



HAL
open science

Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture

P. Miaudet

► **To cite this version:**

P. Miaudet. Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture. Matière Condensée [cond-mat]. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2007. Français. NNT: . tel-00583652

HAL Id: tel-00583652

<https://theses.hal.science/tel-00583652>

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.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

École doctorale des sciences chimiques

par

PIERRE MIAUDET

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture

Soutenue le 11 Octobre 2007

Après avis de : MM. François Lequeux
Wolfgang Maser

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	François Barthélémy	Ingénieur DGA
	Sébastien Lecommandoux	Professeur, Université Bordeaux I
	François Lequeux	Directeur de recherche, CNRS
	Wolfgang Maser	Cientifico Titular, CSIC
	Philippe Poulin	Directeur de recherche, CNRS
	Philippe Richetti	Directeur de recherche, CNRS
Mme	Cécile Zakri	Maître de conférence, Université Bordeaux I

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	9
Chapitre I - Problématique et généralités.....	11
I.1 Fibres textiles à hautes performances mécaniques	12
I.1.1 Généralités sur les fibres textiles	12
Définition	12
Domaines d'application	12
Propriétés mécaniques	13
I.1.2 Les fibres de spécialités	14
Les fibres organiques	15
Les fibres inorganiques	18
I.1.3 Les fibres naturelles.....	21
Les fibres végétales.....	22
Les fibres animales	23
I.2 Les nanotubes de carbone comme renfort mécanique	26
I.2.1 Généralités sur les nanotubes de carbone	26
Historique	26
Structure	28
Synthèse	30
Propriétés mécaniques	31
Propriétés électriques	31
Autres caractéristiques.....	33
I.2.2 Le renfort par les nanotubes de carbone	33
La théorie du renfort par des fibres	34
Différentes voies d'élaboration des composites	36
I.2.3 Les fibres de nanotubes de carbone	43
I.2.4 Conclusions.....	47
I.3 Synthèse des fibres de nanotubes de carbone.....	50
I.3.1 Mise en solution des nanotubes de carbone	50
Les différentes méthodes	50
Mise en suspension des nanotubes de carbone à l'aide de tensioactifs	51
I.3.2 Mise en forme macroscopique des nanotubes	53
Présentation du procédé	53

L'alcool polyvinylique (PVA)	56
I.3.3 Traitements des fibres.....	58
Traitements thermiques.....	58
Traitements mécaniques.....	59
Traitements chimiques	61
I.3.4 Propriétés des fibres.....	62
Propriétés mécaniques.....	62
Propriétés électriques	64
I.4 Bilan et problématique	67
I.5 D'autres propriétés de matériaux composites	68
I.5.1 Propriétés thermo mécaniques : effets mémoire de forme thermo-induits	68
Présentation	68
Mécanismes.....	68
Caractérisation.....	69
Les polymères réticulés physiquement	70
Les polymères réticulés chimiquement.....	71
Conclusion	71
I.5.2 Propriétés thermo et piezo-électriques	72
Présentation	72
Généralités sur les propriétés conductrices des matériaux composites.....	72
Evolution des propriétés de conduction de matériaux sous traction	74
Evolution des propriétés de conduction de matériaux en fonction de la température	75
Chapitre II - Impact de modifications structurales sur les propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone.....	77
II.1 Structure et propriétés des fibres de nanotubes de carbone	78
II.1.1 Les fibres de nanotubes de carbone	78
Protocole de synthèse des fibres.....	78
Caractéristiques des nanotubes de carbone	79
Caractéristiques du PVA	80
II.1.2 Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X.....	82
Présentation	82
Rappel sur les notions de base de la diffusion	83
Diffraction des rayons X de fibres de nanotubes de carbone	84

Informations sur la composition.....	84
Informations sur la structure.....	87
II.1.3 Propriétés mécaniques.....	90
Protocole	90
Principaux comportements	90
Discussion	93
II.2 Modifications de la structure des fibres par un procédé d'étirement à chaud.....	97
II.2.1 Montage expérimental et protocole	97
II.2.2 Effets d'orientation.....	99
Résultats expérimentaux.....	99
Discussion	103
II.2.3 Effet de cristallisation du polymère.....	105
Résultats expérimentaux.....	105
Discussion	109
II.2.4 Propriétés mécaniques.....	110
Résultats expérimentaux.....	110
Discussion	115
II.3 Modifications de la structure des fibres par réticulation du polymère.....	118
II.3.1 Traitement chimique	118
Protocole	118
Impact sur les propriétés mécaniques	119
II.3.2 Irradiation	120
Protocole	120
Impact sur les propriétés mécaniques	120
II.3.3 Bilan	122
II.4 Conclusion du chapitre II	122
Chapitre III - Propriétés thermo-mécaniques de fibres de nanotubes de carbone : effet mémoire de forme.....	125
III.1 Détails expérimentaux.....	127
III.2 Résultats expérimentaux	130
III.2.1 La pré-déformation	130
Module d'Young	131
Contrainte-Energie	132
Taux de rétention	133

III.2.2 Mesures de contraintes.....	134
III.2.3 Mesures de taux de recouvrement	137
III.2.4 Impact sur la structure et les propriétés mécaniques.....	139
Orientation	139
Cristallinité.....	139
Propriétés mécaniques.....	140
III.2.5 Analyse mécanique dynamique en température	141
III.3 Discussions.....	143
III.3.1 La pré-déformation	143
III.3.2 Le taux de rétention	144
III.3.3 Le taux de rétraction	144
III.3.4 Les contraintes	145
III.3.5 La mémoire de température	146
III.4 Conclusion du chapitre III	148
Chapitre IV - Propriétés thermo et piezo électriques de fibres de nanotubes de carbone	151
IV.1 Détails expérimentaux.....	152
IV.1.1 Nature des nanotubes	152
IV.1.2 Nature des fibres	153
IV.1.3 Mesures expérimentales	153
IV.2 Propriétés thermoélectriques ^[Miaudet 2007-a]	155
IV.2.1 Introduction.....	155
IV.2.2 Résultats	156
IV.2.3 Discussions	158
La probabilité de contact P_C	159
La résistivité intrinsèque des contacts ρ_C	160
1 ^{ère} montée en température	160
Cycles suivants.....	161
IV.2.4 Conclusions.....	165
IV.3 Propriétés piezo-électriques.....	166
IV.3.1 Introduction.....	166
IV.3.2 Mesures in-situ en continu.....	167
Résultats expérimentaux.....	167
« Modèle ».....	168

Discussions.....	173
IV.3.3 Phénomènes de relaxation.....	177
Résultats expérimentaux.....	177
Discussions.....	180
IV.3.4 Conclusions.....	181
IV.4 Conclusion du chapitre IV	182
Conclusion générale	185
Bibliographie	189

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites sont de plus en plus présents dans notre environnement quotidien. Qu'ils soient destinés à un usage de masse, ou pour des applications à haute valeur ajoutée, l'optimisation de leurs propriétés reste un enjeu technologique et économique important. Ils font donc l'objet de nombreuses recherches aussi bien au niveau fondamental, pour la compréhension des phénomènes régissant leurs propriétés, qu'au niveau applicatif, pour sans cesse renouveler et améliorer les matériaux qui nous entourent.

De manière générale, un matériau composite allie les propriétés de deux matériaux non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion. Depuis une trentaine d'années est apparue une nouvelle famille de composites à base de nanoparticules, appelée nanocomposites, qui intéresse tout particulièrement les chercheurs et les industriels. De par leurs propriétés exceptionnelles, les nanotubes de carbone font partie des nanoparticules les plus prometteuses, et leur incorporation au sein de matrices polymères est particulièrement étudiée.

C'est dans ce contexte, qu'en 2000, *Vigolo & al.*, du Centre de Recherche Paul Pascal, mettent au point un montage de filage permettant l'obtention de fibres composites à base de nanotubes de carbone et de polymère. Ces fibres, comme nous le verrons dans cette thèse, présentent des propriétés particulières, et notamment une capacité d'absorption d'énergie très importante. Elles pourraient ainsi s'avérer intéressantes pour différentes applications, notamment balistiques, ce qui explique le financement de cette bourse de thèse par la Délégation Générale pour l'Armement (DGA).

Cependant, une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des propriétés de ces fibres est une étape indispensable pour envisager leur potentielle utilisation future. L'un des principaux objectifs de cette thèse est donc d'essayer de mieux appréhender la corrélation existant entre la structure de ces fibres et leurs propriétés, notamment mécaniques. Ce qui est à la fois important d'un point de vue fondamental pour la meilleure compréhension des matériaux composites en général, mais également d'un point de vue applicatif, dans le but de pouvoir adapter les propriétés des fibres à des applications spécifiques.

Dans un premier temps, nous présenterons donc brièvement le monde des fibres à hautes performances mécaniques, aussi bien synthétiques que naturelles. Nous verrons d'ailleurs, que contrairement à la plupart des fibres synthétiques actuelles, les fibres de nanotubes de carbone présentent une structure plus proche de celle des fibres naturelles comme la soie d'araignée,

jusqu'alors inégalée en termes d'absorption d'énergie. Nous présenterons également un état de l'art général en matière de matériaux composites à base de nanotubes de carbone, puis nous nous pencherons plus précisément sur les fibres à base de nanotubes et tout particulièrement sur les résultats obtenus avec le procédé élaboré par *Vigolo & al.*

De ces résultats découle l'un des principaux objectifs de cette thèse, à savoir la meilleure compréhension et le meilleur contrôle des propriétés des fibres. C'est l'objet du chapitre II, dans lequel nous présenterons tout d'abord l'optimisation des conditions de synthèse ayant permis l'obtention des fibres présentant la plus haute énergie de rupture jamais observée pour un matériau. Puis nous verrons qu'il est possible de contrôler et de moduler les propriétés mécaniques des fibres par différents traitements, notamment par des traitements thermomécaniques. En analysant les modifications de structure induites par ces traitements, nous tenterons d'évaluer leur impact sur les propriétés mécaniques des fibres. Nous verrons ainsi, qu'en améliorant le degré d'alignement des nanotubes au sein de la fibre et en augmentant la cristallinité du polymère, il est possible de modifier totalement les propriétés des fibres, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications potentielles de ces fibres, comme leur utilisation dans les textiles de protection par exemple.

Ces traitements thermomécaniques n'ont pas pour unique conséquence la modification des propriétés mécaniques des fibres, ils entraînent également l'apparition de nouvelles propriétés telles que des effets mémoire de forme. Nous verrons ainsi dans le chapitre III, que les fibres sont capables de restituer l'énergie mécanique emmagasinée lors des traitements thermomécaniques, en générant des contraintes nettement supérieures à celles générées par les polymères classiques à mémoire de forme. Fait unique à notre connaissance, elles semblent également présenter la particularité de pouvoir mémoriser la température à laquelle elles ont été traitées thermiquement.

Enfin, dans un quatrième chapitre, nous tenterons de mettre à profit les propriétés conductrices des fibres de nanotubes pour approfondir l'analyse des modifications structurales induites par traitements thermiques et mécaniques. Nous étudierons ainsi l'évolution de la résistivité des fibres lors d'une élévation de température et verrons que les comportements particuliers observés peuvent s'expliquer par des restructurations au sein des fibres, activées par l'élévation de température. Nous présenterons également les premières mesures de résistivité in-situ réalisées lors de tests de traction. Ces expériences mettent en évidence des comportements non monotones originaux renforçant l'intérêt potentiel de ces fibres pour d'éventuelles applications futures.

Chapitre I-Problématique et généralités

Ce chapitre a pour vocation d'introduire le contexte général de ce travail de thèse. Notre étude s'est portée sur des fibres composites, à base de polymères et de nanotubes de carbone, ayant notamment une vocation aux hautes performances mécaniques. Dans un premier temps, nous évoquerons donc quelques généralités sur les fibres et nous présenterons un aperçu des fibres connues pour leurs hautes performances mécaniques. Dans un second temps, nous nous orienterons vers les nanotubes de carbone en présentant leurs caractéristiques principales, leur utilisation actuelle comme renfort de matériaux composites en général et de fibres en particulier. Enfin, nous conclurons ce chapitre en rappelant la problématique de ce travail de thèse.

I.1	Fibres textiles à hautes performances mécaniques	12
I.1.1	Généralités sur les fibres textiles	12
I.1.2	Les fibres de spécialités	14
I.1.3	Les fibres naturelles.....	21
I.2	Les nanotubes de carbone comme renfort mécanique	26
I.2.1	Généralités sur les nanotubes de carbone.....	26
I.2.2	Le renfort par les nanotubes de carbone	33
I.2.3	Les fibres de nanotubes de carbone	43
I.2.4	Conclusions.....	47
I.3	Synthèse des fibres de nanotubes de carbone.....	50
I.3.1	Mise en solution des nanotubes de carbone	50
I.3.2	Mise en forme macroscopique des nanotubes.....	53
I.3.3	Traitements des fibres.....	58
I.3.4	Propriétés des fibres.....	62
I.4	Bilan et problématique	67
I.5	D'autres propriétés de matériaux composites	68
I.5.1	Propriétés thermo mécaniques : effet mémoire de forme thermo-induits.....	68
I.5.2	Propriétés thermo et piezo-électriques	72

I.1 FIBRES TEXTILES A HAUTES PERFORMANCES MECANIQUES

I.1.1 GENERALITES SUR LES FIBRES TEXTILES

DEFINITION

Avant de définir ce que sont les fibres textiles, rappelons tout d'abord qu'il existe des fibres dans d'autres domaines, comme par exemple dans le domaine du vivant avec les fibres musculaires, les fibres nerveuses, etc. Dans tous les cas, lorsque l'on parle de fibre, il s'agit d'un solide ayant une dimension privilégiée (on parle aussi d'objet à une dimension) et pour lequel on peut donc définir une longueur et un diamètre. En outre, ce diamètre et cette longueur ne peuvent varier que dans certaines limites que nous pouvons indiquer en référence aux cas usuels, bien que ne décrivant pas de manière exhaustive tous les cas existants :

- La longueur varie généralement du cm à plusieurs kilomètres, voire plusieurs centaines de km.
- Le diamètre est généralement compris entre 1 et quelques dizaines de μm .

L'expérience montre que ces mensurations sont adéquates pour la transformation de la matière première *fibres textiles* en produits textiles souples, tels que les fils et les surfaces textiles : elles assurent à la fois une forte rigidité dans la direction de la longueur et une très grande souplesse dans la direction transversale. Lorsque la longueur dépasse plusieurs centaines de mètres, on remplace souvent le terme *fibre* par celui de *filament* continu, *fibre* restant le terme générique ^[Hagege].

De manière générale, on peut diviser les fibres en deux catégories principales, les fibres naturelles (animales, végétales et minérales) et les fibres chimiques (synthétiques et artificielles). Les fibres textiles qui en découlent suivent différentes voies de transformation pour devenir des produits finis destinés à des domaines d'application variés.

DOMAINES D'APPLICATION

Depuis une trentaine d'année, l'industrie textile apparaît de plus en plus comme une industrie « amont » à fort contenu technologique et fournisseuse de diverses industries « aval ». Parmi ces industries aval, l'habillement, bien qu'encore majoritaire, est un secteur dont l'importance relative, en tant que débouché, a tendance à diminuer. Un nouveau secteur, dont l'émergence est relativement récente, voit au contraire son développement prendre de plus en plus d'importance, c'est le secteur des **Textiles à Usages Techniques**. Ce domaine regroupe de nombreux secteurs

d'application basés sur l'utilisation de fils ou de fibres d'origine et de caractéristiques très diversifiées. On peut recenser principalement quatre types de propriétés pouvant caractériser une fibre : les propriétés physiques et mécaniques, les propriétés thermiques, les propriétés électriques et les propriétés chimiques. Certaines fibres, dites de spécialité, sont conçues spécifiquement dans un but technique, et présentent généralement de hautes performances dans le domaine d'application visé. Ces fibres peuvent être de type organique ou inorganique, voire même résultant d'une hybridation organique/inorganique.

Parmi ces fibres, nous nous intéresserons plus particulièrement à celles présentant des propriétés de hautes performances mécaniques. Le terme haute performance mécanique désigne généralement les fibres présentant un haut module, c'est-à-dire très rigides, comme les fibres de carbone. Il existe cependant d'autres propriétés mécaniques intéressantes comme la capacité que peuvent avoir certaines fibres à se déformer ou leur capacité à absorber de l'énergie, qui nécessite un bon compromis entre module et allongement. Dans le recensement que nous allons effectuer, le terme haute performance mécanique regroupera donc l'ensemble de ces propriétés, ce qui conduit à envisager non seulement les fibres synthétiques, mais également certaines fibres d'origine naturelle qui présentent des propriétés mécaniques remarquables. Avant d'entrer dans le détail de la description de ces fibres, il convient tout d'abord de définir les notions de mécanique utilisées pour leur caractérisation.

PROPRIETES MECANIQUES

Les caractéristiques fondamentales concernent le comportement en traction selon l'axe des fibres (Figure I-1). On distingue :

- **La contrainte à la rupture** ou **résistance σ_r** . Elle correspond à la force à rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai de traction. Cette caractéristique est habituellement exprimée en Mégapascals (MPa). Elle est associée à l'allongement à la rupture ϵ_r .
- **Le module d'Young E**. Il correspond à la rigidité de la fibre et se mesure à partir de la pente de la partie initiale de la courbe Contrainte/Allongement dans son domaine élastique. Il s'exprime également en MPa ou en Gigapascals (GPa).

Remarque : Dans le cas des fibres textiles, ces valeurs de contraintes et modules sont parfois exprimées en valeurs spécifiques qui tiennent compte de la masse volumique des fibres, on parle alors de **résistance spécifique** ou **ténacité** et de **module élastique spécifique**. Ces deux grandeurs

sont généralement exprimées en N/tex ($\sim \frac{GPa}{g/cm^3}$), le tex étant l'unité de mesure de la masse linéique des fibres et fils textiles : 1 tex représente la masse en gramme de 1000 m de fil.

- **L'énergie de rupture.** Elle traduit la capacité de la fibre à absorber de l'énergie. Elle correspond à l'aire sous la courbe normalisée par la densité de la fibre et s'exprime généralement en Joule/gramme (J/g).

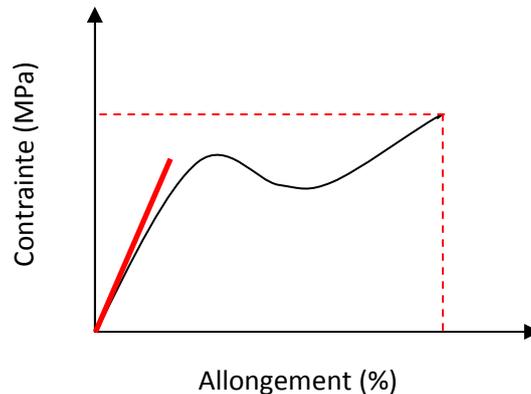


Figure I-1: Courbe de traction typique, représentant l'évolution de la contrainte subie par la fibre en fonction de son allongement. La contrainte correspond à la force subie par la fibre normalisée par sa section. L'allongement correspond à la variation de longueur de la fibre normalisée par sa longueur initiale.

Il peut également être intéressant de connaître les propriétés des fibres pour des sollicitations autres que la traction et qui mettent en jeu les caractéristiques des fibres perpendiculairement à l'axe des fibres, comme la compression axiale ou le cisaillement. Ces caractéristiques sont généralement moins fiables car complexes à obtenir, elles sont néanmoins d'une grande importance pour la connaissance du comportement des matériaux et mettent souvent en évidence la faiblesse de la plupart des fibres organiques à hautes performances mécaniques vis-à-vis de ces sollicitations ^[Yang]. De même, des essais de résistance au nœud et à la boucle mettent en jeu des sollicitations complexes intégrant flexion, torsion, compression et traction. Ces essais pénalisent notablement les fils à faibles allongement à la rupture comme le carbone ^[Luyckx].

I.1.2 LES FIBRES DE SPECIALITES

Usuellement, les fibres à hautes performances mécaniques sont des fibres de spécialité présentant des caractéristiques mécaniques particulières. On peut les séparer en deux catégories selon leur nature organique ou inorganique. Les fibres en polymères organiques sont essentiellement des matériaux viscoélastiques avec des lois de comportement très complexes, des modules d'Young souvent « faibles », dépassant rarement quelques dizaines de GPa, et des allongements à la rupture élevés, supérieurs à 10%. Les fibres inorganiques (ou minérales) au contraire, présentent de faibles

allongements à la rupture, inférieurs à 5% et même souvent à 2%, et des modules d'Young élevés, supérieurs à 50 GPa. Les lois de comportement en traction de ces fibres sont souvent plus simples, du moins en première approximation, et souvent linéaires jusqu'à la rupture.

LES FIBRES ORGANIQUES

De manière générale, les fibres synthétiques sont obtenues par le filage d'un polymère synthétique et mises en œuvre à partir d'un procédé d'extrusion/filage par voie fondue ou solvant.

Nous trouvons en particulier dans cette famille des fibres à hautes performances mécaniques, les fibres de **para-aramide** (fibres Kevlar®, Twaron®, Technora®) et les fibres de **polyéthylène haute ténacité** (Dyneema®, Spectra®). Ces fibres sont plus généralement utilisées sous forme de fils continus mais peuvent être également utilisées sous forme de pulpe (fibres très courtes), en mélange ou non avec d'autres fibres pour des applications spécifiques. Elles sont mises en œuvre par des procédés spéciaux de filage : filage de solutions mésophasiques lyotropes pour l'aramide ou filage d'un gel à très haute masse molaire pour le polyéthylène haute ténacité, conduisant à des propriétés d'orientation moléculaire très importante qui n'ont rien à voir avec les fibres traditionnelles ^[Caramaro].

Ces fibres sont utilisées dans les applications telles que :

- Les cordages et sangles spéciaux
- Les vêtements de protection vis-à-vis des agressions mécaniques (armes blanches, pantalon de bûcheron...)
- Les tissus balistiques
- Les renforts pour composites
- Les textiles enduits fortement contraints (aramide)
- Les renforts de caoutchouc (aramide)
- Les matériaux de friction (aramide en substitution amiante).

La principale propriété des fibres mise à profit dans toutes ces applications est leur capacité d'absorption d'énergie. Bien qu'elles soient utilisées dans des domaines d'applications identiques, ces fibres présentent chacune certaines particularités.

- Le para-aramide

Il présente de bonnes propriétés mécaniques associées à de bonnes propriétés thermiques (il ne fond pas et se dégrade au-delà de 400°C). Il est fortement sensible aux UV et demande donc à être protégé pour des applications extérieures. La fibre est relativement hydrophile par sa nature

chimique (polyamide). La fibre Technora® (copolymère para-aramide) se distingue des deux autres (Kevlar® et Twaron®) par une résistance chimique améliorée. Les énergies de rupture de ces fibres varient entre 25 et 30 J/g [DuPont, Teijin, Pinzelli].

- Le polyéthylène (PE) haute ténacité

Il présente une très faible masse volumique (de l'ordre de 0.97 g/cm³) et possède donc des propriétés mécaniques spécifiques supérieures à l'aramide avec des énergies de rupture pouvant atteindre environ 35 J/g. La fibre, tout comme sa congénère standard (fibre de polyéthylène classique), possède un caractère thermoplastique. Elle fond aux alentours de 150°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. Au vu de sa nature chimique, la fibre est insensible à l'eau (fortement hydrophobe) et très résistante chimiquement [DSM].

Une mention particulière est à porter sur deux nouvelles fibres ayant des caractéristiques tout à fait exceptionnelles.

- La fibre Zylon® de Toyobo

Elle est commercialisée depuis 2000. Il s'agit d'une fibre PBO (polybenzobisoxazole) (Figure I-2). Cette fibre conjugue des propriétés mécaniques supérieures aux fibres aramides (énergie de rupture supérieure à 40 J/g) associées à d'excellentes propriétés thermiques (dégradation à partir de 650°C).

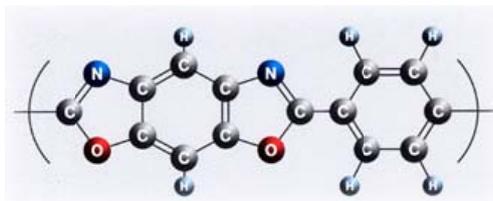


Figure I-2 : Structure chimique de la fibre Zylon®. Rouleau de fibre Zylon HM commercial [Toyobo]

Deux points faibles restent cependant à améliorer :

- La résistance en compression et en cisaillement de la fibre qui est faible comme pour les fibres de para-aramide ou les fibres de PE haute ténacité. Cette faiblesse est due à la forte anisotropie de la structure moléculaire au sein des fibres (chaînes polymères fortement orientées avec cependant de faibles interactions entre les chaînes)
- La résistance aux UV qui est encore plus faible que celle des fibres aramides.

Cette fibre existe sous forme de filaments continus (qualité standard AS et haut module HM) ou sous forme de fibres ou filés de fibres en qualité standard ^[Toyobo].

- La fibre M5®, une fibre de nouvelle génération apparue dans les années 1990 dans les laboratoires de recherche de la société Akzo Nobel, offre des avantages complémentaires par rapport à la fibre PBO.

La société Magellan Systems International possède une licence exclusive pour la fabrication de cette fibre de nouvelle génération dont les caractéristiques exceptionnelles permettent de prévoir des développements importants pour des applications militaires, aérospatiales et industrielles ^[Magellan]. Depuis septembre 2000, un contrat de Recherche&Développement a été signé avec l'armée américaine afin d'expérimenter et de développer les applications militaires de cette fibre.

En plus des propriétés mécaniques importantes en traction associées à d'excellentes propriétés thermiques comme pour le PBO, cette fibre possède également :

- une bonne résistance aux UV
- une bonne résistance en compression et en cisaillement s'expliquant par un réseau de liaisons hydrogène qui s'étend dans les deux directions perpendiculaires à l'axe principal de la fibre, et qui améliore donc les interactions entre les chaînes moléculaires.

Les propriétés de ces fils et fibres sont résumées dans le tableau I-1.

	PA HM Kevlar 49 TwaronHM	PE HT Spectra 500	Zylon HM	M5
Masse volumique (g/cm ³)	1.45	0.97	1.56	1.7
Reprise en eau (%)	3.5	<0.1	0.6	2
Fusion (°C)	Pas	150	Pas	Pas
Contrainte à la rupture (GPa)	2.8	3.0	5.77	9.35
Module d'Young (GPa)	120	117	268	425
Contrainte à la rupture spécifique (N/tex)	1,9	3,1	3.7	5.5
Module d'Young spécifique (N/tex)	83	121	172	250
Allongement à la rupture (%)	2.4	3.5	2.5	>2
Energie de rupture (J/g)	24	33.5	42	>40

Tableau I-1 : Propriétés des multifilaments organiques à hautes performances mécaniques (données fabricant)
[Zylon, Caramaro]

Il existe d'autres fibres synthétiques présentant des propriétés mécaniques très intéressantes comme le **Nylon** par exemple, de la famille des polyamides, qui présente notamment des potentiels de déformation importants, auxquels sont associées des énergies de rupture proches de 100 J/g. L'alcool polyvinylique (PVA) est également un polymère intéressant, utilisé dans diverses applications et dont nous détaillerons la structure et les propriétés au paragraphe I.3.

LES FIBRES INORGANIQUES

Les fibres inorganiques se distinguent en particulier par de bonnes caractéristiques mécaniques et thermiques, associées dans certains cas à d'autres propriétés particulières (diélectriques, conductrices...) qui dépendent de leur nature. Les fibres inorganiques les plus couramment utilisées pour leurs propriétés mécaniques sont les fibres de verre, les fibres de basalte et les fibres de carbone.

- Les fibres de verre ^[Ahlstrom, Asahi Glass Co, Guillon]

Ce sont certainement, de très loin en volume, les fibres inorganiques les plus utilisées au vu de leur faible coût associé à leurs bonnes performances thermiques et mécaniques. Si à l'origine leur utilisation était axée essentiellement sur l'isolation électrique (tresses isolantes), les applications sont orientées à l'heure actuelle principalement vers le renforcement des composites. Cette fibre à base de silice a une composition qui peut varier en fonction de la qualité à obtenir. Par exemple, le verre S, constitué d'un pourcentage important d'alumine et d'oxyde de magnésium, présente des propriétés mécaniques renforcées (Tableau I-2). Ces fibres sont mises en œuvre par voie fondue à des températures de l'ordre de 1550°C en fonction de la composition verrière. Elles sont ensuite transformées et mises en œuvre sous forme de fibres courtes, fibres longues, mats à fils coupés ou continus, tresses, tissus...

Parmi les applications qui mettent en jeu leurs propriétés mécaniques, citons :

- La protection pour câbles électriques;
- Les renforts pour composites à matrices organiques
- Les renforts pour matrices cimentaires (verre AR)
- Les renforts pour circuits imprimés
- La protection radar
- Les tissus d'ameublement, stores...

- Les fibres de basalte ^[Sudaglass, Basaltex]

Ces fibres issues des roches volcaniques et principalement produites en Russie se sont fortement développées ces dernières années car elles associent performances mécaniques, thermiques et faible coût par rapport aux autres fibres minérales existantes autres que la fibre de verre. Elles se distinguent en particulier par :

- leur couleur brune due à une concentration importante en oxyde de fer
- des températures limites d'usage bien supérieures à celles du verre E (entre -260 et +700°C, contre -60 et +460°C)
- des caractéristiques mécaniques proches du verre S (Tableau I-2).



Figure I-3: Différentes architectures textiles en fibres de basalte ^[Sudaglass]

Ces fibres sont à l'heure actuelle proposées par différentes sociétés sous forme de fils, tissus ou non-tissés et peuvent être utilisées pour les mêmes applications que les fibres de verre présentées précédemment.

- Les fibres de carbone ^[Soficar, Toray, Zoltek]

Apparues dans les années 1950, initialement pour le secteur aéronautique, elles se sont depuis fortement développées pour d'autres secteurs tels que tout d'abord le secteur des sports et loisirs et plus récemment, le secteur industriel, de plus en plus utilisateur de carbone. Cela a été rendu possible grâce en particulier au développement de fils de carbone à haut titre (>48K soit 48000 filaments unitaires) qui a permis une réduction notable du coût de ces fibres.



Figure I-4: Fibres de Carbone ^[Toray]

Le carbone est généralement utilisé sous forme de filaments continus, mais peut être employé sous la forme de filés de fibres. Ces derniers, pouvant par exemple être assemblés sans torsion puis guipés par un fil soluble, présentent l'avantage d'être bien moins chers que les filaments continus pour des titres faibles (<1K).

Le carbone, utilisé principalement comme renfort dans des matériaux composites à hautes performances, se distingue en particulier par :

- ses performances mécaniques en traction (module et résistance) associées à une masse volumique bien plus faible que celle des fibres de verre (1.8 g/cm^3 environ contre 2.6 g/cm^3)
- une très bonne résistance thermique dans des conditions non oxydantes ; en effet, en présence d'oxygène, le carbone se dégrade à partir de 400°C environ, alors qu'il est stable jusqu'à 3000°C sous atmosphère inerte
- une bonne conductivité électrique et une bonne conductivité thermique.

Il existe différentes voies d'obtention des fibres de carbone, liées à la nature chimique du précurseur organique utilisé. Le procédé le plus couramment utilisé est le procédé ex-PAN. Les fibres sont obtenues à partir de fibres de polyacrylonitrile auxquelles on fait subir sous tension contrôlée différents traitements. Les différentes étapes de fabrication peuvent être synthétisées de la manière suivante :

- oxydation : les fibres PAN doivent subir un traitement d'oxydation afin de les rendre infusibles avant les traitements de carbonisation/graphitisation. Ce traitement s'effectue à une température comprise entre 200 et 300°C . Le PAN oxydé obtenu après cette étape a une bonne résistance thermomécanique et peut être utilisé dans des applications de protection thermique
- carbonisation : la carbonisation a pour objectif d'éliminer la majorité des hétéroatomes (N, O, H) et d'atteindre ainsi un taux de carbone de l'ordre de 95 à 97% en masse en fonction de la température de traitement utilisée. Pendant cette étape, la fibre peut perdre jusqu'à 60% en masse. Cette étape s'effectue aux alentours de 1500°C , sous atmosphère inerte et conduit à une fibre dite à haute résistance (carbone HR)
- graphitisation : cette étape optionnelle, effectuée également sous atmosphère inerte entre 1500 et 2500°C , permet d'atteindre des taux de carbone très importants (plus de 99% en masse) et conduit à une fibre dite à haut module (carbone HM), voire très haut module (THM)
- traitement de surface : un traitement de surface consistant en une oxydation ménagée de la surface de la fibre de carbone est effectué afin de permettre un bon accrochage avec les matrices pour composites
- un ensimage est ensuite appliqué afin de pouvoir manipuler et transformer cette fibre, fortement fragile et sensible à l'abrasion. Les ensimages standards contiennent, en plus de lubrifiants, des prépolymères de type époxy ou polyester permettant leur utilisation avec les résines standards.

D'autres précurseurs sont également utilisés pour produire de la fibre de carbone, mais de manière bien plus marginale. Citons les **fibres ex-rayonne** ou **ex-viscose** conduisant à des fibres de carbone obtenues avec des propriétés ablatives spécifiques ; et les **fibres ex-brai** (de houille ou de pétrole) pouvant conduire à des fibres avec des modules extrêmement élevés et possédant des propriétés électriques supérieures à celles des fibres ex-PAN. Une large gamme de fibres peut donc être obtenue en fonction des traitements effectués et du type de précurseur utilisé (fibres d'usage général, à haute résistance, à module intermédiaire, à haut module...) et laissent ainsi le choix à différents domaines d'application comme :

- des pièces composites pour l'industrie aéronautique et spatiale
- des pièces composites pour le sport et loisirs (canne à pêche, club de golf, raquettes de tennis...)
- des pièces composites pour le secteur industriel (renforcement des ouvrages d'art, réservoirs sous pression, rouleaux de grands diamètres, éléments mécaniques fortement sollicités...)

Les propriétés mécaniques des ces fibres sont résumées dans le tableau I-2.

	Verre S	Basalte	Carbone THM Thorneel P120 S	Carbone HR Toray 800H
Masse volumique (g/cm ³)	2.48	2.8	1.87	1.8
Reprise en eau (%)	<0.1	<0.1	0	0
Contrainte à la rupture (GPa)	4.7	4.84	2.35	5.6
Module d'Young (GPa)	89	89	825	295
Contrainte à la rupture spécifique (N/tex)	1.89	1.73	1.25	3.11
Module d'Young spécifique (N/tex)	35.9	31.8	440	164
Allongement à la rupture (%)	5.6	3.15	0.3	1.9
Fusion (°C)	1120	1450	-	-

Tableau I-2 : Propriétés des fibres inorganiques à hautes performances mécaniques (données fabriquant) ^[Luyckx]

I.1.3 LES FIBRES NATURELLES

Si de nombreuses variétés de fibres naturelles existent, pour la fonction de renfort on constate que les fibres présentant les performances les plus intéressantes ont un rôle structural dans la nature. Compte tenu de leur caractère naturel, leurs performances sont dispersées. Il ne faut donc

pas conclure hâtivement de la supériorité ou du manque d'intérêt de telle ou telle variété. Nous distinguerons par la suite les fibres d'origine végétales et les fibres d'origine animales.

LES FIBRES VEGETALES

Les fibres végétales sont couramment utilisées car ce sont les fibres les plus disponibles. Leur structure complexe est assimilable à celle d'un matériau composite dont la matrice serait principalement constituée d'hémicellulose et de lignine, renforcés par des fibrilles de cellulose disposées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire ^[Mohanty] (Figure I-5).

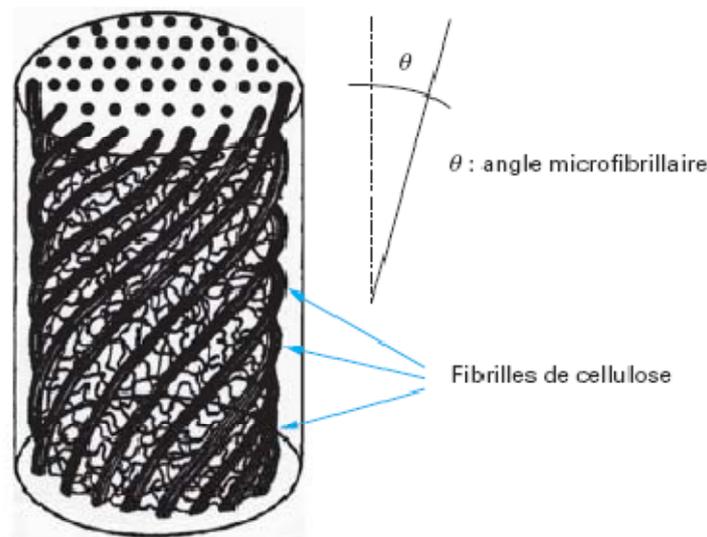


Figure I-5 : Schéma de principe de la structure d'une fibre végétale ^[Bailey].

Tout comme dans un matériau composite, le taux de renfort (pourcentage de cellulose) et l'orientation du renfort (angle microfibrillaire) sont des paramètres importants qui conditionnent les caractéristiques élastiques et à la rupture ^[Bledzki]. En simplifiant, pour un pourcentage de cellulose donné, plus l'angle microfibrillaire sera faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées ; plus l'angle microfibrillaire sera important et plus l'allongement à rupture sera important. En plus des propriétés mécaniques en traction de fibres végétales usuelles, le tableau I-3 présente le pourcentage de cellulose, l'angle microfibrillaire et le rapport d'aspect L/d (longueur/diamètre).

En effet, présentant des propriétés mécaniques intrinsèques intéressantes, les fibres végétales sont généralement utilisées pour le renforcement de matériaux composites ^[Wang HH, Van Voom, Ray, Richardson, Craven, Rouison, Wötzel, Van de Velde, Garhail, Reck, Varghese]. Or, le rapport d'aspect est un paramètre important à prendre en compte pour l'utilisation de ces fibres, car il a une influence directe sur le transfert de contraintes entre le renfort et la matrice. En effet, pour que le matériau bénéficie au mieux des caractéristiques des fibres, c'est-à-dire que celles-ci cassent sans déchaussement lorsque le matériau est sollicité en traction, son rapport d'aspect doit être supérieur à un rapport d'aspect

critique. Ce rapport d'aspect critique est fonction de la contrainte à la rupture en traction de la fibre et de la contrainte à la rupture en cisaillement de l'interface fibre-matrice.

	Lin	Ramie	Chanvre	Jute	Noix de Coco
Masse volumique (g/cm ³)	1.53	1.56	1.07	1.44	1.15
Contrainte à la rupture (GPa)	0.53-3.28	0.4-1	0.39	0.39-0.77	0.13-0.175
Module d'Young (GPa)	27-91	61-128	35	26.5	4-6
Contrainte à la rupture spécifique (N/tex)	0.35-2.14	0.26-0.64	0.36	0.27-0.53	0.11-0.15
Module d'Young spécifique (N/tex)	17.65-59.5	39.1-82	32.7	18.4	3.48-5.22
Allongement à la rupture (%)	1.6-5.9	1.2-3.8	1.6	1.5-1.8	15-40
% de cellulose	64-71	83	78	61-71	43
Angle microfibrillaire (°)	10	7.5	6.2	8	45
Rapport L/d	1687	3500	960	110	35

Tableau I-3 : Composition et propriétés mécaniques de différentes fibres végétales [Batra, Bisanda, Roe, Wang, Mukherjee]

Il existe également des fibres artificielles obtenues après dissolution de matières naturelles et filage de la solution par un procédé d'extrusion. Le procédé permet d'obtenir des filaments continu, ou câbles, pouvant ensuite être coupés pour obtenir des fibres. Les fibres les plus utilisées sont les fibres de viscose, qui peuvent être obtenues par différents procédés (procédé xanthate, procédé NMMO : N-méthylmorpholine-N-oxyde) et qui peuvent être modifiées par introduction d'actifs directement dans la solution avant le filage par voie solvant. Concernant les applications techniques, citons la viscose haute ténacité utilisée par exemple pour des applications de renfort d'élastomères.

