte  $E''$  et de  $\tan \delta$  d'un film de PVA de taux d'hydrolyse  $t=99\%$

On observe un pic de  $\tan \delta$  à  $40^\circ\text{C}$ . Cela est en accord avec les résultats obtenus par Park & al. pour du PVA contenant 5wt% d'eau. La transition  $\beta$  apparaît quant à elle aux alentours de  $121^\circ\text{C}$ .

### Influence du degré d'hydrolyse

Selon le taux d'hydrolyse du PVA utilisé, la cristallinité du polymère n'est pas la même. Nous avons travaillé avec un PVA de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg.mol}^{-1}$  et de taux d'hydrolyse  $t=99\%$  et avec un autre PVA de masse moléculaire  $M_w=205\text{kg.mol}^{-1}$  et de taux d'hydrolyse  $t=88\%$ . Le PVA avec  $t=88\%$  présente plus de domaines amorphes et donc moins de zones cristallines. Or, le taux de cristallinité a une influence sur le comportement mécanique dynamique (Figure V-10).



**Figure V-10 :** Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  d'un film de PVA de taux d'hydrolyse  $t=99\%$  et d'un autre de taux d'hydrolyse  $t=88\%$

Il apparaît qu'un PVA plus amorphe conduit à une chute de module plus marquée lors du passage de la  $T_g$ . Cela se traduit par une valeur de pic de tangente delta plus élevée. Le décalage de  $T_g$  est certainement dû à l'hydratation du film qui n'est pas la même dans les échantillons étudiés.

### Influence de l'étirement

La première étape d'une expérience de thermomécanique consiste à étirer à chaud le film. Il est donc important d'étudier l'influence d'un tel étirement sur les propriétés du film. Pour cela, quatre films de PVA sont chauffés à 120  $^{\circ}\text{C}$  et étirés à différents allongements. Leurs propriétés sont ensuite étudiées par DMA. La figure V-11 représente les courbes de module élastique et de tangente delta obtenues pour différents pré-étirements.

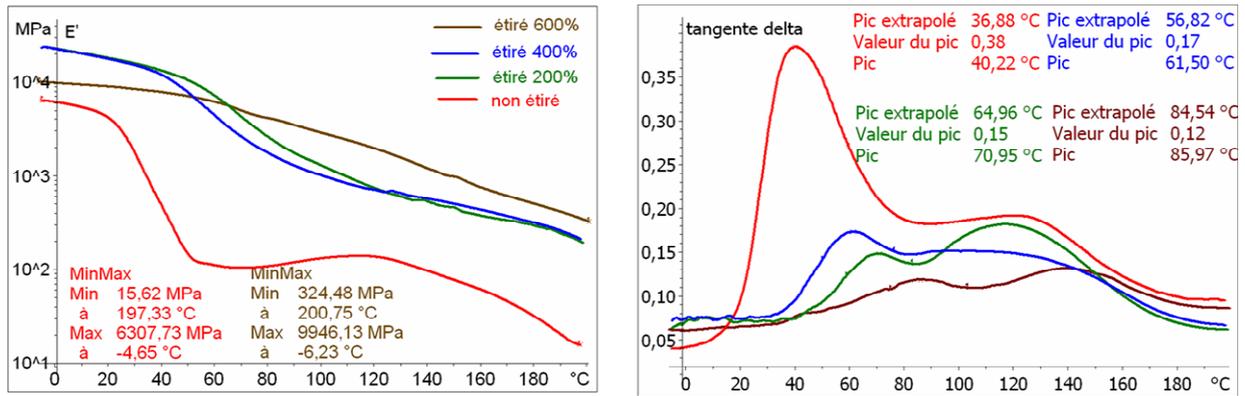


Figure V-11 : Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de films de PVA (degré d'hydrolyse  $t=99\%$ ) de taux d'étirement compris entre 0 et 600%.

Lorsque le film est étiré, c'est-à-dire, lorsque les chaînes polymères sont orientées dans le sens de la sollicitation, le module élastique est plus élevé. Cela est couplé à une chute de ce module beaucoup moins marquée lors du passage de la transition vitreuse. De plus, sur la courbe représentant tangente delta en fonction de la température, on aperçoit que le pic de Tg est de moins en moins marqué lorsque l'on étire l'échantillon. Cela signifie donc que l'étirement induit de la cristallinité dans le matériau. On peut également noter sur cette courbe, qu'aucun phénomène particulier n'apparaît à la température de pré étirement de l'échantillon, soit 120°C.

### Propriétés thermomécaniques

Des expériences de thermomécanique sont menées sur des films minces de PVA de différentes cristallinités. Différentes températures de pré-déformation sont utilisées. Les courbes de pré déformation en fonction de la température sont représentées sur la Figure V-12 pour le PVA de degré d'hydrolyse  $t=99\%$ . Les échantillons sont déformés de 140%.

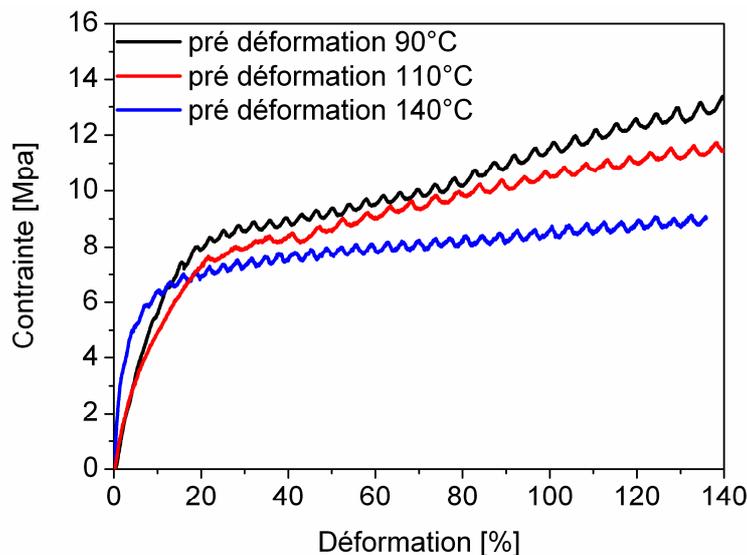
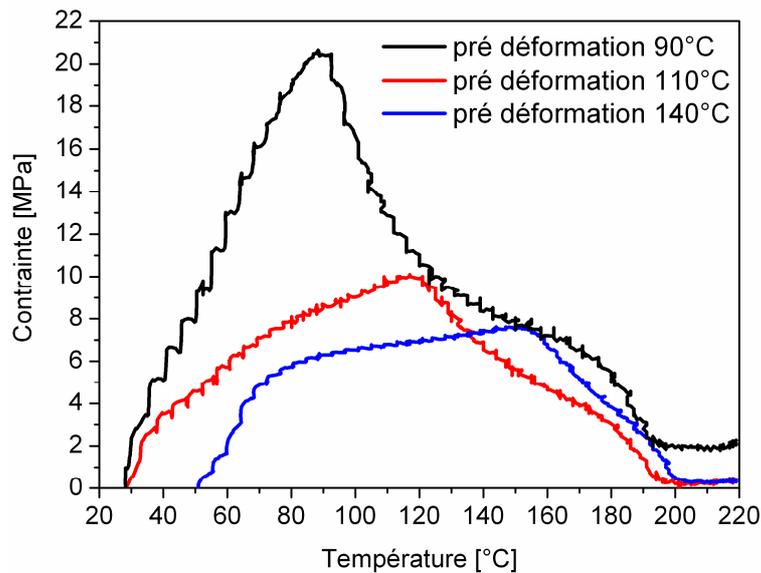
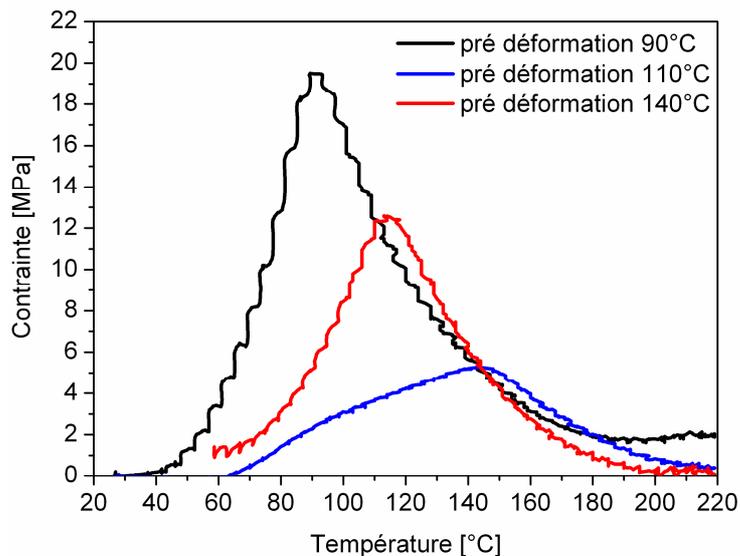


Figure V-12 : Courbes de traction de films de PVA étirés à 140% à différentes températures.

On observe que plus la température de déformation  $T_d$  est élevée, plus la contrainte nécessaire pour déformer le film est faible. Une fois les échantillons refroidis sous contrainte et la contrainte ramenée à zéro, les échantillons sont soumis à un balayage en température. La contrainte qu'ils exercent alors sur les mors est enregistrée en fonction de la température. Les courbes obtenues pour le PVA de taux d'hydrolyse  $t=88\%$  sont tracées sur la Figure V-13 et celles correspondant au PVA de taux d'hydrolyse  $t=99\%$  sont représentées Figure V-14.