LES FIBRES ANIMALES

Les soies animales, bien que peu utilisées, présentent un allongement à la rupture très important. Cette caractéristique illustre l'intérêt qu'elles présentent car, en termes d'absorption d'énergie mécanique, les soies sont inégalées dans le monde des fibres synthétiques et naturelles.

La soie du ver à soie est utilisée par l'homme depuis des siècles. Le fil de soie est formé par la sécrétion séchée d'un insecte sérigène, comme le ver à soie du mûrier (*Bombyx mori*). Lors de la transformation de la chenille en papillon, la chenille confectionne un cocon. Elle sécrète une bave filamenteuse dans laquelle elle s'enroule. Le cocon terminé comporte une trentaine de couches de fil. À l'intérieur, l'insecte se transforme en chrysalide, puis en papillon et quitte le cocon. Les insectes sont tués avant l'ouverture du cocon, et le fil de soie débobiné. On le considère comme le seul fil

continu fourni par la nature et il se compose de filaments d'une longueur comprise entre 800m et 1200m. Cette sécrétion est composée de deux substances ; la fibroïne (75 à 80 %), accolée par un ciment : le grès (20 à 25 %) ; d'où le nom de soie grège. La soie sauvage, telle la soie tussah, est produite par des chenilles non domestiquées (*Antheraea Pernyi*). La fibre de soie a une section triangulaire, ce qui confère aux tissus de soie des qualités spéciales de réflexion de la lumière, les distinguant des autres tissus par leur aspect dit soyeux. Le coût de sa production en fait essentiellement un textile de luxe ^[Baley].

Les araignées produisent un fil constitué lui aussi de protéines. Ses performances mécaniques intéressent nombre de chercheurs pour la confection de textile technique ou pour le renforcement de matériaux composites ^[Vollrath 2000].

Les propriétés mécaniques de la soie sont affectées par l'eau jouant le rôle de plastifiant ^[Vollrath 2000], ainsi que par l'orientation des cristaux de protéines au sein de la fibre. (Figure I-6).

On voit ainsi que plus la fibre contient d'eau plus la fibre sera déformable (fibre B). A contrario, une fibre contenant une proportion importante de cristaux de protéines bien orientés (fibre C) présentera un comportement mécanique plus rigide, avec un module plus important et un seuil de rupture plus faible.

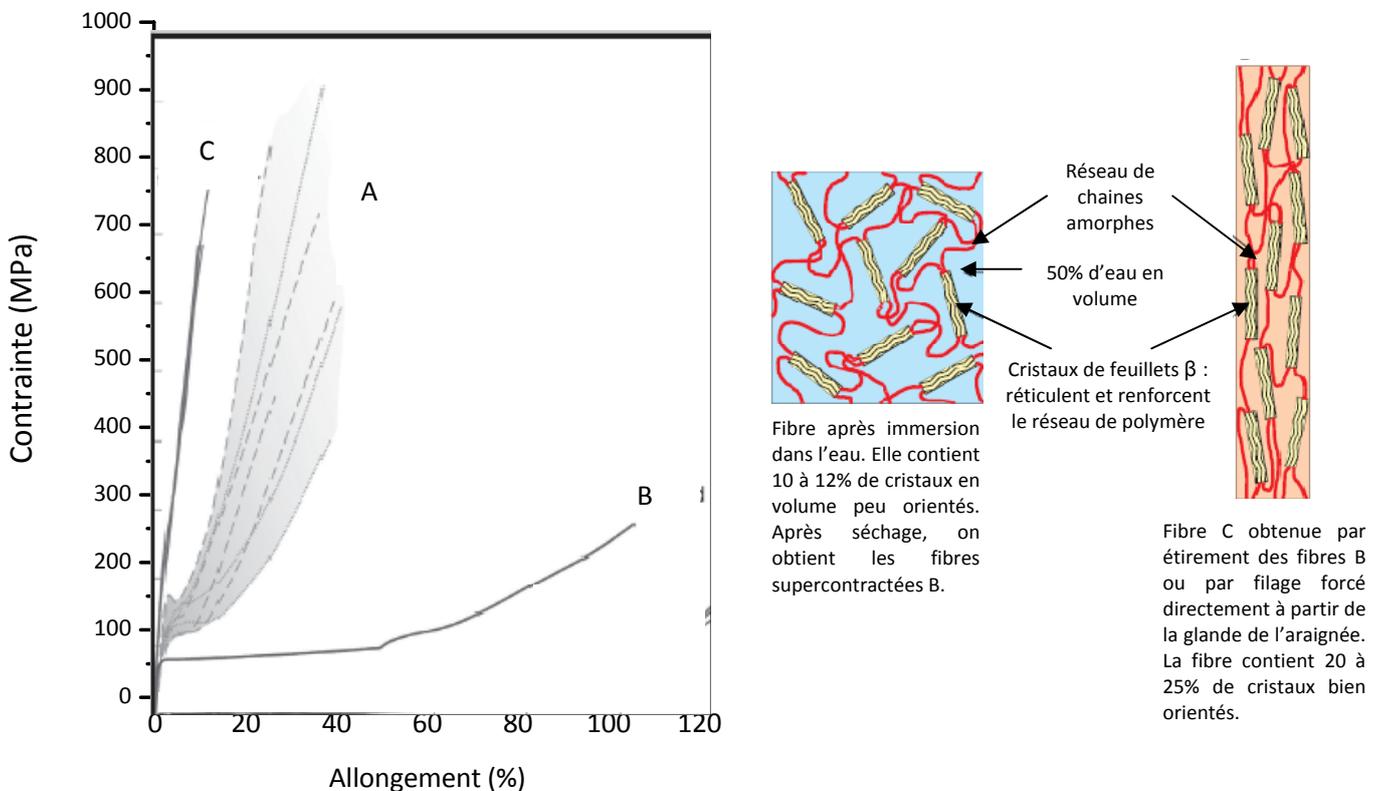


Figure I-6 : Comportement en traction de fibres de soie d'araignée *Argiope Trifasciata* ^[Gosline, Elices]
A : Fibres naturelles testées à l'air ; **B :** Fibres supercontractées par immersion dans l'eau puis séchage
C : Fibres directement filées à partir de la glande de l'araignée ou obtenues par étirement des fibres B.

Il y a au moins 34000 espèces d'araignées. L'araignée *Nephila clavipes* est la plus étudiée actuellement, compte tenu des performances de sa soie, supérieures à celles des vers à soie. Cette soie est stable jusqu'à une température d'environ 230°C [Winkler 2001]. A la différence du ver à soie, l'araignée n'a pas été domestiquée, du fait de sa nature solitaire et prédatrice. De plus, les araignées produisent seulement des petites quantités de soie. Pour obtenir un volume de fibres permettant d'envisager des applications industrielles, des tentatives sont en cours pour produire des soies d'araignée par d'autres voies. Par exemple, Nexia Biotechnologies a développé son fil BioSteel™ inspiré des soies d'araignées, formé à partir de protéines produites dans du lait de chèvre transgénique. Il s'agit d'une famille de protéines dérivant de la soie d'araignée. Le fil du ver à soie de la chenille *Bombyx mori* peut rivaliser avec celui des araignées si, lors de sa production, le ver est immobilisé et le fil déroulé de façon continue. Dans ce cas, la soie du ver est aussi résistante que celle de l'araignée [Shao].

Les performances mécaniques des soies d'araignées combinent résistance en traction, compression et ténacité. Les meilleures performances mécaniques mesurées sur des soies naturelles sont un module d'Young initial de 60 GPa, une contrainte à rupture de 2900 MPa et un allongement à rupture allant jusqu'à 200% [Winkler 2001]. Chacune de ces propriétés ne peut être observée sur une même fibre, mais l'araignée est capable de moduler les propriétés de la soie qu'elle tisse dans cette gamme, et de construire ainsi une toile avec des fibres aux propriétés différentes ayant chacune une fonction différente, telle que la capture de proies, la reproduction et la détection des vibrations [Winkler 2000].

L'importante résistance en traction associée aux forts allongements entraîne une capacité à absorbée de l'énergie jusqu'à il y a peu inégalée. En effet, certaines fibres de soie d'araignée présentent une énergie de rupture atteignant les 160 J/g [Gosline], soit près de quatre fois plus que les meilleures fibres synthétiques PBO.

Cependant en 2002, l'équipe de R. Baughman rapporte la synthèse de fibres présentant une énergie de rupture d'environ 570 J/g pour un allongement à la rupture de 100% [Dalton]. Il s'agit de fibres composites polymère/nanotubes de carbone synthétisées selon le procédé développé en 2000 par *Vigolo & al* [Vigolo 2000]. Il est intéressant de noter que contrairement à toutes les fibres de synthèse à hautes performances mécaniques que nous avons décrites, ces fibres présentent une structure qui s'apparente plus à celle des fibres naturelles comme la soie d'araignée. De par leurs propriétés intrinsèques, les nanotubes de carbone auxquels les scientifiques s'intéressent depuis une quinzaine d'années, semblent un candidat idéal pour la synthèse de matériau à haute performance mécanique. Nous dédions donc le prochain paragraphe à la présentation de ces nanotubes de carbone, en

mettant en avant l'état actuel de la recherche pour leur utilisation comme renfort mécanique de matériaux composites et plus particulièrement de fibres.

I.2 LES NANOTUBES DE CARBONE COMME RENFORT MECANIQUE

I.2.1 GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

Ce paragraphe n'a pas pour but de réaliser une description exhaustive de la structure et des différentes propriétés des nanotubes de carbone mais de mettre en avant les caractéristiques qui ont conduit à envisager leur utilisation comme renfort mécanique de matériaux composites.

HISTORIQUE

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

Le graphite est constitué de plans parallèles d'atomes distribués au sein d'un réseau hexagonal. Ces plans sont faiblement liés les uns aux autres, ce qui explique la texture friable et les propriétés de lubrification. Dans le diamant par contre, les atomes se répartissent au sein de deux réseaux cubiques faces centrées interpénétrés, de sorte que les atomes de carbone présentent une hybridation sp^3 , et non sp^2 comme dans le graphite (Figure I-7).

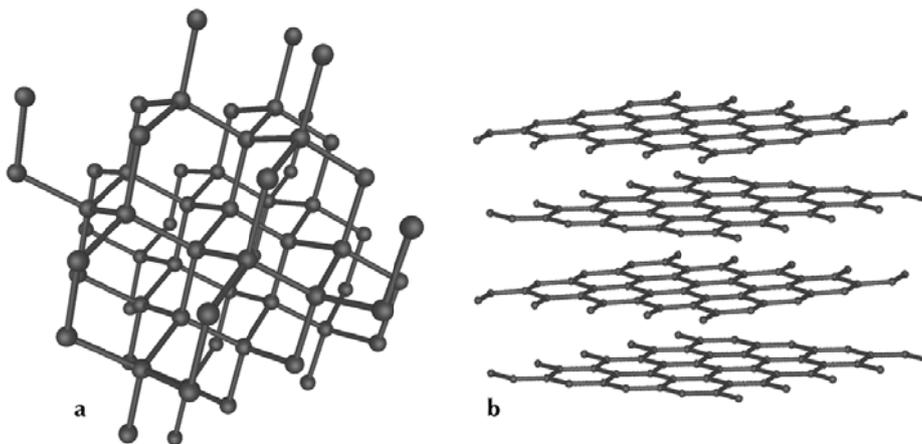


Figure I-7 : Représentation schématique de la structure atomique du diamant (a) et du graphite (b).

En 1984, suite aux découvertes de nombreuses molécules exotiques au sein des gros nuages de gaz de notre galaxie, Kroto, Heath, O'Brien, Curl et Smalley tentent de reproduire en laboratoire les conditions régnant au sein des étoiles à carbone. Leur procédé consiste à sublimer un peu de

graphite dans un nuage chaud de particules à l'aide d'un puissant laser, puis à refroidir les vapeurs avec un faisceau d'hélium. Une analyse du mélange au spectromètre de masse révèle alors la présence de nombreuses molécules de masse atomique 720. Les quantités sont trop faibles pour procéder à une analyse structurale, mais le carbone étant le seul atome en présence avec l'Hélium inerte, *Kroto & al.* ^[Kroto] en déduisent qu'il s'agit d'un édifice moléculaire stable de 60 atomes de carbone de géométrie sphérique, à l'image d'un ballon de football (Figure I-8). Ce n'est qu'en 1990 que *Krättschmer & al.* ^[Krättschmer] vérifient l'hypothèse de *Kroto & al.* A l'aide d'un procédé par arc électrique, ils synthétisent du C₆₀ en grande quantité et le cristallisent. Ce procédé va alors être repris dans le monde entier pour synthétiser et étudier les propriétés de cette nouvelle forme de carbone à l'état pur appelée fullerène en hommage à Buckminster Fuller, créateur des dômes géodésiques.

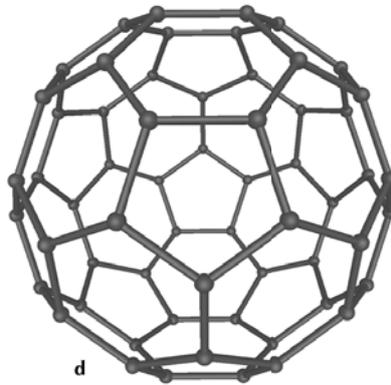


Figure I-8 : Représentation schématique de la structure d'une molécule de C₆₀.

En 1991, Sumio Iijima, chercheur chez NEC au Japon, travaille sur la synthèse des fullerènes. A l'issue d'une expérience par arc électrique dans laquelle il a changé l'alimentation en courant alternatif par du courant continu, Iijima observe en microscopie électronique dans la suie carbonée de longs filaments tubulaires ^[Iijima 1991]. Il détermine qu'ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes, et imbriqués de façon coaxiale les uns dans les autres à l'image des poupées russes. Il les appelle nanotubes, en référence à leur diamètre de quelques nanomètres. En 1993, Iijima et Ichihashi de chez NEC, et *Bethune & al.* de chez IBM rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une seule paroi de carbone : les nanotubes monoparoi (SWNTs) ^[Iijima 1993, Bethune].

Bien que certains travaux plus anciens, comme ceux d'*Endo & al.* dans les années 70, montrent déjà la présence de ces particules tubulaires, ce n'est que depuis les observations d'Iijima en 1991, que 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 leur permettent d'être potentiellement utiles dans de nombreuses applications que ce soit en physique, chimie ou encore biologie.

STRUCTURE

Dans le graphite, les plans parallèles d'atomes de carbone, eux-mêmes répartis au sein d'un réseau hexagonal, forment ce que l'on appelle des feuillets de graphène. Le graphite est constitué d'un empilement de feuillets de graphène.

Un nanotube de carbone peut être décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, de telle sorte qu'il génère une forme cylindrique et tubulaire (Figure I-9).

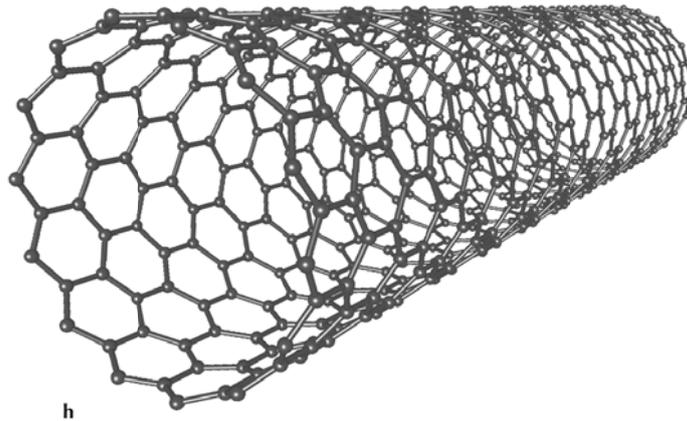


Figure I-9 : Représentation schématique de la structure d'un nanotube de carbone SWNTs.

De tels nanotubes ne possédant qu'un seul feuillet enroulé sur lui-même sont dits monoparoi (SWNTs). Leur diamètre peut varier de 0.7 à 10nm ^[Saito], bien que la plupart des SWNTs observés aient un diamètre inférieur à 2nm. Leur longueur, quant à elle, est en règle générale de l'ordre du micron, mais peut atteindre plusieurs dizaines de microns selon les conditions de synthèse. Si l'on se focalise sur leur très grand rapport d'anisométrie, c'est-à-dire le rapport entre leur longueur et leur diamètre qui peut être aussi grand que 10^3 à 10^5 , ces nanotubes peuvent être considérés comme des structures unidimensionnelles.

A l'issue de la synthèse, les SWNTs ne se retrouvent toutefois que rarement isolés, mais préfèrent plutôt s'associer au sein de faisceaux (ou fagots) de nanotubes, c'est-à-dire des agrégats constitués d'une dizaine à une centaine de nanotubes parallèles répartis au sein d'un réseau hexagonal (Figure I-10).

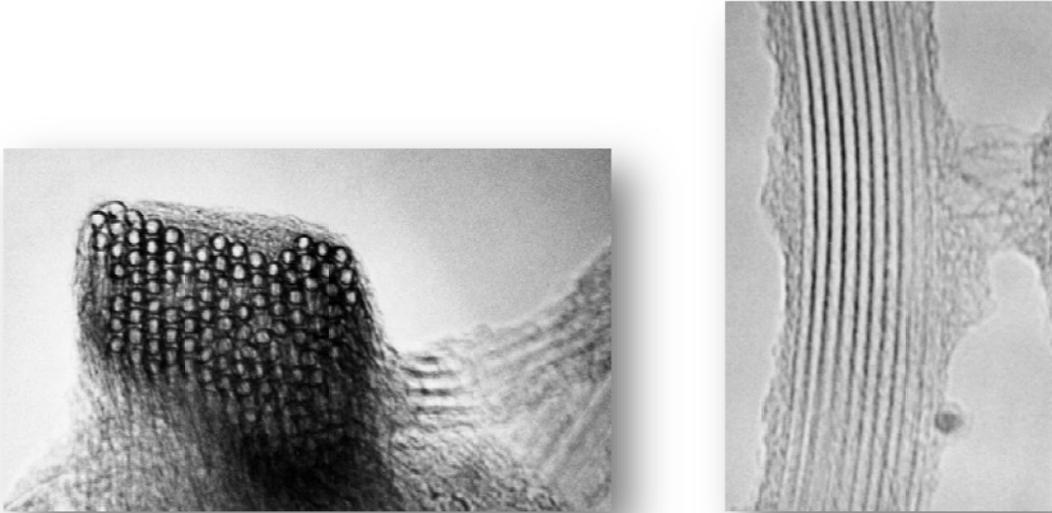


Figure I-10 : Clichés ^[Thess] (MET) de fagots de nanotubes SWNTs en coupe transversale (à gauche) et en vue longitudinale (à droite). Le diamètre de chaque nanotube est ici d'environ 1 nm.

Les nanotubes composés d'un empilement coaxial de feuillets de graphène sont appelés multiparois (MWNTs). Leur diamètre externe peut varier de 2 à plusieurs dizaines de nanomètres selon les conditions de synthèse, bien que la plupart des MWNTs observés en microscopie électronique aient un diamètre d'environ 20nm. Le diamètre interne est en général de l'ordre de 2nm. Chaque feuillet est séparé d'une distance d'environ 3.4Å de son voisin, distance correspondant à l'écartement de deux feuillets de graphène dans le graphite (Figure I-11).

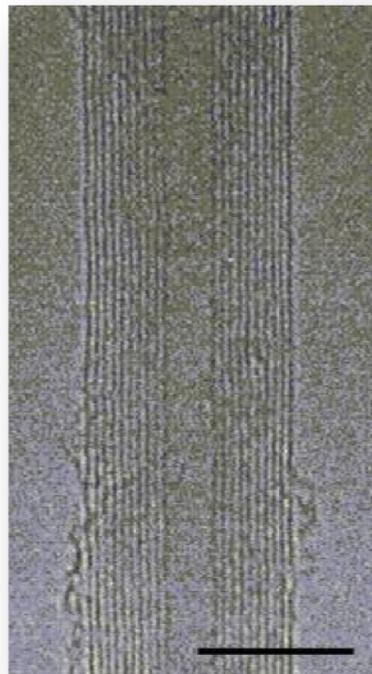


Figure I-11 : Cliché ^[Iijima 1991] (MET) d'un nanotube multiparois en vue longitudinale

SYNTHESE

Voici quelques-unes des méthodes les plus utilisées dans la synthèse des nanotubes, elles se répartissent en deux grandes familles :

- La synthèse par sublimation du graphite

Elle consiste à sublimer du graphite à l'aide d'un arc électrique ^[Iijima 1991, Journet] ou d'un faisceau laser ^[Guo, Maser], dans des conditions de température et de pression adaptées. Le carbone en phase vapeur peut alors, dans certaines conditions, se recondenser sous forme de nanotubes dans des zones de plus basses températures. Lorsque des particules catalytiques (cobalt, nickel, yttrium par exemple) sont présentes au sein du réacteur, le procédé conduit préférentiellement à la formation de SWNTs, assemblés en faisceaux. L'absence de catalyseurs conduit à la formation de MWNTs, comme l'avait observé Iijima pour la première fois en 1991. A l'issue de la synthèse, la poudre obtenue contient toutefois des impuretés catalytiques ainsi que des impuretés carbonées difficiles à éliminer. Les traitements utilisent en général des attaques acides ou oxydantes fortes, ce qui a pour effet de détériorer la qualité des nanotubes ^[Zhang M 2004-b].

- La synthèse par décomposition chimique en phase vapeur

La décomposition chimique en phase vapeur (CVD) consiste à décomposer des précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à des températures variant entre 800 et 1200°C. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les conditions expérimentales, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. Il est même également possible d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois ^[Flahaut, Vallés]. Un des avantages du procédé CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en molécules précurseurs, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. Une des variantes de ce genre de procédé de synthèse est le procédé HiPCO ^[Hafner, Nikolaev] (High Pressure CO (carbon monoxide)). Il consiste à décomposer un précurseur carbonyle ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) dans un flux de monoxyde de carbone à des pressions pouvant atteindre 10atm et des températures comprises entre 800 et 1200°C. En se décomposant, le précurseur forme des particules de fer à partir desquelles des faisceaux de SWNTs croissent. Cette méthode a comme avantage de produire une suie exempte d'impuretés carbonées et dans laquelle les particules catalytiques (fer) peuvent être relativement facilement éliminées ^[Chiang].

Les mécanismes de synthèse impliqués sont complexes et parfois encore mal compris. Il faut toutefois noter que les nombreuses études à ce sujet apportent une contribution significative à la production des nanotubes, notamment au niveau des rendements de fabrication. De grandes marges

de progression sont encore accessibles en ce qui concerne la qualité des nanotubes, notamment pour avoir des nanotubes avec moins de défauts ou plus anisotropes.

PROPRIETES MECANIQUES

Etant donné la force de la liaison C=C, les nanotubes sont souvent considérés comme des matériaux au potentiel exceptionnel, notamment en regard de leurs propriétés axiales. Il existe de nombreux calculs théoriques pour le module d'élasticité (ou module d'Young) dont les valeurs s'échelonnent de 500 à 1500 GPa, selon le modèle utilisé ^[Saito]. Des mesures expérimentales ont confirmé des modules d'Young d'environ 1000 GPa ^[Treacy, Krishnan], ce qui est environ 25% plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Les nanotubes possèdent en outre une faible densité, 6 fois plus faible que celle de l'acier par exemple, ainsi qu'une grande résistance à la flexion ^[Iijima 1996]. La contrainte à la rupture des nanotubes, c'est-à-dire la force (par unité de surface) nécessaire pour induire leur rupture, est comprise entre 30 et 50 GPa ^[Walters, Yu]. En comparaison, les fibres commerciales les plus résistantes produites à ce jour sont des fibres de carbone dont la contrainte à la rupture est de 6.4 GPa (Toray T1000G[®]) ^[Toray].

Les différentes propriétés que nous venons d'énoncer sont à tempérer car les nanotubes ne sont jamais exempts de défauts, et, dans le cas des SWNTs par exemple, sont associés en faisceaux ce qui induit une légère baisse des caractéristiques mécaniques. Le module d'Young de fagots de nanotubes est estimé entre 600 et 1000GPa ^[Salvetat, Yu]. Toutefois, ces propriétés restent parmi les meilleures recensées à ce jour, et, combinées à la forte anisométrie des nanotubes, en font ainsi un excellent candidat pour le renfort mécanique de matériaux.

PROPRIETES ELECTRIQUES

Figure I-9, nous avons représenté de façon schématique la structure d'un nanotube SWNTs. Il n'existe toutefois pas qu'une seule façon d'enrouler un feuillet de graphène, et les nanotubes présentent en général différentes conformations à l'issue de la synthèse. On peut ainsi dans un premier temps distinguer deux types de nanotubes : les nanotubes chiraux et les nanotubes achiraux. Un nanotube de carbone achiral est défini par un nanotube dont l'image miroir est identique à l'original. Il n'existe que deux cas de nanotubes achiraux : les nanotubes armchair (configuration chaise) et les nanotubes zigzag, représentés respectivement aux figures I-12a et I-12b.

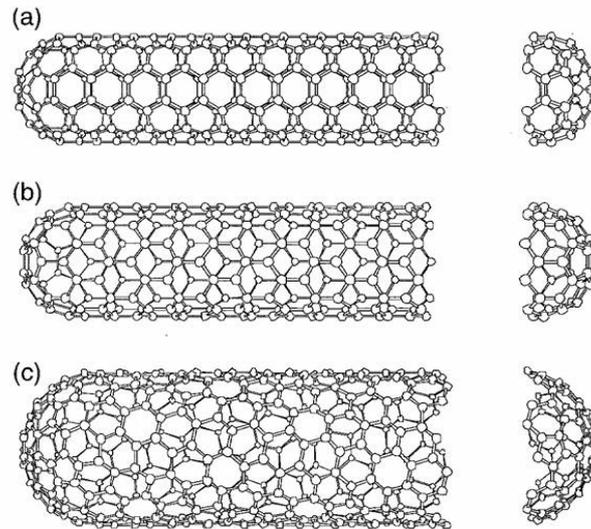


Figure I-12 : Classification des nanotubes de différentes conformations. (a) armchair – (b) zigzag – (c) chiral

Les nanotubes chiraux présentent une hélicité dont l'image miroir ne peut être superposée au nanotube original, comme représenté à la figure I-12c. Il existe de nombreux types de nanotubes chiraux, qui sont définis selon l'enroulement du feuillet de graphène. Selon le mode d'enroulement, les nanotubes présentent donc une variété de conformations différentes. Ces conformations ont une forte influence sur les propriétés électriques des nanotubes puisqu'ils peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique selon leur diamètre et leur hélicité [Saito]. Des calculs théoriques montrent ainsi que les nanotubes de type armchair sont exclusivement métalliques, alors que les nanotubes chiraux ou ceux de type zigzag peuvent être métalliques ou semi-conducteurs selon le mode d'enroulement de leur feuillet de graphène. Les procédés de synthèse n'autorisent pas à l'heure actuelle une discrimination des différents types de nanotubes, mais des techniques de microscopie à effet tunnel permettent toutefois d'observer leur hélicité et de déterminer leur caractère chiral ou achiral [Zhang Z, Ge, Odom]. En utilisant un nanotube semi-conducteur, IBM a ainsi pu réaliser un transistor de plus faible taille que ceux à base de silicium, supportant de plus fortes densités de courant et avec des temps de réponse rapides, ce qui sont trois des paramètres les plus importants dans la course à l'augmentation de fréquence des processeurs [Martel, Collins]. Cet exemple n'est pas unique mais illustre tout de même assez bien l'intérêt que les nanotubes peuvent avoir pour des applications en électronique.

Les nanotubes de carbone ont une résistivité électrique relativement faible ($\sim 10^{-4}$ Ohm.cm contre 10^{-6} Ohm.cm pour le cuivre) de sorte qu'ils pourraient être potentiellement utiles pour l'amélioration de la conductivité de matériaux composites. Leur conductivité combinée à leur grande surface spécifique [Saito] pourrait avoir un intérêt pour le développement de micro-électrodes. Une des applications qui pourrait aussi voir le jour concerne les matériaux antistatiques. De tels

matériaux sont fabriqués à l'heure actuelle en mélangeant des noirs de carbone, c'est-à-dire des particules sphériques micrométriques ou sub-micrométriques de carbone, au sein d'une matrice polymère. L'avantage des nanotubes réside dans leur grande anisométrie qui pourrait être utile pour faire diminuer le taux de percolation ^[Balberg] nécessaire et atteindre les conductivités requises. Ceci n'est bien entendu envisageable que si le prix des nanotubes devient suffisamment attractif. Ces quelques exemples ne sont pas exhaustifs, mais ils illustrent l'intérêt potentiel des nanotubes.

AUTRES CARACTERISTIQUES

D'autres caractéristiques telles que les propriétés d'émission de champ ou le transport thermique dans les nanotubes sont très étudiées. 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 Samsung ^[Choi]. La forte densité de courant que peuvent supporter les nanotubes, ainsi que les faibles tensions auxquelles ils pourraient opérer intéressent vivement les communautés scientifiques et industrielles. Par ailleurs, l'intérêt pour les nanotubes de carbone ne réside pas uniquement dans des applications liées à la physique, mais aussi dans la chimie ou dans des applications à l'interface avec la biologie. Ils peuvent par exemple servir à la cristallisation de protéines ^[Balavoine]. La forte courbure d'un feuillet de graphène dans un nanotube induit de plus une réactivité plus forte que dans le cas du graphite et autorise de nombreuses molécules à être greffées. Ces molécules peuvent avoir des fonctions de reconnaissance moléculaire et fournir ainsi aux nanotubes un intérêt pour des applications de types micro-capteurs, pour la détection de molécules d'origine biologique par exemple.

I.2.2 LE RENFORT PAR LES NANOTUBES DE CARBONE

Nous venons de voir que, d'un point de vue théorique, les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone en font un candidat idéal pour de nombreuses applications, notamment le renfort mécanique. Nous avons également pu voir que la validation expérimentale des propriétés des nanotubes n'avait été possible que très récemment et qu'elle mettait en jeu des techniques de mesures très pointues. Les résultats apportés par ces mesures, bien que souvent en dessous des valeurs théoriques, confirment tout de même le caractère exceptionnel des nanotubes de carbone à l'échelle individuelle. Cependant, il reste beaucoup de conditions requises pour espérer pouvoir exploiter de manière optimale ces propriétés par l'intermédiaire d'un matériau macroscopique. En effet, les nanotubes bruts se présentent le plus souvent sous forme d'un poudre légère désorganisée assimilable à de la suie (Figure I-13).

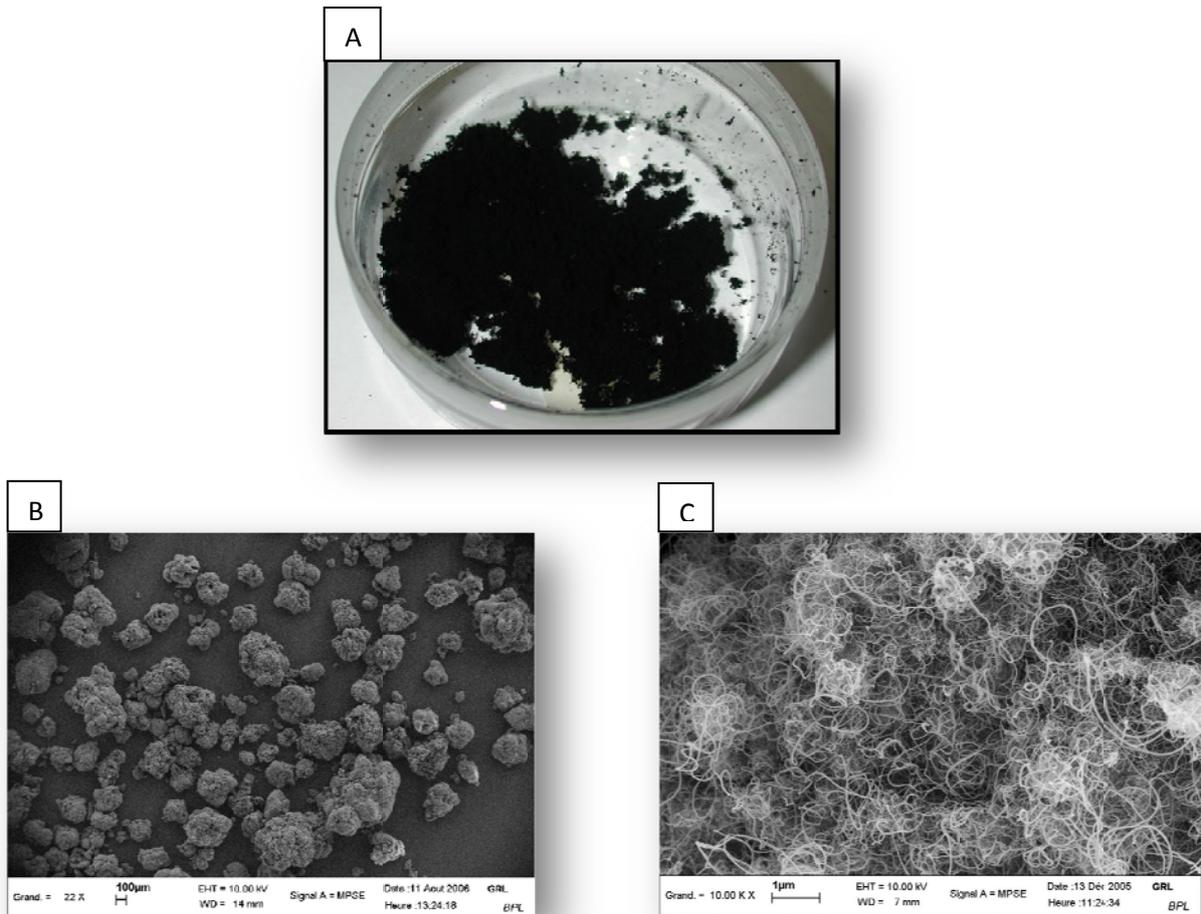


Figure I-13 : Poudre de nanotubes mutliparois Arkema
A) Photographie de la poudre de nanotubes à l'échelle macroscopique
B) et C) Clichés MEB de la poudre à différents grossissements. Photos Arkema

Contrairement aux fibres de carbone traditionnelles, ils ne peuvent pas être tissés et directement imprégnés par 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 de carbones (quantité de défauts et d'impuretés)
- Le rapport d'aspect des nanotubes (suffisant pour une optimisation maximale)
- L'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice à renforcer
- Leur degré d'alignement
- L'adhésion nanotube/matrice pour un transfert de contrainte optimal

LA THEORIE DU RENFORT PAR DES FIBRES

Depuis les années 1950, la modélisation des propriétés mécaniques de composites renforcés par de fibres a fait l'objet de nombreux travaux théoriques. Pour une meilleure compréhension des enjeux de ce type de renfort, nous nous baserons sur le modèle le plus simple de loi de mélanges.

Bien qu'approximatif, ce modèle permet de mettre en avant l'importance de la plupart des paramètres que nous venons de lister.

Dans le cas le plus simple, le composite peut être modélisé par une matrice isotrope élastique chargée de fibres élastiques parfaitement alignées dont la longueur est identique à celle de l'échantillon. On considère également que les fibres sont parfaitement liées à la matrice. Si l'on applique une contrainte dans la direction d'alignement des fibres, la matrice et les fibres seront étirées de manière équivalentes et le module d'Young du composite dans cette direction pourra s'écrire :

$$E_c = (E_f - E_m)\Phi_f + E_m$$

Avec E_f le module de la fibre, E_m le module de la matrice et Φ_f la fraction volumique en fibre.

Cette équation décrit bien évidemment un cas idéal. Les fibres sont en général plus courtes que la longueur de l'échantillon et pas forcément parfaitement alignées, il est donc nécessaire de considérer le transfert de contrainte entre la matrice et les fibres ainsi qu'un facteur d'orientation. *Cox & al.* ^[Cox] prennent en compte ces deux facteurs, le module d'Young du composite s'exprime alors :

$$E_c = (\eta_o \cdot \eta_l \cdot E_f - E_m)\Phi_f + E_m$$

- η_o 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.
- η_l peut être appelé le coefficient de longueur efficace, il dépend du rapport d'aspect des fibres.

Bien que ce modèle soit relativement simpliste, il rend bien compte que la rigidité dépend à la fois de la fraction volumique et du rapport d'aspect. Ce modèle prédit une augmentation affine du module avec la fraction volumique, une bonne évaluation du renforcement peut donc consister à calculer le rapport $dE_c/d\Phi_f$ pour des taux de charge peu importants.

$$\frac{dE_c}{d\Phi_f} \approx \eta_o \cdot \eta_l \cdot E_f - E_m$$

Ce rapport permet de prendre en compte à la fois l'importance de l'augmentation du module ainsi que le taux de charge nécessaire à cette augmentation, de plus il présente l'avantage d'être une grandeur facile à déterminer à partir de données expérimentales. Dans la suite du chapitre nous appellerons donc cette grandeur le renforcement et nous l'utiliserons pour comparer les résultats de la littérature que nous présentons. Cette grandeur doit cependant être considérée avec précautions, de par la marge d'erreur importante qui découle de sa procédure de détermination.

Dans les conditions optimales, à savoir, une orientation des fibres parfaites, une adhésion parfaite avec la matrice et un rapport d'aspect supérieur au rapport d'aspect critique, le renforcement apporté par les nanotubes de carbone peut idéalement atteindre environ 1200 GPa. Cette valeur, bien que théorique, peut néanmoins servir de référence pour l'évaluation de l'efficacité du renforcement des matériaux dont nous allons discuter par la suite.

DIFFERENTES VOIES D'ELABORATION DES COMPOSITES

Dans ce paragraphe, nous aborderons les principales voies d'élaboration des composites à base de nanotubes de carbone. Pour chacune d'elles, nous présenterons le principe général ainsi que les différents avantages et inconvénients, puis nous évoquerons quelques exemples parmi les plus représentatifs de la littérature.

- Voie solvant

Cette voie consiste à disperser les nanotubes de carbone et à dissoudre le polymère dans un solvant commun. En général cette méthode se décompose en trois principales étapes :

- Dispersion des nanotubes par agitation, soit dans un solvant, soit dans la solution de polymère
- Mélange de nanotubes et de la solution de polymère par agitation
- Evaporation contrôlée du solvant conduisant à la formation d'un film

En général, l'agitation est fournie par un agitateur magnétique, un mélangeur, un reflux ou par ultrasons (bain ou sonde).

Cette voie pose des difficultés pour réaliser des pièces à grande échelle car il est nécessaire d'éliminer le solvant pour aboutir au composite final, par contre elle s'avère intéressante pour des applications de type peintures ou films. Sur le plan fondamental, un des principaux avantages de cette méthode est que l'agitation des nanotubes dans un solvant facilite leur désagrégation et leur dispersion.

La première étude mettant en jeu des nanotubes pour le renforcement de composites en voie solvant est celle de *Shaffer et Windle* en 1999 ^[Shaffer 1999]. Des mesures de DMTA (Analyse mécanique dynamiques thermiques) mettent en évidence un léger renforcement d'une matrice d'alcool polyvinylique (PVA) par des MWNTs-CVD, avec un module d'Young amélioré de 6 GPa à 12 GPa pour un film contenant 60% de nanotubes. De meilleurs résultats sont obtenus au dessus de la température de transition vitreuse du polymère, confirmant le fait qu'il est plus facile de renforcer des matrices « molles ». Cette étude est suivie de peu par le travail de *Qian & al.* qui renforcent des

matrices de polystyrène (PS) par des MWNTs-CVD ^[Qian]. Avec 1% de charge, ils observent une amélioration du module de 1.2 à 1.64 GPa soit un renforcement de 74 GPa. Cette étude montre notamment que les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont limitées par leurs points de fragilité qui sont très probablement associés à des défauts structuraux (Figure I-14).

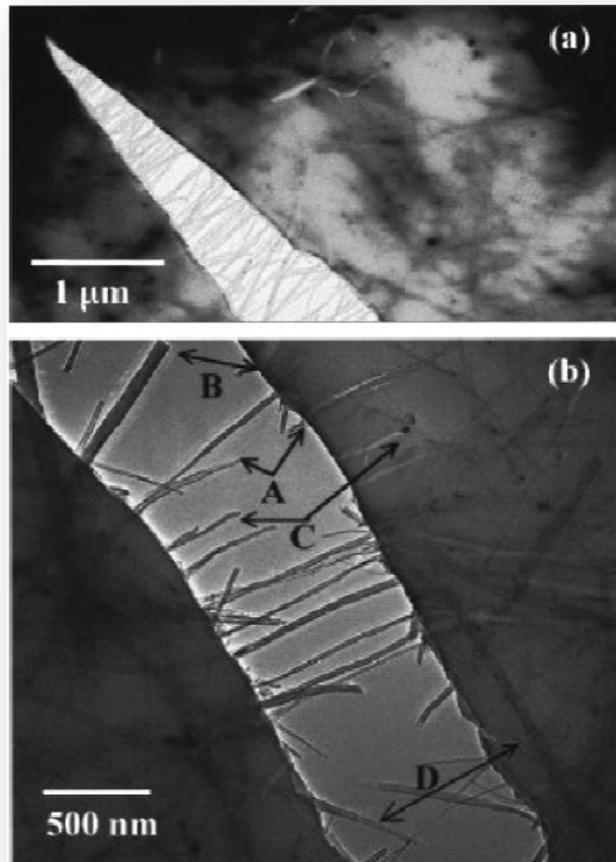


Figure I-14 : Cliché MEB de la nucléation et propagation de fracture dans un film fin de PS-nanotube MWNTs induit par contrainte thermique ^[Qian].

En 2002, *Cadek & al.* comparent le renforcement de matrices de PVA et de polyvinylcarbazole (PVK) par des MWNTs synthétisés par arc électrique ^[Cadek 2002]. Les renforcements sont respectivement de 280 GPa et 75 GPa. Ils poussent plus loin la comparaison en étudiant l'évolution de la cristallinité des composites en fonction du taux de nanotubes. Ils observent que la cristallinité du PVA augmente proportionnellement au taux de nanotubes, ce qui suggère un effet de nucléation de la cristallinité par les nanotubes. Un tel effet n'est pas observé avec les composites à base de PVK. Ils en concluent que le renforcement est probablement dû à la présence d'une interface cristalline pour les composites à base de PVA, et une amorphe pour les composites à base de PVK. Etant donné les différences observées, le transfert de contrainte semble donc maximisé par une interface ordonnée comme précédemment suggéré par *Frankland & al* ^[Frankland].

La résistance et le module ne sont pas les seuls paramètres qui peuvent être améliorés par l'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère. *Ruan & al.* ont étudié des composites Polyéthylène haute densité (PEHD)/MWNTs-CVD : ils observent de modestes augmentations du module (renforcement de 57 GPa) et de contrainte à la rupture pour des composites chargés à 1% ^[Ruan]. Cependant ils obtiennent des résultats impressionnants par étirements à chaud des films. La contrainte à la rupture et le module augmentent de manière similaire pour le composite et pour la matrice polymère seule lorsque le taux d'étirement augmente. Cependant le matériau composite absorbe trois fois plus d'énergie que le polymère seul pour un taux d'étirement de 70%. Ils attribuent ces résultats à l'amélioration de l'orientation des nanotubes au sein du matériau.

Ruan & al. étudient également le transfert de contrainte entre la matrice et les nanotubes par spectroscopie Raman. Le décalage de la bande D* en fonction de l'étirement montre la déformation des nanotubes et donc l'existence d'un transfert de contrainte ^[Lourie].

Nous achèverons ce rapide tour d'horizon des différents travaux menés sur les composites synthétisés par voie solvant en évoquant les travaux de *Cadek & al.* mettant en évidence que le renforcement de matrices de PVA est inversement proportionnel au diamètre des nanotubes, ce qui sous entend que le module d'Young du composite est directement lié à l'aire interfaciale totale ^[Cadek 2004]. Cependant, des valeurs de renforcement inférieures à celles attendues sont observées pour les composites à base de SWNTs, ce qui peut être attribué au glissement des nanotubes au sein des fagots. Cette étude suggère que les nanotubes les mieux adaptés à l'augmentation de module sont les MWNTs CVD de petit diamètre. Cette hypothèse est rapidement mise à l'épreuve par *Coleman & al.* qui synthétisent des composites à base de PVA et de MWNTs de 15nm de diamètre ^[Coleman 2004]. Pour un taux de charge de 0.6%, ils observent un renforcement de 754 GPa. Des analyses de fracture mettent en évidence un décrochement des nanotubes, cependant le diamètre mesuré montre qu'une couche de polymère reste sur le nanotube. L'épaisseur de cette couche est très proche de l'épaisseur de la couche cristalline entourant le polymère, ce qui confirme le rôle important joué par cette interface cristalline dans les propriétés mécaniques des composites (Figure I-15).

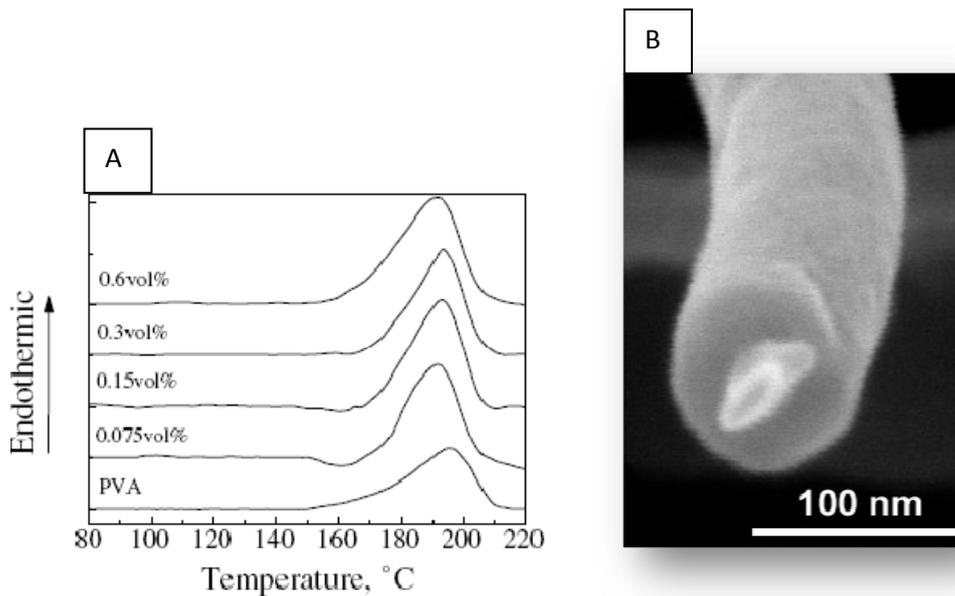


Figure I-15 : **A)** Profil par analyse enthalpique différentielle d'une gamme de composite à base de PVA et de fractions variables en nanotubes. L'enthalpie de fusion augmente avec le taux de nanotubes ^[Coleman 2004]. **B)** Cliché MEB d'un nanotube mutliparois recouvert d'une gaine de PVA (©J.Bai, ECP)

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

- Voie fondue

Il s'agit de la voie la plus directe. Elle consiste à incorporer les nanotubes de carbone dans une matrice polymère portée à l'état fondu. Cette méthode est adaptée à tous les polymères thermoplastiques, contrairement à la voie solvant qui nécessite que le polymère soit soluble. Le composite peut ensuite être directement mis en forme par moulage, compression ou extrusion. Cette méthode présente donc l'avantage d'être potentiellement adaptée aux développements industriels. Cependant l'ajout de nanotubes de carbone entraîne une forte augmentation de la viscosité du polymère. Certaines difficultés de mise en forme peuvent en découler, comme par exemple la nécessité d'appliquer des taux de cisaillement plus importants pouvant conduire à la dégradation du polymère.

Différentes matrices polymères ont été testées pour la synthèse de composites à base de nanotubes de carbone par voie fondue. Parmi les plus couramment utilisées, on peut mentionner le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polystyrène (PS), le nylon (PA6) et le polypropylène (PP). En

2004, *Meincke & al.* incorporent des MWNTs CVD dans du PA6 à un taux de 12.5% doublant ainsi pratiquement le module d'Young, soit un renforcement d'environ 34 GPa ^[Meincke]. Cette amélioration s'accompagne cependant d'une diminution nette de la ductilité du composite avec un seuil de rupture qui passe de 40% à 4%. *Zhang & al.*, sur un système identique, atteignent des renforcements de 64 GPa avec une diminution beaucoup moins importante de la ductilité : ces résultats impressionnants peuvent être attribués à un meilleur état de dispersion et d'adhésion des nanotubes observés par microscopie ^[Zhang W, Liu TX] (Figure I-16). *Manchado & al.* obtiennent des résultats du même ordre avec des nanotubes SWNTs synthétisés par arc dans des matrices PP isotactiques ^[Manchado].

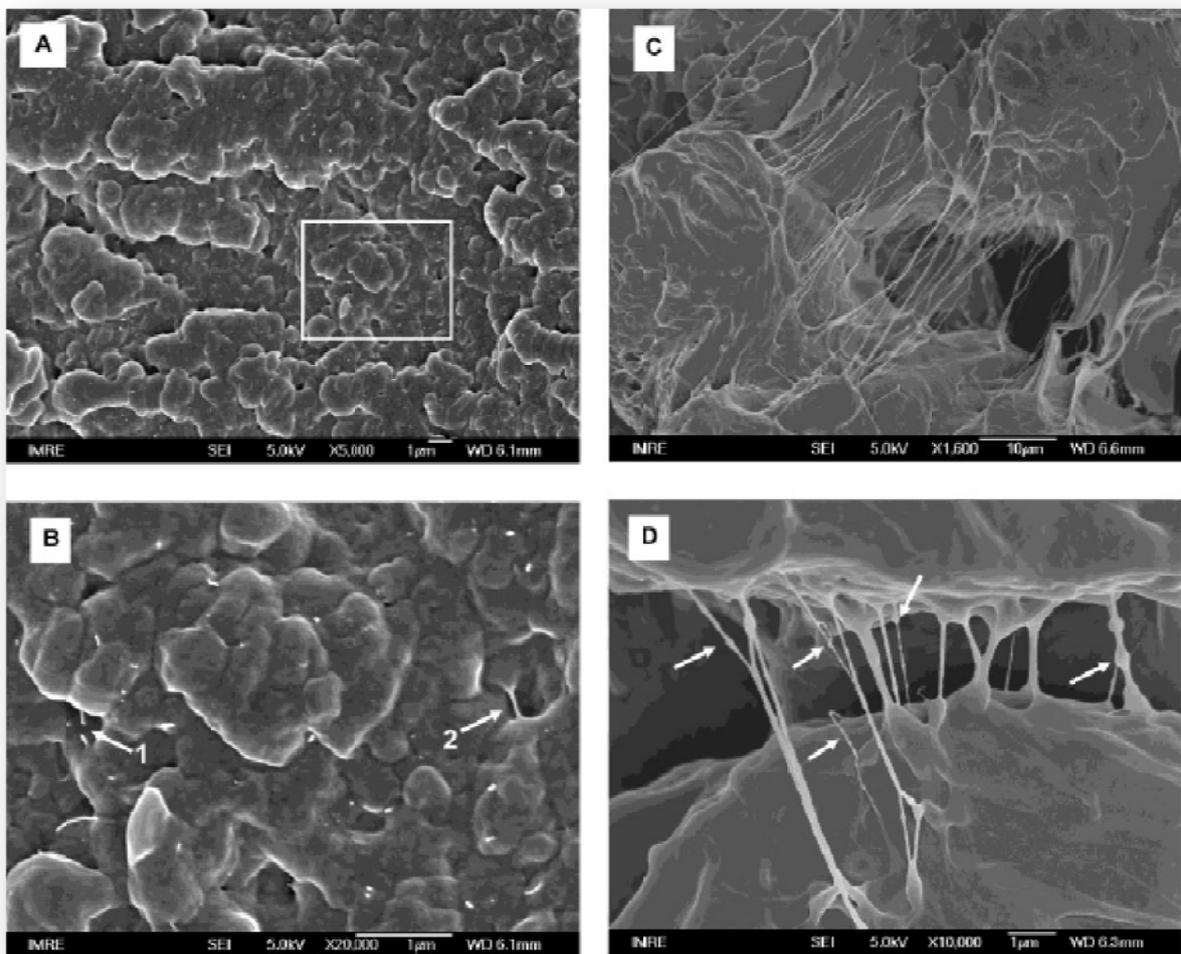


Figure I-16: ^[Liu TX] **A)** Cliché MEB montrant un profil de fracture d'un composite PA6/0.5% MWNTs
B) Grossissement de la partie A
C) Cliché MEB montrant des microfractures liées par des nanotubes étirés et leurs faisceaux dans des nanocomposites de PA6
D) Grossissement de la partie C

- Matrice thermodurcissable

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

Les polymères thermodurcissables en général, et les résines époxy en particulier, ont été largement étudiées comme matrice potentielle pour des composites à base de nanotubes. L'apport de nanotubes dans de telles matrices fait encore l'objet de résultats très divergents dans la littérature, les renforts allant de quantité négligeables à près du maximum théorique de 1200 GPa. *Breton & al.* ont observé un net renfort de matrices époxydes avec des MWNTs et soulignent l'importance de l'état de surface de nanotubes. En effet, la nature chimique de la surface des nanotubes peut jouer un rôle primordial sur le mouillage des nanotubes par la résine et par conséquent sur la dispersion des nanotubes. De plus, des groupes chimiques en surface peuvent réagir avec la résine en créant des liens covalents lors de la réticulation de l'époxyde ^[Breton]. Cela conduit à une meilleure adhésion entre les nanotubes et la matrice et donc à un meilleur renfort.

- Nanotubes modifiés chimiquement

Dans cette partie nous distinguerons deux types de composites pour lesquels des réactions chimiques ont eu lieu : ceux pour lesquels leur formation implique la polymérisation in situ d'un polymère, c'est à dire en présence de nanotubes ; et ceux pour lesquels les nanotubes ont été préalablement modifiés chimiquement.

- Polymérisation in-situ

Cette voie consiste à réaliser la polymérisation du polymère constituant la matrice en présence des nanotubes de carbone. Elle présente l'avantage de faciliter les interactions intimes entre le polymère et les nanotubes lors de la croissance du polymère. De plus, selon la façon dont se déroule la réaction, une partie du polymère peut se lier de manière covalente aux nanotubes. On peut ainsi s'attendre à un transfert de contrainte important dû aux interactions fortes, voire covalentes entre le polymère et les nanotubes.

De nombreuses études concernent la polymérisation de PMMA en présence de nanotubes. Parmi celles qui présentent les résultats les plus prometteurs, on peut mentionner les travaux de *Velasco-Santos & al.* Ils utilisent des MWNTs synthétisés par arc électrique qui présentent une

raideur plus importante que les MWNTs synthétisés par CVD ou que les faisceaux de SWNTs. Le module est amélioré de 1.5 à 2.5 GPa avec 1% de nanotubes, ce qui correspond à un renforcement de 150 GPa. Ils observent également une augmentation de la contrainte à la rupture ainsi que de l'énergie de rupture de manière proportionnelle ^[Velasco-Santos].

- Nanotubes fonctionnalisés

Cette voie consiste à greffer des fonctions chimiques ou des polymères directement sur les nanotubes de carbones avant l'incorporation dans la matrice polymère. On attend également des transferts de contraintes importants dus aux liaisons très fortes entre les longues chaînes greffées sur les nanotubes et les chaînes polymères avec lesquelles elles sont enchevêtrées. Les groupes fonctionnels rendent les nanotubes plus compatibles avec le polymère et le solvant ce qui permet d'améliorer leur état de dispersion et donc d'améliorer potentiellement les propriétés du composite.

Parmi les résultats les plus spectaculaires, *Hwang & al.* renforcent du PMMA par des MWNTs synthétisés par arc électriques sur lesquels du PMMA a été préalablement greffé ^[Hwang]. Ils mesurent par analyse mécanique dynamique (DMA) une amélioration du module de 2.9 à 29 GPa en ajoutant 20% de nanotubes ce qui correspond à un renforcement de 115 GPa. Ces travaux sont particulièrement intéressants pour deux aspects : d'une part parce qu'ils mettent en jeu des MWNTs synthétisés par arc, présentant donc un très bon module, ce qui représente un challenge comparé à la fonctionnalisation de nanotubes synthétisés par CVD ; d'autre part parce qu'ils observent un bon état de dispersion et une augmentation du module à des taux de charges très importants, supérieures à 20%.

Liu & al. renforcent du PVA avec des SWNTs fonctionnalisés par des groupements hydroxyles dans le but de créer des liaisons hydrogène avec les fonctions alcools du PVA ^[Liu L]. Ils observent une amélioration du module de 2.4 à 4.3 GPa par addition de 0.8% de nanotubes ce qui correspond à un renforcement de 305 GPa. La contrainte à la rupture est également améliorée de 74 à 107 Mpa.

Enfin, dans une étude récente, *Bhattacharyya & al.* greffent une protéine, la ferritine, sur des MWNTs synthétisés par CVD avant de les mélanger à du PVA ^[Bhattacharyya 2005]. Ils observent une amélioration du module de 3.4 à 7.2 GPa, ce qui correspond à un renforcement de 380 GPa.

• Nouveaux composites

Un certain nombre de nouveaux procédés de fabrication de composite ont été décrits dans la littérature, nous en résumons quelques uns dans ce paragraphe. Nous distinguerons les méthodes d'infiltrations et les méthodes impliquant des dépôts couche par couche.

- Méthodes d'infiltration

Ces techniques ont pour but principal de renforcer des structures à base de nanotubes préexistantes en infiltrant un polymère en solution afin qu'il agisse comme agent de liaison. *Coleman & al.* sont les premiers à mettre ce principe en application. Ils infiltrent du PVA, du polyvinylpyrrolidone (PVP) et du PS dans des papiers de nanotubes (buckypaper) ^[Coleman, 2003]. Ils observent une amélioration générale des propriétés mécaniques avec une énergie de rupture multipliée par respectivement 3, 9 et 28 en infiltrant le polymère à hauteur de 30% en masse. Ils attribuent ces résultats à une amélioration du transfert de charge entre les faisceaux par le pontage des chaînes polymères. Les différences observées en fonction du polymère utilisé est en accord avec leur lipophilie relative. *Frizzell & al.* montrent que l'infiltration de polymère à haut poids moléculaire favorise l'amélioration du module et de la contrainte à la rupture alors que l'ajout de polymère de bas poids moléculaire est plus adapté pour l'augmentation de l'énergie de rupture ^[Frizzell]. *Lahiff & al.* infiltrent du polydiméthylsiloxane (PDMS) dans une forêt de MWNTs par spin-coating ; ils améliorent ainsi le module d'un facteur deux mais rendent le film plus fragile qu'un film de PDMS classique ^[Lahiff]. Le renforcement reste cependant faible, sans doute à cause d'un mauvais transfert de contrainte.

- Méthode de déposition couche par couche

Les composites consistant en une alternance de couche de nanotubes et de polyelectrolyte sont prometteurs pour des matériaux résistants de faible poids. *Mamedov & al.* renforcent du polyéthylèneimine (PEI) par cette méthode et augmentent ainsi le module de 0.3GPa à 11GPa par l'ajout de 50 % de SWNTs en diminuant cependant le seuil de rupture de 4 à 1% ^[Mamedov].

Nous venons de présenter les résultats obtenus pour des composites sous forme de films, cependant il existe d'autres formes de composites, comme les fibres par exemple, qui présentent l'avantage de permettre une orientation préférentielle des nanotubes. La fibre ouvre également un potentiel plus large au niveau des applications, puisqu'elle peut être utilisée à l'échelle individuelle, multi filaments, sous forme de textile ou encore de renfort. Dans le paragraphe suivant, nous nous intéresserons donc aux différentes méthodes de synthèse de fibres à base de nanotubes de carbone ainsi qu'à leurs propriétés mécaniques. Nous concluons en comparant les renforcements obtenus par les différentes voies de synthèse présentées.

1.2.3 LES FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE

Les procédés employés pour la production de fibres de SWNTs se répartissent en quatre catégories principales : la croissance à l'état solide directement issue de la synthèse ^[Zhang M 2004-a, Li], la

fabrication par électrophorèse ^[Gommans], l'extrusion en voie fondue ^[Haggenmueller] et le filage en voie humide ^[Vigolo 2000, Dalton].

Comme dans le paragraphe précédent, nous présenterons le principe de chacune de ces voies de synthèse, leurs avantages et inconvénients ainsi que les propriétés mécaniques auxquelles elles conduisent.

- La croissance à l'état solide

La décomposition d'hydrocarbure en présence de catalyseurs métalliques est une des voies de synthèse des nanotubes de carbone. Habituellement cette synthèse peut conduire à deux types de matériaux : des nanotubes sous forme de poudre ou des brosses uniformes de nanotubes lorsque les catalyseurs sont déposés au préalable sur un substrat plan. Des modifications des procédés CVD ont été effectuées pour produire des filaments macroscopiques ou encore de façon plus spectaculaire des fibres continues de nanotubes directement enroulées en sortie du four de synthèse. Ces dernières sont dues à *Li & al.* (Figure I-17) ^[Li]. Ici le catalyseur n'est pas déposé, mais des précurseurs de type ferrocène sont injectés dans le four en présence d'éthanol. Les orientations de nanotubes sont très élevées : de l'ordre de $\pm 6^\circ$ en moyenne par rapport à l'axe des fibres. En conséquence ces fibres présentent de très bonnes propriétés de conduction électrique mais sont aussi prometteuses sur le plan mécanique. Des mesures de 2005 indiquent que leur contrainte de rupture dépasse 1.4 GPa. Un avantage important de cette technique est qu'elle permet une production continue et directe de fibres.

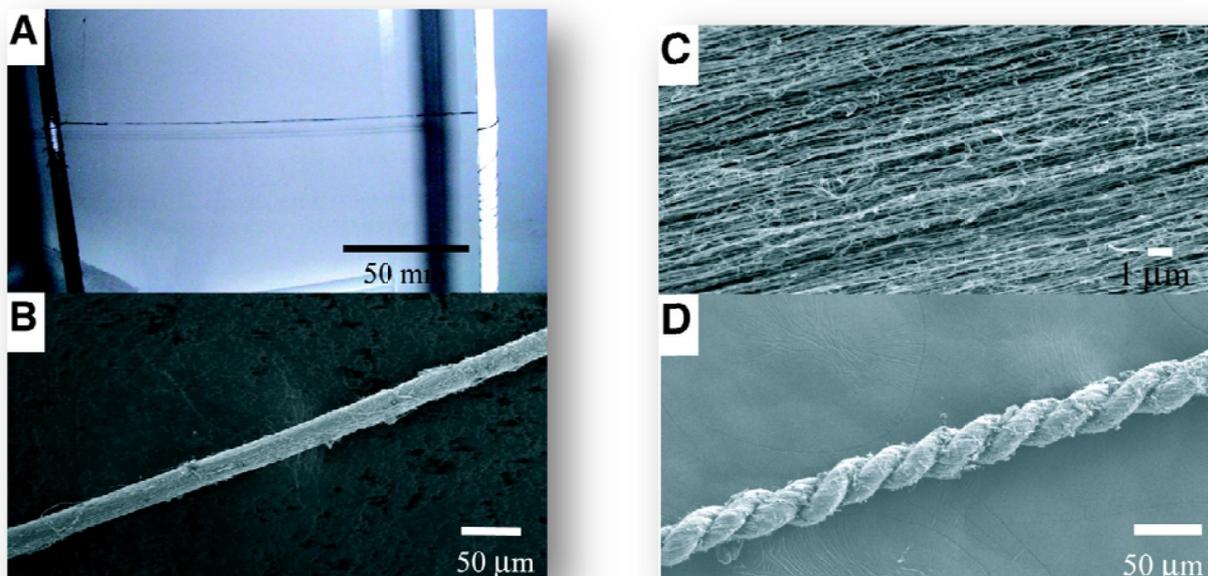


Figure I-17: Fibres de nanotubes selon le procédé de Li & al. ^[Li]

Une autre approche originale a été développée par *Jiang & al.* Les fibres sont ici produites en tirant des nanotubes initialement synthétisés sous forme de brosses sur des substrats plans. Les nanotubes restent accrochés entre eux par des forces de van der Waals et des résidus carbonés ^[Jiang]. Des fibres de 10 mètres de long ont ainsi été produites. La même méthode a été reprise par *Zhang & al.* Les auteurs ont torsadé les filaments et on ainsi obtenus des améliorations des propriétés mécaniques ^[Zhang M 2004-a]. La contrainte de rupture atteint 460 MPa, et l'énergie de rupture de la fibre dépasse celle des fibres hautes performances de type polyaramide par exemple, utilisées pour l'absorption d'énergie dans les gilets pare balles, les gants, les casques, etc.

- L'extrusion en voie fondue

Comme pour les composites voie fondue, cette technique consiste à extruder une fibre de polymère dans son état fondu en y ayant préalablement incorporé les nanotubes de carbone. Beaucoup de résultats prometteurs ont été obtenus par cette méthode. En 2000, *Haggenmueller & al.* obtiennent un module de 7 GPa pour des fibres PMMA/SWNTs étirée à 100% ^[Haggenmueller]. La contrainte à la rupture de ces fibres augmente avec le taux d'étirement, atteignant un maximum de 130MPa pour un taux d'étirement de 900%. Les valeurs typiques de renforcement sont de 57 GPa pour un taux d'étirement de 70%. Ce travail met en évidence des alignements très impressionnant : jusqu'à $\pm 4^\circ$ pour les fibres les plus étirées.

Des fibres à base de PP et de SWNTs sont étudiées par *Kearns & al.* en 2002. Ces fibres étirées après la synthèse, présentent des modules de 9.8 GPa (comparativement à 6.3 GPa) pour des taux de charge de 1%, soit un renforcement de près de 530 GPa ^[Kearns]. La contrainte à la rupture et le seuil de rupture sont également améliorés. Dans un travail complémentaire, le même groupe montre qu'en faisant varier la vitesse d'écoulement du PP fondu lors de la synthèse, ils font varier les propriétés des fibres.

Cependant, *Chang & al.* ^[Chang], à partir de systèmes PP/SWNTs n'observent pas d'amélioration ni de module ni d'orientation en étirant les fibres, ce qui montre la nécessité de comprendre l'impact des post traitements sur les propriétés des fibres avant de pouvoir généraliser les résultats obtenus par *Kearns & al.*

Sandler & al. comparent les propriétés obtenues pour des fibres de polyamide 12 synthétisées avec différents types de nanotubes ^[Sandler 2004]. Les MWNTs synthétisés par arc électrique ne conduisent à aucun renforcement significatif, alors que ceux synthétisés par CVD entraînent l'amélioration du module d'un facteur deux. Ils montrent également des effets d'orientation. Les nanotubes enchevêtrés pouvant être plus favorables de manière ponctuelle aux applications

nécessitant un haut module, l'orientation des nanotubes semble privilégier des propriétés d'absorption d'énergie.

Pour conclure ce paragraphe, on peut mentionner le travail de *Gao & al.* qui synthétisent des fibres de PA6 avec des nanotubes sur lesquels ont été préalablement greffées des chaînes PA6 ^[Gao]. Le module des fibres passe de 440 à 1200 MPa par addition de 1.5% de nanotubes, ce qui correspond à un renforcement de 120 GPa. La contrainte à la rupture est doublée de 41 à 86 MPa.

- La fabrication par électrophorèse

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

- Le filage en voie humide

Deux voies de synthèse présentent des résultats particulièrement intéressants.

Kumar & al. polymérisent du PBO en présence de SWNTs avant de filer des fibres en voie humide ^[Kumar]. Un renforcement de module de 550 GPa est observé par l'ajout de 10% de nanotubes (Figure I-18). La contrainte à la rupture passe de 2.6 GPa à 4.2 GPa, elle s'accompagne d'une ductilité plus importante, conduisant à une énergie de rupture grandement améliorée.

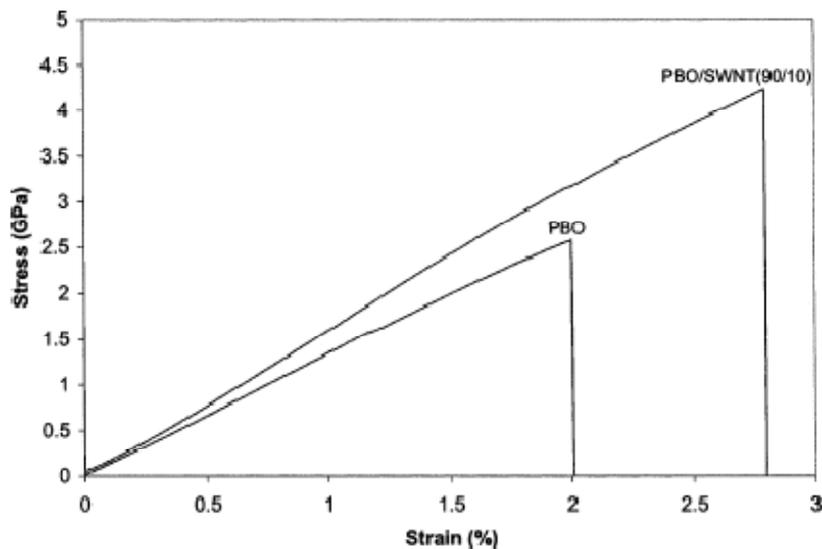


Figure I-18 : Courbe contrainte-allongement de fibres de PBO et de fibres PBO/SWNTs (90/10) ^[Kumar].

En 2000, *Vigolo & al.* synthétisent des fibres composites en injectant des dispersions aqueuses de nanotubes dans le co-écoulement d'une solution aqueuse de PVA ^[Vigolo 2000]. Les fibres obtenues sont de nature composite avec des nanotubes et du PVA. La fraction de nanotubes peut aller de 15 à 100% selon les lavages et les traitements thermiques appliqués aux fibres. Malgré cette forte fraction de nanotubes et les bons degrés d'alignement, les modules de ces fibres ne sont pas très élevés si l'on considère ce que l'on pourrait attendre dans le cadre d'un renfort optimal. Cependant, ces fibres présentent une très grande énergie de rupture associée à un allongement à la rupture supérieur à 100%. En 2003, *Dalton & al.* rapportent une énergie de rupture record de 570 J/g sur des fibres réalisées avec le même procédé ^[Dalton]. A titre de comparaison, l'énergie de rupture du fil de soie d'araignée, qui détenait le précédent record, est de 160 J/g. Celle des fibres poly aramide est de 35 J/g.

I.2.4 CONCLUSIONS

Le tableau I-4 présente un résumé des résultats présentés précédemment ainsi que d'autres résultats de la littérature pour chaque voie de synthèse de composites (fibres et autres) à base de nanotubes de carbone. Les différentes voies de synthèse sont comparées par les valeurs moyennes et médianes de renforcement, ainsi que par la valeur maximale du renforcement observée avec des SWNTs et MWNTs. Les valeurs maximales de module et de contrainte à la rupture sont également comparées.

Voie de synthèse	dE/dVf moyen [GPa]	dE/dVf médian [GPa]	dE/dVf max [GPa]		E max [GPa]	σ max [MPa]
			SWNTs	MWNTs		
Solvant	309	128	112	1244	7	348
Fondue	23	11	68	64	4.5	80
Fondue (fibres)	128	38	530	36	9.8	1032
Epoxy	231	18	94	330	4.5	41
Polymérisation in-situ	430	60-150	960	150	167	4200
Fonctionnalisation	157	115	305	380	29	107

Tableau I-4 : Résumé et comparaison du renforcement de composites à base de SWNTs et MWNTs synthétisés par différentes méthodes avec E le module d'Young du composite, σ sa contrainte à la rupture et Vf la fraction volumique en nanotubes. Le renforcement moyen correspond à la moyenne arithmétique des différentes valeurs de la littérature. Le renforcement médian correspond à la valeur de renforcement pour laquelle 50% des valeurs référencées sont en dessous de cette valeur et les 50 autres au dessus ^[Coleman 2006].

Il apparaît clairement que les composites à base de nanotubes modifiés chimiquement (deux dernières lignes du tableau) présentent les meilleurs renforcements, ce qui n'est pas étonnant étant donné que cette voie de synthèse a pour but d'améliorer de manière significative l'état de dispersion et le transfert de charge. Les résultats sur les composites en voie solvant sont également très bons. Il est cependant prématuré de généraliser car ces résultats restent très inhomogènes. En effet, les meilleurs résultats sont obtenus avec des composites à base de PVA fortement cristallisé pour lesquels le renforcement est également dû à la nucléation de la cristallinité par les nanotubes de carbone, ce qui n'est pas applicable à tous les polymères. Enfin, les composites synthétisés par voie fondue ainsi que les thermodurcissables présentent des renforcements plutôt faibles. Les meilleurs résultats obtenus sur les fibres synthétisées par voie fondue sont dus aux effets d'orientation, mais restent décevants étant donné qu'il s'agit des procédés de fabrication les plus couramment utilisés pour des productions industrielles.

Il est également à noter que les meilleurs renforcements sont obtenus de manière équitable avec des SWNTs et des MWNTs, il semble donc encore prématuré de considérer que les SWNTs sont de meilleurs candidats pour le renfort, comme il est souvent annoncé.

La contrainte à la rupture est une des propriétés mécaniques pour laquelle les nanotubes de carbone se distinguent nettement des autres matériaux, cependant les améliorations observées restent très faibles, excepté pour les fibres composites. Ces résultats décevants sont sans doute dus, du moins en partie, à un enjeu clé : l'obtention de composites hautement chargés en nanotubes. Le travail de *Hwang & al.* représente une exception avec une amélioration du module jusqu'à un taux de charge de 20% en masse, leur permettant d'obtenir le composite en masse présentant le plus haut module ^[Hwang]. Il semble donc impératif de synthétiser des composites à taux de charges importants et bien dispersés.

En résumé, reprenons les cinq facteurs déterminants pour l'optimisation du renfort :

- La qualité des nanotubes de carbones (quantité de défauts et d'impuretés)
- Le rapport d'aspect des nanotubes (suffisant pour une optimisation maximale)
- L'état de dispersion des nanotubes au sein de la matrice à renforcer
- Leur degré d'alignement
- L'adhésion nanotube/matrice pour un transfert de contrainte optimal

D'un point de vue théorique, *Coleman & al.* prédisent un renfort optimum avec des MWNTs de faibles diamètres ^[Coleman 2004] synthétisés par arc électrique, cependant les résultats de la littérature n'ont montré pour l'instant aucune distinction claire entre SWNTs et MWNTs. Il reste donc nécessaire d'optimiser les méthodes de synthèse pour limiter les impuretés et les défauts. Un bon

état de dispersion est nécessaire sans pour autant que sa mise en œuvre entraîne une diminution trop importante du rapport d'aspect des nanotubes, qui reste également un facteur important. Il est de plus important que cet état de dispersion puisse être obtenu à des taux de charges élevés. L'alignement des nanotubes est également nécessaire pour optimiser les propriétés mécaniques des composites et enfin, l'adhésion entre les nanotubes et la matrice doit être optimale pour permettre un bon transfert de contraintes.

Les procédés de synthèse donc nous venons de parler répondent plus ou moins à certaines de ces exigences. Parmi eux, le procédé de *Vigolo & al.* semble particulièrement intéressant. En effet, la synthèse de fibre semble idéale pour l'optimisation de l'alignement des nanotubes. Ce procédé permet d'obtenir des composites avec des taux de charges très importants : de 15 à 100%. La dispersion préalable des nanotubes dans une solution aqueuse de tensioactifs permet une répartition homogène des nanotubes au sein de la fibre et ce, sans détérioration dramatique des propriétés physiques des nanotubes. Enfin, l'utilisation d'une matrice PVA permet d'espérer un bon transfert de contrainte entre la matrice et les nanotubes, notamment par les effets de nucléation de cristallinité qui structurent et renforcent l'interface. De plus, ce procédé est adaptable à tous types de nanotubes SWNTs et MWNTs, ce qui permet donc d'envisager de pouvoir suivre les évolutions des propriétés intrinsèques des nanotubes.

D'ailleurs les fibres synthétisées par ce procédé présentent d'ores et déjà des propriétés mécaniques très intéressantes, notamment en terme d'absorption d'énergie, dépassant celles de tout autre matériau actuel, qu'il soit synthétique ou naturel. Ces fibres pourraient présenter un intérêt pour un grand nombre d'applications dans des domaines variés allant du grand public pour les vêtements de protection (gants, casques...) jusque dans l'aéronautique pour le renforcement de structure, en passant par les applications militaires pour la protection balistique notamment (blindage, gilets pare-balles...).

Dans le paragraphe suivant, nous présenterons donc de manière plus précise ces fibres en détaillant leur principe de mise en forme, les principaux résultats obtenus jusqu'à présent ainsi que les enjeux liés à l'optimisation et à la compréhension des paramètres gouvernant les propriétés de ces fibres.

I.3 SYNTHÈSE DES FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons donc au procédé de filage développé par *Vigolo & al.* en 2000. Comme nous l'avons mentionné précédemment, il s'agit d'un procédé de synthèse qui se déroule en deux étapes : les nanotubes de carbone doivent tout d'abord être dispersés dans un solvant avant d'être injectés dans le co-écoulement d'une solution de polymère coagulant. Nous articulons donc la présentation de ce procédé autour de ces deux étapes en décrivant pour chacune d'elle les résultats obtenus principalement par *Vigolo & al.* ^[Vigolo 2002-a] et *Badaire & al.* ^[Badaire 2005].

I.3.1 MISE EN SOLUTION DES NANOTUBES DE CARBONE

LES DIFFÉRENTES MÉTHODES

Il existe différentes voies de dispersion des nanotubes de carbone, entraînant plus ou moins de modifications de leurs propriétés intrinsèques. Historiquement, la première voie explorée pour disperser les nanotubes de carbone consiste à appliquer des ultrasons en solvant organique ^[Lu], mais les taux de nanotubes dispersés par cette méthode restent faibles et les puissances d'ultrasons à fournir endommagent fortement les nanotubes. Les espoirs se sont donc tournés vers la modification de la surface des nanotubes afin de les rendre plus compatibles avec certains solvants ^[Chen 1998]. Il s'agit vraisemblablement d'une voie d'avenir, notamment pour des applications dans le domaine des capteurs ou des biocapteurs, mais bien que très riche, elle demeure difficile à mettre en œuvre. De plus, la modification chimique des nanotubes peut également affecter et dégrader leurs propriétés.

Récemment, *Pénicaud & al.* synthétisent des sels de nanotubes en faisant réagir les nanotubes avec un sel réducteur ^[Pénicaud]. Les nanotubes se retrouvent chargés en surface, ce qui permet de les solubiliser sans utilisation de tensioactifs. Cette méthode appelée « dissolution douce », présente l'avantage de permettre l'obtention de nanotubes non modifiés, que ce soit par l'utilisation d'ultrasons ou par l'ajout de tensioactifs. Cependant, elle nécessite un milieu non oxydant et donc une absence complète d'humidité.