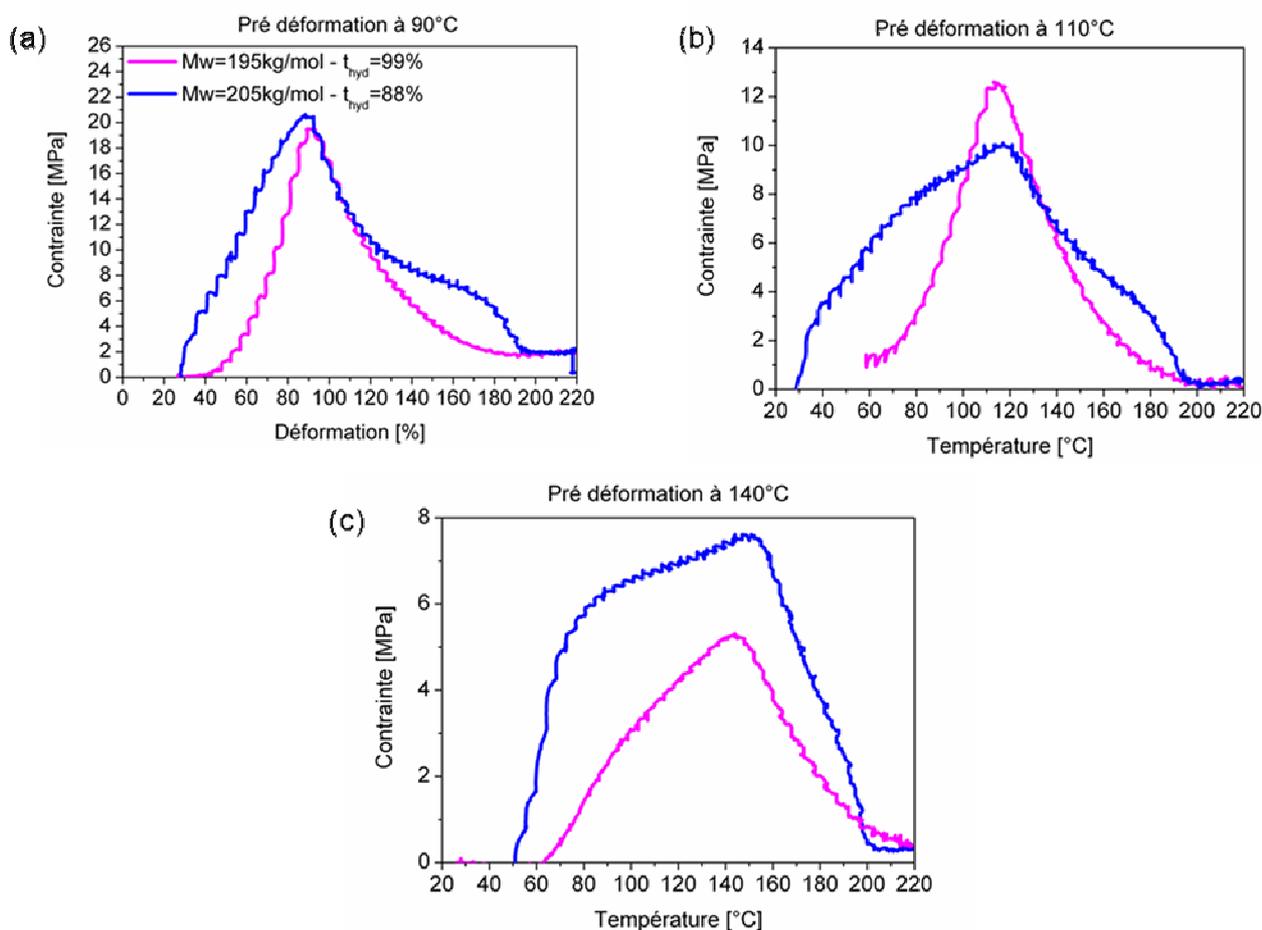


**Figure V-13 :** Contraintes générées par des films de PVA de degré d'hydrolyse 88% et de masse moléculaire  $205\text{kg.mol}^{-1}$  lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de  $30^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Les différentes couleurs correspondent aux  $T_d$  auxquelles les films ont été pré-déformés.



**Figure V-14 :** Contraintes générées par des films de PVA de degré d'hydrolyse 99% et de masse moléculaire  $195\text{kg.mol}^{-1}$  lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de  $30^\circ\text{C}$  à  $220^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Les différentes couleurs correspondent aux  $T_d$  auxquelles les films ont été pré-déformés.

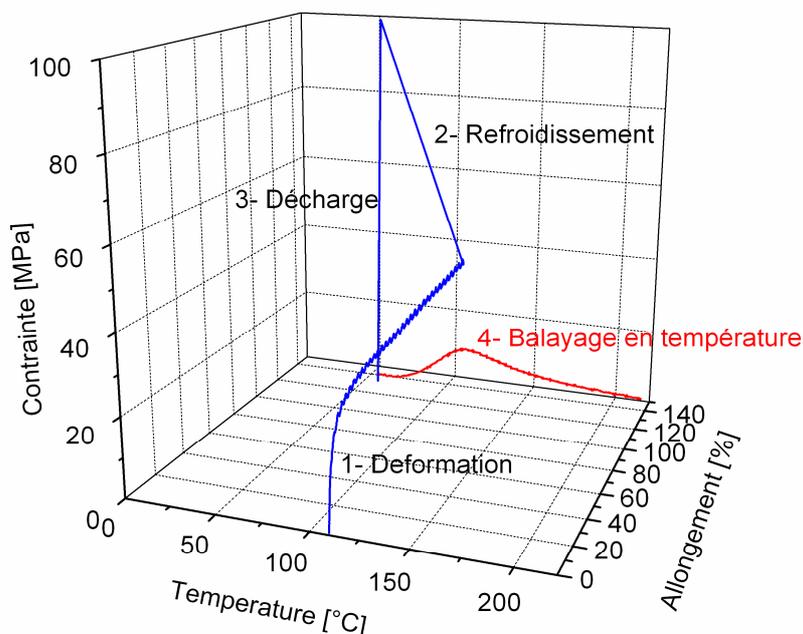
On observe qu'une nouvelle élévation de température suite au pré étirement entraîne la manifestation d'un effet mémoire de forme : il apparaît un pic de recouvrement de contrainte. L'apparition de ce pic de recouvrement de contrainte a déjà été observé pour d'autres polymères à mémoire de forme et certains matériaux nanocomposites [4]. Cependant, ce pic est d'habitude observé aux alentours de la température de transition vitreuse du polymère étudié et tend à disparaître lorsque les matériaux sont pré-déformés au dessus de la  $T_g$ . Cependant, ici, avec des films composés uniquement de PVA, on observe un pic même lorsque la température de déformation est bien supérieure à la  $T_g$  du polymère. De plus, ce pic est maximal pour une température  $T_s$  pratiquement égale à  $T_d$ . Cela signifie que les échantillons de PVA ont gardé en mémoire de manière précise la température à laquelle ils ont été pré-déformés. On observe également que la contrainte générée est d'autant plus importante que la température de pré-déformation est basse. La figure V-15 représente les mêmes courbes tracées par température de pré-déformation.



**Figure V-15 :** Contraintes générées par des films de PVA de degré d'hydrolyse 99% et 88% lorsqu'ils sont re-chauffés. (a) Pré-déformation à 90°C. (b) Pré-déformation à 110°C. (c) Pré-déformation à 140°C.

Quelque soit le taux d'hydrolyse du PVA utilisé, les contraintes générées sont équivalentes. Cependant, le pic de recouvrement synonyme de mémoire de température est beaucoup mieux défini, c'est-à-dire plus fin et plus précis pour le PVA le plus cristallin, c'est-

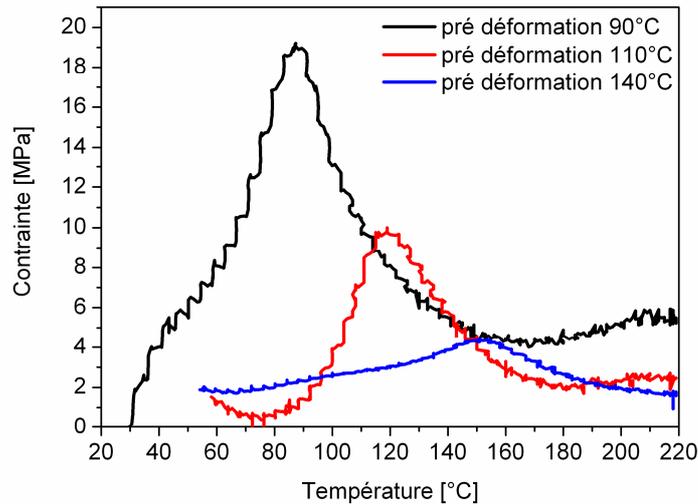
à-dire le PVA de taux d'hydrolyse 99% et de masse moléculaire  $M_w=195\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cela démontre l'importance du taux de cristallinité dans le phénomène de mémoire de température. La semi-cristallinité du polymère permet d'améliorer grandement la précision de la mémoire de température. La figure V-16 montre le cycle thermodynamique complet d'un film de PVA pré-déformé à 110°C.



**Figure V-16 :** Cycle thermomécanique d'un film de PVA. Le film est initialement étiré à 110°C (courbe bleue). La température décroît jusqu'à la température ambiante dans des conditions d'allongement fixe. La contrainte est ramenée à 0 et le film est alors re-chauffé à allongement fixe (courbe rouge).

### Influence du tensioactif

Afin d'obtenir des films composites PVA / nanotubes homogènes, il est nécessaire de disperser préalablement les nanotubes de carbone dans de l'eau à l'aide d'un tensioactif. Le tensioactif utilisé est le Brij®78. Afin d'étudier l'influence de la présence de tensioactif dans le film composite, des échantillons PVA / Brij®78, sans nanotubes, sont fabriqués et leurs propriétés thermomécaniques sont étudiées. Après une pré-déformation de 130% à différentes températures, les films sont chauffés de nouveau. Les courbes de contrainte en fonction de l'allongement sont présentées sur la figure V-17.



**Figure V-17 :** *Contrainte générée par des films composites PVA/ Brij®78 lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 30°C à 220°C à 5°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes couleurs correspondent aux Td auxquelles les films ont été pré-déformés.*

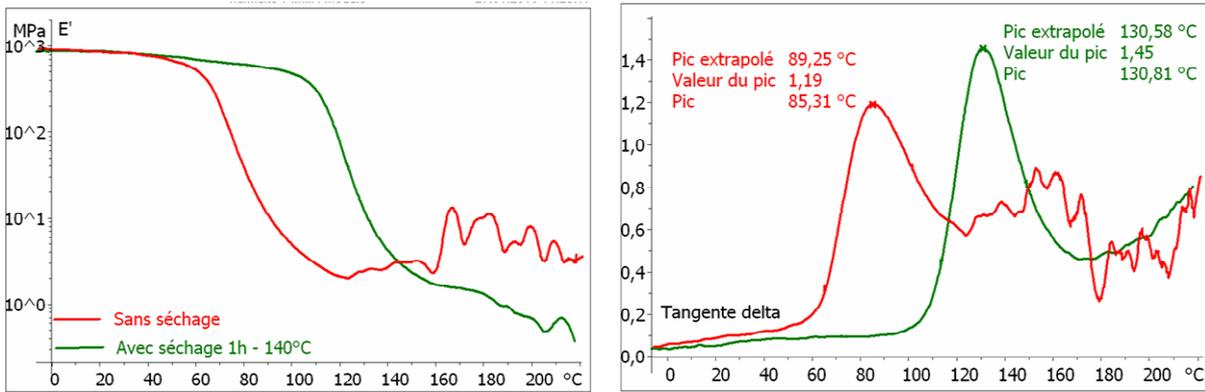
On s'aperçoit que la présence de Brij®78 ne modifie en rien le comportement à mémoire de forme et de température, comparé à un film de PVA pur.

### V.3.2 FILMS DE PMMA

Une étude similaire à celle faite sur le PVA est menée sur un polymère amorphe : le polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Des effets de mémoire de forme ont déjà été observés sur du PMMA seul [5-7]. On peut tout d'abord étudier en quoi la présence de molécules d'eau affecte les propriétés mécaniques dynamiques d'un film de PMMA.

#### Influence de l'humidité

Des mesures de DMA sont réalisées sur des films de PMMA n'ayant subi aucun traitement thermique et sur des films de PMMA placés durant 1h à l'étuve à 140°C afin de les rendre anhydres. Les courbes du module élastique E' et de tangente delta en fonction de la température sont représentées Figure V-18.

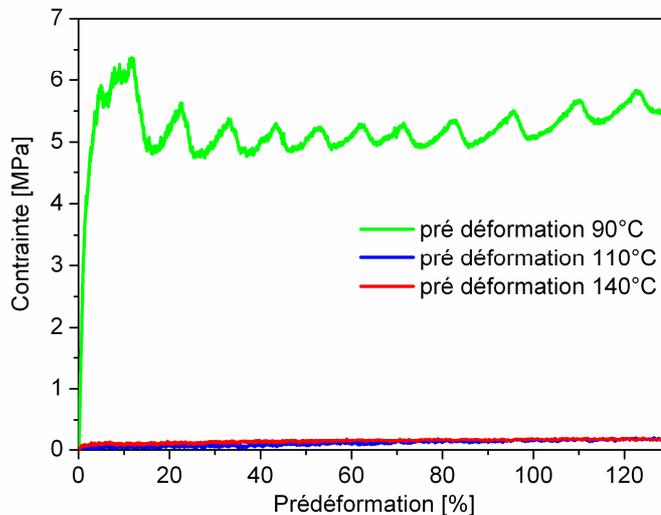


**Figure V-18 :** Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de deux films de PMMA sans et avec traitement thermique 1h à 140°C.

On observe qu'avec un film de PMMA parfaitement anhydre, le pic de tangente delta correspondant à la température de transition vitreuse se situe à 130°C. Ce pic est décalé de 45°C vers les basses températures lorsque le film n'est soumis à aucun traitement thermique.

### Propriétés thermomécaniques

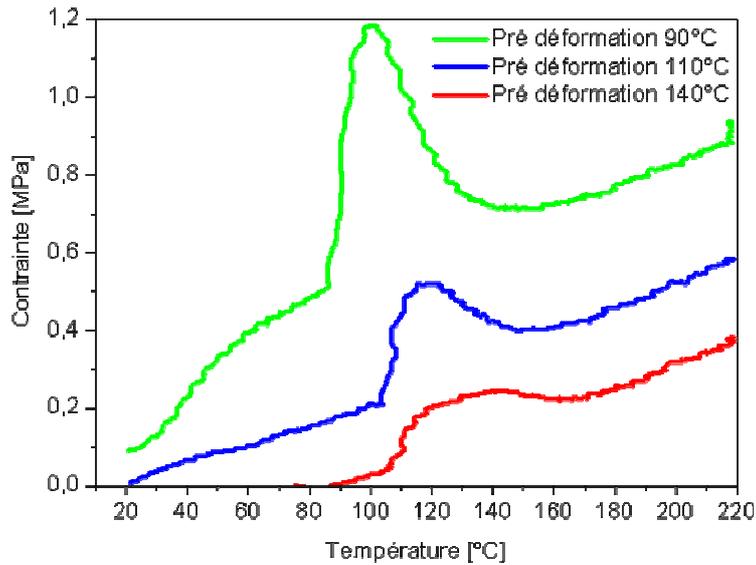
Les courbes contrainte-allongement obtenues lors de la pré-déformation à 130% des films de PMMA sont représentées Figure V-19.



**Figure V-19 :** Courbes de traction de films de PMMA étirés à 130% à différentes températures.

Les contraintes nécessaires à la déformation d'un film de PMMA lorsque celui-ci est chauffé sont assez faibles, de l'ordre de 5MPa pour une pré-déformation à 90°C et inférieures à 1MPa pour des températures plus élevées.

Une fois les films refroidis sous contrainte, lorsqu'ils sont soumis à un balayage de température, on observe une manifestation de l'effet mémoire de forme, caractérisé par un pic de recouvrement de contrainte (Figure V-20).



**Figure V-20 :** Contrainde générée par des films de PMMA lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 30°C à 220°C à 5°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes couleurs correspondent aux Td auxquelles les films ont été pré-déformés.

On remarque que les contraintes générées lors du recouvrement sont basses avec au maximum 1,2MPa. Comme dans le cas du PVA, la contrainte maximale est d'autant plus importante que la température de pré-déformation est basse. On observe aussi un pic de recouvrement dont la température augmente avec la température de pré-déformation. Cela traduit une forme de mémoire de l'histoire thermique de l'échantillon. Cependant, le maximum de contrainte n'est pas atteint à la température de pré-déformation et il est donc difficile dans ce cas de parler de « mémoire de température ». Le tableau suivant résume les températures, Ts, où la contrainte de recouvrement est maximale en fonction de la température de pré-déformation Td (Tableau V-1) :

Td	Ts
90	100
110	118
140	130

**Tableau V-1 :** Température où le recouvrement de contrainte est maximal, Ts, en fonction de la température de pré-déformation de l'échantillon, Td.

La température pour laquelle la contrainte est maximale n'est pas identique à chaque expérience. Elle reste proche de la température de transition vitreuse Tg du matériau. Par ailleurs, il est à noter que plus la température de pré-déformation est élevée et moins l'échantillon étudié va contenir d'eau. L'effet plastifiant de l'eau va donc être de moins en moins marqué et la Tg décalée vers les hautes températures, comme démontré précédemment par l'étude DMA. Ainsi, pour un film pré-déformé à 140°C, on observe une contrainte maximale à 130°C, ce qui correspond bien à la Tg d'un film ayant séjourné 1h à

140°C (Figure V-16). On remarque également qu'après le pic de recouvrement de contrainte, celle-ci ne revient pas à une valeur nulle mais continue d'augmenter légèrement. Le pic devient moins bien défini quand la température de pré-déformation dépasse la Tg du polymère en volume. Cette observation est cohérente avec les études précédentes sur des polymères à mémoire de forme conventionnels qui ne présentent pas de mémoire de température [8].

## V.4 ETUDES DES SYSTEMES COMPOSITES POLYMERES – NANOTUBES DE CARBONE

Afin de voir l'influence des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques dynamiques et sur les propriétés thermomécaniques, des films nanocomposites sont fabriqués à partir des deux polymères précédemment étudiés : le PVA et le PMMA.

### V.4.1 FIBRES ET FILMS NANOCOMPOSITES PVA / NTC

#### Influence de la concentration en nanotubes

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'impact que la quantité de nanotubes de carbone pouvait avoir sur le comportement mécanique dynamique. Pour cela, les échantillons étudiés sont des fibres de nanotubes de carbone contenant entre 0 et 50% de nanotubes monoparoî. Les fibres sont réalisées par coagulation dans du PVA à l'aide du dispositif rotatif déjà présenté au chapitre I [9]. Afin d'éliminer du PVA et donc d'augmenter la concentration en nanotubes, les fibres sont lavées une ou deux fois à l'eau. Les courbes du module élastique et de tangente delta en fonction de la température pour ces échantillons contenant différents taux de nanotubes sont représentées sur la Figure V-21.

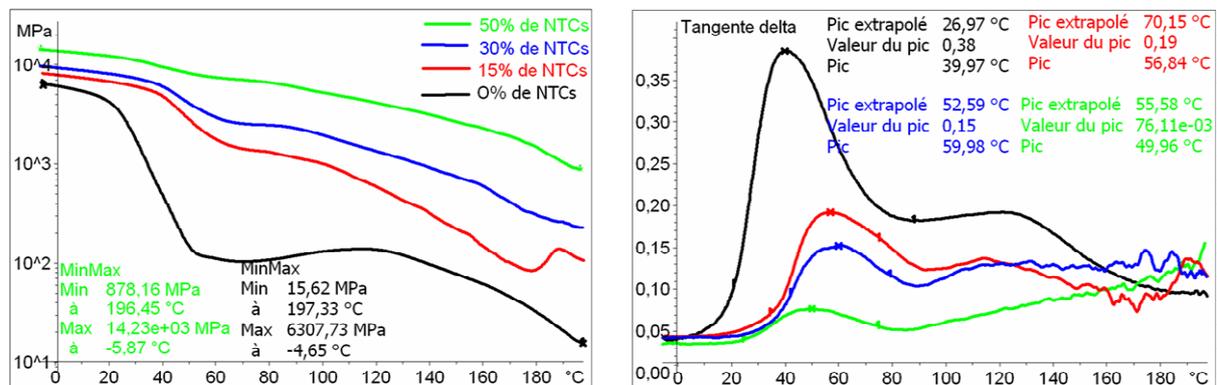
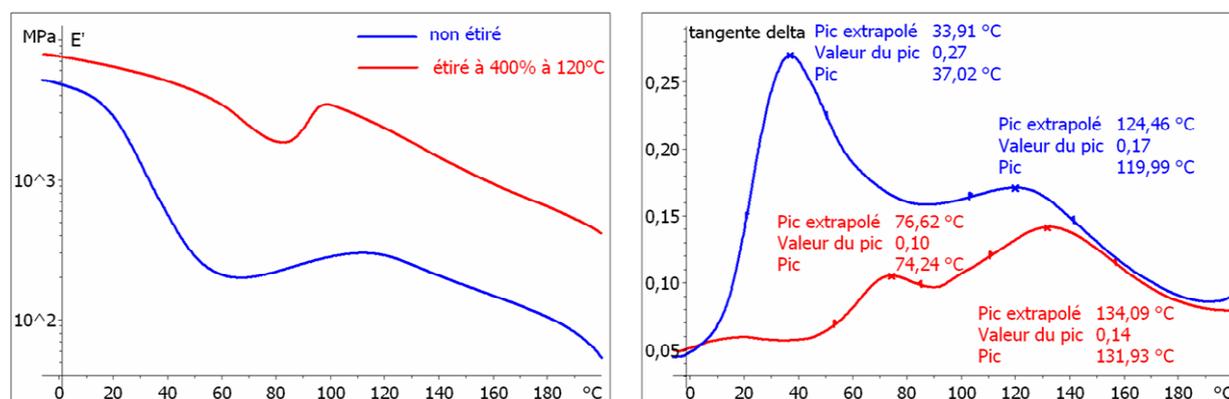


Figure V-21 : Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de fibres composites PVA / nanotubes de carbone contenant différentes fractions massiques de SWNTs.