La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes, c'est-à-dire l'adsorption de molécules amphiphiles à leur surface, est plus simple et permet à une large variété d'espèces d'être utilisées. De nombreuses études recensent l'utilisation de tensioactifs, mais de nombreux composés présentent une capacité à s'adsorber à la surface des nanotubes. Nous pouvons par exemple citer

l'enroulement de certaines chaînes de polymères di-blocs ^[Curran] ou encore la cristallisation de protéines telles que la streptavidine ^[Balavoine] autour des nanotubes. Elle nécessite cependant généralement l'application d'ultrasons pouvant affecter la taille des nanotubes ^[Badaire 2005].

Le procédé de synthèse développé par *Vigolo & al.* nécessite une première étape de dispersion des nanotubes de carbone. Dans la suite de paragraphe, nous détaillerons la méthode employée par les auteurs qui repose sur l'utilisation de tensioactifs. Cette voie semble en effet présenter le meilleur compromis entre simplicité de mise en œuvre et qualité de dispersion.

MISE EN SUSPENSION DES NANOTUBES DE CARBONE A L'AIDE DE TENSIOACTIFS

- Principe

Cette étape consiste à désenchevêtrer la poudre de nanotubes dans un solvant par l'ajout de molécules tensioactives. Pour ce faire, *Vigolo & al.* ^[Vigolo 2002-a] étudient de manière détaillée des systèmes [Nanotubes/Tensioactifs/Eau]. Un des principaux aspects étudiés est l'évolution du système avec la concentration en tensioactif ou en nanotubes.

Des SWNTs produits par arc électrique sont tout d'abord dispersés à l'aide d'ultrasons dans des solutions aqueuses de dodécyl sulfate de sodium (SDS), tensioactif anionique qui s'adsorbe à la surface des fagots de nanotubes. A faible concentration en tensioactifs, des agrégats issus de la suie sont encore présents en solution (Figure I-19a). Les ultrasons ne font que réduire la taille de ces agrégats car la quantité de tensioactifs est trop basse pour produire un recouvrement efficace qui puisse contrebalancer les interactions attractives de van der Waals. En augmentant légèrement la concentration en tensioactif, les nanotubes sont dispersés de façon homogène et une seule phase est observable en microscopie optique (Figure I-19b). Dans ce régime, la stabilité des suspensions, qui est d'ordre cinétique, est assurée par les répulsions électrostatiques entre les molécules de tensioactifs adsorbées à la surface des nanotubes, les protégeant ainsi des interactions attractives de van der Waals. Cependant, à plus haute concentration en SDS, des agrégats se forment (Figure I-19c). Les agrégats grossissent et se densifient plus la concentration en tensioactifs augmente. La viscosité de la suspension augmente également significativement. Un tel comportement a été 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'insérer entre eux. Les forces osmotiques exercées par les micelles sur les fagots ne sont plus équilibrées, ce qui pousse les nanotubes à s'agréger. Ce type d'interaction est appelé interaction de déplétion.

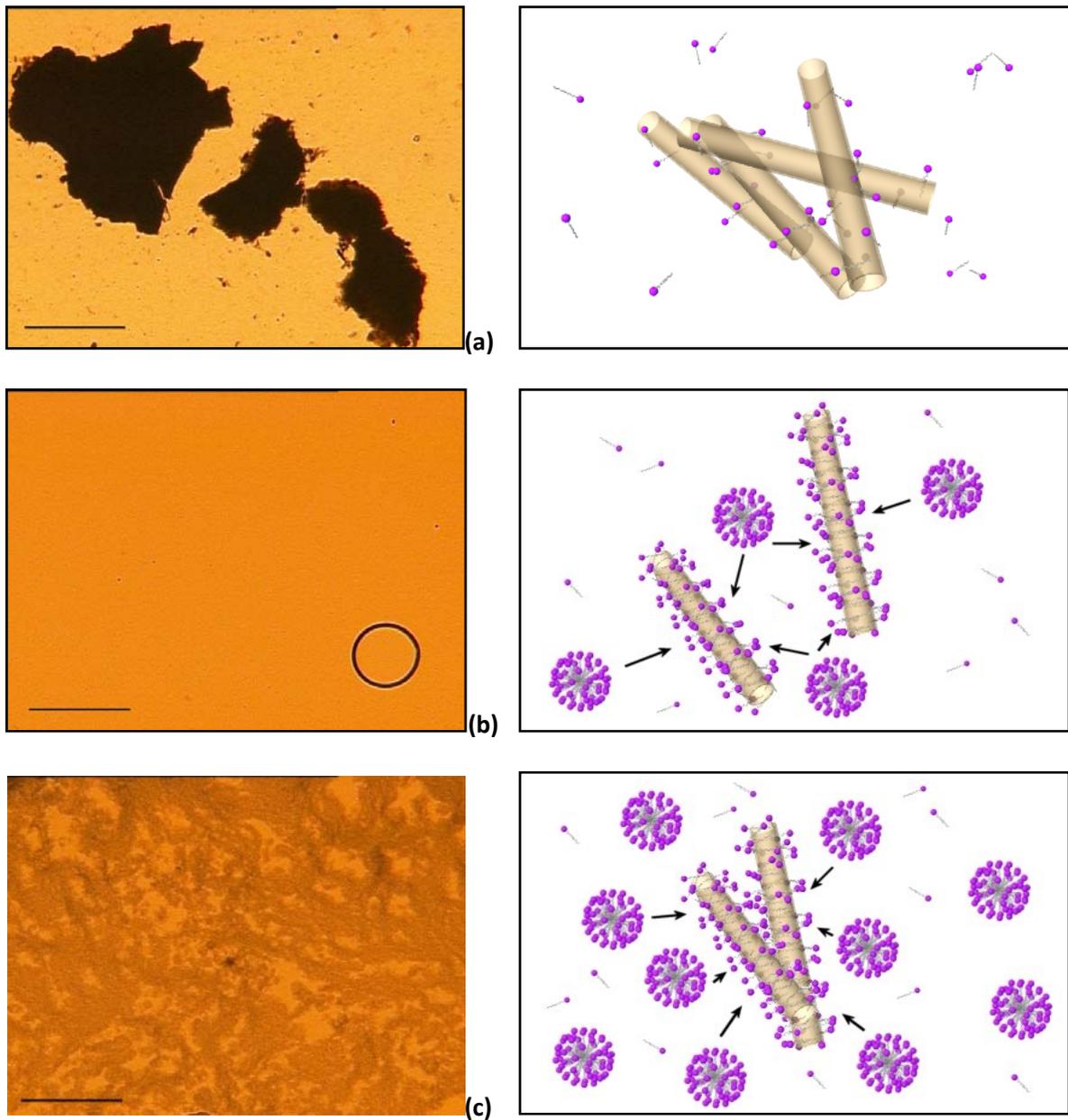


Figure I-19: A gauche, clichés de microscopie optique (échelle = 200 μm) de SWNTs dans des solutions de SDS. Respectivement, de haut en bas, à basse concentration, à concentration intermédiaire et à concentration élevée en SDS. Les schémas sur la droite représentent le comportement des fagots de nanotubes 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 ^[Badaire 2005].

Les agrégats formés par interactions de déplétion n'ont pas tendance à sédimenter, il est par conséquent primordial d'effectuer une vérification au microscope optique avant d'utiliser une suspension car il est visuellement difficile de faire la différence entre les suspensions homogènes et celles trop concentrées en tensioactifs.

- Résultats

En faisant varier la concentration en tensioactifs et en nanotubes, *Vigolo & al.* déterminent les conditions de dispersion optimales, c'est-à-dire pour disperser une quantité maximale de nanotubes sans qu'apparaissent les phénomènes de déplétion. En effet, pour des matériaux composites, il est en règle générale nécessaire d'utiliser les suspensions les plus concentrées possibles en nanotubes afin d'améliorer leurs propriétés. Le couple 0.3% SWNTs / 1.2% SDS semble donc optimal pour le filage des nanotubes. Pour atteindre de plus hautes concentrations, il faudrait un composé amphiphile qui n'induit pas d'interactions de déplétion entre les nanotubes, ce qui revient à chercher un composé ne créant pas de volume exclu autour des particules. *Badaire & al.* s'intéressent ainsi au comportement de SWNTs stabilisés par des brins d'ADN dénaturé en solution aqueuse, et montrent que la topologie du diagramme de phases d'un tel système est significativement différente de celle de nanotubes stabilisés par des tensioactifs courts comme le SDS. Notamment, l'absence de phénomène de déplétion permet d'atteindre des régimes de haute concentration en nanotubes où prennent place des phénomènes d'organisation spontanée tels que l'on peut en rencontrer avec des particules hautement anisotropes (particules d'argile, d'alumine...).

Dans un travail ultérieur, *Badaire & al.* s'intéressent à l'influence de la structure des nanotubes sur leur comportement en suspension en étudiant le diagramme de phases de MWNTs stabilisés par des tensioactifs en milieu aqueux. Ils montrent que les phénomènes et interactions impliqués dans les systèmes de SWNTs et MWNTs sont identiques, ce qui signifie que la structure des nanotubes ne modifie pas de façon significative les propriétés d'adsorption des tensioactifs ni les interactions entre tubes. Le couple 1% MWNTs / 1.2% SDS semble être optimal pour le filage. Ces résultats présentent un intérêt non seulement fondamental mais également sur le plan industriel étant donné le coût de production bien plus faible des MWNTs comparés à celui des SWNTs.

I.3.2 MISE EN FORME MACROSCOPIQUE DES NANOTUBES

Dans ce paragraphe, nous allons décrire la deuxième étape de la synthèse des fibres par voie solvant de *Vigolo & al.* : le filage d'une dispersion réalisée selon le protocole décrit précédemment.

PRESENTATION DU PROCÉDE

Le procédé de base à l'échelle de laboratoire (Figure I-20), consiste à injecter, au moyen d'une seringue et d'une aiguille, les nanotubes préalablement dispersés de façon homogène dans l'écoulement d'une solution de polymère coagulant.

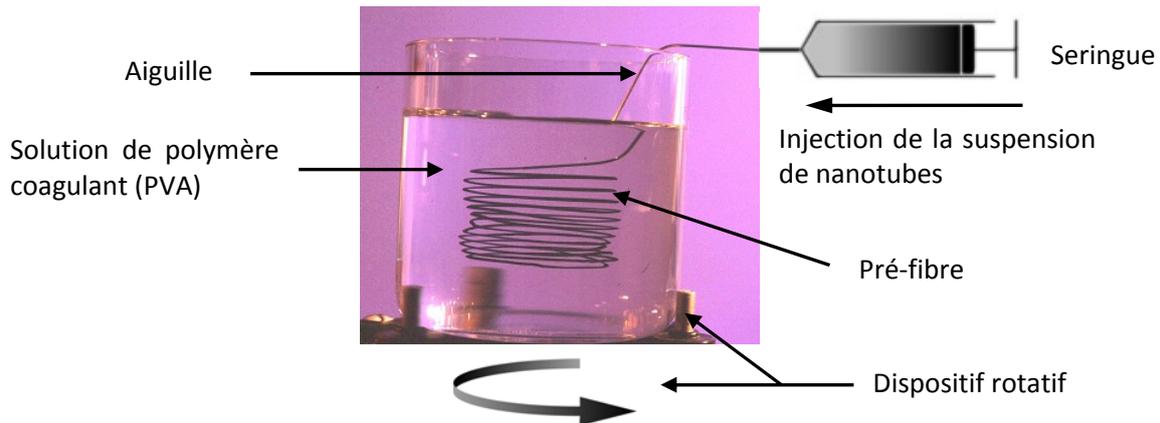


Figure I-20 : Représentation schématique du dispositif expérimental de filage des nanotubes en voie humide développé par Vigolo & al^[Vigolo 2002-a].

L'état dans lequel se trouve la dispersion, à savoir un état agrégé, déplété ou homogène, est critique pour le bon déroulement du filage. En effet, des agrégats en suspension peuvent à la fois nuire à la coagulation des nanotubes par le polymère mais aussi introduire des défauts au sein du matériau final.

L'agrégation des nanotubes est obtenue à l'aide d'une solution aqueuse de polymère : 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 qui les lient au sein d'une structure gonflée en solvant nommée 'pré-fibre'. Comme pour les solutions de polymères rigides ou de colloïdes anisotropes^[Doi, Clarke], 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. Il en résulte que l'orientation des nanotubes obtenue grâce au flux de la suspension est relativement bien maintenue au sein de la pré-fibre. Une preuve en est la biréfringence observée en microscopie optique dans l'axe de la pré-fibre (Figure I-21).

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

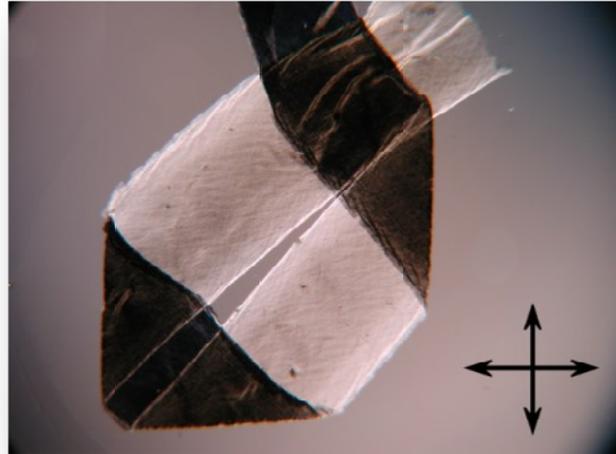


Figure I-21 : Cliché de microscopie optique d'une pré-fibre. Les flèches représentent le polariseur et l'analyseur croisés. La pré-fibre est optiquement anisotrope lorsqu'elle se situe à 45° des polariseurs, indiquant que les nanotubes sont principalement orientés selon l'axe de la pré-fibre. Largeur de l'image=4mm ^[Badaire 2005].

Une fois obtenues, ces pré-fibres peuvent être rincées à l'eau pour éliminer l'excès de PVA. Le fait que la structure ne se désagrège pas lors de ces rinçages successifs démontre une forte interaction entre les chaînes de PVA et les nanotubes. En sortant les pré-fibres à l'air libre, l'eau s'évapore et s'évacue par drainage. Il en résulte une fibre de section cylindrique (Figure I-22).

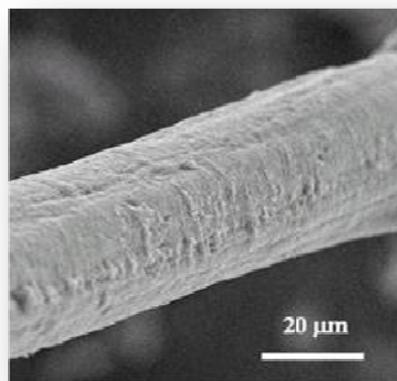


Figure I-22 : Cliché de microscopie électronique à balayage d'une fibre de nanotubes de carbone SWNTs ^[Badaire 2005].

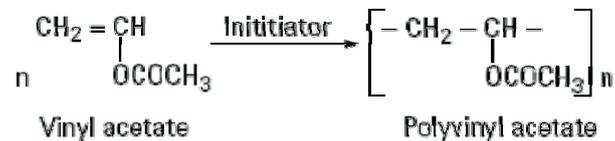
Comme nous le verrons, les propriétés des fibres sont dues à leur structure composite, elles sont donc dépendantes des propriétés du polymère constituant la matrice, le PVA. Dans le paragraphe suivant, nous présentons brièvement ce polymère largement étudié depuis près d'un siècle. Néanmoins, pour plus de lisibilité, nous ne détaillerons ses propriétés thermiques et mécaniques qu'au fur et à mesure de la présentation des résultats, en parallèle à celles des fibres de nanotubes.

L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (PVA)

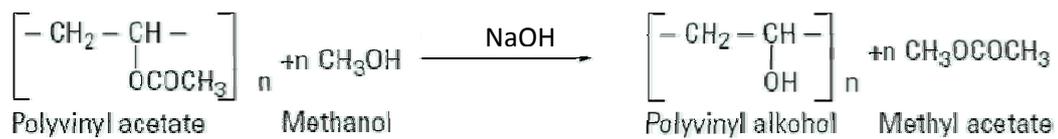
Depuis sa découverte, au début du siècle dernier, le PVA est utilisé dans de plus en plus d'applications allant des adhésifs aux filets de pêche et câbles marine en passant par les emballages hydrosolubles, montrant ainsi des propriétés très variées pour une même molécule. Sa production industrielle s'effectue principalement au Japon.

- Synthèse

L'alcool vinylique n'existant pas sous forme stable, les PVA sont synthétisés par polymérisation d'acétate de vinyle. Le polyvinyle acétate ainsi produit subit ensuite une hydrolyse pour donner du PVA. Les propriétés de ce dernier sont dépendantes en premier lieu de sa masse moléculaire et du taux résiduel de groupements acétyles ^[Mowiol].



La réaction est une polymérisation radicalaire en chaîne. Elle a lieu en solvant organique, en général le méthanol qui joue plusieurs rôles. Durant la polymérisation, il agit comme agent 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. Enfin il est utilisé pour l'hydrolyse de l'acétate de polyvinyle.



L'acétate de polyvinyle dissous dans le méthanol est transformé en alcool polyvinylique par hydrolyse en milieu basique. 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 hydrolysés.

- Structure

En partant du principe que la polymérisation de l'acétate de vinyle se fait selon des séquences tête-queue-tête-queue, l'hydrolyse doit conduire à une structure de chaîne de type 1,3 glycol ^[Staudinger] (Figure I-23).

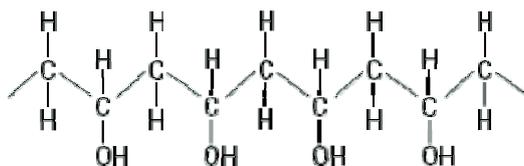


Figure I-23 : Chaîne de PVA ayant une structure 1,3-glycol ^[Mowiol].

Il existe cependant plusieurs déviations de la formule idéale, comme par exemple lorsque la polymérisation présente des séquences tête-tête-queue-queue. Dans ce cas, la structure est plutôt de type 1,2 glycol ^[Flory, Mowiol]. Il peut également rester des groupements aldéhydes terminaux et il existe des structures branchées (Figure I-24).

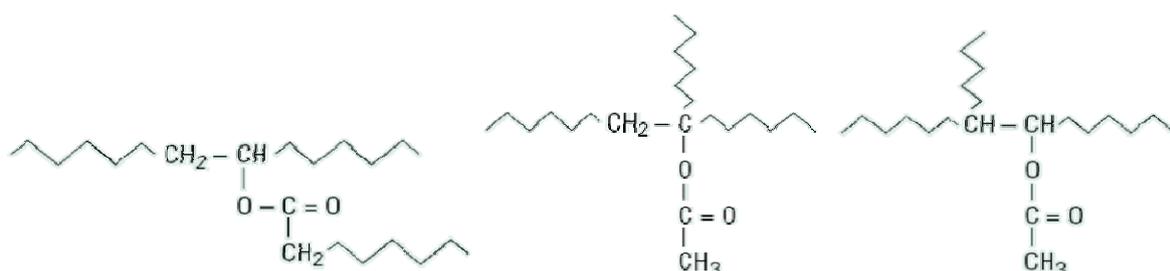


Figure I-24 : Différentes formes de structures branchées de PVA ^[Mowiol].

- Interactions entre les chaînes de PVA

Il y a une tendance forte 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-25).



Figure I-25 : Modèle structural des chaînes de PVA selon I. Sakurada ^[Mowiol]

Les chaînes polymère 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_g) se situe entre 40 et 80°C et sa température de fusion (T_f) 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 résistant à l'eau ^[Sakurada].

1.3.3 TRAITEMENTS DES FIBRES

A l'issue de la synthèse, les fibres peuvent être séchées par extraction progressive du bain coagulant, ou bien lavées dans différents bains d'eau afin de diminuer la quantité de PVA qu'elles contiennent. Les fibres ainsi obtenues présentent un taux de nanotubes pouvant varier de 15 à 50%. Une fois les fibres séchées, elles peuvent alors subir différents traitements selon la propriété visée. On distingue trois types de traitement.

TRAITEMENTS THERMIQUES

Le PVA, utilisé pour la coagulation des fibres est un polymère électriquement isolant. Sa résistivité électrique est de l'ordre de 10^{14} Ohm.cm. De plus, l'adsorption des chaînes de PVA à la surface des nanotubes peut nuire à certaines applications, notamment électrochimiques, nécessitant un accès maximal à cette surface. Il peut donc se révéler nécessaire d'éliminer le PVA des fibres. *Vigolo & al.* ^[Vigolo 2002-a] proposent en 2002 un procédé simple par traitement thermique des fibres qui consiste à les placer dans une atmosphère contrôlée et à effectuer une montée en température maîtrisée pour s'assurer de la seule dégradation du polymère. Les expériences réalisées sous atmosphère inerte permettent d'éviter l'oxydation des nanotubes, pouvant intervenir dès 380°C sous air ^[Chiang] en présence de catalyseurs métalliques.

Des expériences d'analyse thermo-gravimétrique (ATG) permettent d'analyser les pertes de masse relatives aux montées en température imposées. La figure I-26 montre ainsi que, pour une fibre de SWNTs, le PVA part majoritairement vers 300°C lors d'une expérience sous argon. Une expérience réalisée sur du PVA pur indique que celui-ci part essentiellement sous forme gazeuse (96% en masse) en ne laissant que peu de carbone (4% en masse). Ces expériences permettent de remonter à la quantité de PVA initialement présente au sein des fibres, ici environ 50% en masse. Sur la figure I-26, la première perte de masse aux alentours de 100°C est attribuée à l'évaporation de l'eau présente dans la fibre. Entre 600 et 1000°C le système n'évolue plus, ce qui indique que les nanotubes ne sont pas affectés.

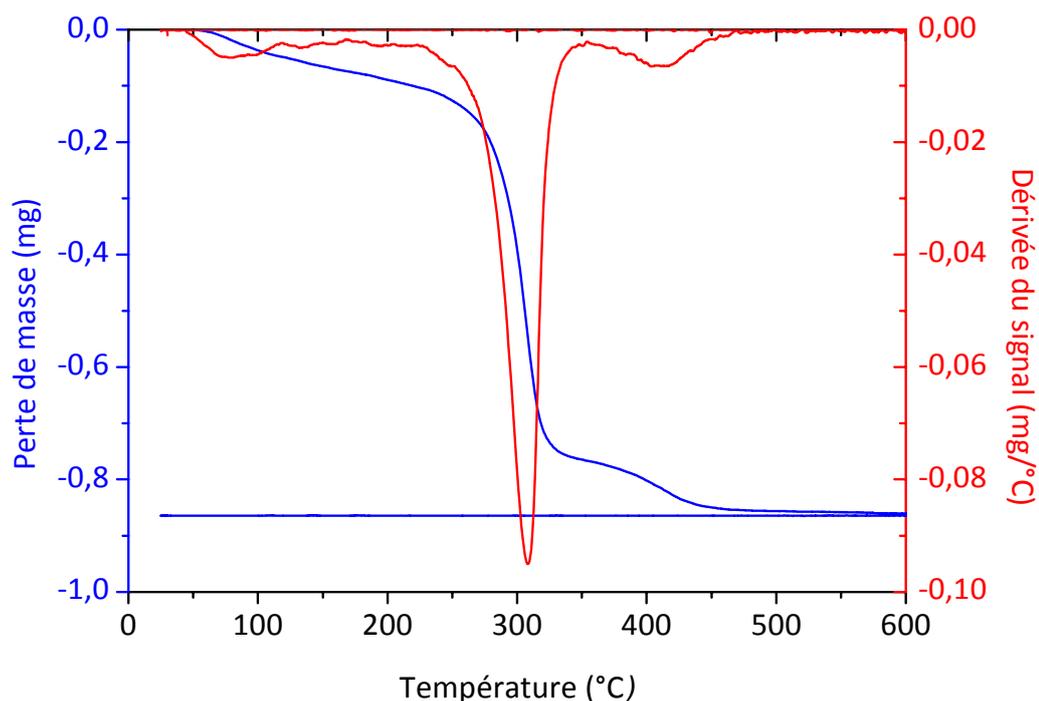


Figure I-26 : Courbe ATG d'une fibre de SWNTs Hipco. Expérience réalisée sous argon ^[Badaire 2005].

TRAITEMENTS MECANIQUES

- Etirements à température ambiante

On peut envisager plusieurs approches à différents niveaux de la synthèse pour améliorer l'orientation des nanotubes de carbone au sein des fibres. Une approche en amont consisterait à induire une orientation préférentielle aux nanotubes dès l'étape de dispersion, par analogie avec la fabrication de certaines fibres hautes performances. On peut également envisager agir durant la synthèse des fibres en augmentant les gradients de vitesse lors de l'injection de la dispersion. Il semble cependant que les variations d'orientation par ces procédés soient mineures ^[Vigolo 2002-a], l'étape de séchage semblant être la cause d'une désorientation difficilement contournable. La seule solution semble donc d'agir sur la fibre par des traitements post-synthèse en étirant la fibre. *Vigolo & al.* proposent un procédé post-synthèse qui consiste à étirer les fibres dans un solvant ^[Vigolo 2002-b]. Le PVA est fortement adsorbé à la surface des nanotubes. En étirant les fibres de la façon décrite sur la figure I-27, les chaînes de polymère sont soumises à une contrainte qui tend à améliorer l'orientation des nanotubes.

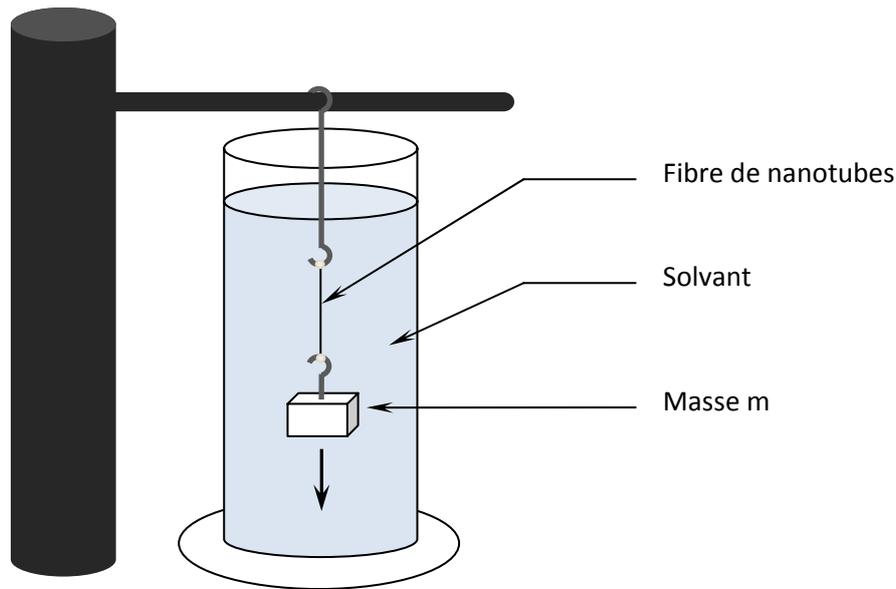


Figure I-27 : Schéma du dispositif employé pour étirer les fibres. Une masse m est attachée à l'une des extrémités de la fibre, qui plonge dans un solvant. Selon m et la nature du solvant, différents taux d'étirement peuvent être atteints.

Les fibres sont ensuite extraites du bain et séchées sous la tension de la masse m . En jouant sur la nature du solvant, c'est-à-dire sur son côté bon ou mauvais solvant du PVA, et sur la contrainte appliquée, il est possible de contrôler et d'ajuster les étirements de la fibre. De manière générale, les expériences sont réalisées dans un mélange eau/acétone à 50/50 en volume. Un tel mélange permet de limiter le glissement des chaînes de PVA sur les nanotubes, tout en laissant la fibre suffisamment gonflée en eau pour que les nanotubes aient la possibilité de se réorienter ^[Vigolo 2002-a]. Selon les conditions de synthèse et les polymères employés, il est ainsi possible d'étirer les fibres jusqu'à des valeurs maximales comprises entre 50 et 150%. *Badaire & al.* étudient l'influence de ce traitement sur l'orientation des nanotubes au sein de fibres SWNTs et les répercussions sur leurs propriétés mécaniques. Ils confirment bien l'efficacité des traitements mécaniques sur l'optimisation de l'alignement des nanotubes au sein des fibres en égalant les meilleures orientations moyennes observées sur matériaux macroscopiques de nanotubes qui sont de 14° par rapport à l'axe de la fibre (Figure I-28). Les orientations sont déduites d'expériences de diffraction des rayons X qui seront détaillées dans le chapitre II ^[Launois]. Elles correspondent à la largeur mi-hauteur du regroupement angulaire de l'intensité diffractée à un vecteur d'onde propre aux nanotubes.

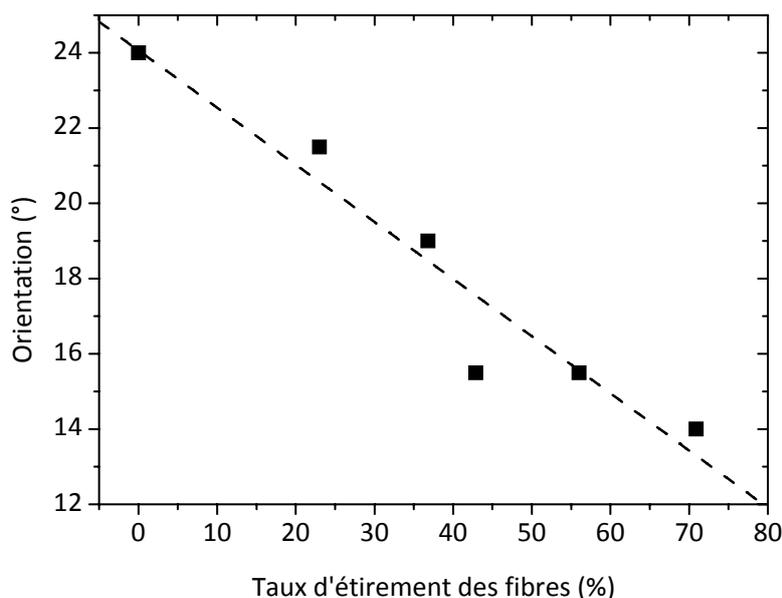


Figure I-28 : Variation de l'orientation des nanotubes avec le taux d'étirement des fibres. Le trait en pointillés est un guide pour l'œil ^[Badaire 2005].

- Étirements à chaud

L'étirement des fibres nécessite une certaine mobilité des chaînes de PVA. Dans le cas des étirements en solvant, cette mobilité est obtenue par le gonflement de la matrice par le solvant. Dans le cas des étirements à chaud, cette mobilité est obtenue par élévation de la température. Le PVA étant un polymère semi cristallin, il présente une température de transition vitreuse, température à laquelle les chaînes des parties amorphes deviennent en partie mobiles.

En plaçant une fibre de nanotubes dans un flux d'air à 180°C et en appliquant une contrainte d'environ 40 MPa, *Badaire & al.* obtiennent des taux d'étirements de plusieurs centaines de pourcents. Des expériences préliminaires de diffraction des rayons X montrent une nette amélioration de l'orientation des nanotubes atteignant environ $\pm 10^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre, ce qui constitue la meilleure orientation constatée pour un matériau à base de nanotubes assemblés, après celle de *Li & al.* ^[Li], qui rapportent une orientation de $\pm 6^\circ$, mesurée par Microscopie Electronique à Balayage.

TRAITEMENTS CHIMIQUES

Pour certaines applications ou caractérisations, notamment électrochimiques et électromécaniques, de bonnes propriétés de transport électrique combinées à un accès aisé à la surface des nanotubes sont nécessaires, ce qui implique une faible teneur en polymère. Une voie différente du traitement thermique présentée précédemment consiste à traiter chimiquement les

fibres ^[Badaire 2003] en les plaçant dans une solution acide ou oxydante qui dégrade chimiquement le polymère et aide probablement aussi à sa désorption de la surface des nanotubes. Le temps de trempage ainsi que la nature et la concentration des composés employés permettent de contrôler finement la dégradation du polymère.

1.3.4 PROPRIETES DES FIBRES

Nous venons de voir que les fibres synthétisées pouvaient subir différents traitements selon les propriétés recherchées. Dans ce paragraphe, nous présentons les principales caractérisations réalisées sur ces fibres et les propriétés obtenues.

PROPRIETES MECANIQUES

- Fibres non traitées

Les fibres obtenues par le procédé rotatif de *Vigolo & al.* présentent un module d'Young en moyenne entre 7 et 15 GPa et une contrainte à la rupture de 200 MPa au maximum pour des SWNTs ^[Vigolo 2002-a]. A partir de dispersions de MWNTs, *Badaire & al.* parviennent à obtenir des fibres de MWNTs. Il s'agit de la première démonstration du filage des MWNTs en voie aqueuse, ce qui constitue une étape importante pour l'exploitation de leurs propriétés individuelles et une potentielle utilisation des fibres de nanotubes à l'échelle industrielle. Malgré des propriétés mécaniques légèrement inférieures aux fibres de SWNTs, les fibres de MWNTs présentent une bien meilleure conductivité électrique, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant.

- Fibres étirées en solvant

Badaire & al. étudient l'influence des étirements en solvants sur les propriétés mécaniques des fibres et les corrélient aux orientations des nanotubes au sein des fibres.

La figure I-29 révèle clairement une augmentation du module d'Young et de la contrainte à la rupture lorsque l'orientation des nanotubes au sein des fibres est améliorée.

En alignant les nanotubes, il est donc clair que l'on optimise les propriétés mécaniques des fibres. Le module d'Young est multiplié par 2 lorsque l'orientation des nanotubes passe de 24 à 14°.

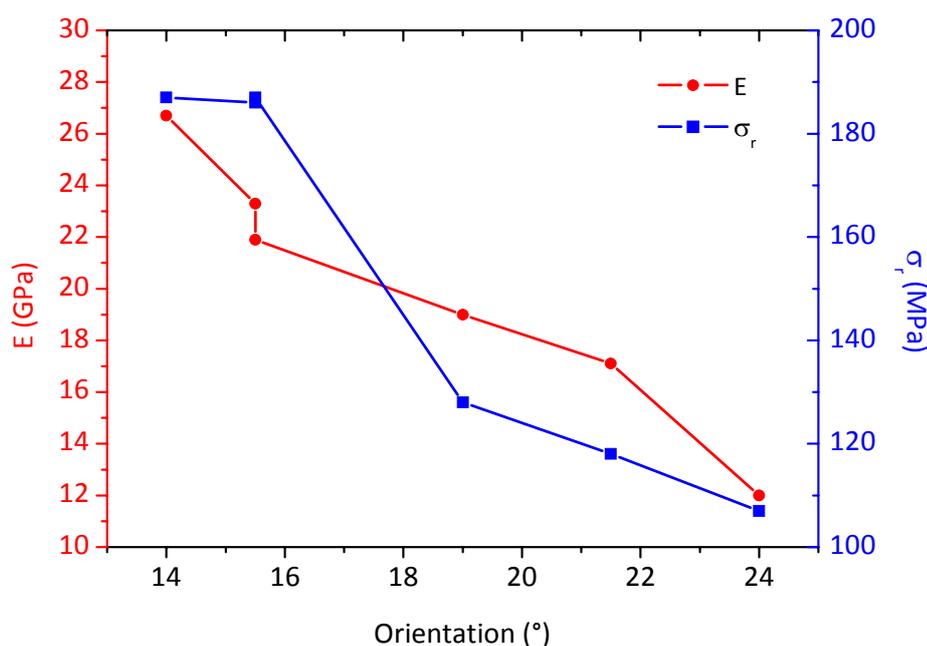


Figure I-29 : Variation du module d'Young (rouge) et de la contrainte à la rupture (bleu) des fibres avec l'orientation des nanotubes [Badaire 2005].

La contrainte à la rupture, quant à elle, peut probablement être associée à la présence de défauts au sein de la fibre. L'augmentation de la contrainte à la rupture avec le taux d'étirement des fibres est attribuée à la réduction du nombre de défauts présents dans les fibres qui s'observe qualitativement par une amélioration de l'homogénéité des fibres.

- Fibres étirées à chaud

Des résultats préliminaires ont été obtenus par Badaire & al. concernant l'effet des étirements à chaud sur les propriétés mécaniques des fibres. En étirant les fibres de plusieurs centaines de pourcents, les modules d'Young atteignent régulièrement des valeurs de l'ordre de 40 GPa pour des contraintes à la rupture allant jusqu'à 1700 MPa (Figure I-30).

En plaçant les fibres dans une atmosphère à 180°C, les chaînes de polymères deviennent plus mobiles, et il est probable que leur étirement comble et élimine de nombreux défauts au sein des fibres. La contrainte à la rupture est ainsi améliorée d'environ un ordre de grandeur et se rapproche des matériaux les plus performants à ce jour ($\sigma_r \approx 1.8$ GPa pour le fil d'araignée et 6.4 GPa pour les fibres de carbone Toray T1000G). Étant donné le module d'Young de ces fibres ainsi que leur contrainte et leur allongement à la rupture (en moyenne vers 5%), l'énergie qu'il faut fournir pour les rompre augmente considérablement par rapport à une fibre étirée dans des solvants. L'énergie de rupture peut ainsi atteindre 41 J/g, ce qui dépasse celle de fibres de Kevlar® (30 J/g).

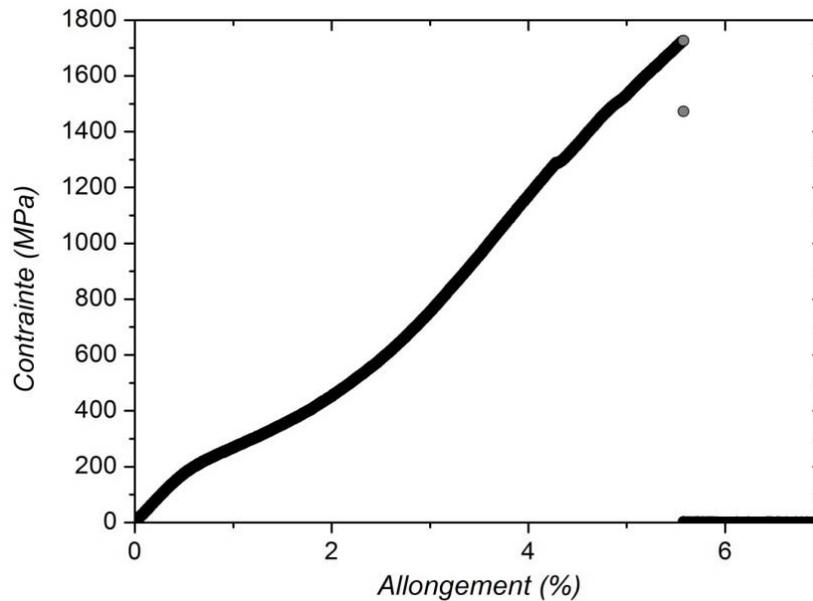


Figure I-30 : Réponse caractéristique d'une fibre de SWNTs étirée à chaud ($d_l/l_0 = 580\%$). $E = 36.8\text{ GPa}$, $\sigma_r = 1730\text{ MPa}$ et l'énergie de rupture $T = 41.3\text{ J/g}$ ^[Badaire 2005].

En 2002, l'équipe du professeur R. Baughman à l'Université du Texas à Dallas (UTD) réalise des fibres dont l'énergie de rupture dépasse 500 J/g ^[Dalton]. Cette équipe utilise exactement le même procédé que celui développé par *Vigolo & al.* La contrainte de rupture des fibres de l'équipe d'UTD est également de 1.8 GPa . Par contre, ces propriétés impressionnantes des fibres de l'équipe d'UTD sont obtenues à des taux d'allongements de 100% . Cette grande déformabilité, qui conduit à une énergie de rupture record, est peut être due à une meilleure qualité des nanotubes utilisés ou à des différences de cristallinité du PVA dans les fibres. Même si ces différences ne sont pas encore bien comprises, les deux types de fibres présentent des propriétés intéressantes pouvant avoir un intérêt dans différents domaines d'application. Elles montrent en tous cas l'importance de comprendre l'influence de différents facteurs comme la cristallinité du polymère, le degré d'orientation des nanotubes et bien d'autres.