On observe que plus la fraction massique en nanotubes de carbone est importante et plus la valeur du module élastique est élevée, jusqu'à 14,2GPa à -5°C pour un échantillon contenant 50wt% de nanotubes. A 200°C, ce même échantillon présente un module 56 fois plus élevé qu'un échantillon sans nanotube. Les nanotubes induisent donc du renfort. De plus, il apparaît que les fibres contenant une fraction élevée de nanotubes présentent une dépendance en température moins marquée. Ainsi, le pic de tangente delta est beaucoup moins prononcé lorsque la fibre contient 50wt% de nanotubes. Cet élargissement de transition est caractéristique de l'interaction des nanotubes avec les zones amorphes du polymère, limitant ainsi la mobilité des chaînes. De plus, la présence de nanotubes semble décaler la Tg vers des plus hautes températures, comme déjà observé dans une étude précédente [10]. Ceux-ci semblent de plus favoriser la stabilisation des domaines cristallins [11-13]. L'impact des nanotubes sur les propriétés thermomécaniques de films sera étudié dans un prochain paragraphe.

### Influence de l'étirement

Il a été rapporté par *Miaudet & al.* que l'étirement à chaud de fibres de nanotubes de carbone conduisait à une augmentation de la cristallinité [11]. Afin d'étudier l'influence de cet étirement sur les propriétés mécaniques dynamiques, des expériences de DMA sont menées sur des films de PVA contenant 11wt% de nanotubes multiparois. La figure V-22 représente l'évolution en fonction de la température du module élastique et de tangente delta pour des films composites avec et sans étirement. L'étirement est réalisé à 120°C et le film déformé de 400%.



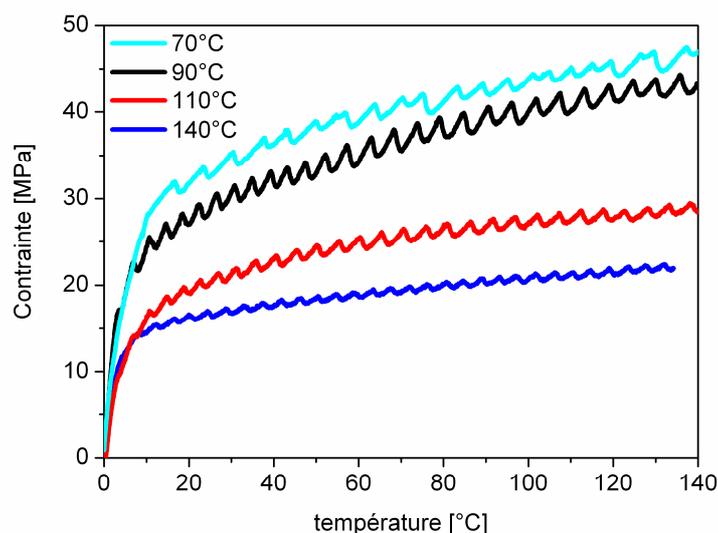
**Figure V-22 :** Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de films composites PVA / nanotubes de carbone multiparois étiré à 400% à 120°C et non étiré.

On observe que l'étirement conduit à une augmentation du module élastique initial. Les pics de tangente delta d'un film étiré à chaud et d'un film non étiré sont décalés par effet plastifiant de l'eau. Cependant, on peut noter que le premier pic correspondant à la Tg du matériau est beaucoup moins prononcé lorsque le film a préalablement été étiré à chaud. Cela signifie que le matériau présente moins de zones amorphes et donc plus de domaines cristallins. Le deuxième pic plus marqué à 132°C confirme ce phénomène.

Cependant, pour un film composite étiré, on observe une augmentation de module lors du passage de la transition vitreuse. Ce phénomène, rarement observé lors d'une montée en température est généralement dû à une réticulation de la matrice induite par l'échauffement. Ici, il n'y a pas de réticulation et ce sont les nanotubes de carbone, qu'ils soient mono ou multiparois, qui gouvernent le phénomène. Au passage de la transition vitreuse, les zones amorphes deviennent plus mobiles permettant ainsi un réarrangement du matériau. Ce réarrangement des chaînes conduit à une augmentation de la cristallinité et donc à une augmentation de module qui atteint ici 1600MPa. Le pic de tangente delta observé aux alentours de 132°C nous informe que les cristaux formés lors du réarrangement fondent à cette température.

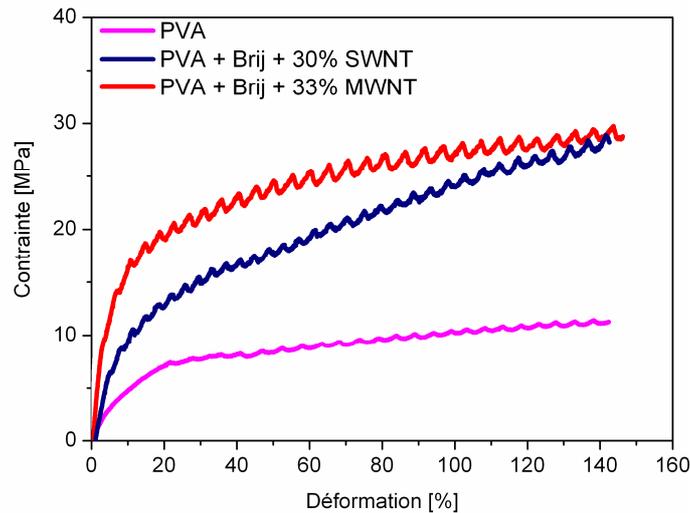
### Propriétés thermomécaniques

Des films composites de PVA contenant 33,5wt% de nanotubes de carbone multiparois sont caractérisés par des expériences thermomécaniques. Les courbes de pré-déformation de ces films en fonction de la température sont représentées figure V-23.



**Figure V-23 :** Courbes de traction de films composites PVA/MWNTs étirés à 140% à différentes températures.

Il est intéressant de comparer les contraintes nécessaires à la déformation d'un film de polymère seul et à la déformation d'un film composite. Ainsi, la figure V-24 représente les courbes de déformation à 110°C d'un film de PVA pur, d'un film contenant 33wt% de nanotubes multiparois et d'un film contenant 30wt% de monoparoi.



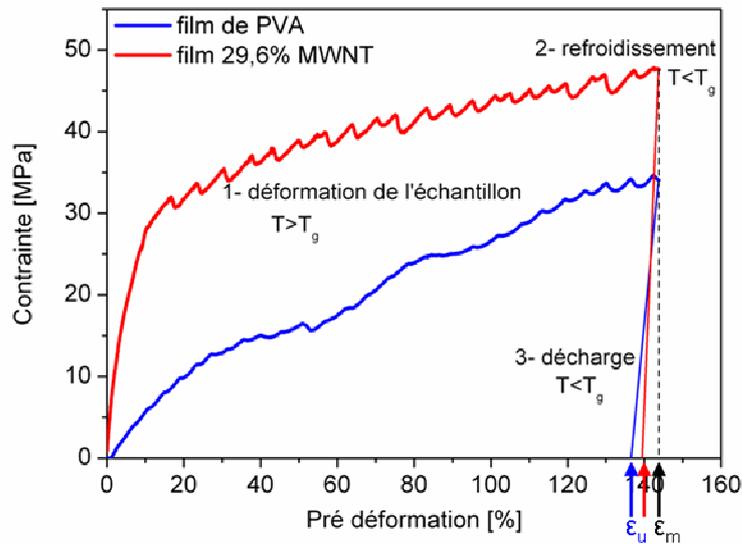
**Figure V-24 :** Courbes de traction d'un film de PVA, d'un film PVA/SWNTs et d'un film PVA/MWNTs déformés à 110°C.

Il apparaît que l'ajout des nanotubes de carbone induit des contraintes plus élevées lors de la déformation des films. Alors que la contrainte nécessaire à la déformation d'un film de PVA est de 10MPa, elle atteint les 30MPa lors de l'ajout de nanotubes de carbone.

Après refroidissement sous contrainte, la contrainte est relâchée par un léger rapprochement des mâchoires. Le taux de rétraction nécessaire à la relaxation des contraintes à température ambiante permet d'évaluer le taux de rétention des échantillons. Ce paramètre traduit la précision de la mise en forme du matériau. Les valeurs du taux de rétention sont déduites de la figure V-25 qui représente la rétraction des films nécessaire à la dissipation des contraintes résiduelles. Le taux de rétention est calculé par la formule :

$$T(\%) = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \cdot 100$$

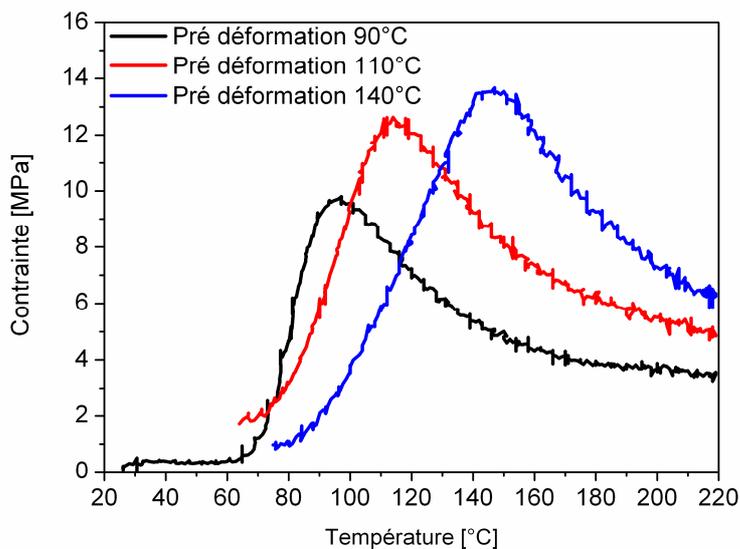
avec  $\varepsilon_m$  l'allongement de la fibre lors de l'étirement à chaud et  $\varepsilon_u$  l'allongement de la fibre une fois les contraintes appliquées dissipées. Plus ce taux est proche de 100% et meilleure sera la mise en forme du matériau.