PROPRIETES ELECTRIQUES

Bien que les nanotubes aient une faible résistivité électrique (environ 10^{-4} Ohm.cm , cf. paragraphe I.2.3), les fibres filées dans les conditions initialement utilisées par *Vigolo & al.* présentent une résistivité supérieure de 4 à 5 ordres de grandeur à celle des nanotubes, c'est-à-dire entre $1\text{ et }10\text{ Ohm.cm}$. *Badaire & al.* étudient donc l'influence de différents facteurs sur les propriétés de transport électrique des fibres. Nous présenterons les principaux résultats qu'ils ont obtenus.

- Influence de la structure et de la composition des fibres

Badaire & al. comparent l'influence des modifications de structures et de compositions des fibres sur leurs propriétés de conduction électrique. Les modifications de structure correspondent à des améliorations d'orientation des nanotubes au sein des fibres par les procédés d'étirement présentés précédemment. Les modifications de compositions, c'est-à-dire la variation du taux de nanotubes au sein des fibres sont obtenus en lavant les fibres, à l'eau, dans des bains acides ou en les traitant thermiquement pour éliminer complètement le PVA (Figure I-31).

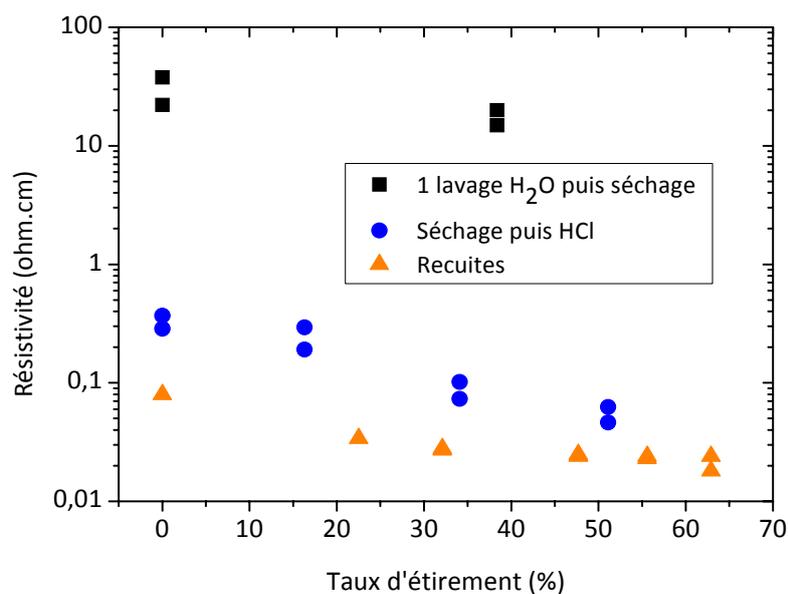


Figure I-31 : Evolution de la résistivité de fibres de nanotubes Hipco avec leur taux d'étirement et pour différents traitements ^[Badaire 2005].

On peut mettre en avant deux principaux résultats. D'une part, le traitement des fibres en bains acides permet de diminuer leur résistivité de deux ordres de grandeur et le traitement thermique, correspondant à une élimination totale du PVA présent dans les fibres, permet de gagner encore un ordre de grandeur. L'impact de l'étirement et donc de la modification de structure semble quant à lui être du même ordre quelle que soit la composition de la fibre, à savoir une diminution d'un facteur 4 environ entre deux taux d'étirements extrêmes.

Pour résumer, il apparaît nettement que la résistivité des fibres est principalement affectée par leur composition chimique, plus que par leur structure. Les traitements chimiques permettent en effet de diminuer la résistivité d'un ou deux ordres de grandeurs, ce qui montre l'importance de la résistance des contacts entre nanotubes. Le PVA est clairement le facteur limitant, mais l'éliminer totalement affecte significativement les propriétés mécaniques en flexion des fibres. Par contre, l'élimination d'une partie du PVA et non de la totalité permet de se prémunir d'une dégradation des propriétés mécaniques tout en combinant des propriétés de conduction proches de celles de fibres

recuites. Les traitements chimiques se révèlent donc être un avantage significatif pour l'optimisation des propriétés des fibres. Le contrôle de paramètres expérimentaux tels que la concentration des agents acides ou oxydants, ou encore le temps de trempé dans les solutions autorise l'élaboration d'une gamme étendue de fibres de compositions chimiques variées pouvant trouver des applications dans tout ce qui est lié aux textiles conducteurs, aux capteurs électrochimiques ou encore aux actionneurs électromécaniques.

La nature de nanotubes employés joue également un rôle important. La résistivité des fibres de MWNTs synthétisées par *Badaire & al.* est de plus d'un ordre de grandeur inférieure à celle de fibres de SWNTs arc électrique, et de 2 à 3 ordres de grandeur inférieure à celle de fibres de SWNTs Hipco. Les fibres de MWNTs semblent donc présenter un avantage significatif au niveau de leur conductivité sur les fibres de SWNTs, ce qui pourrait leur ouvrir une voie vers des applications de type blindage antistatique par exemple.

- Dépendance en température

Nous venons de voir que les propriétés électriques des fibres de nanotubes de carbone dépendent fortement, à température ambiante, de leur composition chimique et de leur structure. *Badaire & al.* étudient leurs propriétés de conduction en fonction de la température, en dessous de la température ambiante, pour voir si des différences de comportement liées à cette structure et à la présence de PVA peuvent être mises en évidence (Figure I-32).

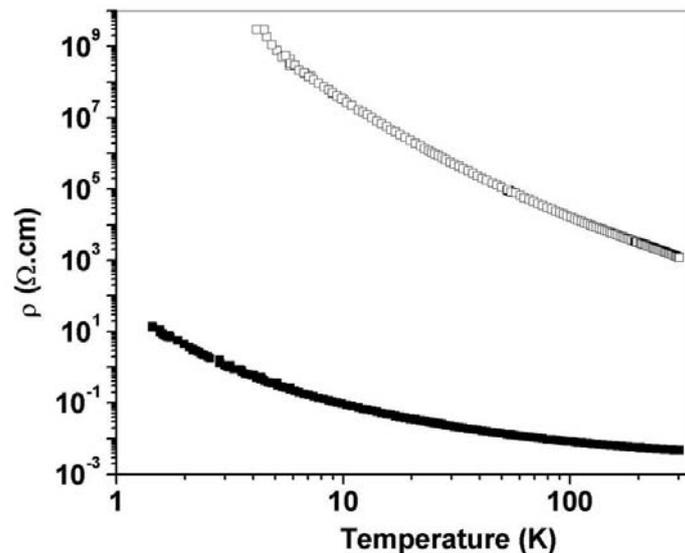


Figure I-32: Superposition des résultats obtenus pour une fibre contenant du PVA et étirée à 53 % (carrés vides), et une fibre étirée à 76 % puis recuite à 1000 °C (carrés pleins) [Badaire 2005].

L'augmentation de la résistivité lorsque la température décroît et ce, quel que soit le taux et l'orientation des nanotubes, est caractéristique d'un comportement non métallique. A basse

température, la différence de résistivité entre les deux types de fibres se fait de plus en plus marquée. A environ 4°K, 10 ordres de grandeur séparent en effet les deux courbes, suggérant des mécanismes de conduction différents dans les deux situations qui ne semblent pas interprétables par de simples comportements de type semi-conducteur ^[Steinmetz]. Le comportement à basse température est plus complexe et semble dominé par le désordre du système.

La très forte augmentation de résistivité des fibres composites en présence de polymère à basse température suggère dans tous les cas une modification morphologique de la fibre lors de la descente en température. Il est possible que les contacts deviennent moins bons rendant ainsi la fibre quasi-isolante. Le comportement à haute température n'a par contre pas été étudié.

I.4 BILAN ET PROBLEMATIQUE

Nous venons de voir que ce procédé de coagulation en voie solvant conduit à des fibres aux propriétés intéressantes, aussi bien mécaniques qu'électriques. Ces propriétés peuvent être plus ou moins modulées par différents traitements : thermiques, mécaniques ou chimiques. En étirant les fibres, il est par exemple possible d'améliorer le degré d'orientation des nanotubes au sein des fibres et d'ainsi modifier leurs propriétés mécaniques et électriques. En faisant varier la quantité de polymère contenue dans les fibres par traitements thermiques ou chimiques, il est possible de faire varier leurs propriétés de conduction électriques de plusieurs ordres de grandeur. Cet éventail de propriétés est très prometteur quant aux utilisations potentielles qui pourraient être faites de ces fibres. Néanmoins, pour envisager le développement d'applications à partir de ces fibres, il semble nécessaire d'avoir une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de leurs propriétés.

L'un des objectifs de ce travail de thèse est l'optimisation des propriétés mécaniques des fibres, en essayant notamment d'exploiter leur potentiel d'absorption d'énergie et de l'adapter aux exigences balistiques. Les étirements à chaud semblent une voie à approfondir, de par les modifications de propriétés mécaniques apparemment importantes qu'ils peuvent engendrer. Il semble donc nécessaire d'étudier de manière plus approfondie ces variations de propriétés mécaniques et surtout d'essayer de les corrélérer aux modifications structurales induites par l'étirement à chaud, études qui feront l'objet du chapitre II de ce manuscrit.

De manière générale, l'ensemble des propriétés des fibres, aussi bien mécaniques qu'électriques, semble lié à la structure des fibres. L'étude des modifications de structure induites par différents traitements mécaniques, thermiques ou chimiques, et leur corrélation avec les propriétés des fibres, apparaît donc comme l'étape suivante nécessaire à la meilleure compréhension et au meilleur contrôle de ce système expérimental. Nous verrons ainsi aux chapitres

III et IV, que les fibres présentent des propriétés thermo mécaniques, thermo électriques et piezo électriques intéressantes, à la fois d'un point de vue fondamental, car très riches en informations sur leurs propriétés structurales, et également dans l'optique d'applications ultérieures.

La fin de ce chapitre est donc consacrée à une rapide présentation de travaux de la littérature sur l'évolution du comportement mécanique et électrique de matériaux composites soumis à des sollicitations mécaniques ou thermiques.

I.5 D'AUTRES PROPRIETES DE MATERIAUX COMPOSITES

I.5.1 PROPRIETES THERMO MECANQUES : EFFETS MEMOIRE DE FORME THERMO-INDUITS

PRESENTATION

De manière générale, 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 une variation de température couplée à une déformation mécanique partiellement ou totalement réversible, on parle d'effet mémoire de forme thermo-induit. Il existe différentes classes de matériaux présentant des propriétés de mémoire de forme thermo-induites : les alliages métalliques, les céramiques, les gels et les polymères. Dans ce chapitre, nous ne nous intéresserons qu'aux matériaux polymères, les publications de *Humbbeck & al.* ^[Humbbeck] et *Lendlein & al* ^[Leindlein 2002-a] fournissent des informations complémentaires sur les autres types de matériaux.

Pour les polymères, l'effet mémoire de forme se traduit généralement par l'aptitude à recouvrer partiellement ou complètement leur forme initiale par élévation de la température, après avoir été préalablement déformés. Leur développement concerne principalement des applications biomédicales, des gaines-thermo rétractables, des structures déployables, des mousses, des emballages, des jouets, etc.

MECANISMES

Le comportement thermomécanique des polymères à mémoire de forme dépend de différents facteurs: la structure chimique, le poids moléculaire, le taux de réticulation, mais il nécessite surtout que le matériau soit constitué de deux « phases » aux propriétés thermomécaniques différentes. Une phase dite « rigide », assurera 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-delà d'une température de transition T_{trans} qui lui est propre, permettant au matériau de se déformer [Lendlein 2002-a ; Miyamoto, Kim, Gall 2005, Tobushi, Hu, Morshedean, Lendlein 2002-b].

L'effet mémoire de forme résulte du stockage de contraintes lorsque les chaînes polymères de la phase flexible, rendues mobiles par l'élévation de température, sont déformées par une sollicitation mécanique externe puis bloquées par les domaines rigides de l'autre phase constituant le matériau. Lorsque la température augmente au-dessus de la température de transition de la phase flexible, certaines chaînes polymères redeviennent mobiles, et tendent à retrouver la conformation qui leur est la plus stable thermodynamiquement, à savoir, leur conformation avant déformation. Ce phénomène d'élasticité entropique entraîne la génération de contraintes macroscopique par le matériau qui tend à recouvrer sa forme initiale. Selon le type de système, la fonte de certaines zones ordonnées ayant stockées des contraintes peut également participer à cette contrainte de recouvrement, mais dans une mesure bien moins importante. L'élévation de température peut entraîner des mécanismes antagonistes de relaxation de contraintes, généralement évoqués dans la littérature. Ils mettent en jeu des phénomènes de cristallisation ou de recristallisation ainsi que des désorientations moléculaires, ou du moins, des phénomènes de glissement intermoléculaires, qui vont localement, entraîner des relaxations de contraintes emmagasinées durant l'étape de déformation du matériau, et par conséquent diminuer la contrainte macroscopique générée par le matériau [Gupta, Dennis, Buchanan].

CARACTERISATION

Allier des contraintes importantes à de grandes déformations et trouver des procédures de programmation bien contrôlées sont des défis critiques pour le développement de matériaux intelligents et résistants. Optimiser ces deux composantes nécessite des techniques de caractérisations particulières. En général, elles couplent un appareil de traction à une enceinte thermique, permettant de réaliser des mesures thermomécaniques cycliques. Ces mesures permettent non seulement la quantification des effets mémoire de forme, mais aussi l'optimisation des paramètres de programmation, tels que la gamme de température auxquelles va être déformé le matériau, les rampes en température, les allongements maximums, etc.

Différents types de cycles peuvent être réalisés. Généralement, le matériau est étiré à une température supérieure à T_{trans} , puis sa structure est figée dans cet état étiré par refroidissement en dessous de T_{trans} . Ensuite, deux types de mesures peuvent être réalisées : des mesures de contraintes qui consistent à mesurer la contrainte générée par le matériau lorsqu'il est de nouveau chauffé au-dessus de la température de transition à allongement fixe ; des mesures de taux de

recouvrement, c'est-à-dire le taux de rétraction du matériau lorsqu'il est chauffé sans contrainte [Lendlein 2002-a].

Une connaissance détaillée des mécanismes moléculaires de l'effet mémoire de forme et des relations structure/propriétés correspondantes est nécessaire pour comprendre les dépendances mutuelles des différents effets macroscopiques. Malheureusement la forte dépendance en temps et en température de tous ces phénomènes rend difficile la comparaison des différents systèmes présentés dans la littérature qui présentent généralement des conditions expérimentales différentes.

Il existe un grand nombre de systèmes polymériques présentant des propriétés de mémoire de forme, on peut les répartir en deux familles : les polymères réticulés physiquement et ceux réticulés chimiquement.

LES POLYMERES RETICULES PHYSIQUEMENT

Les polymères réticulés physiquement sont constitués de segments « durs » et de segments « mous ». L'effet mémoire de forme est alors basé sur la formation d'une morphologie type ségrégation de phases avec, comme nous le disions précédemment, un réseau déformable formant la phase « flexible » et une phase « rigide » constituant les nœuds du réseau. Les plus courants sont les systèmes polyuréthanes, qui présentent des propriétés de mémoire de forme résultant de l'incompatibilité thermodynamique entre des segments durs (diisocyanates aromatiques) et des segments mous (polyesters et polyethers aliphatiques) [Meng]. La phase « rigide » présente une température de transition thermique élevée (T_{perm}), alors que la phase « flexible » présente une température de transition $T_{trans} < T_{perm}$. Toute une gamme de propriétés est accessible en faisant varier les paramètres de composition. Par exemple, *Kim & al.* montrent qu'en modulant la proportion segments durs/segments mous, on peut faire varier le taux de recouvrement du matériau et son aptitude à fixer les contraintes dans l'état déformé [Kim]. De même en modifiant légèrement la composition chimique de chacun des blocs, on peut faire varier les plages de température auxquelles peuvent être utilisés les matériaux [Lendlein 2002-a].

Bien que les propriétés des fibres de polyuréthane soient très bonnes, les contraintes générées par effet mémoire de forme sont relativement faibles et parfois difficilement détectables. Des études rapportent l'incorporation de particules ayant pour but de renforcer le matériau, notamment par des fibres de verre [Okhi] qui améliorent les propriétés mécaniques du matériau sans modifier ses propriétés de mémoire de forme. Les nanotubes semblent également d'excellents candidats. Ils permettent de renforcer et d'améliorer les propriétés de mémoire de forme [Cadek 2005, Zhang W, Lourie]. Cependant *Meng & al.* montrent qu'un taux trop élevé (supérieur à 3%) rend difficile la

mise en forme du matériau et détériore ses propriétés. Néanmoins, même à des taux relativement faibles, ils voient une influence de la présence des nanotubes multiparois sur la cristallisation des zones amorphes du matériau, entraînant l'amélioration des propriétés de mémoire de forme, notamment le taux de recouvrement ^[Meng].

LES POLYMERES RETICULES CHIMIQUEMENT

Dans le cas des polymères réticulés chimiquement, la fixation de forme est assurée par les ponts de réticulation covalents qui peuvent être créés par action d'un agent réticulant, ou bien par irradiation du polymère. Le plus courant est probablement le polyéthylène réticulé, qui est utilisé depuis les années soixante, notamment pour des applications de type gaines thermo-rétractables. Les mécanismes mis en jeu sont similaires à ceux des polymères réticulés physiquement, des différences notables existent cependant, en ce qui concerne leurs propriétés mais également leurs procédures de mise en forme et de « programmation ».

La dépendance en temps et en température des propriétés de mémoire de forme a été étudiée sur différents polymères, comme le polycarbonate, le polyéthylène téréphtalate, le polyéthylène ou encore le nylon ^[Trznadel, Dennis, Buchanan]. Des travaux publiés par *Gupta & al.* sur des films et des fibres de polyéthylène téréphtalate, mettent en avant des propriétés particulièrement intéressantes, avec des contraintes générées pouvant atteindre quelques dizaines de MPa. Ils montrent que la température d'étirement n'a pas d'effet sur les seuils de contraintes générés par leurs matériaux. Par contre, ils sont améliorés par l'augmentation du taux d'étirement. Les meilleures propriétés qu'ils observent sont obtenues avec les systèmes présentant les meilleures orientations moléculaires et les taux de cristallinité les plus importants ^[Gupta].

CONCLUSION

En raison de leurs différences, ces deux types de matériaux sont destinés à des usages différents, mais sont tout deux pertinents pour des applications industrielles. Nous n'avons présenté que quelques études rapportant des résultats les plus marquants et auxquelles nous ferons référence lors de la discussion des propriétés observées sur nos systèmes, mais il existe d'autres études intéressantes, notamment sur l'amélioration des propriétés de polymères à mémoire de forme par inclusion de différentes nanoparticules: des particules de renfort pour améliorer la résistance mécanique ^[Gall 2004, Gall 2002], conductrices pour permettre l'activation de l'effet mémoire de forme par effet Joule ^[Koerner 2004] ou magnétiques permettant le chauffage en présence d'un champ magnétique alternatif ^[Mohr]. D'autres nanocomposites intelligents ont été réalisés en ajoutant des nanotubes de carbone à des polymères conducteurs ^[Spinks 2006] ou à des élastomères ^[Ahir].

I.5.2 PROPRIETES THERMO ET PIEZO-ELECTRIQUES

PRESENTATION

Comme nous avons pu le voir, l'un des objectifs de l'incorporation de charges au sein d'une matrice polymère peut être le renforcement des propriétés mécaniques du matériau. Cependant, il peut également être la modification des propriétés de conduction électrique du matériau. Ainsi, par ajout de particules conductrices au sein d'une matrice polymère isolante au-delà d'une concentration critique, on peut rendre le matériau conducteur. C'est le cas des fibres de nanotubes que nous venons de décrire.

Bien avant la découverte des nanotubes, de nombreuses études ont été réalisées sur l'incorporation de particules conductrices, telles que des particules métalliques ou des noirs de carbone, au sein de matrices isolantes. Les exigences en termes de résistivité volumique dépendant du type d'applications. Par exemple pour des applications de type antistatique, des valeurs de résistivité comprise entre 10^9 et 10^{14} $\Omega.cm$ sont suffisantes. Pour des applications de type blindage électromagnétique, elles doivent être comprises entre 10^5 et 10^9 $\Omega.cm$ ^[Huang]. Ce paragraphe n'a pas pour vocation d'effectuer un recensement exhaustif de toute la littérature traitant de ce sujet, mais de mettre en évidence les principaux comportements observés, notamment l'évolution de la résistivité des composites en fonction de la température et en fonction de sollicitations mécaniques puisque c'est le type de caractérisations que nous détaillerons au chapitre IV.

GENERALITES SUR LES PROPRIETES CONDUCTRICES DES MATERIAUX COMPOSITES

Bien que les particules métalliques soient intrinsèquement plus conductrices, elles sont moins utilisées que les particules à base de carbone. Ceci peut s'expliquer notamment par la différence de poids entre ces deux types de particules, mais également par le fait que les particules métalliques ont tendance à se recouvrir d'une couche d'oxyde isolante diminuant fortement leurs propriétés conductrices. Actuellement, les charges conductrices les plus utilisées industriellement sont les noirs de carbone, mais depuis quelques temps déjà, les scientifiques s'intéressent aux propriétés de composites à base de particules anisotropes, celles-ci présentant l'avantage de rendre le matériau conducteur à des taux bien plus faibles. Ce qui peut représenter un enjeu économique mais également en termes de propriétés mécaniques du matériau. En effet, la plupart des études montrent que l'ajout de noir de carbone en grande quantité a tendance à diminuer la contrainte à la rupture du matériau ^[Huang 2000-a,b, Joo], ce qui peut s'avérer critique dans certaines applications. Parmi

ces particules, on peut mentionner notamment les fibres de carbone, et plus récemment les nanotubes de carbone.

Cette concentration critique, nécessaire à la conduction électrique au sein du matériau, est appelée seuil de percolation. Elle correspond à l'apparition d'un réseau de particules en contact continu, assurant le transfert de charges au sein du matériau. Ce transfert électronique entre particules est un transfert par effet tunnel, la barrière de potentiel associée étant directement liée à la distance entre particules et à la température ^[Carmona 1984].

Les études théoriques ^[Balberg] prédisant une diminution du seuil de percolation avec l'augmentation du rapport d'aspect des particules ont été plusieurs fois vérifiées sur différents systèmes. Par exemple *Zhu & al.*, ont étudié la dispersion de noir de carbone, de fibre de carbone et de nanotubes de carbone au sein de matrice polyéthylène. Les seuils de percolation qu'ils observent sont respectivement de 1.2, 7.5 et 13.1% ^[Zhu D]. De même, *Bin & al.* comparent les seuils de percolation de systèmes à base de PVA. Ils trouvent un seuil de percolation inférieur à 1% avec des nanotubes multiparois et d'environ 20% avec des fibres de carbone ^[Bin]. Ceci ne représente que deux exemples parmi un très grand nombre référencé dans la littérature. Pour les particules anisotropes, le degré d'alignement joue également un rôle important. En accord avec les prédictions théoriques ^[Balberg, Carmona 1980], *Du & al.* montrent l'augmentation du seuil de percolation avec le degré d'alignement de nanotubes monoparois dans une matrice PMMA ^[Du].

Au-delà du rapport d'aspect et du degré d'alignement, d'autres facteurs sont importants, tels que la dispersabilité des particules. En effet, pour obtenir un matériau conducteur aux taux de charges les plus bas, il faut un bon compromis entre l'interaction particule-particule et l'interaction matrice-particule. En effet, des interactions fortes entre particules diminuent la résistance de contact, favorisant donc la conduction. Par contre, elles rendent difficile la dispersion au sein du matériau. Au contraire, de fortes interactions particules-matrice vont aider à la dispersion des particules, mais la présence d'une couche isolante répartie sur chaque particule augmentera la résistivité de contact et donc la résistivité globale du matériau. Les travaux de *Tchoudakov & al.* donnent un bon exemple de la différence de seuils de percolation pouvant exister entre deux matrices polymères différentes. Ils incorporent de noirs de carbone identiques dans une matrice polypropylène et dans une matrice polyamide 6. Ils observent respectivement des seuils de percolation de 4 et 25% ^[Tchoudakov].

Pour un même polymère, les seuils de percolation peuvent également dépendre du taux de cristallinité et du poids moléculaire. En comparant leurs travaux à ceux de *Wu & al.*, *Huang & al.* montrent que l'augmentation de la cristallinité du polymère favorise la diminution du seuil de

percolation, car les particules, en l'occurrence des noir de carbone, sont éjectées vers les zones amorphes lors de la cristallisation. Leur concentration relative augmente et le seuil de percolation diminue ^[Huang]. *Sumita & al.* montrent qu'une augmentation du poids moléculaire du polymère entraîne une augmentation du seuil de percolation car de longues chaînes rendent plus difficile la dispersion et plus lente la formation de chemins conducteurs ^[Sumita].

Certaines applications de ces matériaux composites conducteurs découlent de l'évolution de leurs propriétés conductrices lorsqu'ils sont sollicités mécaniquement ou thermiquement. Dans les deux paragraphes suivants, nous allons donc présenter les principaux comportements observés dans la littérature.

EVOLUTION DES PROPRIETES DE CONDUCTION DE MATERIAUX SOUS TRACTION

L'ajout de particules conductrices aux matrices polymères modifie généralement les propriétés mécaniques du matériau, cependant celles-ci restent principalement gouvernées par la nature du polymère. On observe ainsi des comportements différents selon que les matrices sont thermodurcissables, thermoplastiques ou élastomères.

Les matrices thermodurcissables, de type résines époxy, ne sont en général que très peu déformables. Des travaux sur leurs comportements en compression sont plus courants. Néanmoins, une étude récente de *Wichmann & al.* montrent une augmentation linéaire de la résistivité avec la traction. Ce comportement est généralement attribué à la rupture progressive des chemins conducteurs et ce, quelque soit le type de charges ^[Wichmann].

Pour les matrices élastomères, les comportements sont plus variés et dépendent surtout de la nature des particules conductrices. Ainsi, de manière générale, la résistivité des matériaux augmente lorsqu'ils sont sollicités en traction, ce qui s'accompagne également d'une diminution des propriétés mécaniques ^[Das, Pramanik]. Ces deux effets sont généralement attribués aux ruptures de chemins conducteurs par augmentation de la distance entre les particules comme dans les matrices époxy. Cependant, dans deux études ^[Anali, Flandin], une diminution de la résistivité est observée après quelques pourcents de déformation. Les auteurs attribuent cette différence de comportement à la création de chemins conducteurs par orientations des macromolécules constituant la matrice. Malheureusement dans les deux études, les auteurs limitent leurs mesures aux cent premiers pourcents de déformation. Il s'agit dans les deux cas d'études avec des noirs de carbone hautement structurés.

Ces deux études restent néanmoins marginales, le comportement classique restant l'augmentation de résistivité avec l'étirement. Dans tous les cas, la littérature ne fournit

généralement que des explications qualitatives et à notre connaissance, il n'existe pas de modèle décrivant ces phénomènes quantitativement.

EVOLUTION DES PROPRIETES DE CONDUCTION DE MATERIAUX EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

En ce qui concerne l'évolution des propriétés de conduction avec la température, beaucoup d'études à basses températures ont été réalisées, mettant généralement en avant un comportement de type activé. L'augmentation de la mobilité des porteurs de charge par l'élévation de la température entraîne la diminution de la résistivité. Celle-ci est alors d'autant plus marquée que la fraction en porteurs de charges est importante ^[Kymakis].

Pour les caractérisations à des températures supérieures à la température ambiante, les comportements observés sont très variables Certains composites présentent des résistivités électriques stables ^[Bin], d'autres mettent en avant une diminution de la résistivité expliquée par des phénomènes d'expansion thermique de la matrice qui entraîneraient l'orientation des particules conductrices, en l'occurrence des nanotubes, formant ainsi de nouveaux chemins conducteurs ^[Zhu D].

Au cours du chapitre IV, nous verrons que les fibres de nanotubes présentent dans l'ensemble, des comportements originaux. Et bien qu'il y ait quelques similitudes avec certains travaux de la littérature, les hypothèses mises en avant pour expliquer les phénomènes observés, sont en général en désaccord avec nos résultats. Nous discuterons donc des différences existant avec nos systèmes en s'appuyant sur les caractérisations structurales présentées tout au long de ce manuscrit.

Chapitre II- Impact de modifications structurales sur les propriétés mécaniques de fibres de nanotubes de carbone

Les fibres dont nous venons de décrire la synthèse et les propriétés, présentent des perspectives intéressantes pour de nombreuses applications. Cependant, pour améliorer ces propriétés et leur connaissance, il semble indispensable d'identifier et d'étudier l'influence de leurs différents paramètres de structures. Comme nous l'avons vu précédemment, ces fibres présentent une structure composite constituée d'un réseau interpénétré de nanotubes de carbone liés les uns aux autres par une matrice polymère semi cristalline. Les paramètres de structure principaux pouvant être identifiés sont donc en rapport avec ces deux constituants.

Les nanotubes de carbone peuvent avoir une influence par leur nature (multiparois, monoparois), par leur quantité au sein de la fibre (taux de charge), par leur dimension (taille, diamètre, rapport d'aspect), par leur état de surface (fonctionnalisés ou non) et par leur orientation au sein de la fibre.

Le polymère peut avoir une influence par sa nature, son degré de cristallinité, sa quantité au sein de la fibre, ainsi que par le degré d'orientation des chaînes polymères.

L'étude de certains de ces paramètres, tels que le taux de charges et la nature des nanotubes, a déjà été présentée dans la partie I.2. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder principalement l'influence de l'orientation des nanotubes de carbone ainsi que celle des chaînes de polymère. Nous verrons également l'influence de la cristallinité et des effets de réticulation du polymère. Après avoir détaillé les techniques expérimentales, nous verrons les propriétés mécaniques des fibres non traitées, l'impact des divers traitements sur la structure et les propriétés mécaniques des fibres.

II.1	Structure et propriétés des fibres de nanotubes de carbone	78
II.1.1	Les fibres de nanotubes de carbone	78
II.1.2	Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X.....	82
II.1.3	Propriétés mécaniques.....	90
II.2	Modifications de la structure des fibres par un procédé d'étirement à chaud.....	97
II.2.1	Montage expérimental et protocole	97
II.2.2	Effets d'orientation.....	99
II.2.3	Effet de cristallisation du polymère.....	105
II.2.4	Propriétés mécaniques.....	110
II.3	Modifications de la structure des fibres par réticulation du polymère.....	118
II.3.1	Traitement chimique	118
II.3.2	Irradiation	120
II.4	Conclusion du chapitre III	122

II.1 STRUCTURE ET PROPRIETES DES FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE

II.1.1 LES FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE

PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES FIBRES

Les fibres de nanotubes de carbone étudiées sont synthétisées selon le procédé proposé par *Vigolo&al.* présenté dans le chapitre précédent. Le bain coagulant est constitué d'une solution aqueuse de PVA à 5% en masse obtenue par dissolution progressive de PVA commercial sous agitation à 90°C pendant 30 min. Les dispersions de nanotubes utilisées sont toutes réalisées en milieu aqueux en présence d'un tensioactif : le dodécyle sulfate de sodium (SDS).

Les dispersions de nanotubes monoparois contiennent 0.3% de nanotubes en masse et 1% de SDS en masse. Elles sont soumises aux ultrasons par le biais d'une sonde en titane de 3 mm de diamètre pendant 80 min à une puissance de 40 W.

Les dispersions de nanotubes multiparois sont réalisées selon le même protocole, elles contiennent 1% de nanotubes en masse et 1.2% de SDS en masse et sont soumises à 40 min d'ultrasons à une puissance de 20 W.

Les dispersions sont injectées dans le bain coagulant par l'intermédiaire d'une seringue à un débit de 50 ml/h contrôlé par un pousse-seringue. Le bain coagulant est mis en rotation sur une plaque tournante reliée à un moteur à une vitesse de 100 trs/min, ce qui assure une vitesse d'écoulement de la solution polymère environ deux fois plus importante que la vitesse d'injection de la dispersion au niveau de la buse placée qui est placée tangentiellement au flux de PVA.

Sauf indications contraires, les fibres sont ensuite lavées par passage dans un bain d'eau distillée avant d'être séchées par extraction progressive du bain à une vitesse d'environ 4cm/heure. Le diamètre des fibres est généralement compris entre 10 et 80µm, selon les conditions de filage.

Ces vitesses de production sont suffisantes pour obtenir les quantités nécessaires aux expériences que nous présentons dans ce manuscrit. Celles-ci peuvent être améliorées en vue de productions plus conséquentes. Les étapes de séchage peuvent être notamment accélérées par l'utilisation de systèmes de chauffage comme des enceintes à flux d'air chaud ou bien des lampes infrarouge.

CARACTERISTIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE

Trois types de nanotubes ont été utilisés durant cette thèse :

- des nanotubes monoparoi **HiPco** (high pressure CO) fournis par Carbon Nanotechnologies Inc. Ils sont purifiés au laboratoire par oxydation thermique suivie d'un lavage en bain acide (HCl) qui entraîne la réduction de la quantité de Fer catalytique résiduel de 15 à moins de 1%.
- des nanotubes monoparoi **Elicarb** fournis par la société Thomas Swan. Ils ne sont pas purifiés au laboratoire car ils présentent un taux d'impuretés inférieur à 2%. Des études en diffraction des rayons X et en microscopie électronique à transmission ont montré qu'ils présentaient également un pourcentage non négligeable de nanotubes double parois.
- des nanotubes multiparois fournis par la société **Arkema**. Ils sont synthétisés par CCVD (Catalyzed Chemical Vapor Deposition), leur diamètre externe est compris entre 10 et 15 nm. Après purification dans l'acide sulfurique, ils ne contiennent plus qu'une fraction de catalyseurs de fer résiduelle d'environ 3%.

CARACTERISTIQUES DU PVA

Il existe une grande variété de PVA commerciaux qui se différencient par leur masse moléculaire moyenne pouvant varier de 10 à 200 kg.mol⁻¹, et par leur taux d'hydrolyse, c'est-à-dire le pourcentage de groupements acétyles hydrolysés en groupements alcools, qui peut varier de 80 à 99%. Ces deux facteurs ont une incidence directe sur les propriétés du PVA et donc des fibres de nanotubes.

La masse moléculaire du polymère influe directement sur sa ductilité. Lorsque la T_g est supérieure à la température d'utilisation, les polymères de bas poids moléculaires présentent généralement un comportement solide fragile. En effet, les bouts de chaînes, qui agissent comme des défauts de structure, sont en proportion suffisamment importante pour affecter grandement les propriétés de résistance du polymère. Ils n'ont par contre que peu d'influence sur le module élastique du polymère. Dans le cas de polymères semi-cristallins dont les chaînes présentent des interactions de type liaisons hydrogène, l'augmentation de la résistance et de la ductilité avec le poids moléculaire atteint tout de même une limite, et ce plus rapidement que pour les polymères amorphes par exemple ^[Sakurada, Brunn, Priest]. Le taux d'hydrolyse quant à lui, a une incidence sur les propriétés d'orientation locale et de cristallinité des chaînes polymères ^[Merz, Sookne, Flory, Yanko].

A partir de ces observations et d'études préliminaires basées sur des tests de traction classiques, nous avons privilégié les PVA de haute masse moléculaire et à fort taux d'hydrolyse. Le PVA utilisé pour la réalisation des fibres présente une masse molaire moyenne de 195 kg.mol⁻¹ et un taux d'hydrolyse d'environ 98%. Il est fourni par la société Seppic sous la dénomination Mowiol 56-98. Les propriétés thermiques étant grandement dépendantes du type de PVA, les températures de transition vitreuse (T_g) et de fusion (T_f) ont été déterminées par Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) (Figure II-1).

Dans la synthèse des fibres de nanotubes de carbone, le PVA est préalablement solubilisé dans l'eau avant d'être mis en forme. La figure II-1 présente également le comportement thermique d'un film de PVA obtenu par évaporation d'une solution à 5% en masse.

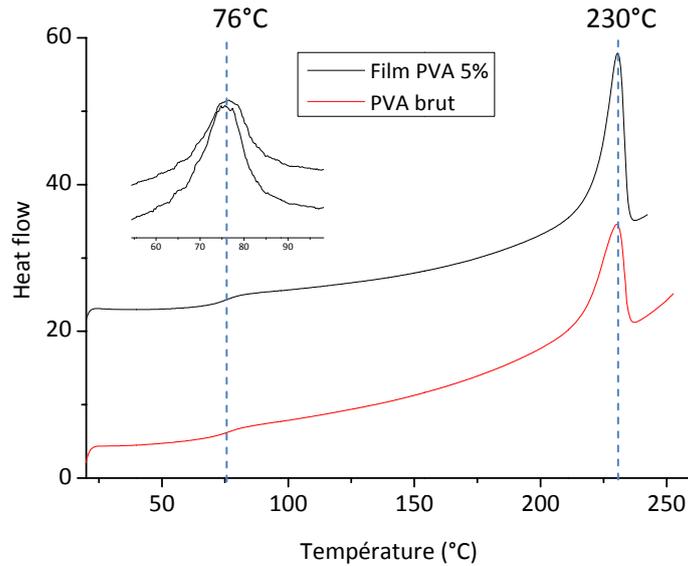


Figure II-1 : Courbes de DSC du PVA brut (rouge) et d'un film de PVA obtenu à partir d'une solution aqueuse à 5% en masse (noir). L'inflexion correspond à la transition vitreuse du polymère. Le point d'inflexion est déterminé en dérivant le signal (encart supérieur) : 76°C. Le pic à 230°C correspond à la fusion des domaines cristallins du polymère.

On peut tout d'abord remarquer que la mise en forme du polymère selon le protocole présenté ne semble pas modifier ses propriétés thermiques. La poudre brute comme le film présentent tout deux une Tg vers 76°C.

Au-delà d'une certaine température, le PVA se dégrade. Il est difficile de définir une température précise, la dégradation du polymère dépendant également du temps durant lequel il est soumis à cette température. Nous avons donc réalisé des expériences d'Analyses Thermo Gravimétriques (ATG) dans lesquelles des films de PVA ont été chauffés à 100°C durant douze heures afin d'éliminer l'eau résiduelle. Les différents films ont ensuite été chauffés individuellement pendant douze heures à des températures comprises entre 120 et 220°C (Figure II-2).

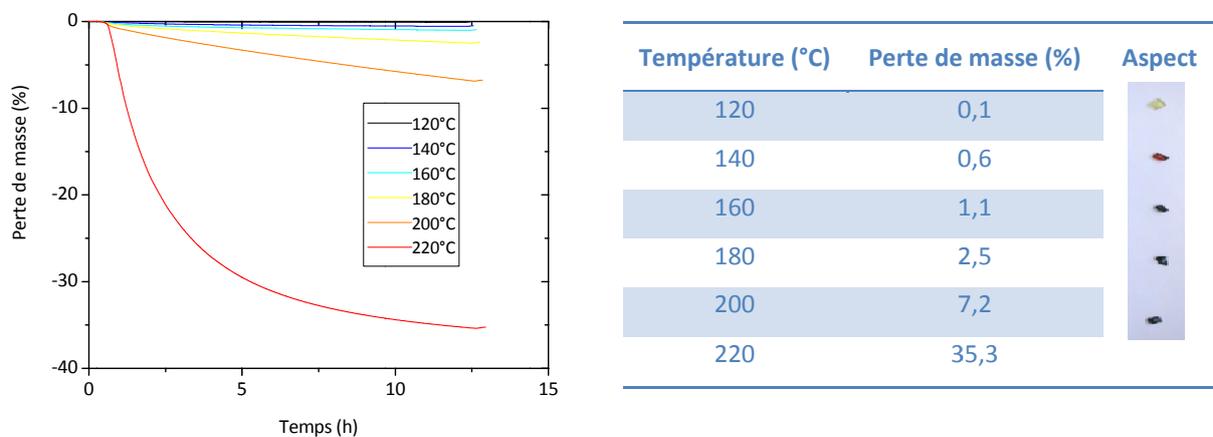


Figure II-2 : Evolution de la perte de masse (%) en fonction du temps à différentes températures de films de PVA préalablement séchés à 100°C pendant douze heures.

Durant les douze premières heures à 100°C, la perte de masse due à l'évaporation de l'eau résiduelle est d'environ 6.75%. Au bout des 12 heures, il n'y a plus de perte de masse, indiquant que toute l'eau a été évaporée et que le polymère ne subit aucune dégradation. La Figure II-2 présente les pertes de masse durant les 12 heures suivantes en fonction de la température. Celles-ci deviennent non négligeables à partir de 200°C, et conséquentes à partir de 220°C. La fusion des domaines cristallins et la dégradation du polymère ont donc lieu dans la même gamme de température, ce qui peut rendre les traitements thermiques délicats à haute température.

Remarque : Le tableau de la figure II-2 présente également l'aspect des échantillons de PVA après le traitement thermique. Dès 120-140°C, on observe un jaunissement du PVA. Celui-ci n'est pas dû à une dégradation à proprement parlé du polymère mais à une réaction secondaire due à la présence de groupement CO et (C=C)n-CO présents en très faibles quantités dans la poudre brute. Si le PVA contient également de la soude résiduelle après lavage, on observe ce jaunissement lors du chauffage ^[Yamagachi, Kawakami].

Dans le paragraphe suivant, nous présentons comment la diffraction des rayons X nous permet d'obtenir des informations complémentaires notamment sur la cristallinité mais également sur l'état d'orientation des chaînes au sein des fibres.

II.1.2 CARACTERISATION DE LA STRUCTURE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

PRESENTATION

Le principal outil de caractérisation des modifications structurales des fibres utilisé dans cette thèse, est la diffraction des rayons X. Les expériences ont été réalisées au laboratoire sur un appareil commercial : Nanostar fabriqué par la société Bruker (Figure II-3). 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_{α} ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) 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 2θ est l'angle de diffusion. La gamme de vecteur de diffusion disponible dépend de la géométrie adoptée. En configuration « petits angles », les valeurs de vecteurs d'onde minimales pouvant être atteintes sont de l'ordre de 0.01\AA^{-1} ; en configuration « moyens angles », les valeurs maximales atteignent 2\AA^{-1} .

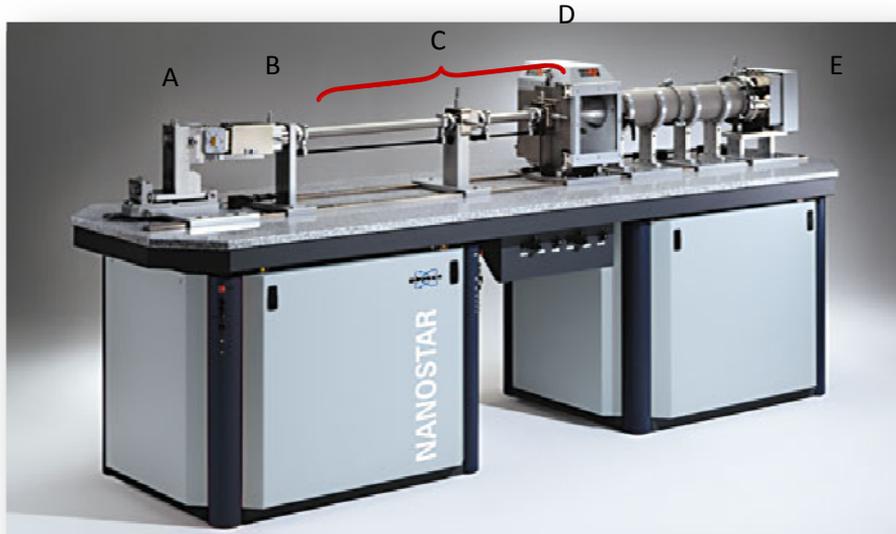


Figure II-3 : Schéma du montage « Nanostar ». **A :** source, **B :** miroirs de Goebbels, **C :** Pinholes, **D :** Chambre échantillon, **E :** détecteur

RAPPEL SUR LES NOTIONS DE BASE DE LA DIFFUSION

La diffraction des rayons X permet de sonder la matière à l'échelle nanoscopique. Nous utilisons ici une diffusion cohérente statique pour laquelle l'interaction du rayonnement avec la matière est de nature élastique, c'est-à-dire sans transfert d'énergie. La direction de l'onde incidente est repérée par son vecteur d'onde noté \mathbf{k}_i et celle de l'onde diffusée par son vecteur d'onde noté \mathbf{k}_d . En diffusion élastique ces deux vecteurs ont même module $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_d| = 2\pi / \lambda$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement. On définit le vecteur d'onde de diffusion comme la différence entre les vecteurs d'ondes diffusé et incidents : $|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i| = 4\pi / \lambda \cdot \sin(2\theta/2)$.

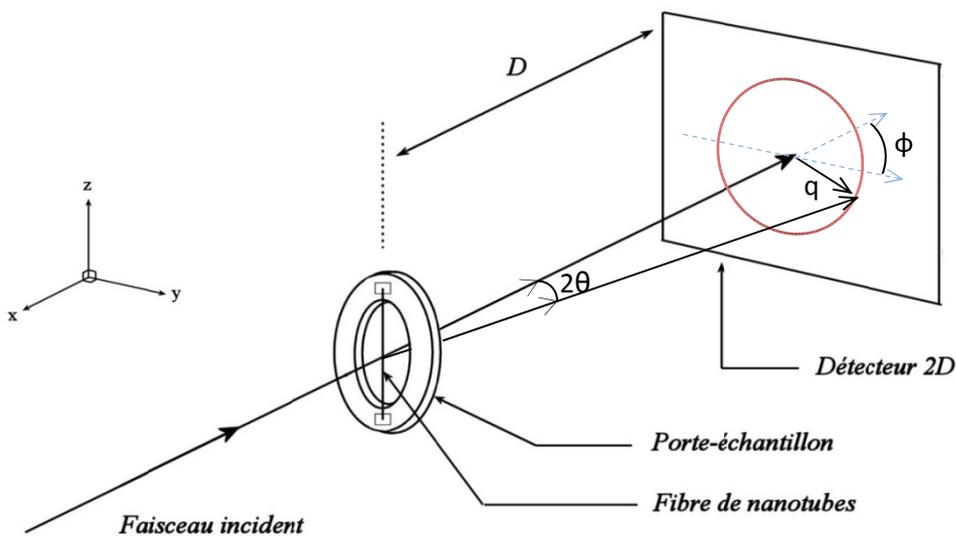


Figure II-4 : Schéma du dispositif expérimental de diffraction des rayons X utilisé pour la caractérisation de fibres de nanotubes de carbone avec la géométrie au niveau du détecteur 2D.

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

$$A(\mathbf{q}) = \int_V A_0 \cdot \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \cdot d\mathbf{r}$$

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

$$I(\mathbf{q}) = \langle A(\mathbf{q}) \cdot A^*(\mathbf{q}) \rangle$$

DIFFRACTION DES RAYONS X DE FIBRES DE NANOTUBES DE CARBONE

Dans une fibre de nanotubes de carbone, les différents constituants vont diffracter à un ou plusieurs vecteurs d'onde qui leur sont propres. La figure II-5 représente le spectre 2D d'une fibre de nanotubes de carbone multiparois.

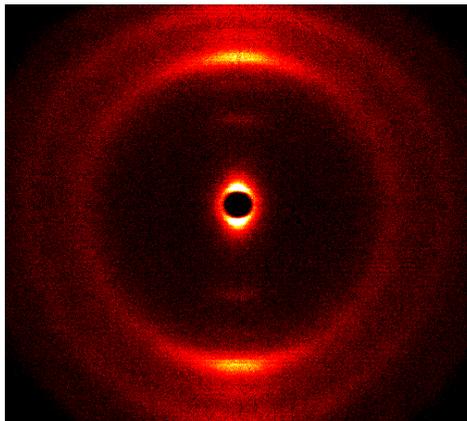


Figure II-5 : Spectre de diffraction des rayons X 2D d'une fibre de nanotubes multiparois

A partir du spectre 2D, on peut déduire des informations à la fois sur la composition et sur la structure des fibres.

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 II-6), à partir du spectre 2D présenté précédemment.

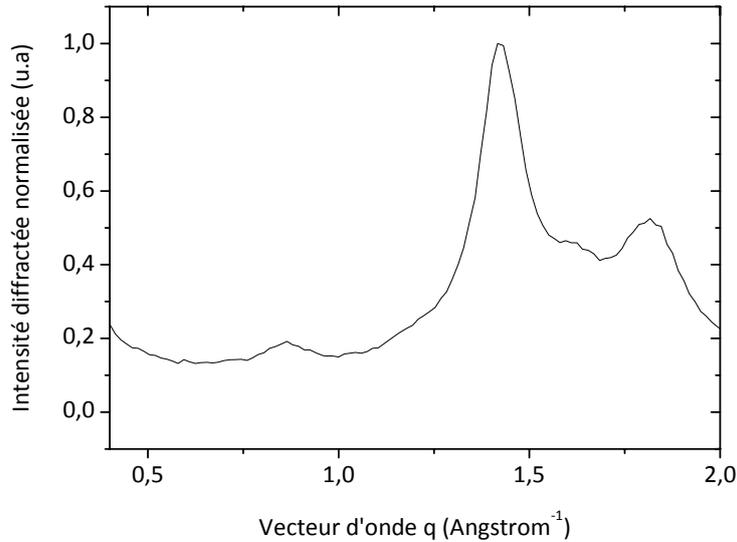
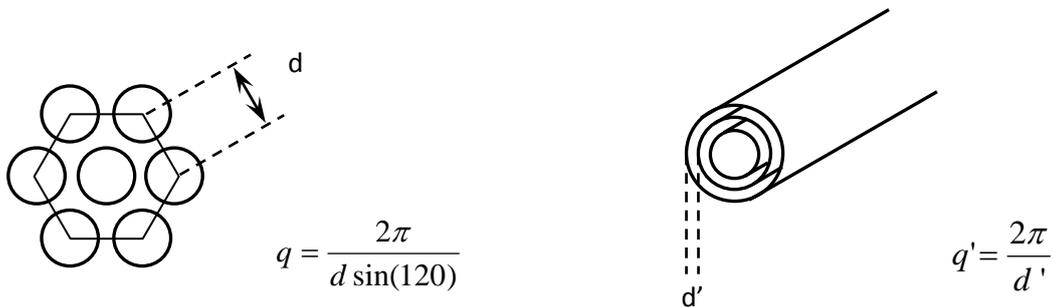


Figure II-6 : Intensité diffractée par une fibre de nanotubes multiparois en fonction du vecteur d'onde.

Le graphe présente plusieurs pics à différents vecteurs d'onde, chacun associé à une distance caractéristique au sein de l'échantillon. Pour analyser ce spectre et attribuer chaque pic, regardons tout d'abord plus en détail chacun des constituants.

- Les nanotubes de carbone

Selon leur nature, les nanotubes ne sont pas organisés de manière identique. Les nanotubes monoparoi sont organisés dans un réseau hexagonal alors que les multiparois sont constitués de cylindres graphitiques coaxiaux. Dans le cas des monoparoi et selon leur diamètre, un pic de diffraction (au premier ordre) dû à l'organisation du réseau hexagonal peut être observé à $0.4 < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ [Zhou]. En ce qui concerne les multiparois, un pic de diffraction peut être observé à $q' = 1.85 \text{ \AA}^{-1}$, dû à la diffraction par l'empilement des cylindres graphitiques [Saito].



Fagot de nanotubes monoparoi

Nanotube multiparois

- Le PVA

Le spectre de diffractions des rayons X du PVA présente différents pics relatifs à l'organisation des chaînes de polymère selon un réseau cristallin de type monoclinique [Minus, Hong,

Sakurada]. Ces pics correspondent à des distances interréticulaires au sein des domaines cristallins du PVA (Figure II-7).

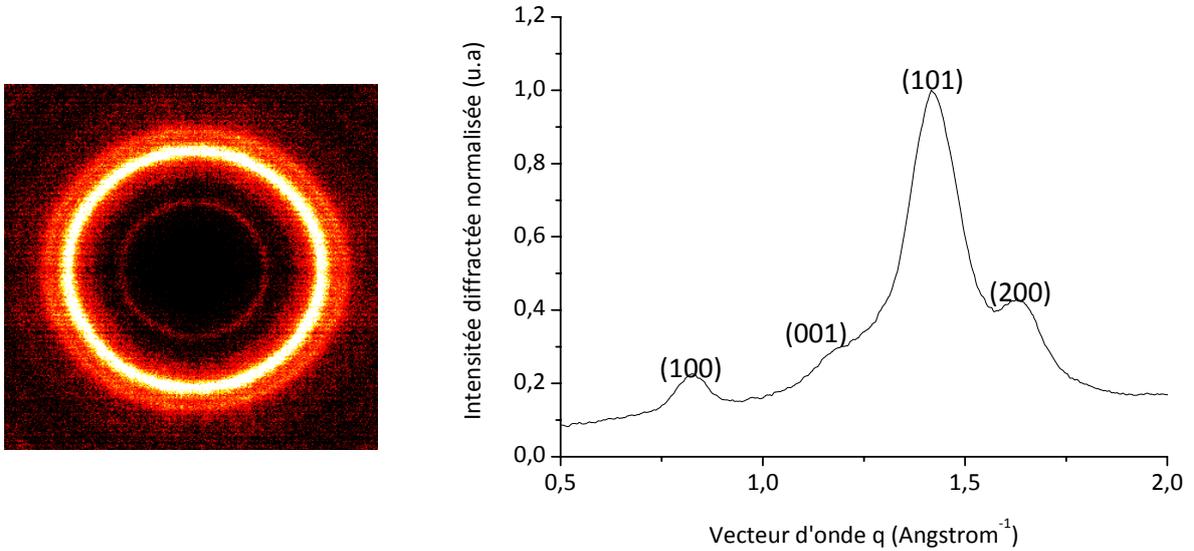


Figure II-7 : Spectre 2D (à gauche) et Intensité normalisée en fonction du vecteur d'onde (à droite) d'un film de PVA. Chaque pic correspond à la distance interréticulaire d'une famille de plans du réseau cristallin dont les indices de Miller sont indiqués entre parenthèses ^[Minus, Hong, Sakurada].

Le spectre d'une fibre de nanotubes multiparois présente les pics caractéristiques du PVA (Figure II-8). Certains pics sont cependant moins marqués, ceci est dû à une différence de cristallinité entre les deux échantillons. Dans le cas présent, les pics (100), (001) et (200) sont moins marqués. Le pic (101) à 1.42 \AA^{-1} (encadré en bleu), de par son intensité importante, semble donc idéal pour la comparaison des échantillons puisqu'il apparaît dans les deux cas. On observe également un pic vers 1.85 \AA^{-1} (encadré en vert), présent uniquement sur le spectre de la fibre. Il s'agit du pic de diffraction des nanotubes multiparois. Nous étudierons également ce pic pour la comparaison des échantillons.

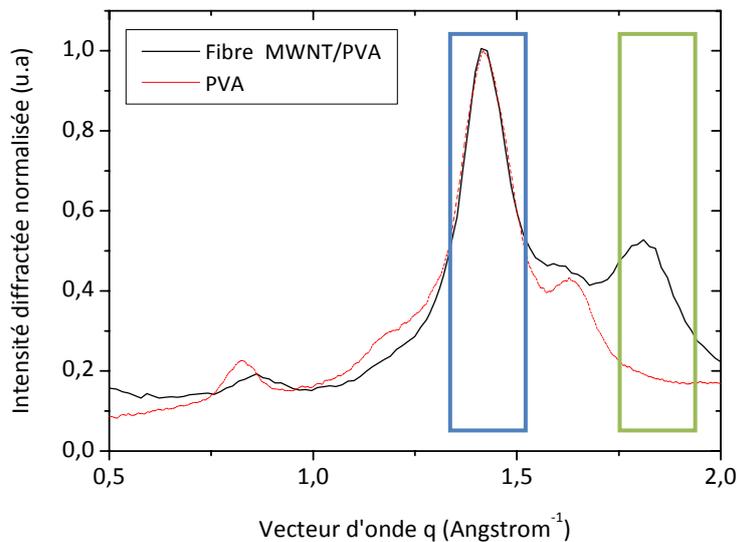


Figure II-8 : Comparaison de l'intensité diffractée normalisée d'une fibre de nanotubes multiparois et d'un film de PVA en fonction du vecteur d'onde.

Les nanotubes monoparoi diffractent également les rayons X, mais à des vecteurs d'onde plus petits. Leur observation nécessite donc un changement de configuration de l'appareil de diffraction des rayons X. De plus, la polydispersité des diamètres des tubes a pour conséquence des intensités diffractées beaucoup plus faibles. La plupart des caractérisations seront donc réalisées sur des fibres de nanotubes multiparois.

Remarque : Les impuretés métalliques ou graphitiques peuvent également diffracter les rayons X. La diffraction des réseaux cristallins se situe aux grands angles et n'interfère donc pas avec les signaux de diffraction des fibres. Par contre elles présentent également un signal de diffusion aux petits angles pouvant gêner l'étude du signal des nanotubes monoparois^[Launois].

INFORMATIONS SUR LA STRUCTURE

Une fois chacun des pics de diffraction attribué, on peut déduire des informations structurales directement à partir des courbes traduisant l'évolution de l'intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde (cristallinité), ou en effectuant des intégrations angulaires à un vecteur d'onde donné (orientation).

- Cristallinité

Le spectre de diffraction des rayons X du PVA dépend fortement de la cristallinité de l'échantillon comme en témoignent les deux spectres présentés figure II-9.

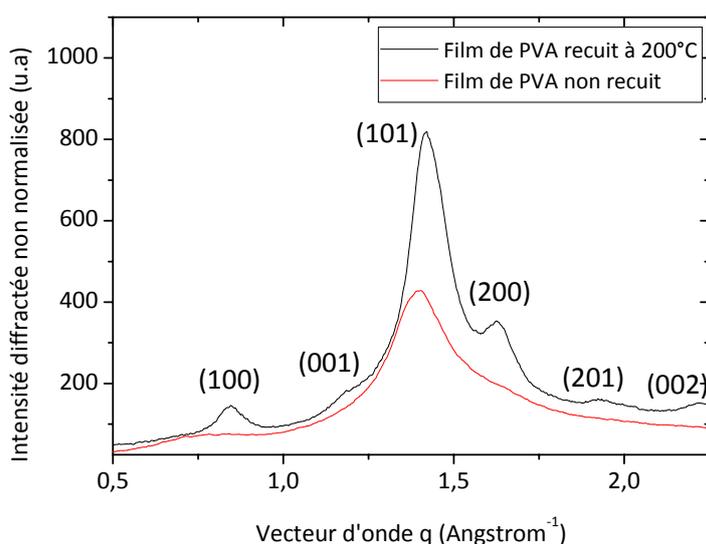


Figure II-9 : Intensité diffractée non normalisée en fonction du vecteur d'onde d'un film de PVA avant (rouge) et après traitement thermique à 200°C (noir).

Les volumes diffusant n'étant pas rigoureusement identiques d'une fibre à l'autre, on ne peut pas comparer de manière quantitative l'intensité des deux spectres, cependant on peut remarquer

que le traitement thermique a pour effet de faire croître différents pics de cristallinité et d'augmenter l'intensité diffusée à 1.42 \AA^{-1} . En effet à ce vecteur d'onde, le PVA peu cristallisé diffracte quand même de manière non négligeable, il s'agit en réalité d'une contribution des chaînes de polymère amorphes (distance inter chaînes) ^[Hong]. Pour évaluer l'évolution de la cristallinité, nous avons choisi une méthode de comparaison simple qui consiste à comparer la largeur du pic (101), dont l'intensité est préalablement normalisée. Bien que cette méthode ne soit pas quantitative, elle permet néanmoins de comparer des échantillons ayant subis des traitements thermiques différents de manière qualitative.

Remarque : Une quantification de la cristallinité du polymère pourrait consister à comparer l'aire du pic amorphe à celui du pic cristallin. Malheureusement ces deux pics apparaissent au même vecteur d'onde, de plus ils correspondent tous les deux à une diffraction inter-chaînes, donc même sur les échantillons orientés, il est difficile de décorrélérer la diffraction due au réseau cristallin de celle due aux interférences entre chaînes amorphes (cf § orientation) et les méthodes de déconvolution de spectre demandent un traitement des données lourd et restent approximatives ^[Minus].

Une autre voie consiste à mesurer l'aire d'un pic cristallin non affecté par la diffraction des parties amorphes du polymère. Plusieurs publications font référence à cette méthode ^[Hong] en étudiant le pic (020) situé à 4.97 \AA^{-1} .

- Orientation

En se plaçant à un vecteur d'onde donné, et en effectuant une intégration angulaire selon φ (Figure II-4), on peut déduire des informations sur l'orientation moyenne du « motif » sondé. Sur le spectre 2D de la fibre de nanotubes multiparois présentée précédemment, on peut donc par exemple effectuer une intégration angulaire à 1.42 \AA^{-1} (demi-cercle bleu, Figure II-10). 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 II-10).

Il est alors possible d'évaluer une orientation moyenne des chaînes de polymères par rapport à l'axe de la fibre en mesurant la largeur à mi hauteur du pic Lorentzien. Par exemple, pour la fibre de l'exemple précédent, la largeur à mi hauteur est de 30° , les chaînes de polymères sont donc orientées en moyenne à $\pm 15^\circ$ selon l'axe de la fibre. Le même type de traitement peut être effectué à 1.85 \AA^{-1} pour en déduire l'orientation moyenne des nanotubes au sein de la fibre ^[Launois].

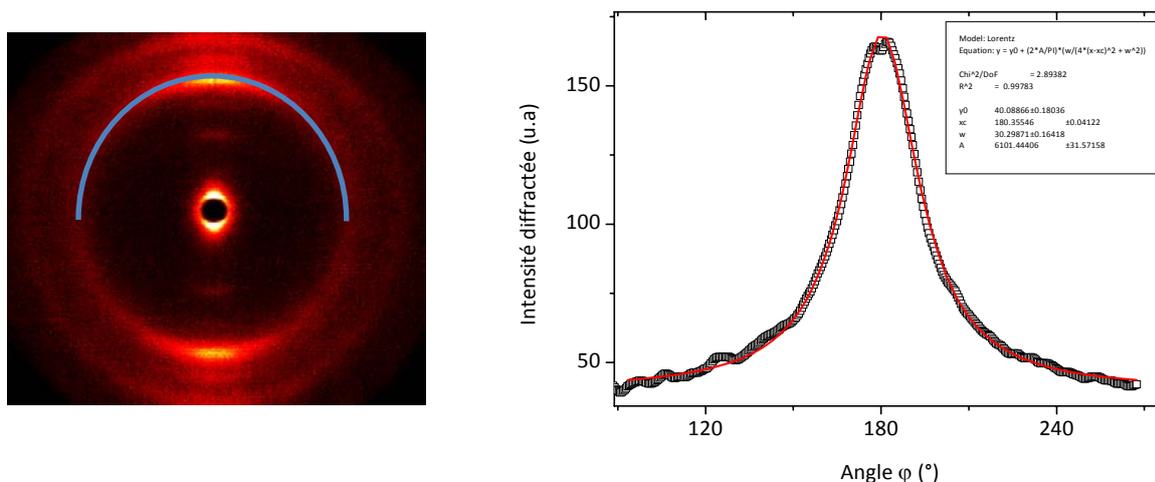


Figure II-10 : à gauche : Spectre 2D d'une fibre de nanotubes multiparois. Le demi-cercle bleu correspond à la zone d'intégration angulaire. à droite : Intensité diffractée en fonction de l'angle au vecteur d'onde défini par le demi-cercle bleu. La courbe rouge correspond au paramétrage des points expérimentaux par une fonction lorentzienne dont la largeur à mi-hauteur est d'environ 30°.

Remarque: Nous avons vu (§ cristallinité) que le pic de diffraction à 1.42 \AA^{-1} correspondait à la fois à la diffraction (101) et à celle des chaînes amorphes. L'orientation moyenne des chaînes évaluée à ce vecteur d'onde concerne donc à la fois les domaines cristallins et les parties amorphes. Comme pour la détermination de la cristallinité, évaluer de manière distincte l'orientation des chaînes amorphes et celle des domaines cristallins s'avère délicat. Encore une fois, seule la diffraction à 4.97 \AA^{-1} est suffisamment intense pour permettre de réaliser des quantifications sur échantillons peu cristallisés. Dans la gamme de vecteur d'onde à laquelle nous avons accès, nous avons comparé l'orientation moyenne déduite à 1.42 \AA^{-1} et à 0.8 \AA^{-1} (100) pour des échantillons peu et très orientés. Le pic (100) n'apparaît que dans les échantillons relativement cristallisés mais présente l'avantage de ne pas être affecté par la diffraction des parties amorphes. Voici les résultats obtenus en utilisant des échantillons présentant une cristallinité suffisante pour que la diffraction à 0.8 \AA^{-1} soit suffisamment intense pour se détacher du bruit de fond (Tableau II-1).

	Fibre étirée de 800% à 180°C	Fibre non étirée, chauffée à 180°C
Orientation (101)	$\pm 5.3 (\pm 0.1)$	$\pm 32 (\pm 2)$
Orientation (100)	$\pm 5.4 (\pm 0.1)$	$\pm 30 (\pm 4)$

Tableau II-1 : Orientation moyenne des chaînes polymère déterminée à partir du regroupement angulaire au vecteur d'onde du pic (101) et (100) pour deux fibres de nanotubes multiparois traitées thermiquement.

Il n'y a pas de différences significatives, que ce soit sur échantillons orientés ou non. On ne peut cependant pas savoir avec certitude si les chaînes amorphes et les domaines cristallins

présentent le même degré d'orientation ou si la contribution des domaines amorphes à la diffraction observée à 1.42 \AA^{-1} est trop faible pour avoir une influence sur le regroupement angulaire.

II.1.3 PROPRIETES MECANIQUES

Avant de voir l'impact des modifications structurales sur les propriétés mécaniques des fibres, nous présentons dans ce paragraphe, leurs propriétés à l'issue de la synthèse.

PROTOCOLE

Les propriétés mécaniques des fibres sont déduites de tests de traction classiques réalisés sur un appareil commercial ZWICK Z2.5/TN1S. Les fibres sont préalablement collées sur des éprouvettes en papier afin d'éviter tout phénomènes de glissement dans les mâchoires de fixation lors de la traction.

Le test en lui-même consiste à étirer une fibre de longueur initiale $l_0=3\text{cm}$ à une vitesse de 1% de déformation par minute jusqu'à la rupture. Le capteur enregistre la force nécessaire à l'allongement 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.

Le module d'Young est obtenu en calculant la pente de la courbe contrainte-déformation à l'origine. L'énergie de rupture est obtenue en intégrant l'aire sous la courbe et en normalisant par la densité des fibres. Dans la majorité des cas, les comparaisons sont réalisées sur des fibres ayant été synthétisées à partir de la même dispersion. Bien que nous ne présentions à chaque fois que les courbes d'un seul échantillon, nous baserons l'interprétation des résultats sur une moyenne réalisée sur cinq échantillons.

PRINCIPAUX COMPORTEMENTS

Nous présentons tout d'abord les comportements en traction de fibres non traitées, c'est-à-dire, de fibres directement issues du bain de coagulation, n'ayant subi ni lavages ni autres traitements post-synthèse. Ces fibres présentent une teneur moyenne en nanotubes d'environ 15% en masse.

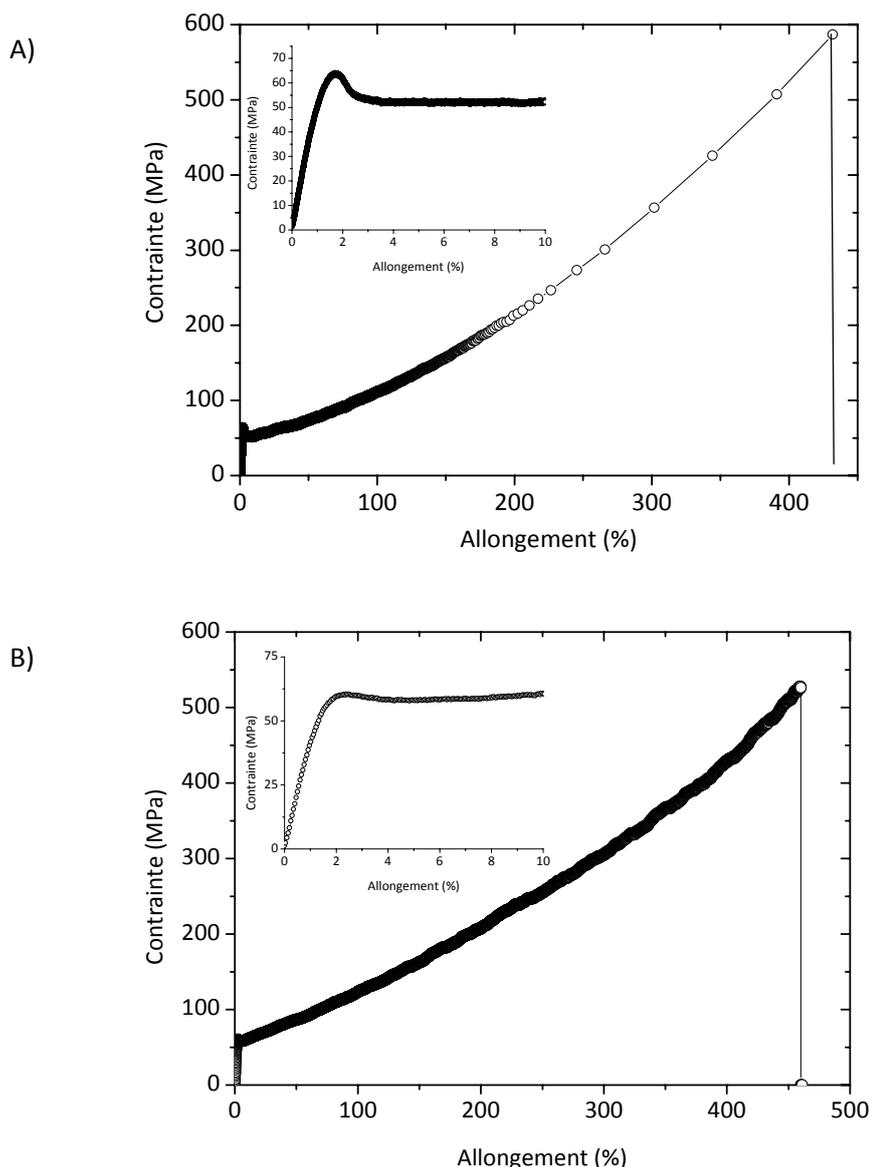


Figure II-11 : **A)** Courbe de traction d'une fibre de nanotubes monoparois Elicarb ; **B)** Courbe de traction d'une fibre de nanotubes multiparois Arkema. Sur chaque courbe, les inserts correspondent à des grossissements des 10 premiers pourcents de déformation.

Que ce soit avec des nanotubes monoparois ou multiparois, les fibres présentent très fréquemment un seuil de rupture supérieur à 250% d'allongement. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des nanotubes multiparois Arkema avec un seuil de rupture atteignant 460% (Figure II-11, B). 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 7 GPa et 600 MPa. La combinaison de ces trois propriétés conduit à des énergies de ruptures moyennes d'environ 650 J/g, mais pouvant atteindre 890 J/g, ce qui est la plus haute valeur jamais atteinte pour un matériau. Les fibres de nanotubes monoparois présentent des propriétés très comparables avec des énergies de rupture maximum atteignant 870 J/g [Miaudet 2005].

En ce qui concerne le comportement mécanique, la courbe de traction est typique d'un matériau thermoplastique avec un comportement élastique sur les deux premiers pourcents d'allongement puis un comportement plastique. Entre les deux régimes, on observe une diminution de la contrainte plus ou moins marquée selon les échantillons.

Des lavages successifs des fibres dans des bains d'eau distillée permettent d'augmenter le taux de nanotubes au sein des fibres. Des analyses en ATG montrent qu'un lavage permet d'obtenir des fibres contenant environ 30% de nanotubes en masse, et deux lavages supplémentaires permettent d'atteindre des taux proches de 50%. L'augmentation du taux de nanotubes au sein des fibres entraîne la diminution de leur ductilité comme en témoigne la figure II-12.

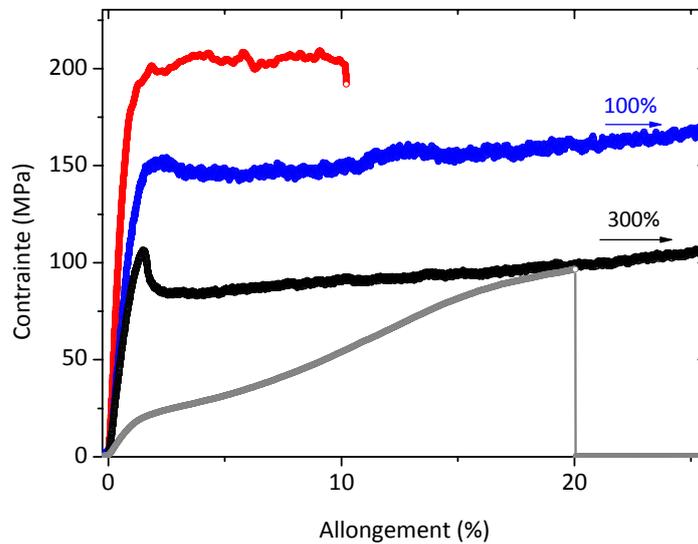


Figure II-12 : Courbes de traction de fibres contenant 0% (gris), 15% (noir), 30% (bleu) et 50% (rouge) de nanotubes Elicarb en masse. Un zoom sur les 20 premiers pourcents de déformation est présenté afin de pouvoir comparer les régimes élastiques de ces trois types de fibres.

Teneur en nanotubes (% massique)	0	15	30	50
Module d'Young (Gpa)	1	7	17	25
Contrainte à la rupture (MPa)	100	600	350	200
Seuil de rupture (%)	20	300	100	10
Energie de rupture (J/g)	7.5	650	150	15
Renforcement ($dE/d\Phi$) (GPa)	-	40	53	48

Tableau II-2 : Résumé des propriétés mécaniques moyennes de fibres contenant différents taux de nanotubes Elicarb. Les valeurs de renforcement sont calculées par rapport aux module de fibres de PVA pur synthétisées au laboratoire et n'ayant subies aucun traitement.

En premier lieu, on peut noter que la présence de nanotubes modifie complètement les propriétés mécaniques du PVA. Aux taux les plus faibles, d'environ 15% en masse, l'ensemble des propriétés mécaniques est amélioré, avec notamment un seuil de rupture nettement plus important. Il s'agit d'une tendance assez rare, comme nous avons pu le voir au chapitre I, car bien que certaines études rapportent une amélioration des seuils de rupture [Kumar, Kearns], l'incorporation de nanotubes au sein d'une matrice polymère a généralement l'effet inverse [Meincke, Mamedov]. L'augmentation du module d'Young est nette, pourtant, étant donné les teneurs élevées en nanotubes, elle ne correspond pas qu'à un renforcement d'environ 50 GPa, ce qui est loin des valeurs maximales théoriques que nous avons présentées au chapitre I.

L'augmentation du taux de nanotubes entraîne l'augmentation du module d'Young, mais le renforcement reste du même ordre de grandeur. Par contre, le seuil de rupture des fibres diminue fortement. L'évolution de la contrainte et de l'énergie absorbées sont liées, dans les deux cas on observe une augmentation de leur valeur à un allongement donné lorsque le taux de nanotubes augmente. Néanmoins, la diminution du seuil de rupture entraîne la diminution de leur valeur à la rupture.

L'augmentation du taux de nanotubes semble également modifier l'allure des courbes de traction et tout particulièrement le passage du régime élastique au régime plastique pour lequel la diminution de contrainte est de moins en moins marquée plus la teneur en nanotubes est importante.

DISCUSSION

- Comportement mécanique

Le comportement mécanique des fibres de nanotubes est fortement lié aux propriétés du polymère, or la réponse mécanique d'un polymère semi-cristallin dépend de la différence entre sa T_g et la température d'utilisation. On peut distinguer trois régimes [Nielsen] :

- A une température nettement inférieure à la T_g : la mobilité des chaînes amorphes est très réduite. Le matériau adopte alors le comportement d'un solide élastique dur très peu dépendant du taux de cristallinité.
- Au-delà de la T_f : Les domaines cristallins sont fondus, le polymère se comporte alors comme un liquide viscoélastique amorphe.
- Entre la T_g et la T_f et un peu en dessous de T_g : les chaînes de polymères dans la phase amorphe sont très mobiles et s'alignent facilement durant l'étirement. Le type de profil mécanique obtenu dépend alors grandement du taux de cristallinité du polymère.

L'application d'une contrainte élongationnelle entraîne le désenchevêtrement des chaînes polymères des zones amorphes situées entre les domaines cristallins. On peut observer ensuite l'alignement de certains domaines cristallins (Figure II-13).

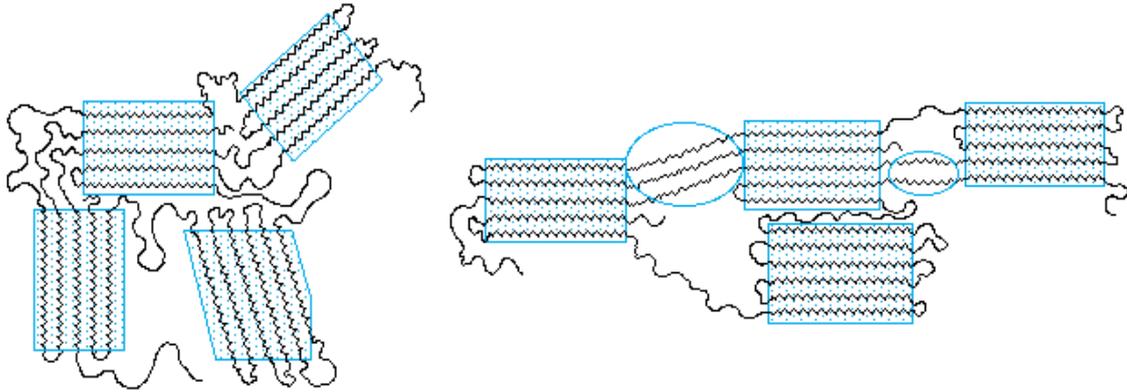


Figure II-13 : Représentation schématique de l'effet de l'étirement sur un polymère semi-cristallin : à gauche : les domaines cristallins (carrés bleus) sont répartis aléatoirement ; à droite : sous l'effet de l'étirement les chaînes amorphes s'orientent ainsi que les domaines cristallins.

Bien sur, les conditions de tests, notamment les vitesses auxquelles vont être sollicités les matériaux, vont avoir également un impact important sur leur comportement mécanique. On parle souvent d'équivalence temps-température. C'est-à-dire, qu'à une température donnée, plus le matériau sera sollicité rapidement, plus son comportement se rapprochera de celui d'un matériau rigide et inversement. Ainsi, malgré la différence entre la température de test (température ambiante) et la T_g du PVA, la vitesse de sollicitation étant relativement faible (1% de déformation/min), on peut considérer que les chaînes amorphes du polymère sont relativement déformables, même à température ambiante. Le haut poids moléculaire du polymère favorise également cette ductilité et explique le comportement mécanique observé ^[Sakurada]. Les nanotubes étant répartis de manière homogène au sein de la fibre et liés entre eux par les chaînes polymères, on peut imaginer que les phénomènes se produisant dans la fibre lorsqu'elle est étirée sont très semblables à ceux décrit pour les polymères semi-cristallins, les nanotubes se comportant plus ou moins comme les domaines cristallins qui vont s'aligner dans l'axe de la fibre lorsque celle-ci est sollicités.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, les courbes de traction mécanique laissent souvent apparaître un pic aux faibles déformations suivi par une déformation complémentaire à contrainte constante. Ce pic correspond au passage du régime élastique au régime plastique, c'est-à-dire à l'amorçage de la déformation irréversible du polymère qui se traduit souvent par une striction qui apparaît pour s'étendre tout le long de l'échantillon lorsqu'on continue à l'étirer ^[Ward]. Dans le cas des fibres de nanotubes l'apparition de cette limite d'élasticité et de cette chute de contrainte peut

être due à des phénomènes de fissuration, de perte d'adhésion ou de glissement entre la matrice et les particules ^[Nielsen].