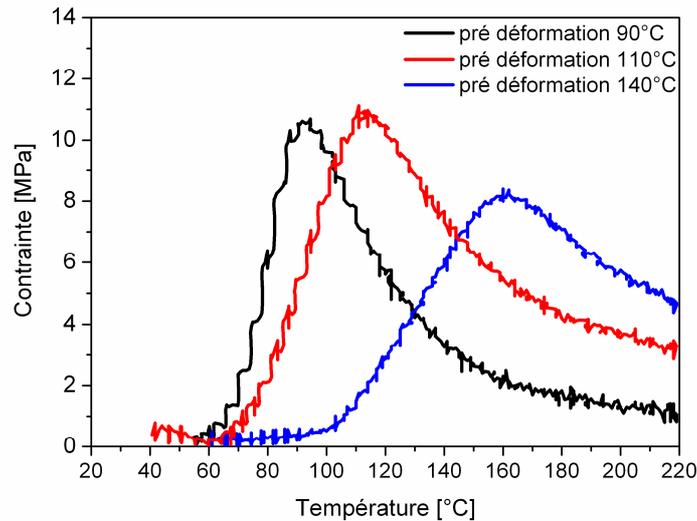
**Figure V-25 :** 1- Déformation des films à 145% d'allongement. 2- Les films sont refroidis à allongement fixe. 3- Les mâchoires de tractions sont rapprochées jusqu'à ce que la contrainte subie par les films soit nulle.

Le taux de rétention est de l'ordre de 95,2% pour un film de PVA et atteint les 97% pour un film composite PVA / nanotubes. Cela signifie que les nanotubes permettent le blocage des contraintes lors de la déformation.

Une fois la contrainte ramenée à zéro, les échantillons sont soumis à balayage en température. Les contraintes générées en fonction de la température sont représentées sur la Figure V-26 pour des films contenant 30wt% de nanotubes monoparoi et sur la Figure V-27 pour des films contenant 33wt% de nanotubes multiparois.



**Figure V-26 :** Contrainte générée par des films composites PVA/ SWNTs lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 30°C à 220°C à  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les différentes couleurs correspondent aux  $T_d$  auxquelles les films ont été pré-déformés.



**Figure V-27 :** *Contraite générée par des films composites PVA/ MWNTs lorsqu'ils sont re-chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 30°C à 220°C à 5°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes couleurs correspondent aux Td auxquelles les films ont été pré-déformés.*

Comme dans le cas du PVA seul, les pics de recouvrement de contrainte apparaissent à la température de pré-déformation. Ils sont légèrement mieux définis qu'en absence de nanotube, surtout lorsque la pré-déformation a lieu à haute température (140°C). Contrairement à ce que l'on aurait pu attendre, les contraintes générées sont du même ordre de grandeur que pour les films sans nanotube. La principale différence avec des films de polymère seul vient du fait que dans le cas des films composites, la contrainte ne revient pas à zéro après le pic lorsque la température continue d'augmenter. Une hypothèse pour expliquer cette observation serait le blocage des contraintes par les nanotubes de carbone, par la stabilisation des domaines cristallins [11, 13].

#### V.4.2 FILMS NANOCOMPOSITES PMMA / NTC

On a vu que le PMMA seul présentait une dépendance de son histoire thermique mais pas d'effet à mémoire de température précisément défini. L'objectif de ce paragraphe est d'observer et de comprendre comment un film de PMMA contenant des nanotubes de carbone se comporte. Les films étudiés contiennent 3wt% de nanotubes monoparoi et pas de tensioactif.

##### Influence des nanotubes

Nous avons tout d'abord étudié l'influence que pouvaient avoir les nanotubes de carbone sur le comportement mécanique dynamique des films. Les courbes du module élastique et de tangente delta en fonction de la température sont représentées figure V-28 pour des films avec et sans nanotubes.

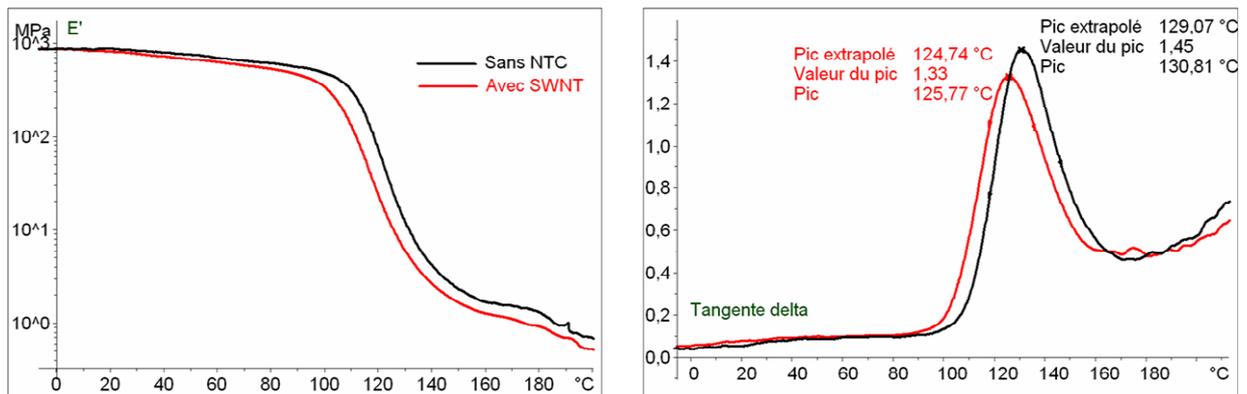


Figure V-28 : Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de films de PMMA avec 3wt% de SWNTs ou sans nanotube.

Les courbes obtenues sont très similaires. Les nanotubes de carbone ne semblent pas renforcer le matériau. De plus, la  $T_g$  n'est pas affectée par la présence des nanotubes. On peut noter un très faible élargissement du pic de tangente delta en présence de nanotubes, ce qui a également été observé par *Jin & al.* [14]. Il faut cependant retenir que la fraction en nanotubes est faible, il n'est donc pas surprenant que leur effet sur le module ou la variation de la  $T_g$  en volume reste limité.

### Influence de l'étirement

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'influence de l'étirement sur un film composite PMMA / SWNTs. Des films ont été étirés de 100% à 90°C. Les courbes du module élastique et de tangente delta en fonction de la température sont représentées sur la figure V-29.

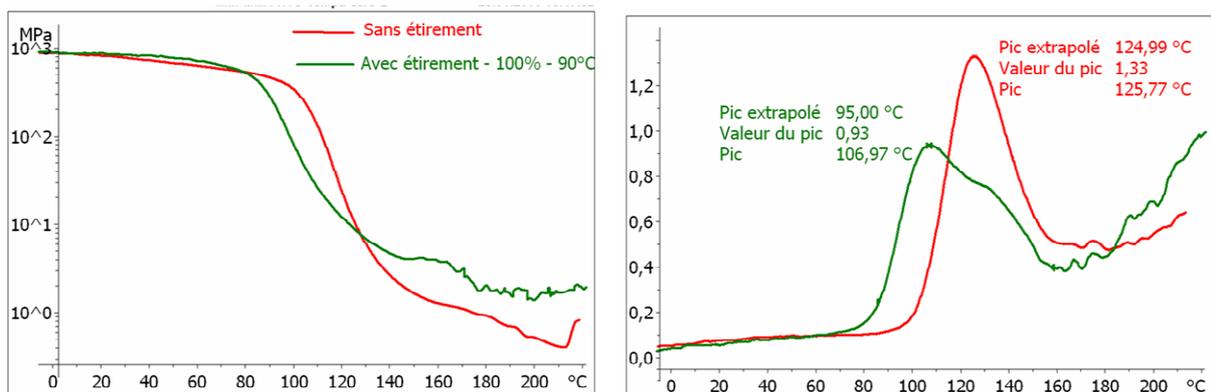


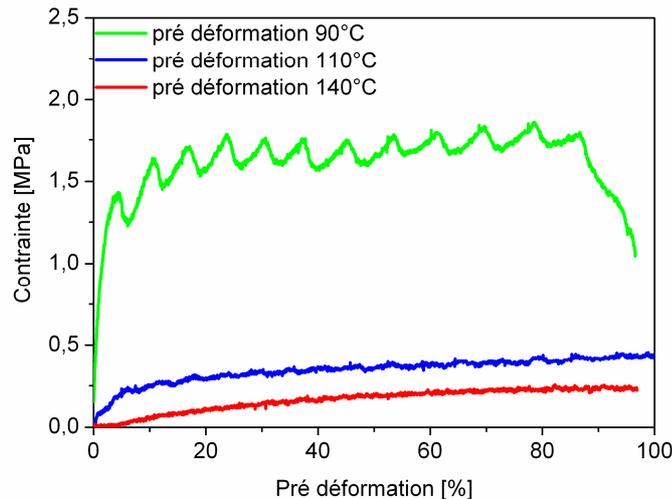
Figure V-29 : Dépendance en température du module élastique  $E'$  et de  $\tan \delta$  de films composites de PMMA avec 3wt% de SWNTs sans étirement ou avec étirement de 100% à 90°C. .

Contrairement au phénomène observé sur des films composites PVA / nanotubes, l'étirement de films PMMA / nanotubes n'a que peu d'influence sur le comportement mécanique dynamique. On observe seulement une chute de module légèrement moins

marquée lorsque le film a été étiré. Le décalage de  $T_g$  est certainement dû au traitement thermique qui permet d'éliminer les traces d'eau présentes dans le film.

### Propriétés thermomécaniques

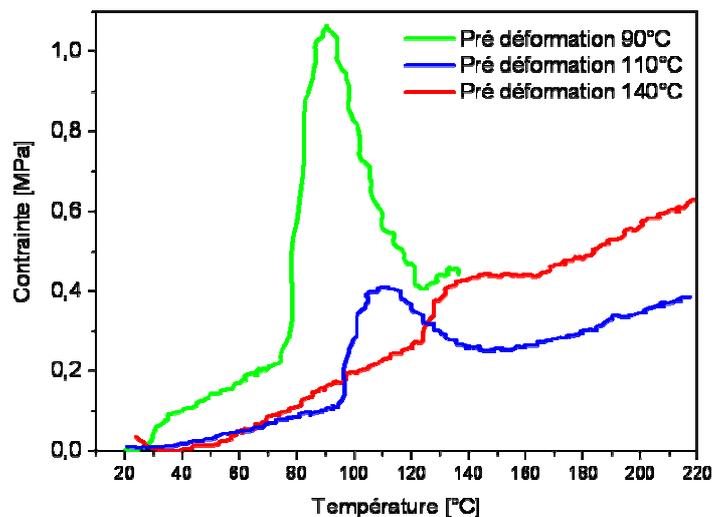
Les films composites contenant 3wt% de nanotubes de carbone monoparoi sont caractérisés par des expériences de thermomécanique. Les courbes de pré-déformations à 100% de ces films en fonction de la température sont représentées figure V-30.



**Figure V-30 :** Courbes de traction de films composites PMMA/SWNTs étirés à 100% à différentes températures.

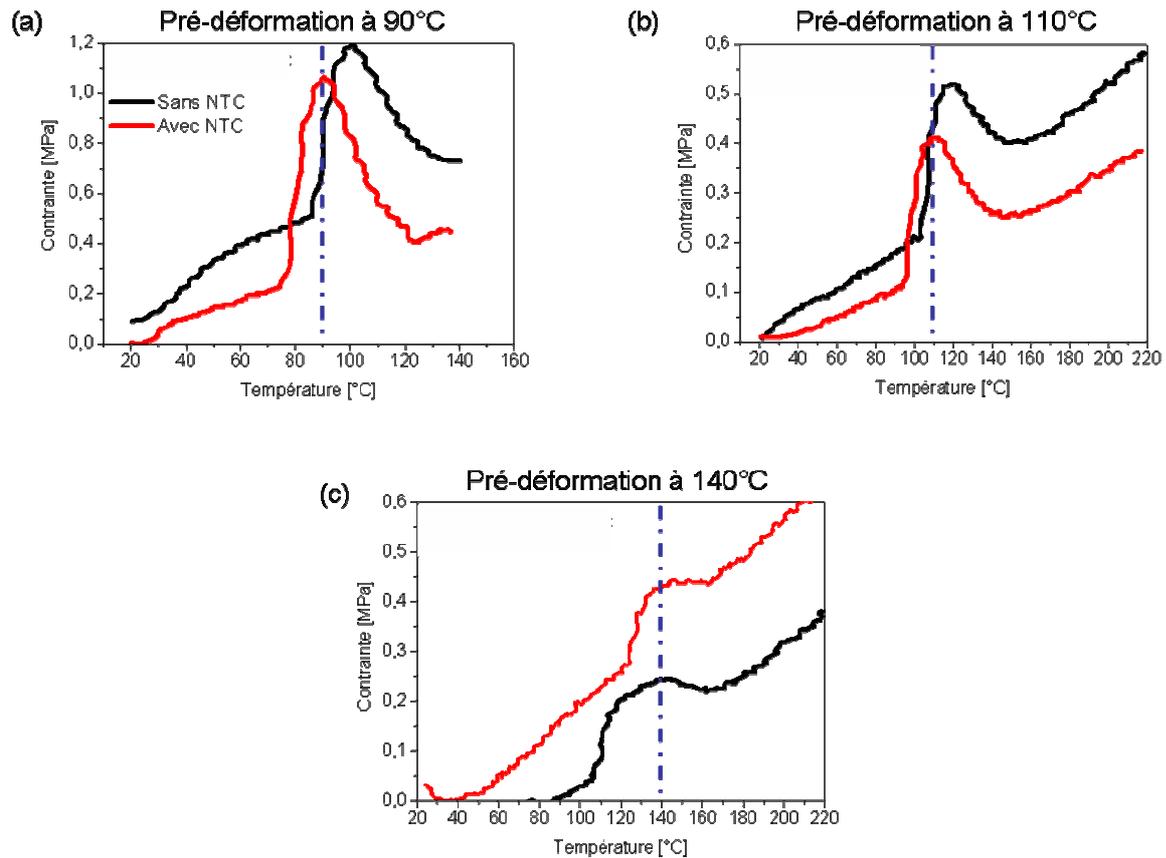
Les contraintes nécessaires à la déformation de ces films sont basses.

Une fois les films composites refroidis sous tension, ceux-ci sont soumis à balayage en température. Les contraintes générées en fonction de la température sont représentées sur la Figure V-31 pour des films contenant des 3wt% de nanotubes monoparoi.



**Figure V-31 :** Contrainte générée par des films composites PMMA / SWNTs lorsqu'ils sont chauffés. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 30°C à 220°C à 5°C.min<sup>-1</sup>. Les différentes couleurs correspondent aux  $T_d$  auxquelles les films ont été pré-déformés.

Bien que les contraintes générées lors du balayage en température soient faibles, il apparaît clairement un pic de recouvrement de contrainte à la température de déformation. En l'absence de nanotubes, ce pic se situait à des températures plus proches de la  $T_g$  du matériau. Les nanotubes améliorent donc ici la relation avec l'histoire thermique du matériau et confèrent une réelle mémoire de température au matériau. Afin de mieux comparer avec le PMMA seul, la Figure V-32 représente pour chaque température de pré-déformation le pic de recouvrement de contrainte. La droite en pointillés bleus correspond à la température de pré-déformation.



**Figure V-32 :** Contrainte générée par des films de PMMA avec ou sans nanotubes de carbone lorsqu'ils sont re-chauffés. (a) Pré-déformation à 90°C. (b) Pré-déformation à 110°C. (c) Pré-déformation à 140°C. La ligne pointillée bleue correspond à la température de pré-déformation à 100% du film.

On observe bien qu'en présence de nanotubes la contrainte est maximale à la température de pré-déformation et cela de façon très précise.

## V.5 DISCUSSION

### V.5.1 LA PRE-DEFORMATION

Lors de la pré-déformation, l'évolution des courbes de traction en fonction de la température s'explique par les propriétés thermiques des polymères. Au dessus de la  $T_g$ , les chaînes sont mobiles permettant ainsi de larges déformations du matériau. Plus la température de pré-déformation est élevée et plus les chaînes polymères gagnent en mobilité. Les contraintes nécessaires à la déformation des échantillons sont alors plus faibles. Comme observé dans le chapitre IV, les pré-déformations à chaud conduisent à une orientation des chaînes polymères dans l'axe de la sollicitation. Des études précédentes ont rapportées que des traitements thermiques sur des fibres PVA/NTC augmentaient la cristallinité du polymère. Cela est en accord avec les études DMA présentées dans le paragraphe V.3.1 et l'atténuation observée des relaxations du polymère. Lors de la pré-déformation à chaud suivi du refroidissement, les chaînes amorphes cristallisent. Cette cristallisation est d'autant plus importante que la température de pré-déformation est élevée.

### V.5.2 LA MEMOIRE DE TEMPERATURE

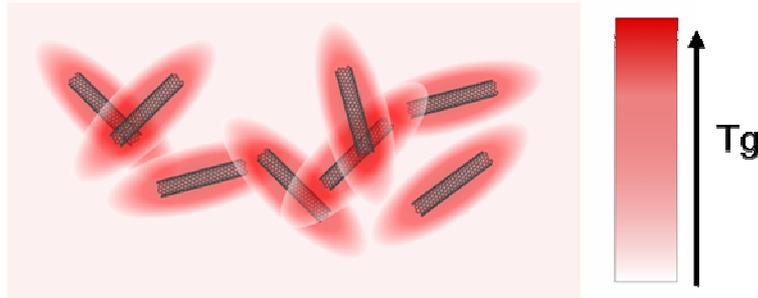
On a observé que des films constitués de PMMA seul ne présentaient pas d'effets de mémoire de température bien définis. Cependant, l'introduction de seulement 3wt% de nanotubes de carbone permet d'obtenir un matériau à mémoire de température. Cela peut s'expliquer par le confinement des chaînes polymères à l'interface avec les nanotubes. En effet, il a déjà été rapporté que l'incorporation de nanoparticules dans des polymères induisait le développement de gradients de  $T_g$  à l'interface des nanoparticules [15]. La transition peut ainsi être décalée de plus de 100°C quand le polymère est confiné à 1nm de l'interface, et quelques degrés seulement lorsque le confinement est à 10nm de l'interface. Pour des distances plus importantes, l'effet devient négligeable.

On peut calculer le diamètre moyen,  $D$ , de la couche de polymère entre les nanotubes par la formule :

$$D = \frac{r}{\sqrt{\Phi}}$$

avec  $r$ , le diamètre des faisceaux de nanotubes et  $\Phi$  leur fraction volumique. On estime que  $r=5\text{nm}$ . On obtient alors  $d=11\text{nm}$ . Cela signifie que les couches de polymères autour des nanotubes se recouvrent entre-elles et percolent. Il y a donc une distribution des distances polymère-nanotubes qui vont du contact moléculaire jusqu'à plusieurs nanomètres. On peut

alors considérer qu'il existe une distribution de fractions polymères présentant différentes  $T_g$  en fonction de leur proximité avec les nanotubes (Figure V-33).



**Figure V-33** : Représentation schématique du gradient de  $T_g$  à l'interface des nanotubes de carbone au sein des fibres. La valeur locale de la  $T_g$  du polymère est symbolisée par l'intensité de la coloration rouge. Un rouge clair correspond à une  $T_g$  proche de celle du PVA brut (loin de l'interface) et un rouge foncé correspond à une  $T_g$  plus élevée (proche de l'interface).

Cette distribution de  $T_g$  induit l'élargissement de la transition vitreuse observé en DMA. Ceci peut expliquer les pics de contraintes générées largement au dessus de la  $T_g$  du PVA brut. En effet, lorsque le matériau est étiré à  $T_d > T_g$ , les fractions de polymère qui ont la  $T_g$  la plus basse, c'est-à-dire les fractions de polymère loin de l'interface, peuvent relaxer rapidement et ne participent donc pas de manière efficace au stockage de l'énergie mécanique. Par contre, les fractions de polymère avec des  $T_g$  proches de  $T_d$  dominent le comportement des matériaux en stockant puis restituant l'énergie mécanique. Ces portions de polymère n'ont pas le temps de relaxer à l'échelle de temps de l'expérience.

Dans le cas du PVA seul, celui-ci étant un polymère semi-cristallin, les zones cristallines peuvent agir comme des nanoparticules et on peut imaginer que des chaînes amorphes sont confinées à l'interface de ces zones cristallines. On a alors une distribution de confinement du polymère amorphe. Cette hypothèse est confirmée par le fait que le PVA de taux de cristallinité le plus élevé présente un effet mémoire de température plus précis que le PVA moins cristallin. Cela s'explique par une fraction de zones cristallines plus importante et donc par une majorité de zones amorphes confinées.

Quel que soit le polymère utilisé, nous avons également observé que les contraintes générées étaient plus importantes pour des étirements à une température proche de la  $T_g$  du matériau pur en volume. Cela indique que les fractions en polymère amorphe aux  $T_g$  peu ou pas modifiées restent la composante principale du matériau composite. Les fractions polymères confinées dans un volume proche de l'interface des nanotubes et donc avec une  $T_g$  fortement décalée sont moins importantes. L'effet de ces fractions polymères à haute  $T_g$  est donc moins prononcé et entraîne des contraintes générées à hautes températures plus faibles.