- Le renforcement

Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, pour optimiser le renforcement des propriétés mécaniques d'un polymère par l'ajout de charges, différents facteurs sont à prendre en compte, comme le rapport d'aspect des charges, leur degré d'orientation au sein du matériau, leur état de dispersion ainsi que la qualité de leur adhésion avec la matrice. Le procédé de filage que nous utilisons ici semble réunir la plupart des conditions requises pour un bon renforcement : l'adhésion des nanotubes avec le PVA est particulièrement bonne, probablement grâce à la cristallisation du polymère au niveau de l'interface ^[Coleman 2004]. L'utilisation de nanotubes pré-dispersés en solution permet d'obtenir des fibres homogènes. Le principe de filage par lui-même entraîne une pré-orientation des nanotubes. Le rapport d'aspect des nanotubes, déduit par des mesures en diffusion dynamique de la lumière sur des dispersions (donc après passage aux ultrasons), est d'environ 50 pour les nanotubes multiparois et 100 pour les nanotubes monoparoi, ce qui n'est pas optimal, mais reste supérieur à 10, rapport d'aspect critique au dessus duquel le renforcement est favorisé ^[Coleman 2006].

Malgré cela, les valeurs de renforcement obtenues, d'environ 50 GPa, sont assez décevantes comparativement aux valeurs maximales théoriques. Pour expliquer ces résultats, on peut calculer le module des nanotubes théoriques conduisant à un tel renforcement par une loi de mélange (cf § I.2.2). Dans le cas de nanotubes parfaitement orientés, on trouve un module de 50 GPa et dans le cas anisotrope, on trouve 300 GPa.

Ces calculs confirment tout d'abord l'importance de l'orientation. Comme nous le verrons, à l'issue de la synthèse les nanotubes ne sont pas parfaitement orientés, il s'agit donc d'un paramètre dont l'optimisation peut permettre d'améliorer le renforcement. Mais néanmoins, on voit que même dans le cas anisotrope et dans des conditions d'adhésion parfaite, un renforcement de 50 GPa est apporté par des nanotubes dont le module est d'environ 300 GPa. Deux hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Il se peut que le module réel des nanotubes soit inférieur aux valeurs théoriques, cependant la majorité des mesures expérimentales annoncent des modules d'environ 800 GPa pour les nanotubes multiparois et 600 GPa pour les fagots de nanotubes monoparoi. L'autre possibilité, est que l'adhésion entre les nanotubes et la matrice n'est pas optimale et diminue l'efficacité du renforcement.

- Les seuils et énergie de rupture

Les seuils de rupture par contre et les énergies absorbées qui leur sont associées sont très élevés. Ces résultats constituent une avancée importante par rapport aux précédents travaux sur des fibres PVA/nanotubes. Certaines fibres présentent des seuils de rupture supérieurs à 400% d'allongement, ce qui est plus de 4 fois supérieur aux plus hauts seuils de rupture obtenus précédemment pour des fibres de nanotubes de carbone par *Dalton & al.* ^[Dalton]. Il est difficile d'expliquer les différences observées avec les fibres synthétisées à l'Université de Dallas, car bien qu'utilisant le même procédé de filage, beaucoup de paramètres peuvent différer, tels que les dispersions, les conditions de filage, et en premier lieu, la nature des nanotubes et du PVA utilisé. Ces différences prouvent d'ailleurs l'importance de tous ces paramètres, qui peuvent à première vue sembler secondaires, mais qui au contraire sont critiques pour l'obtention de fibres présentant des propriétés optimales. On peut également noter une grande différence avec les fibres synthétisées selon le même procédé par *Badaire & al.* qui présentaient des seuils de rupture d'au mieux quelques dizaines de pourcents d'allongement. Dans ce cas le protocole est le même, on peut par contre impliquer la qualité des nanotubes qui est peut être meilleure et surtout l'utilisation d'un polymère de plus haut poids moléculaire qui, comme nous l'avons vu précédemment, favorise un comportement ductile.

Les seuils de rupture très élevés témoignent en tous cas de l'homogénéité du composite. On peut imaginer que les nanotubes jouent un rôle important dans les phénomènes de fracture et qu'ils participent peut être à limiter la propagation des fractures au sein du matériau, permettant ainsi d'obtenir des taux d'allongements plus importants que ceux observés pour le PVA seul.

L'obtention de tels résultats avec des fibres de nanotubes multiparois représente également un progrès important. A notre connaissance, c'est la première fois que des fibres à très haute énergie de rupture étaient synthétisées à partir de nanotubes multiparois, ce qui montre leur potentiel intéressant, même en termes d'applications mécaniques, et qui permet d'espérer voir les nanotubes utilisés à plus grande échelle étant donné que ce type de nanotubes s'adapte mieux à des productions en quantité industrielles.

- Bilan

Nous venons de présenter les principales caractéristiques mécaniques des fibres. Bien entendu, ceci ne constitue pas une étude complète, d'autres types de caractérisations seraient intéressants à mener, comme notamment l'étude des propriétés en fréquence, pour voir l'impact de la vitesse de sollicitation. Néanmoins, les résultats que nous venons de présenter mettent en avant

deux résultats principaux. D'une part la confirmation que ces fibres présentent une capacité particulière à absorber de l'énergie. **Les énergies de rupture de plus de 800J/g** constituent à l'heure actuelle un record dans le domaine des matériaux et ces propriétés peuvent être obtenues **aussi bien avec des nanotubes monoparois qu'avec des nanotubes multiparois** ^[Miaudet 2005]. D'autre part, les renforcements observés sont loin d'être optimaux, et bien qu'ils dépendent de la nature des nanotubes, on peut espérer améliorer les valeurs de 50 GPa en jouant sur différents facteurs. On peut notamment envisager de **modifier le degré d'orientation** des nanotubes en étirant les fibres, et également de **renforcer l'interface nanotubes/matrice** en modifiant la cristallinité du PVA. Le but étant de maximiser le renforcement tout en conservant, voire en améliorant les propriétés d'absorption d'énergie des fibres. Dans le paragraphe suivant, nous présentons donc l'impact de modifications de la structure des fibres induites par étirements à chaud, sur leurs propriétés mécaniques.

II.2 MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DES FIBRES PAR UN PROCEDE D'ETIREMENT A CHAUD

II.2.1 MONTAGE EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE

Pour une composition donnée (taux de charge, nature du polymère et des nanotubes), 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. Un traitement permettant de modifier ces trois paramètres consiste à étirer les fibres à chaud. 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 peut faciliter leur réarrangement lorsqu'elles sont soumises à une contrainte. Les taux d'étirement obtenus par ce type de traitements pouvant ainsi atteindre plus de 100%.

Pour réaliser ces étirements de manière contrôlée, une enceinte thermique asservie à un contrôleur de température (Figure II-14) a été mise au point par la cellule instrumentation du laboratoire.

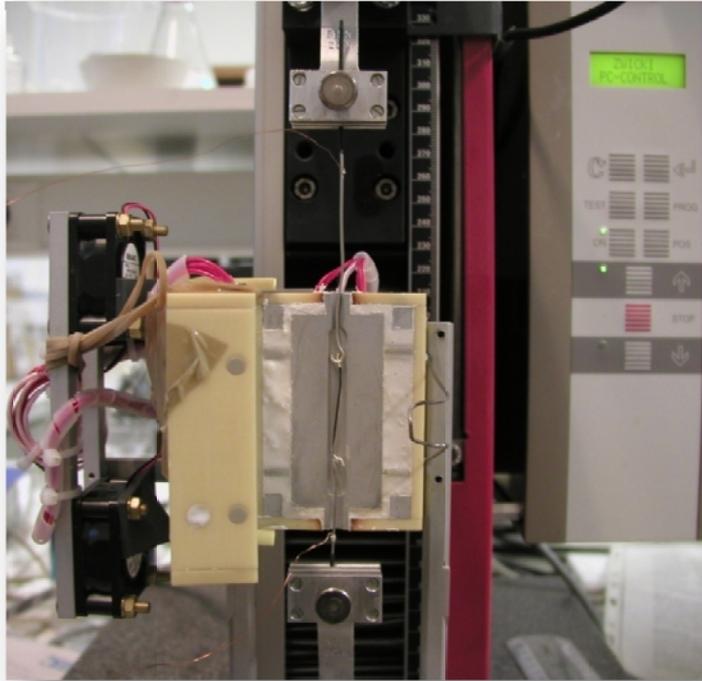


Figure II-14 : Dispositif expérimental d'étirement à chaud couplé à l'appareil de traction ZWICK

Cette enceinte thermique est couplée à l'appareil de traction ZWICK, ce qui permet de contrôler les taux d'étirements. Les fibres sont maintenues au sein de l'enceinte par l'intermédiaire de crochets en invar présentant un coefficient de dilatation thermique extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-6} K^{-1}). Ces crochets sont eux-mêmes reliés à l'appareil de traction par l'intermédiaire des mâchoires utilisées pour les tests classiques.

La fibre est préalablement fixée sur les crochets d'invar au sein de l'enceinte thermique avant d'être chauffée jusqu'à la température désirée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Après un temps de stabilisation de 5 min, la fibre est étirée à $10\%/ \text{min}$ jusqu'à l'allongement désiré. Elle est alors maintenue à position et température fixe pendant 5 min, puis l'échantillon est ramené à température ambiante toujours sous tension. Nous distinguerons deux types de refroidissement : les refroidissements « rapides » qui suivent le profil rouge (Figure II-15) et les refroidissements lents qui correspondent à une diminution de la température à une vitesse de $12^\circ\text{C}/\text{heure}$.

Les phénomènes mis en jeu lors des étirements à chaud sont complexes, et la cinétique est un facteur important étant donné la forte mobilité des chaînes polymères. Il s'agit de phénomènes très intéressants et très importants à prendre en compte. Nous n'aborderons cependant que très succinctement cet aspect dans cette thèse. Pour se soustraire au maximum à l'influence des phénomènes cinétiques, toutes les expériences ont été réalisées selon le protocole décrit

précédemment. Les rampes en température et les temps d'attente ont été choisis de manière à établir un protocole précis, le plus reproductible possible.

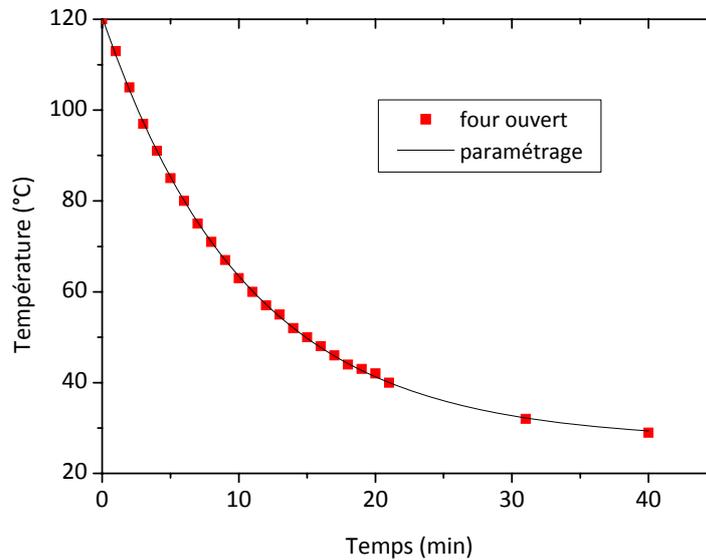


Figure II-15: Evolution de la température du four en fonction du temps lors d'un refroidissement « rapide »

De par son principe, l'étirement à chaud a pour effet de modifier à la fois l'orientation des chaînes de PVA et des nanotubes ainsi que la cristallinité du polymère. Dans la suite de ce chapitre, nous présentons l'impact des différents paramètres de traitement, comme la température, le taux d'étirement et la vitesse de refroidissement, sur la structure et les propriétés mécaniques des fibres.

II.2.2 EFFETS D'ORIENTATION

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Impact du taux d'étirement

Le procédé d'étirement à chaud permet d'atteindre des allongements de plus de 1000%, cependant le taux d'étirement peut être parfaitement contrôlé et les fibres peuvent être étirées à des taux intermédiaires. Le but de cette étude est donc d'évaluer l'impact du taux d'étirement sur l'orientation des nanotubes et de voir s'il existe une corrélation avec l'orientation des chaînes de polymère (Figure II-16).

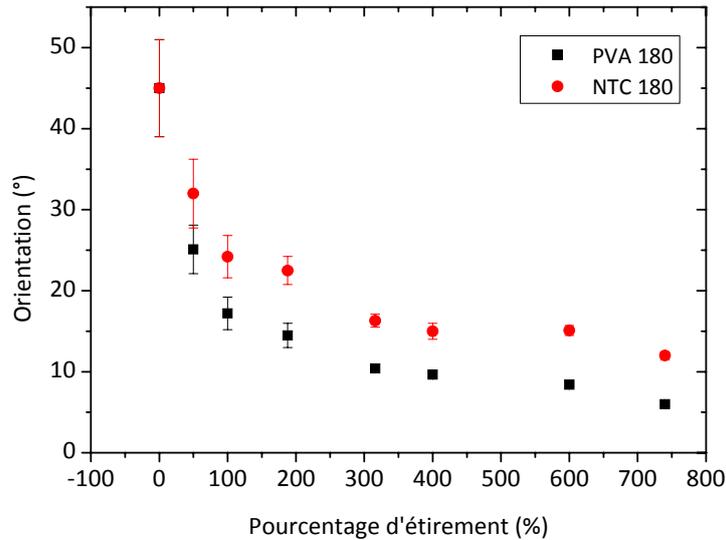


Figure II-16 : Evolution de l'orientation moyenne des nanotubes (cercles rouges) et des chaînes polymères (carrés noirs) en fonction du taux d'étirement au sein de fibres de nanotubes multiparois étirées à 180°C. Les orientations moyennes sont déduites selon la méthode décrite dans le paragraphe orientation.

On remarque tout d'abord que l'orientation des nanotubes est fortement corrélée à celle des chaînes polymères. Le gain maximal en orientation semble se faire dans les 200 premiers pourcents. Au-delà de 200 %, l'orientation évolue plus légèrement.

Malgré un comportement similaire, les degrés d'orientation maximums pouvant être atteints sont meilleurs pour les chaînes polymères que pour les nanotubes. Pour les fibres de nanotubes multiparois présentées ci-dessus, les degrés d'orientation des nanotubes atteignent environ $\pm 10^\circ$ alors que les chaînes de PVA sont encore mieux orientées : $\pm 5^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre.

- Impact de la température d'étirement

Pour déterminer l'impact de la température d'étirement sur l'orientation des chaînes polymères et des nanotubes, nous avons choisi deux températures extrêmes dans la gamme d'étude, à savoir 90 et 180°C, et nous avons étudié l'évolution des orientations en fonction du taux d'étirement. Nous présentons également des résultats obtenus sur des fibres étirées à température ambiante qui serviront de référence (Figure II-17).

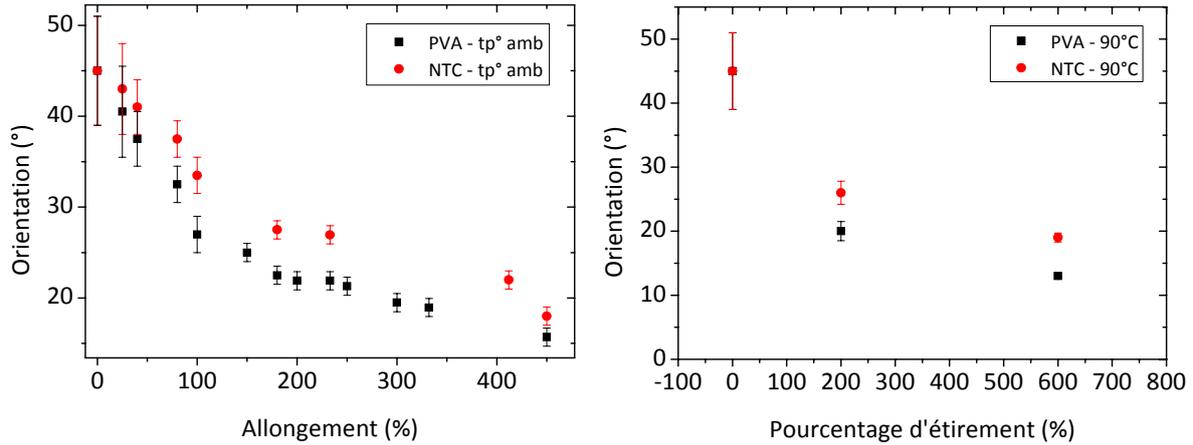


Figure II-17 : Evolution de l'orientation moyenne des nanotubes (cercles rouges) et des chaines polymères (carrés noirs) au sein de fibres de nanotubes mutiparoi étirées à température ambiante (graphe de gauche) et à 90°C (graphe de droite).

Que les fibres aient été étirées à température ambiante ou à 90°C, l'évolution globale de l'orientation en fonction du taux d'étirement reste la même, avec une bonne corrélation entre l'orientation des nanotubes et celle du polymère et toujours de meilleurs degrés d'orientation pour les chaines polymères que pour les nanotubes.

A partir de ces données, nous pouvons également comparer de manière distincte l'influence de la température d'étirement sur l'orientation du PVA et des nanotubes (Figure II-18)

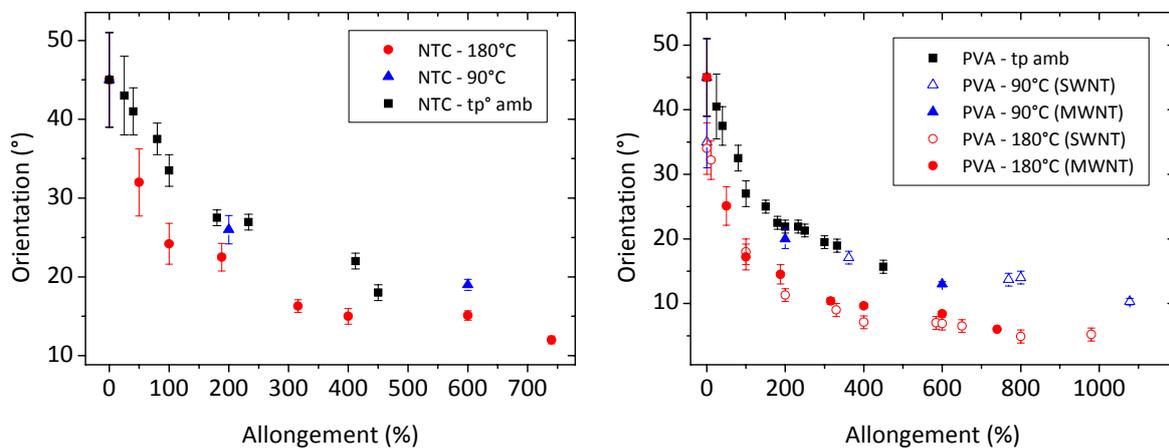


Figure II-18 : Evolution de l'orientation des nanotubes de carbone (à gauche) et des chaines polymères (à droite) en fonction de l'allongement à différentes températures (carrés noirs : température ambiante ; triangles bleus : 90°C et cercles rouges : 180°C). Sur le graphe de droite, on distingue l'orientation des chaines de polymères au sein de fibres de nanotubes monoparoi (symboles vides) et multiparoi (symboles pleins)

La température semble avoir le même impact sur l'orientation des nanotubes que sur celle des chaines de polymères. Dans les deux cas, les meilleurs degrés d'alignement sont obtenus pour des étirements à 180°C. Quelle que soit la température, l'évolution de l'orientation en fonction du taux d'étirement suit un comportement identique. L'amélioration de l'orientation se fait jusqu'à un

taux d'étirement limite atteint d'autant plus rapidement que la température d'étirement est importante. On remarque également qu'il y a beaucoup plus de différences entre 180°C et 90°C qu'entre 90°C et la température ambiante, les évolutions étant alors quasiment superposables. Enfin, que les nanotubes soient monoparoi (symboles vides) ou multiparois (symboles pleins) ne semble pas avoir d'influence sur l'orientation des chaînes polymères en fonction du taux d'étirement.

- Impact de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement après étirement à chaud est un paramètre pouvant également avoir une importance non négligeable sur le réarrangement du polymère et donc des nanotubes. On peut s'attendre par exemple à ce que la cristallinité soit favorisée par un refroidissement lent comme pour les polymères classiques. Dans le tableau II-3, nous comparons donc deux types de refroidissement, un refroidissement dit lent qui s'effectue à 12°C/heure et un refroidissement rapide selon le profil présenté précédemment (Figure II-14). Dans le cas du refroidissement lent, le retour à température ambiante après chauffage à 180°C s'effectue donc en un peu plus de 12 heures alors que pour le refroidissement « rapide » nécessite 45 min.

	Refroidissement lent	Refroidissement rapide
Fibre étirée à 90°C	±10.7 (±0.7)	±10.1 (±0.5)
Fibre étirée à 180°C	±4.4 (±0.4)	±4.9 (±0.3)

Tableau II-3 : Comparaison du degré d'orientation des chaînes polymères de fibres de nanotubes monoparoi étirées de 800% à différentes températures en fonction de la vitesse de refroidissement après étirement à chaud.

Il ne semble pas y avoir d'impact flagrant de la vitesse de refroidissement sur l'orientation des chaînes de PVA au sein des fibres. Il se peut qu'il y ait plus d'impact pour des vitesses de refroidissement très importantes (trempes). Il semble cependant qu'il n'apporte pas grand-chose de refroidir la fibre très lentement, ce qui est très important pour envisager des productions en plus grande quantité car plus les traitements sont rapides et plus la productivité augmente. Il serait évidemment intéressant de tester des vitesses de refroidissement plus importantes, cependant la configuration actuelle du montage expérimental ne le permet pas.

Nous avons cependant réalisé un test en étirant les fibres à l'aide d'une soufflette d'air chaud. Dans ce cas, la fibre est chauffée localement et donc refroidie à température ambiante pratiquement instantanément : cette configuration se rapproche plus de celle des montages industriels d'étirement à chaud qui consiste généralement à faire passer les fibres dans un flux d'air chaud. Une fibre ainsi étirée de 800% à une température de 180°C présente une orientation

moyenne des chaînes polymères de $\pm 6^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre, ce qui est très proche des degrés d'orientation obtenus en enceintes thermiques à la même température. La légère différence observée est probablement plutôt due à la différence de température effective d'étirement de la fibre qu'à la différence de vitesse de refroidissement. A moins d'envisager un refroidissement forcé (par trempe), la vitesse de refroidissement ne semble donc pas avoir d'impact particulier sur le degré d'orientation des chaînes polymères au sein des fibres dans les gammes étudiées.

DISCUSSION

Tout d'abord, l'évolution de l'orientation des chaînes polymères en fonction du taux d'étirement est en bon accord avec les observations ayant été faites sur les fibres de PVA classiques [Mochizuki] (Figure II-19).

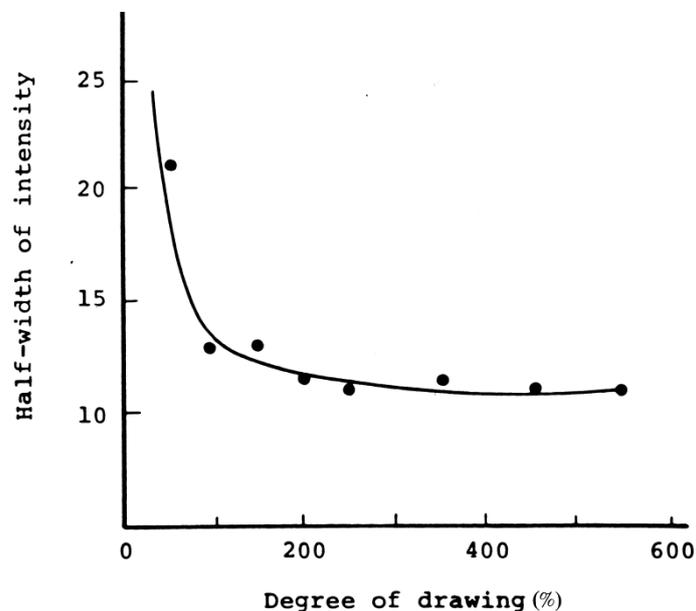


Figure II-19 : Evolution de la largeur à mi hauteur du recouvrement angulaire du pic de diffraction (200) de fibres de PVA en fonction du taux d'étirement à 200°C selon [Mochizuki]

Le comportement est très similaire avec une amélioration de l'orientation assez importante avant l'atteinte d'un plateau à partir de 100-200% d'étirement. Les degrés d'orientation atteints sont également très comparables avec des valeurs maximum d'environ $\pm 6^\circ$.

La corrélation étroite entre l'orientation des nanotubes et celle des chaînes polymères témoignent de la bonne adhésion entre les deux constituants de la fibre. Les mécanismes mis en jeu lors de l'étirement à chaud sont les mêmes que ceux décrits pour la traction à température ambiante. La plus grande mobilité des chaînes amorphes, due à l'élévation de température, permet néanmoins une plus grande mobilité des domaines cristallins et des nanotubes, entraînant des allongements potentiels plus importants.

L'atteinte d'un plateau vers 200% d'allongement indique que la majeure partie de l'orientation se fait au début de l'étirement. Une fois les cristallites et les nanotubes orientés dans l'axe de la fibre, l'étirement entraîne sans doute un glissement des chaînes amorphes les unes sur les autres. Le PVA utilisé présentant des chaînes très longues, les taux d'étirements pouvant être atteints sont très importants.

Enfin, le fait que les degrés d'orientation des nanotubes soient moins bons que ceux des chaînes polymères peut se comprendre par la structure de chacun des constituants. En effet, les chaînes polymères, rendues mobiles par l'élévation de température, sont parfaitement malléables et peuvent donc atteindre des degrés d'orientation importants. Les nanotubes quant à eux, conservent leur structure rigide malgré l'élévation de température. Ils présentent souvent un certain nombre de défauts éloignant leur structure de celle de bâtonnets parfaits, ce qui peut expliquer pourquoi les orientations maximales obtenues sont moins bonnes. Il se peut également que lors des étirements à chaud, des nanotubes enchevêtrés se bloquent, empêchant l'alignement parfait de la microstructure.

Plus la température est proche de la température de fusion du polymère, plus les chaînes amorphes sont mobiles. Les nanotubes et les domaines cristallins se retrouvent alors dans une matrice parfaitement malléable qui, lorsqu'elle est sollicitée mécaniquement, s'étire et les entraîne avec elle. Plus la température diminue, moins cette matrice est facilement déformable et donc plus il peut y avoir de blocages physiques empêchant l'orientation des nanotubes et des domaines cristallins. Ceci peut expliquer pourquoi l'orientation se fait plus « rapidement » à haute température et pourquoi les degrés d'orientation atteints sont plus importants.

L'absence d'impact de la vitesse de refroidissement dans la gamme étudiée tend à montrer que les phénomènes de cristallisation du polymère sont assez rapides. Le fait que les meilleurs degrés d'alignement soient atteints à 180°C prouve par contre que les phénomènes de relaxations du polymère sont comparativement assez lents. En effet, on peut imaginer que la cristallisation du polymère, favorisée par des températures importantes, fige le réseau de nanotubes dans un état orienté, avant que les chaînes polymère n'aient eu le temps de relaxer et donc de se désorienter.

Remarque : On pourrait imaginer obtenir de meilleurs taux d'étirement en étirant les fibres à des températures encore plus élevées et en faisant fondre les domaines cristallins du polymère. Malheureusement, d'une part, le PVA fortement hydrolysé que nous utilisons, commence à se dégrader de manière non négligeable dès 200°C, la température de fusion et de dégradation sont donc très proches, ce qui rend délicat les traitements à des températures supérieures à 180°C. De plus, il est possible qu'à partir d'une certaine température les cinétiques de relaxation prennent le pas sur les cinétiques de cristallisation et favorisent la désorientation du système.

II.2.3 EFFET DE CRISTALLISATION DU POLYMERE

Nous venons de voir que les étirements à chaud permettent d'atteindre des degrés d'orientation très importants. Dans ce paragraphe, nous présentons l'impact des différents paramètres du procédé sur la cristallinité du polymère qui est également affectée par ce traitement thermique.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Impact de la température d'étirement

La température d'étirement est évidemment un paramètre prépondérant dont il est nécessaire d'étudier l'influence sur la cristallinité du polymère. Dans le paragraphe II.1.2, nous avons vu qu'une augmentation de la cristallinité du polymère se traduit par un amincissement du pic (101) et par la croissance des autres pics de cristallinité. Nous présentons ici différentes séries de fibres issues des mêmes lots de fabrication mais ayant subies des traitements à différentes températures. 90°C et 180°C représentent les températures extrêmes des étirements à chaud. Comme précédemment, la température ambiante est choisie comme température de référence.

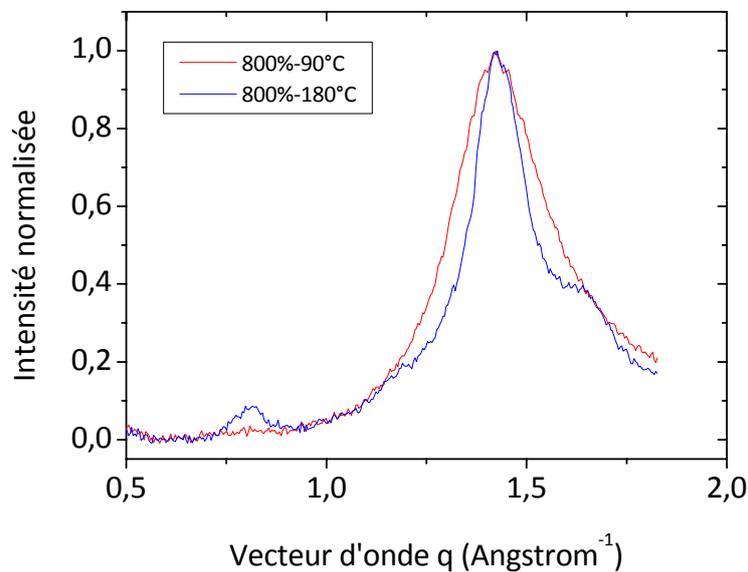


Figure II-20 : Intensité diffractée normalisée en fonction du vecteur d'onde par deux fibres de nanotubes monoparoie étirées de 800% à 90°C (rouge) et 180°C (bleu)

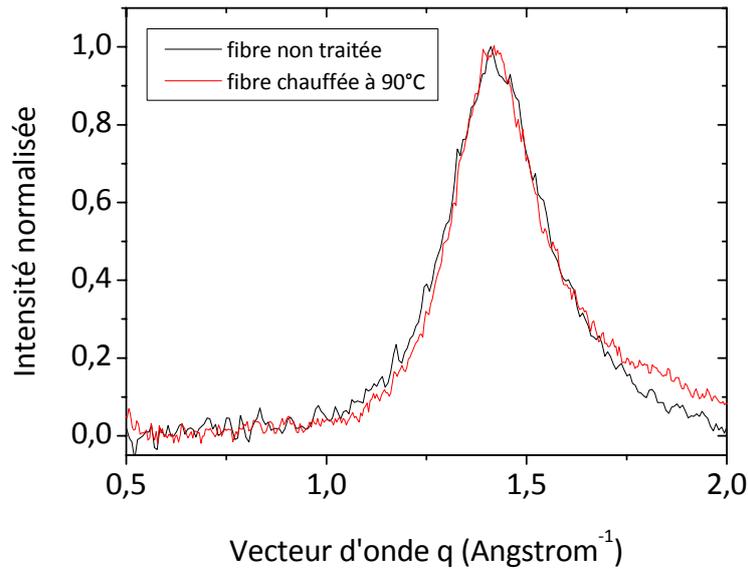


Figure II-21 : Intensité diffractée normalisée en fonction du vecteur d'onde par deux fibres de nanotubes monoparoï, une chauffée à 90°C (rouge) et une non traitée thermiquement (noir)

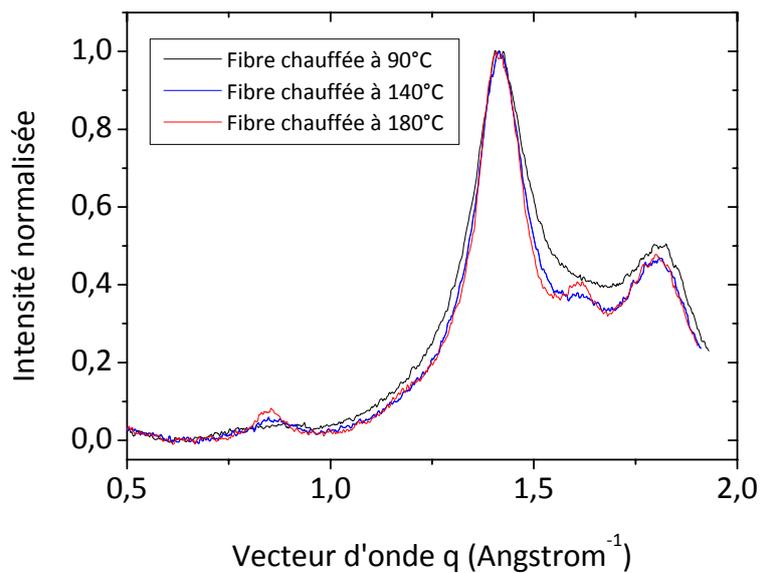


Figure II-22 : Intensité diffractée normalisée en fonction du vecteur d'onde par trois fibres de nanotubes multiparoï étirées à chaud à 90°C (noir), 140°C (bleu) et 180°C (rouge)

L'étirement à 180°C entraîne une augmentation marquée de la cristallinité par rapport au traitement à 90°C (Figure II-20). La figure II-21 montre même que le traitement à 90°C ne modifie pas de manière significative la cristallinité du polymère. Sur la figure II-22, on peut voir que le traitement à 140°C entraîne déjà une amélioration de la cristallinité bien que celle-ci soit moins importante que celle à 180°C.

- Impact du taux d'étirement

Nous avons vu que l'étirement des fibres induit une orientation des chaînes amorphes dans le sens de la sollicitation mécanique qui entrainent à leur tour l'orientation des domaines cristallins et des nanotubes. Sous l'effet de l'étirement, les chaînes amorphes s'alignent donc parallèlement les unes aux autres, ce qui peut favoriser les phénomènes de cristallisations. Dans ce paragraphe, nous étudions l'évolution de la cristallinité du polymère au sein des fibres en fonction du taux d'allongement à différentes températures (Figures II-23).

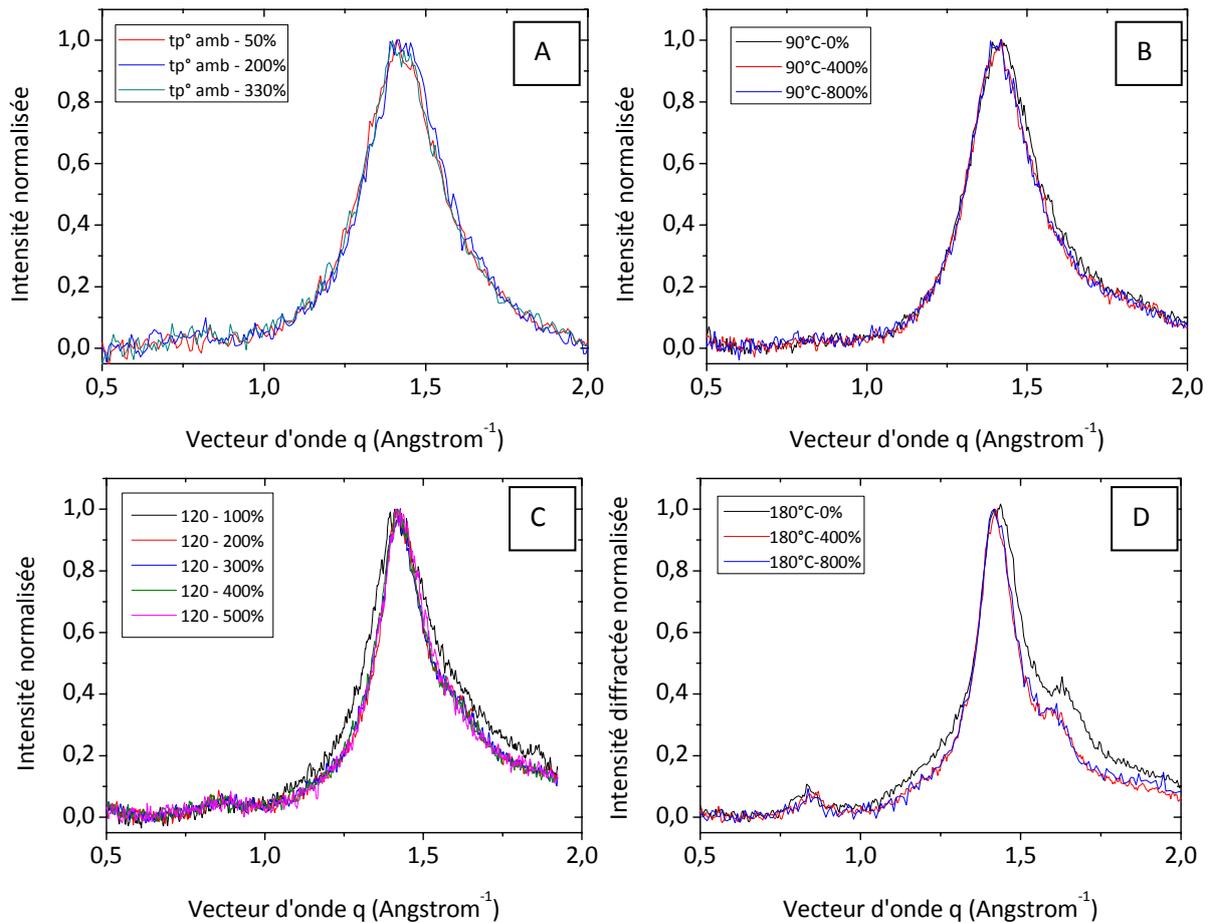


Figure II-23 : Intensités diffractées normalisées en fonction du vecteur d'onde de différents lots de fibres de nanotubes monoparoi en fonction du taux d'étirement. Les fibres sont étirées à différentes températures (graphe A : température ambiante, graphe B : 90°C, graphe C : 120°C, graphe D : 180°C)

On compare des fibres étirées à différentes températures. L'étirement à température ambiante ne semble pas modifier la cristallinité de fibres. On voit une légère augmentation de la cristallinité des fibres étirées à 90°C, et plus la température est importante, plus cette augmentation est marquée.

- Impact de la vitesse de refroidissement

Nous avons vu précédemment que la vitesse de refroidissement n'avait pas d'impact significatif sur l'orientation des chaînes polymères, regardons maintenant si elle en a sur sa cristallinité (Figure II-24).