Dans le cas du PVA seul, le pic de contrainte revient à zéro après la manifestation de l'effet mémoire de température. Cependant, dans le cas d'un film composite comprenant des nanotubes de carbone, la contrainte est toujours de quelques mégapascals à 220°C. Cela

est certainement dû aux nanotubes de carbone qui contribuent à bloquer les contraintes mécaniques.

### **V.5.3 INFLUENCE DE LA FORME DU MATERIAU**

Toutes les caractérisations thermomécaniques ont été effectuées sur des films minces de plusieurs millimètres de largeur. *P. Miaudet & al.* rapportent en 2007, une étude des propriétés thermomécaniques réalisée sur des fibres de nanotubes de carbone [2]. Les contraintes générées lors d'un re-chauffage peuvent atteindre 140MPa pour une fibre pré-déformée de 800% à 90°C. Dans le cas de notre étude, les contraintes maximales sont inférieures à 20MPa. Cela souligne l'importance à la fois du taux de pré-déformation et de la forme des échantillons. Tout d'abord, les films étudiés ici ne peuvent pas être étirés à plus de 150%, nous avons donc travaillé dans la limite maximum de pré-déformation. Ensuite, la structure d'une fibre et d'un film diffère. En effet, la mise en forme n'est pas la même et les chaînes polymères, comme les nanotubes de carbone, sont beaucoup mieux orientés dans une fibre, conduisant ainsi à des contraintes plus importantes.

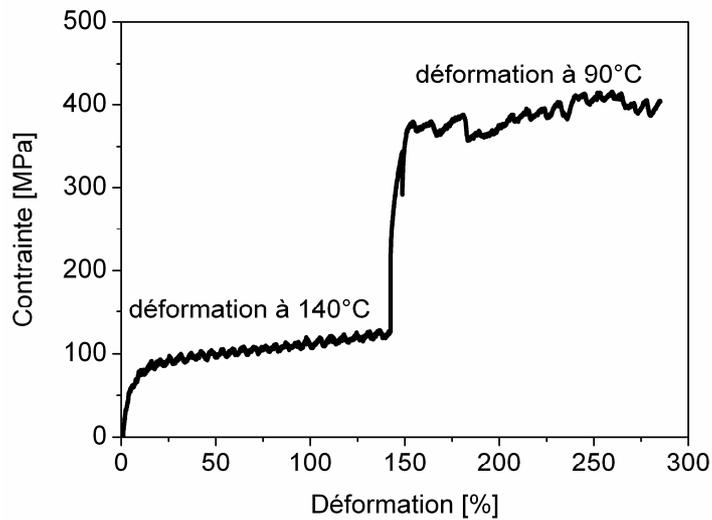
## **V.6 MULTIPLES TEMPERATURES DE PRE-DEFORMATION**

Les phénomènes à l'origine de la mémoire de température étant maintenant mieux maîtrisés, nous nous sommes intéressés au comportement thermodynamique d'un même échantillon pré-déformé à deux températures différentes,  $T_{d1}$  et  $T_{d2}$ . Pour cela, des fibres de nanotubes de carbone sont synthétisées par coagulation dans un bain de PVA en rotation. L'objectif est de voir si un matériau polymère ou un nanocomposite peut présenter un double effet de mémoire de forme, en répondant à deux températures différentes. Cet effet pourrait résulter de la capacité des matériaux ici étudiés à présenter une mémoire de température.

### **V.6.1 PROTOCOLES ET RESULTATS EXPERIMENTAUX**

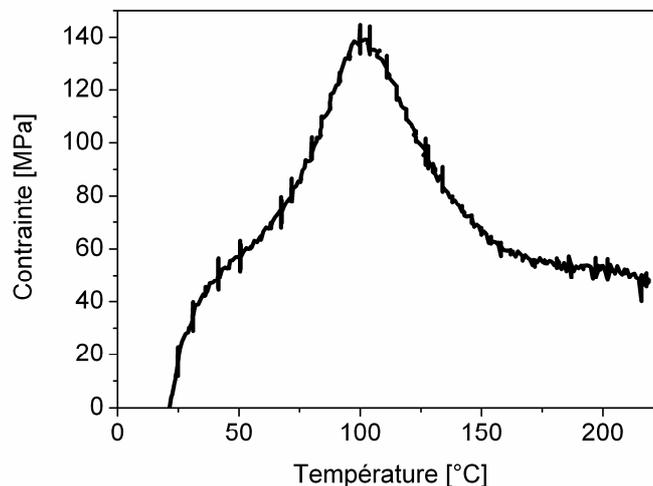
Différents protocoles expérimentaux sont appliqués afin de pré-étirer les fibres de 280%. Les fibres sont ensuite refroidies sous contrainte, la contrainte ramenée à 0 et un balayage de température est appliqué.

Dans un premier temps, la fibre est déformée de 140% à 140°C puis la température est ramenée à 90°C et la fibre est de nouveau étirée de 140%. La courbe de traction d'une telle déformation est représentée figure V-34 :



**Figure V-34 :** Courbes de traction d'une fibre de nanotubes de carbone étirée de 140% à 140°C et de 140% à 90°C. .

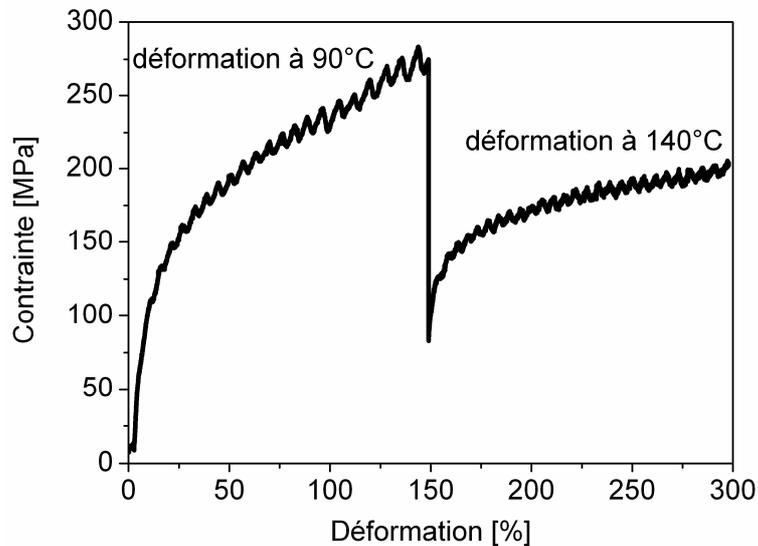
Comme déjà observé, il apparaît qu'une température de déformation plus basse entraîne une contrainte plus élevée. Après refroidissement, la fibre est soumise à un balayage en température de 20 à 220°C. La courbe de contrainte en fonction de la température est donnée sur la figure V-35.



**Figure V-35 :** Contrainte générée par une fibre de nanotubes de carbone lorsqu'elle est re-chauffée.

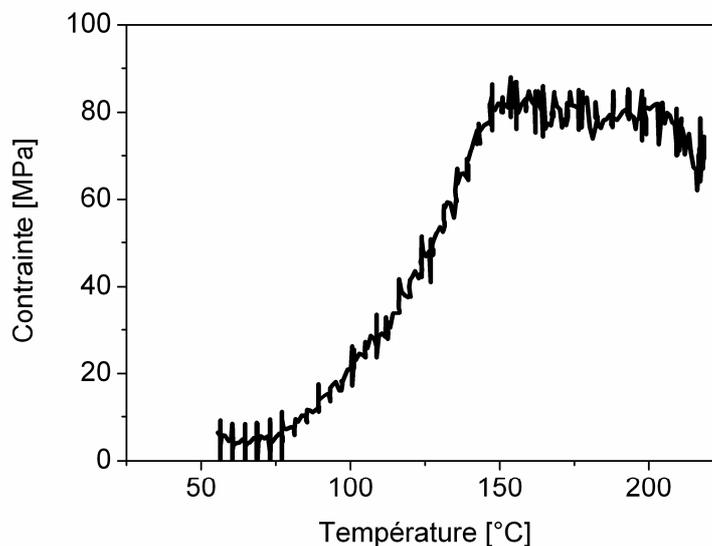
On observe un seul pic de recouvrement de contrainte. Celui-ci est maximal à 100°C soit à une température proche de la deuxième température de déformation. Aux alentours de 140°C, aucun phénomène particulier n'est observable. Ce pic est beaucoup plus large que ceux ordinairement observés dans le cas d'une unique température de pré-déformation. Cependant, la contrainte générée est importante puisqu'elle atteint les 140MPa.

Un autre protocole expérimental mis en place consiste à d'abord étirer la fibre de 140% à 90°C puis d'augmenter la température jusqu'à 140°C et d'étirer de nouveau de 140%. La courbe de déformation obtenue est donnée en figure V-36.



**Figure V-36 :** Courbes de traction d'une fibre de nanotubes de carbone étirée de 140% à 90°C et de 140% à 140°C. .

La fibre est ensuite re-chauffée afin de déclencher l'effet mémoire de forme, la courbe de contrainte en fonction de la température est donnée figure V-37.



**Figure V-37 :** Contrainte générée par une fibre de nanotubes de carbone lorsqu'elle est re-chauffée.

Dans ce cas, on observe un maximum de contrainte aux alentours de 140°C, soit pour une température proche de la seconde température de pré-déformation. Cependant, le pic est très large et la contrainte reste constante lorsque la température continue d'augmenter. Aucun phénomène particulier n'est observé à la première température de déformation.

## V.6.2 DISCUSSION

Il ressort de cette étude que la fibre de nanotubes garde en mémoire la dernière température à laquelle elle a été pré-déformée. Il semble donc que l'effet de la première pré-déformation ne se manifeste pas. Cependant, l'absence de cette manifestation doit avoir une origine différente selon l'ordre de traitement thermique du matériau. Lorsque le matériau est d'abord déformé à 90°C puis à 140°C, il est possible que le dernier chauffage à haute température induise la relaxation des contraintes stockées à 90°C. En d'autres termes, le chauffage à 140°C efface l'information qui avait été enregistrée à 90°C. Seule l'information enregistrée à 140°C reste stockée par le matériau et on observe alors un seul pic de recouvrement de contrainte à une température proche de 140°C. Cette explication ne peut cependant pas s'appliquer lorsque le matériau est d'abord déformé à 140°C puis à 90°C. Il est possible que dans ce cas, les contraintes stockées à 140°C soient trop faibles pour se manifester clairement lors du recouvrement de contrainte. En effet, nous avons vu que les contraintes générées sont beaucoup plus importantes lorsque les matériaux sont déformés à des températures proches de la  $T_g$  du polymère en volume. Si la température est largement au-dessus de cette température, les contraintes générées lors du recouvrement de contrainte sont beaucoup plus faibles. Il se peut donc dans le cas présent que les contraintes générées à 140°C soient négligeables devant celles enregistrées à 90°C. Ceci donne en apparence l'absence de manifestation d'un double effet à mémoire de forme. Nous pensons cependant que cet effet reste conceptuellement possible dans les matériaux à mémoire de température. Le mettre en évidence nécessite certainement une optimisation des déformations et des températures auxquelles elles sont effectuées. Par exemple, il serait intéressant d'explorer dans de futurs travaux des modes opératoires différents en couplant des effets de température et des taux de déformation différents selon la température. Il serait notamment judicieux de compenser les abaissements de contraintes à haute température par des taux de déformation plus importants. Par exemple, le matériau pourrait subir une première pré-déformation importante à haute température suivie d'une deuxième pré-déformation faible à basse température. Ces expériences sont l'objet de perspectives suite aux travaux présentés ici.

## V.7 CONCLUSION DU CHAPITRE V

Nous venons de voir que l'hétérogénéité du matériau était essentielle pour une mémoire de température précise. En effet, un polymère amorphe tel que le PMMA présente une mémoire de l'histoire thermique de l'échantillon avec un pic de contrainte proche de la  $T_g$  en volume du polymère mais pas de véritable mémoire de température. Or, le fait d'introduire seulement 3wt% de nanotubes de carbone dans une matrice de PMMA, confère au matériau composite une réelle mémoire de température. Celui-ci garde alors en mémoire

la température de pré-déformation et restitue les contraintes emmagasinées majoritairement à cette température. Cela renforce l'hypothèse du gradient de  $T_g$  à l'interface des nanotubes lié au confinement des chaînes polymères.

Cela nous a conduit à étudier des matériaux purs pour voir l'impact de l'hétérogénéité intrinsèque. Ainsi, nous avons observé pour la première fois un effet de mémoire de température sur un polymère pur semi-cristallin: le PVA. Cet effet est d'autant plus marqué que l'hétérogénéité du matériau est importante. Que l'hétérogénéité du matériau soit intrinsèque ou extrinsèque, elle semble essentielle à une bonne mémoire de température.

Cela ouvre une grande gamme de possibilités pour des effets de mémoire de température dans les nanocomposites mais aussi dans les polymères purs dont la structure moléculaire conduit à des hétérogénéités. Ces travaux pourront par la suite être étendus à de nouveaux effets qui restent à découvrir comme par exemple la manifestation d'effets multiples à mémoire de forme. En effet, si un matériau peut garder en mémoire l'application de contraintes à une température donnée, il est envisageable qu'il puisse mémoriser des applications de contraintes à différentes températures de pré-déformation. Les traitements et conditions expérimentales pour mettre en évidence ces effets sont à déterminer mais il est déjà clair que des matériaux dont la mémoire de température est précise, comme ceux décrits ici, seront certainement à privilégier.

## V.8 BIBLIOGRAPHIE

1. Miaudet, P., *Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture*. 2007, Thèse de l'université Bordeaux I.
2. Miaudet, P., et al., *Shape and temperature memory of nanocomposites with broadened glass transition*. Science, 2007. **318**(5854) : p. 1294-1296.
3. Park, J.S., J.W. Park, and E. Ruckenstein, *On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol)*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **82**(7) : p. 1816-1823.
4. Miyamoto, Y., et al., *Memory effect on the glass transition in vulcanized rubber*. Physical Review Letters, 2002. **88**(22).
5. Yang, F.Q. and J.C.M. Li, *Impression recovery of PMMA*. Journal of Materials Research, 1997. **12**(10) : p. 2809-2814.
6. Yang, F.Q., S.L. Zhang, and J.C.M. Li, *Impression recovery of amorphous polymers*. Journal of Electronic Materials, 1997. **26**(7) : p. 859-862.
7. Inomata, K., et al., *Shape memory behavior of poly(methyl methacrylate)-graft-poly(ethylene glycol) copolymers*. Polymer. **51**(3) : p. 793-798.
8. Liu, Y.P., et al., *Thermomechanics of shape memory polymer nanocomposites*. Mechanics of Materials, 2004. **36**(10) : p. 929-940.
9. Vigolo, B., et al., *Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes*. Science, 2000. **290**(5495) : p. 1331-1334.

10. Minus, M.L., H.G. Chae, and S. Kumar, *Interfacial Crystallization in Gel-Spun Poly(vinyl alcohol)/Single-Wall Carbon Nanotube Composite Fibers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 2009. **210**(21) : p. 1799-1808.
11. Miaudet, P., et al., *Hot-drawing of single and multiwall carbon nanotube fibers for high toughness and alignment*. Nano Letters, 2005. **5**(11) : p. 2212-2215.
12. Cadek, M., et al., *Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites*. Applied Physics Letters, 2002. **81**(27) : p. 5123-5125.
13. Cadek, M., et al., *Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: The role of nanotube surface area*. Nano Letters, 2004. **4**(2) : p. 353-356.
14. Jin, Z., et al., *Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites*. Chemical Physics Letters, 2001. **337**(1-3) : p. 43-47.
15. Berriot, J., et al., *Gradient of glass transition temperature in filled elastomers*. Europhysics Letters, 2003. **64**(1) : p. 50-56.

## CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de thèse avaient pour buts l'étude de la solidification de fibres de nanotubes de carbone, la mise au point de formulations chimiques innovantes pour l'obtention continue de ces fibres dans des bains statiques ainsi que l'étude de leurs propriétés et notamment l'origine de leur mémoire de température. L'objectif est d'approfondir nos connaissances fondamentales sur les propriétés de matériaux nanocomposites, de leur conception à leurs utilisations finales, mais aussi de proposer des approches technologiques potentiellement transférables afin d'envisager les premières applications industrielles.

Nous avons ainsi tout d'abord cherché à étudier la solidification d'une fibre formée par coagulation lors de l'injection d'une dispersion de nanotubes de carbone dans le co-écoulement d'une solution polymère. Cette étude a été possible grâce à la mise au point d'un nouvel outil, une constriction de diamètre, permettant de caractériser des fibres obtenues par voie solvant, en mouvement et dont les propriétés mécaniques varient à chaque instant. L'étude menée sur les fibres de nanotubes de carbone montre que la cinétique de solidification est d'autant plus rapide que le polymère utilisé comme agent coagulant est de masse moléculaire élevée. La réticulation chimique de la matrice de la fibre, induite par l'addition d'un agent réticulant dans la dispersion à injecter, permet également de diminuer le temps de résidence de la fibre dans les filières avant son extraction. Ces informations obtenues *in situ* ont permis un premier dimensionnement d'une ligne de filage continue. Nous avons de plus démontré l'efficacité de cet outil pour la caractérisation en série de nanofibres.

Cependant, le procédé en co-écoulement permettant l'obtention de fibres de nanotubes de carbone soulève quelques barrières techniques lorsque l'on souhaite travailler de façon continue à des vitesses proches de  $10\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ainsi, nous avons mené une étude sur un nouveau procédé de filage en bains statiques de fibres composites fortement chargées en nanotubes de carbone. La clé de la réussite d'un tel procédé réside dans la formulation initiale de la solution à injecter. Celle-ci doit contenir les nanotubes de carbone dispersés sans agrégat dans une solution d'alcool polyvinylique. Cela est rendu possible par l'ajout d'un tensioactif judicieusement sélectionné, comme par exemple le Brij®78. Il masque les interactions entre les nanotubes et le PVA, tout en laissant au PVA la possibilité de coaguler dans un solvant adapté et en préservant les propriétés des nanotubes. Les différents outils nécessaires à ce nouveau procédé et aux traitements post-synthèse, pompe d'injection, bains de coagulation et de lavage, bâti de séchage, bobinoirs, ligne d'étirement à chaud, ont été mis en place au laboratoire. Ce procédé innovant conduit aujourd'hui à la production de fibres de qualité homogène et reproductible en quantité suffisante pour

envisager une étape ultérieure de tissage. De plus, nous avons montré qu'il fonctionnait aussi bien avec différentes sources de nanotubes de carbone, qu'avec des particules anisotropes de type whiskers de cellulose.

La caractérisation des fibres obtenues a démontré une structure régulière et une teneur en nanotubes supérieure à 10wt% avec une répartition homogène des nanotubes. Ceux-ci permettent un renfort efficace de la fibre en emmagasinant une partie des contraintes lorsque la fibre est sollicitée en traction. Ce transfert de contrainte est d'autant plus important que la trans-cristallinité de la fibre, induite par des traitements thermiques et des étirements, est grande. Les fibres de nanotubes combinent des propriétés mécaniques et électriques intéressantes avec de la flexibilité, ce qui en fait d'excellentes candidates pour des textiles qu'ils soient de protection balistique ou conducteurs.

Enfin, nous avons démontré que les effets à mémoire de température précédemment observés sur des fibres de nanotubes de carbone avaient pour origine des hétérogénéités du matériau. Ainsi, nous avons mis en évidence ce phénomène sur un polymère semi cristallin pur et sur un matériau composite constitué d'un polymère amorphe chargé en nanotubes de carbone. Nous attribuons cet effet au confinement des zones amorphes par les zones cristallines créant ainsi des gradients de  $T_g$  à leurs interfaces.

Les perspectives de ces travaux de thèse concernent essentiellement le nouveau procédé de filage développé. En effet, en s'inspirant des procédés industriels du filage du PVA, il apparaît que la formulation chimique de la solution à injecter ainsi que celle du bain de coagulation peuvent être optimisées. Il est ainsi possible d'ajouter des agents réticulants afin de modifier à la fois la cinétique de solidification de la fibre et ses propriétés finales. De plus, les études menées lors de cette thèse vont aider à la conception d'une ligne de filage multifilaments de fibres de nanotubes de carbone sur la plateforme technologique CANOE de l'Université de Bordeaux 1. L'exemple d'un tel pilote est donné sur la figure ci-dessous. Quant au nouvel outil de caractérisation des propriétés mécaniques d'une fibre circulant dans un écoulement, nous espérons qu'il pourra être utilisé pour l'étude d'autres fibres obtenues en voie solvant. Enfin, l'étude approfondie de l'effet mémoire de température ouvre la voie à de nouvelles recherches et phénomènes comme par exemple la mise en évidence d'effets de mémoire de forme à différentes températures.



*Ligne de filage en continu de fibres multifilaments obtenues en voie solvant. (photo société FOURNÉ Polymertechnik GmbH).*