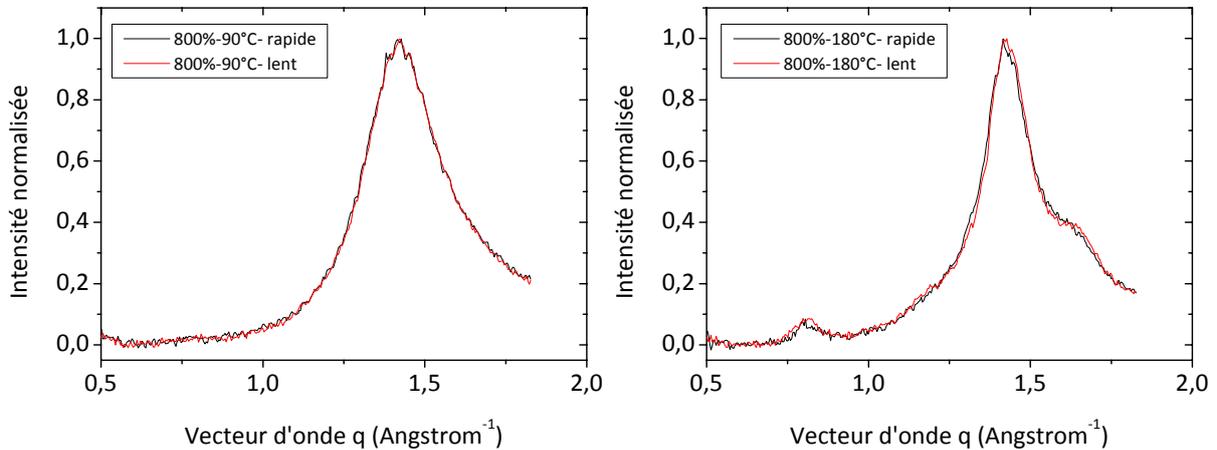


Figure II-24 : Intensités diffractées normalisées en fonction du vecteur d'onde par des fibres de nanotubes monoparoie étirées à 800% à différentes températures (graphe de gauche : 90°C, graphe de droite : 180°C) et différentes vitesses de refroidissement (noir : rapide, rouge : lent)

Que ce soit à 90 ou à 180°C, la cristallinité ne semble pas modifiée par la vitesse de refroidissement. Comme pour les orientations, sans doute qu'un refroidissement plus brutal (trempe) diminuerait le taux de cristallinité. Mais le but est ici de voir plutôt s'il n'était pas nécessaire d'effectuer un refroidissement très lent pour optimiser la cristallinité.

- Impact sur la cinétique de solubilisation des fibres

Le PVA est par nature hydrosoluble, cependant sa cinétique de solubilisation est fortement dépendante du taux d'hydrolyse et du degré de cristallinité ^[Sakurada]. Nous comparons ici de manière qualitative le comportement d'une fibre non traitée et d'une fibre étirée à chaud à 180°C après immersion dans de l'eau distillée à température ambiante (Figure II-25).

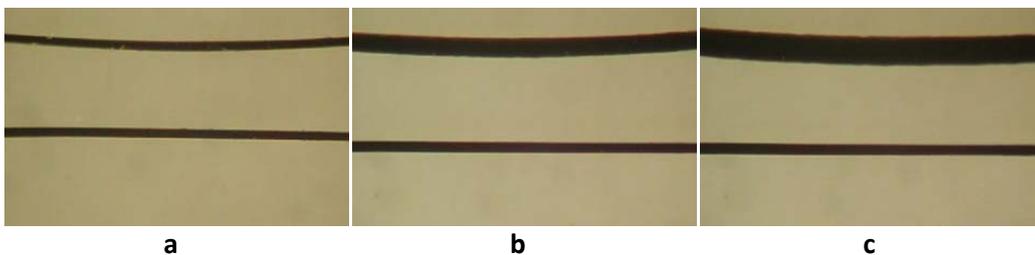


Figure II-25 : Comparaison du comportement de deux fibres immergées dans de l'eau distillée à température ambiante (la fibre du haut n'a pas subi de traitement à l'issue de la synthèse, la fibre du bas a été étirée à chaud à 180°C) **a** : Les fibres sont à l'air libre, leur diamètre est d'environ 30 µm ; **b** : 10 secondes après immersion dans l'eau distillée. On observe le gonflement de la fibre non traitée ; **c** : 40 secondes après immersion : la fibre étirée à chaud est imperméable.

Après 1 minute d'immersion dans l'eau distillée, la fibre n'ayant pas subi de traitement voit son diamètre multiplié par un facteur 4, alors que la fibre étirée à chaud reste inchangée.

Cette expérience qualitative confirme l'intérêt d'étirer les fibres à haute température. En modifiant la cristallinité de la fibre, on change ainsi ses propriétés de résistance à l'eau. Il s'agit d'un paramètre important à maîtriser en fonction des applications envisagées. Il semble par exemple indispensable de pouvoir produire des fibres imperméables pour des applications textiles de type gilets pare balles.

DISCUSSION

L'augmentation de la cristallinité du polymère par les étirements à chaud vient de la mobilité apportée aux chaînes amorphes par l'élévation de température qui leur permet de se réarranger de manière à agrandir les domaines cristallins, voire à en former de nouveaux lorsque la température est abaissée ^[Nielsen]. Ces phénomènes sont donc en général régis par le temps et la température. Les étirements à chaud étant tous effectués dans les mêmes conditions de durée pour un taux d'étirement donné, plus la température augmente, plus la cristallinité augmente. Des études réalisées sur le PVA seul ont montré qu'en dessous de 140°C, l'augmentation de la cristallinité était négligeable quelle que soit la durée du traitement ^[Sakurada], ce qui confirme les résultats présentés. Le gain en mobilité apporté par l'élévation de température à 90°C n'est pas suffisant pour permettre l'augmentation de la cristallinité. Il semble nécessaire de chauffer au moins à 140°C pour voir un effet direct.

Pour favoriser la cristallisation, on peut également envisager de chauffer les fibres plus longtemps. Il a cependant été montré que le degré de cristallinité atteignait un plateau au bout d'un certain temps d'autant plus rapide que la température du traitement est élevée et que le poids moléculaire du polymère est important ^[Sakurada].

Il semblerait que le fait d'étirer les fibres permette d'améliorer la cristallinité par rapport à un traitement thermique seul. Il est cependant nécessaire d'étirer les fibres à une certaine température : en dessous de 120°C, il n'y a pas d'effet significatif de l'étirement sur la cristallinité. Cependant, tout comme pour l'amélioration de l'orientation, l'augmentation de la cristallinité semble se faire principalement dans les 200 premiers pourcents d'étirement. Ces deux phénomènes ne sont sans doute d'ailleurs pas décorrélés. En effet, lorsqu'on oriente le polymère en étirant les fibres, les chaînes s'alignent dans l'axe de la fibre, donc plus ou moins parallèlement les unes aux autres. Cette pré-structuration des chaînes facilite sans doute la cristallisation de certains domaines amorphes lorsque la température est abaissée. La majeure partie de l'orientation des chaînes s'effectuant dans

les 200 premiers pourcents, il semble également logique que l'amélioration de la cristallinité se fasse principalement dans cette gamme d'allongements. Cependant, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la température d'étirement a une grande importance. Ainsi, plus la température augmente, plus l'amélioration de la cristallinité par l'étirement est importante.

La cristallisation du PVA est probablement un phénomène beaucoup plus rapide, il serait intéressant d'étudier l'évolution du pic de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement et de le comparer à celle d'une fibre de nanotubes : ceux-ci accélérant peut être ce phénomène en jouant le rôle d'agents de nucléation [Coleman 2004].

II.2.4 PROPRIETES MECANIQUES

Nous venons de mettre en évidence les modifications structurales induites par les étirements à chaud. Dans ce paragraphe, nous étudions l'impact qu'ils ont sur les propriétés mécaniques des fibres afin d'essayer d'établir une corrélation entre structure et propriétés. Les tests de traction sont réalisés selon le protocole décrit au paragraphe II.1.3.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

- Influence du taux d'étirement

Nous présentons tout d'abord l'influence du taux d'étirement sur les comportements en traction des fibres (Figure II-26).

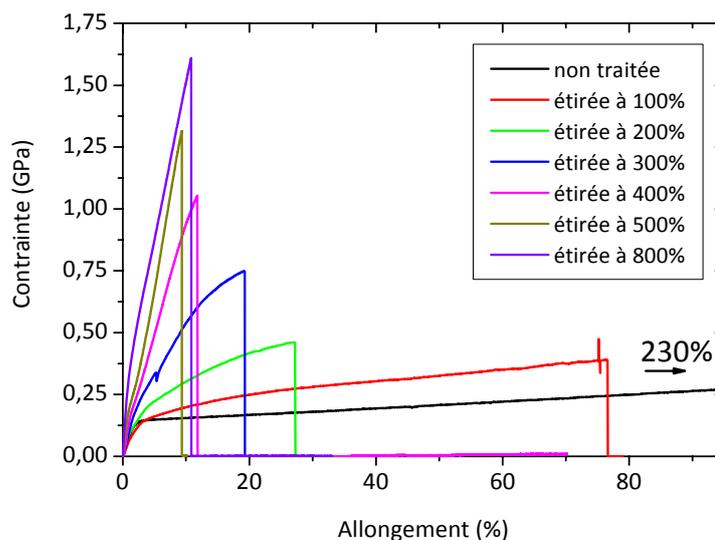


Figure II-26 : Courbes de traction de fibres de nanotubes monoparois Elicarb étirées à 180°C, en fonction du taux d'étirement.

Le seuil de rupture des fibres diminue avec leur taux d'étirement, par contre le module d'Young et la contrainte à la rupture augmentent très significativement. Le tableau II-4 résume les principaux résultats.

Pourcentage d'allongement (%)	0	100	200	300	400	500	600	800
Module d'Young (GPa)	7	12	17.2	20	24	32	42.6	46
Renforcement (GPa)	40	55	81	95	115	155	208	225
Contrainte à la rupture (GPa)	0.60	0.39	0.66	0.70	0.99	1.32	1.28	1.60
Seuil de rupture (%)	300	76.6	27.5	17.3	13	11	10.7	10.4
Energie de rupture (J/g)	650	157	82	71	60.1	42	48.7	55

Tableau II-4 : Principales propriétés mécaniques de fibres de nanotubes monoparoi Elicarb étirées à 180°C, en fonction de leur taux d'étirement. Les renforcements sont calculés par rapport au module du PVA. Les fibres contiennent environ 20% de nanotubes en masse.

Les valeurs moyennes confirment les tendances observées à la figure II-26, ce qui se traduit par un renforcement d'autant plus efficace que le taux d'étirement est important. Les propriétés des fibres sont ainsi complètement modifiées. La diminution du seuil de rupture avec le taux d'allongement entraîne la diminution globale de l'énergie de rupture. Cependant, l'énergie absorbée à un taux d'allongement donné augmente nettement comme en témoigne la figure I-27.

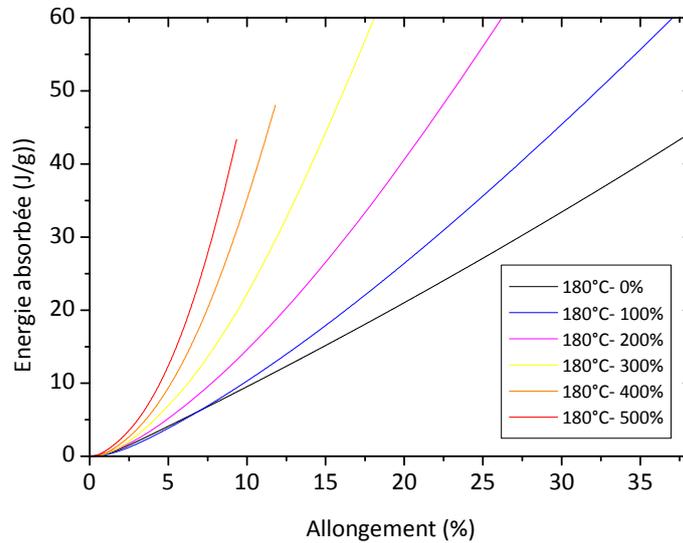


Figure II-27 : Evolution de l'énergie absorbée lors d'un test de traction, par des fibres de nanotubes monoparoi pré-étirées à 180°C à différents taux d'allongement.

- Influence de la température d'étirement

Nous avons vu que la température d'étirement jouait également un rôle sur la structure des fibres en modifiant plus ou moins la cristallinité du polymère. Nous avons donc regardé son impact sur des fibres étirées de 800% (Figure II-28).

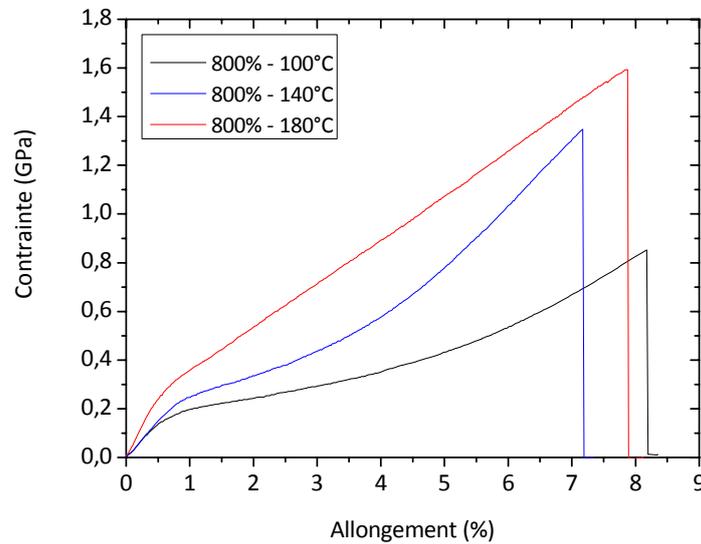


Figure II-28 : Courbes de traction de fibres de nanotubes monoparoi Elicarb étirées de 800%, à différentes températures.

Les principales propriétés sont résumées dans le tableau II-5.

Température d'étirement (°C)	100	140	180
Module d'Young (GPa)	29.2	32.4	52.4
Renforcement (GPa)	141	157	257
Contrainte à la rupture (MPa)	1021	1348	1594
Seuil de rupture (%)	8.2	7.2	7.9
Energie de rupture (J/g)	23.5	30.7	49.5

Tableau II-5 : Propriétés mécaniques de fibres de nanotubes monoparoi étirées à 800% à différentes températures.

Les comportements mécaniques des fibres étirées à 100 et 140°C sont sensiblement différents du comportement de la fibre étirée à 180°C. Dans les trois cas, l'étirement améliore le module et la contrainte à la rupture, cependant plus la température est élevée, plus cette amélioration semble importante. Le seuil de rupture, quant à lui, est surtout affecté par le taux

d'étirement, comme nous avons pu le voir dans le paragraphe précédent, plus que par la température.

Pour décorréler effet d'orientation et effet de cristallinité, nous avons comparé les comportements mécaniques des fibres non traitées à celles de fibres traitées thermiquement mais non étirées. (Figure II-29)

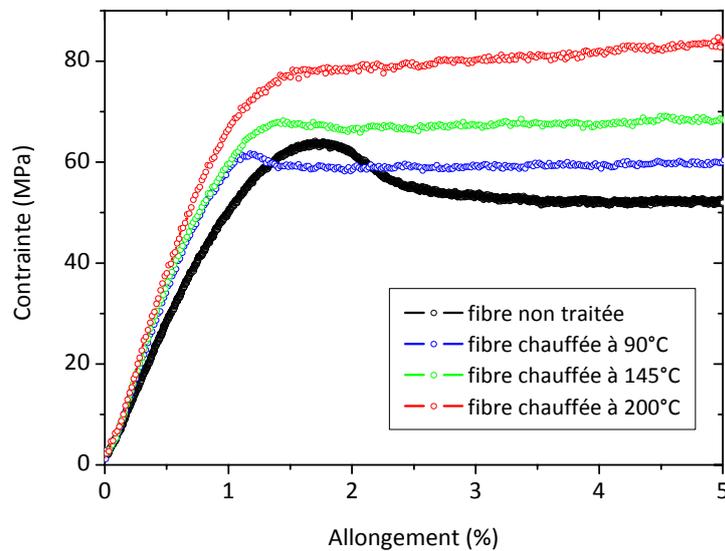


Figure II-29 : Comparaison du comportement mécanique à faibles taux de déformation de fibres non étirées, traitées thermiquement à différentes températures.

Température de traitement (°C)	-	90	145	200
Module d'Young (GPa)	5.5	7.4	7.8	9.2
Renforcement (GPa)	30	43	45	55
Seuil de rupture (%)	320	270	245	170

Tableau II-6 : Principales propriétés mécaniques de fibre de nanotubes Elicarb chauffées pendant 30min à différentes températures.

Le traitement thermique entraîne effectivement une augmentation du module d'Young mais qui reste relativement faible et la différence de renforcement entre 90°C et 200°C est nettement inférieure à celle observée pour les fibres étirées. La limite d'élasticité et le seuil de rupture sont plus faibles, conformément aux comportements classiques des polymères.

Enfin l'allure des courbes change sensiblement. Le pic de transition entre le domaine élastique et le domaine plastique diminue avec la température de traitement jusqu'à disparaître complètement pour des traitements à haute température.

Lorsque les fibres sont en plus étirées, le module d'Young et la contrainte à la rupture augmentent de manière nettement plus importante (Figure II-30). On observe également une évolution sur les fibres étirées à chaud. Pour les étirements à 100 et 140°C, on observe une phase transitoire à la fin du domaine élastique durant laquelle l'évolution de la contrainte est très peu marquée. Cette phase transitoire semble disparaître pour les fibres étirées à 180°C. Cette différence se traduit par une absorption d'énergie plus importante à taux de déformation donné.

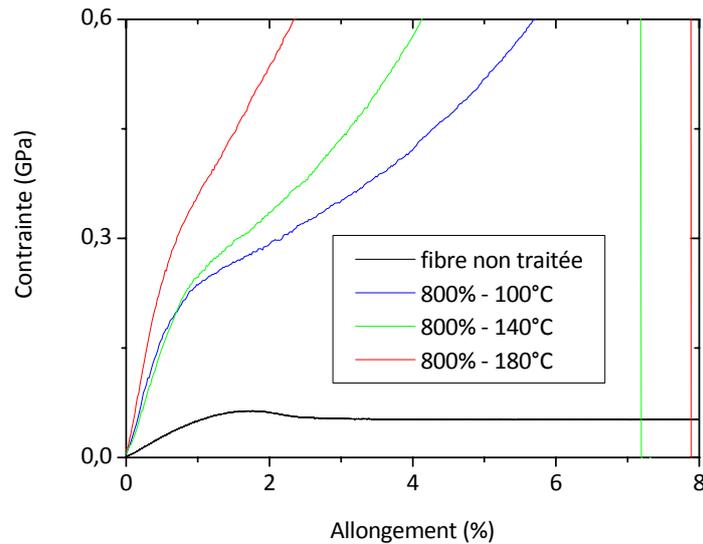


Figure II-30 : Comparaison du comportement mécanique à faible taux de déformation d'une fibre non traitée avec des fibres étirées à 800% à différentes températures.

- Influence de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement ne semble pas avoir d'impact apparent ni sur l'orientation des chaînes de PVA et des nanotubes, ni sur la cristallinité du polymère.

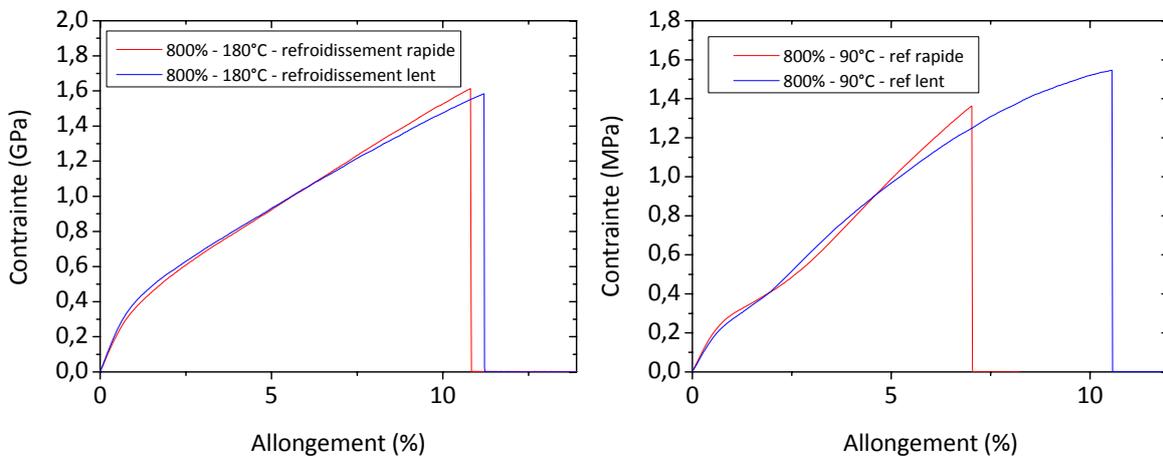


Figure II-31 : Courbes de traction de fibres de nanotubes monoparoi Elicarb étirées de 800%, à 90°C (graphe de droite) et 180°C (graphe de gauche), et refroidies à différentes vitesses.

Les tests mécaniques confirment les caractérisations structurales. Dans la gamme de vitesse étudiée, la vitesse de refroidissement ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques des fibres de nanotubes.

DISCUSSION

Les résultats expérimentaux montrent que les étirements à chaud ont un impact important sur les propriétés des fibres, dans cette discussion, nous tenterons de corréler ces modifications de propriétés aux modifications de structure décrites précédemment.

- Effet d'orientation des chaînes polymères

Les étirements à chaud entraînent en premier lieu l'orientation des chaînes polymères dans l'axe d'étirement. L'orientation moléculaire dans une direction privilégiée entraîne généralement une augmentation de la contrainte à la rupture pour une sollicitation dans cette direction et une diminution dans les directions perpendiculaires. La même tendance est observée pour le module d'Young et la contrainte d'élasticité, bien qu'elle soit moins marquée ^[Nielsen] (Figure II-32).

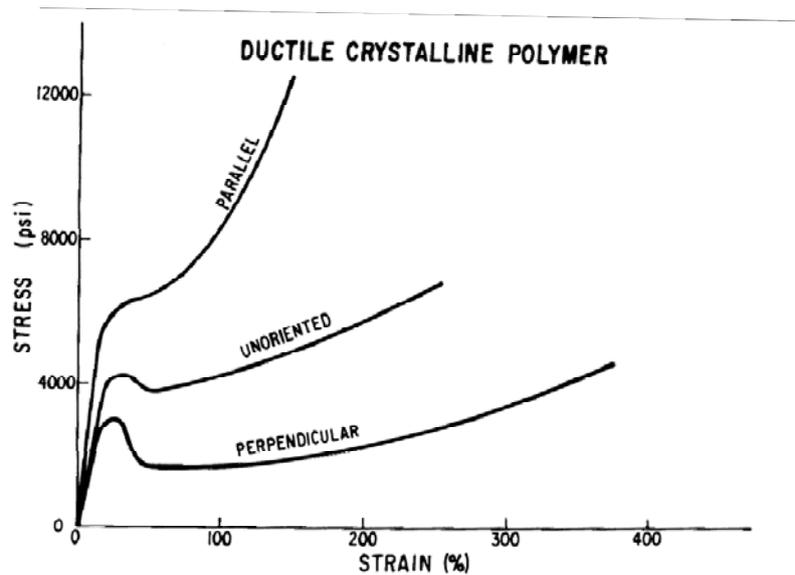


Figure II-32 : Comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin ductile

Lorsque les chaînes polymères présentent un degré important d'orientation, si une contrainte est appliquée selon la direction d'orientation, elle s'applique directement sur les liaisons covalentes des chaînes alors qu'une contrainte selon la direction perpendiculaire sollicitera les liaisons inter chaînes qui sont généralement de plus faible énergie (liaisons van der Waals par exemple), d'où la modification des comportements mécaniques observée ^[Nielsen].

En ce qui concerne le PVA en particulier, des études ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques par étirement à chaud des fibres brutes (Tableau II-7) ^[Sakurada].

Taux d'étirement	Contrainte à la rupture (MPa)	Seuil de rupture (%)
1	166	74.2
2	254	37.2
3	380	21.9
4	587	13.2
5	674	13.3
6	737	9.1
7	780	7.5
8	1050	6.9
9	1100	6.6

Tableau II-7 : Evolution de la contrainte à la rupture et du seuil de rupture de fibres de PVA en fonction du taux d'étirement à chaud ^[Sakurada].

On observe les mêmes tendances que pour les fibres de nanotubes avec une amélioration significative de la contrainte à la rupture et une diminution du seuil de rupture. Cette baisse de ductilité peut résulter de précontraintes imposées aux chaînes amorphes qui relient les domaines cristallins les uns aux autres et qui jouent un rôle très important dans les propriétés mécaniques du matériau ^[Nielsen].

- Effet d'orientation des nanotubes

L'orientation des nanotubes est un facteur très important pour améliorer le renforcement du matériau. *Badaire & al.* avaient déjà montré qu'en étirant les fibres en solvant on améliorait leur module d'Young. Dans le cas des étirements à chaud, on peut voir que le renforcement est également grandement amélioré. Cependant il n'est pas évident de décorrélérer l'effet d'orientation de l'effet de cristallinité. En effet, nous avons pu voir que la température d'étirement avait non seulement un impact sur la cristallinité du polymère mais également sur l'orientation des nanotubes. A taux d'étirement identique, les nanotubes sont d'autant mieux orientés que la température d'étirement est élevée, donc les différences de renforcement observés pour les fibres étirées de 800% à différentes températures ne peuvent pas être attribuées uniquement à l'amélioration d'orientation. Cependant, nous avons vu que les étirements à 100°C ne semblaient pas améliorer de manière significative la cristallinité des fibres, on peut donc en conclure, que la différence de

renforcement entre les fibres non traitées et les fibres étirées à 100°C est principalement due aux effets d'orientation.

- Effet de cristallinité

Les résultats obtenus sur les fibres traitées thermiquement mais non étirées sont conformes aux comportements classiques de polymères semi-cristallins, une augmentation du taux de cristallinité conduit à une amélioration du module d'Young et de la contrainte élastique, par contre le domaine élastique diminue généralement ainsi que le seuil de rupture ^[Nielsen]. Cependant les différences de renforcement entre 90 et 180°C sont nettement moins importantes que pour des fibres étirées. Les différences de renforcement entre les fibres étirées à des températures différentes ne peuvent donc être ni attribuées à des effets d'orientation, ni à des effets de cristallinité, mais bel et bien à une conjugaison des deux.

On peut ainsi imaginer que les nanotubes, orientés par l'effet de l'étirement, sont fixés dans cette conformation par les chaînes polymères dont la cristallisation est favorisée par des températures élevées. Plus la température est proche de 180°C, plus le polymère cristallise et donc bloque le réseau de nanotubes dans la conformation étirée. De plus, des études ont montré que la cristallisation était favorisée à l'interface PVA-nanotubes ^[Coleman 2004], ce qui renforce l'hypothèse d'un réseau de nanotubes figé par une gangue de polymère cristallisé. L'augmentation du renforcement s'expliquant alors par la conjugaison d'un réseau de nanotubes bien orientés avec une adhésion entre les nanotubes et la matrice renforcée.

Remarques : Nous avons transmis des fibres à l'équipe de D. Wagner au Weizmann Institute of Science, pour des études par spectroscopie Raman. Des résultats préliminaires montrent que lors des premiers pourcents de déformation des fibres, on observe un déplacement de la bande D* des nanotubes (Figure I-33). La fréquence de résonance de cette bande est directement liée à la distance inter carbone au sein des nanotubes ^[Zhao]. Le déplacement de cette bande lorsque la fibre est étirée prouve donc que les nanotubes sont déformés et par conséquent, qu'il existe un bon transfert de contrainte entre la matrice polymère et les nanotubes. La pente de la courbe représentant l'évolution de la position de la bande D* en fonction de l'allongement et traduit l'adhésion des nanotubes à la matrice polymère.

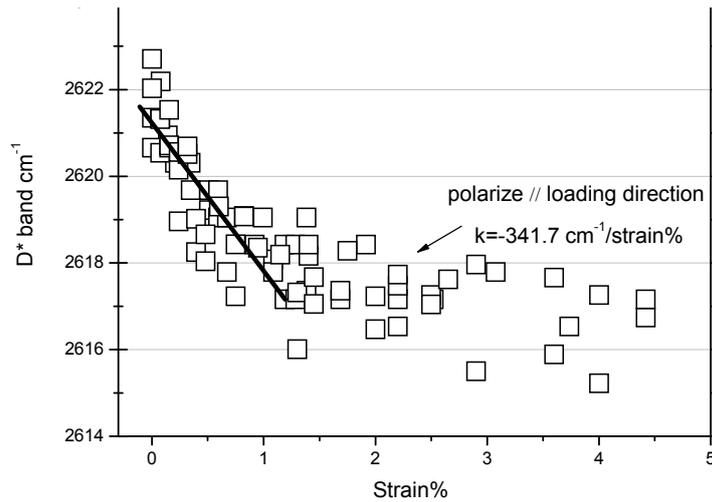


Figure II-33 : Evolution de la bande D* des nanotubes de carbone en fonction du taux d'allongement de la fibre. Le décalage de la position de la bande D* lors du premier pourcent d'allongement montre la déformation des nanotubes et prouve donc que la sollicitation mécanique de la fibre se répercute sur les nanotubes. Mesures réalisées au Weizmann Institute of Science.

II.3 MODIFICATIONS DE LA STRUCTURE DES FIBRES PAR RETICULATION DU POLYMERE

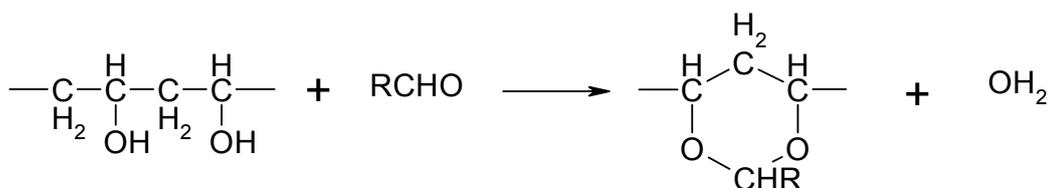
L'adhésion entre les chaînes de PVA et les nanotubes est un facteur critique pour les propriétés mécaniques des fibres. Nous avons vu que les étirements à chaud permettaient d'homogénéiser la structure et notamment de renforcer cette interface nanotubes-matrice. Une autre voie d'amélioration des propriétés mécaniques peut consister à réticuler les chaînes de polymères entre elles afin de renforcer la matrice et éventuellement de créer des liaisons covalentes avec les nanotubes de carbone. Ce sous chapitre présente des résultats préliminaires de tentative de réticulation du polymère par traitement chimique et irradiation.

II.3.1 TRAITEMENT CHIMIQUE

PROTOCOLE

Plusieurs solutions sont envisageables pour réticuler les chaînes de polymères entre elles. Un procédé largement employé dans l'industrie des fibres de PVA est l'acétalisation. Il s'agit d'un procédé employé principalement pour augmenter la résistance à l'eau des fibres.

Le principe de la réaction est le suivant :



En utilisant un dialdéhyde, on peut envisager lier de manière covalente les chaînes de PVA entre elles et ainsi réticuler la matrice. La réaction est généralement catalysée en milieu acide et par chauffage.

A l'issue de la synthèse, nous avons donc immergé des fibres dans une solution de glutaraldéhyde (dialdéhyde) et d'acide sulfurique à 80°C pendant 1 heure. Le but de ces tests préliminaire n'est pas d'établir un protocole optimisé, mais avant tout de mettre en évidence un éventuel effet de ce type de traitement.

IMPACT SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Des tests ont été réalisés sur différents types de fibres. De manière globale, les propriétés mécaniques sont détériorées par le traitement chimique. Cependant, des fibres de nanotubes multiparois présentant des fonctions acides carboxyliques en surface voient leur module d'Young amélioré par ce traitement (Figure II-34).

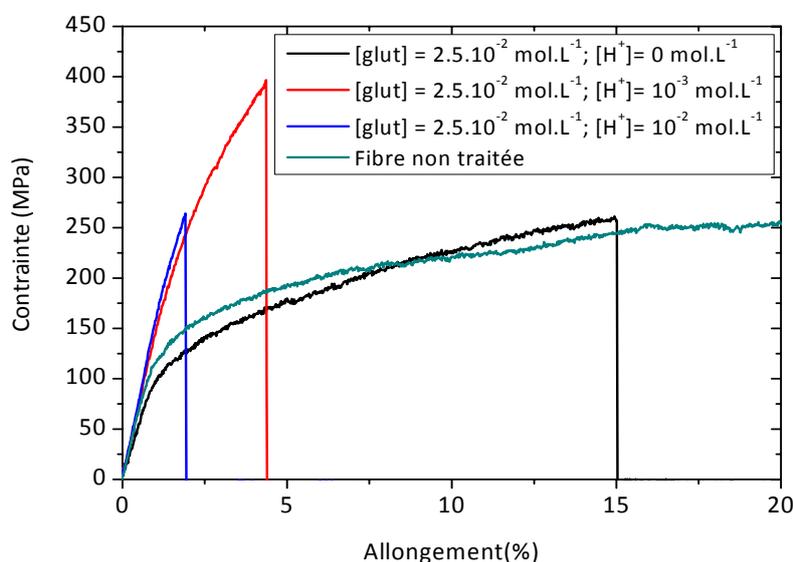


Figure II-34 : Courbe de traction de fibres contenant environ 20% massique de nanotubes multiparois fonctionnalisés COOH ayant subies différents traitements chimiques

Traitement	Non traitée	Traitée, [H ⁺]=0 mol.L ⁻¹	Traitée, [H ⁺]=10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Traitée, [H ⁺]=10 ⁻² mol.L ⁻¹
Module D'Young (GPa)	10	5	16	16
Renforcement (GPa)	45	20	75	75
Contrainte à la rupture (MPa)	275	250	400	250
Seuil de rupture (%)	150	15	5	2

Tableau II-8 : Résumé des principales propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure II-34

L'acétalisation semble rigidifier la structure de la fibre, cependant le seuil de rupture diminue de manière très importante. Nous attribuons cette augmentation du module et de la contrainte à une réticulation possible des chaînes polymère avec les nanotubes. La diffraction des rayons X ne présente pas de modifications de la cristallinité du polymère, l'acétalisation ne met donc pas en jeu les domaines cristallins mais uniquement les chaînes amorphes ^[Sakurada]. Ce qui explique pourquoi les fibres classiques ne voient pas d'amélioration de leur propriétés, tout particulièrement les fibres étirées à chaud qui présentent déjà une cristallinité importante. Les nanotubes étant probablement gainés d'une couche de PVA cristallisé, la réticulation polymère-nanotube n'est pas possible. L'immersion en milieu acide fort peut expliquer la détérioration des propriétés des fibres dans la plupart des cas.

II.3.2 IRRADIATION

PROTOCOLE

Ces essais préliminaires ont été réalisés en collaboration avec JP. Salvetat du CRMD d'Orléans. Les fibres ont été soumises à différentes doses d'irradiation par faisceau d'électrons à Orléans. L'effet attendu de l'irradiation étant la formation de radicaux sur les chaînes polymères pouvant entraîner la réticulation de la matrice.

IMPACT SUR LES PROPRIETES MECANIQUES

Comme pour l'acétalisation, on peut voir une amélioration du module d'Young, s'accompagnant d'une diminution du seuil de rupture (Figure II-35). Par contre, il ne s'agit pas ici de nanotubes ayant été préalablement fonctionnalisés.

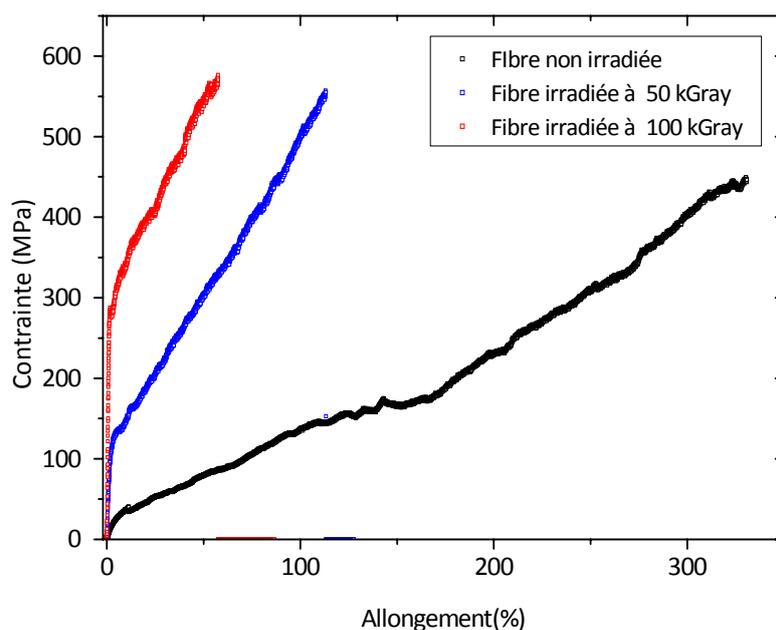


Figure II-35 : Courbes de traction de fibres contenant environ 15% massique de nanotubes monoparoi Hipco, soumises à différentes doses d'irradiation

Irradiation (kGrays)	0	50	100
Module d'Young (GPa)	2	9	31
Renforcement (GPa)	7	60	200
Contrainte à la rupture (MPa)	447	555	570
Seuil de rupture (%)	331	113	57

Tableau II-9 : Propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure II-35

L'amélioration du renforcement par irradiation est nette. Tout comme l'acétalisation, il est probable qu'elle résulte de la réticulation des chaînes polymères en elles, entraînant le durcissement de la structure. La diffraction des rayons X ne montre pas d'évolution de la cristallinité du polymère (Figure II-36). Cette étude est encore préliminaire, des échantillons étirés à chaud sont actuellement testés et il semble qu'il n'y ait pas d'amélioration du renforcement notable. L'irradiation agirait donc également principalement sur les domaines amorphes et n'aurait pas d'effet sur un réseau déjà cristallisé.

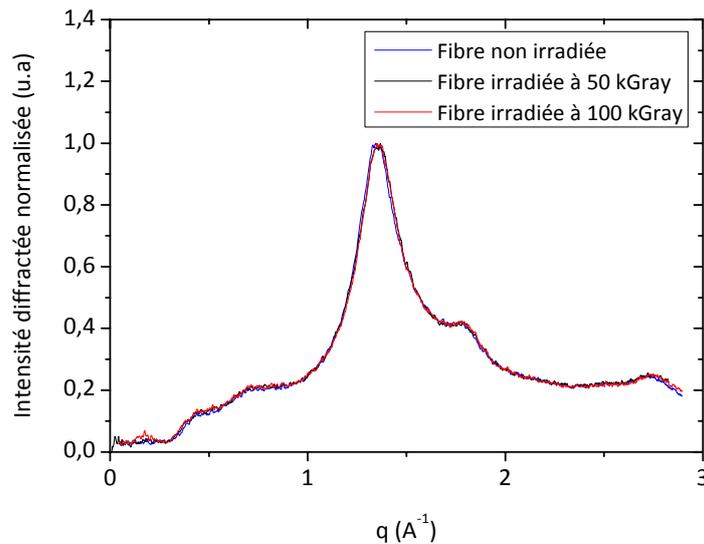


Figure II-36 : Intensité diffractée normalisée en fonction du vecteur d'onde par des fibres de nanotubes Hipco soumises à différentes doses d'irradiation.

II.3.3 BILAN

Les résultats que nous venons de présenter sur la réticulation du polymère sont très préliminaires. Que ce soit par acétalisation ou par irradiation, les conditions expérimentales restent à optimiser, mais il semblerait qu'il puisse y avoir un effet de réticulation de la matrice. Il se traduit par une amélioration du renforcement, accompagné par une forte diminution du seuil de rupture. Il ne semble par contre pas y avoir d'effet sur les fibres étirées à chaud. Il s'agit en tous cas de traitements qu'il reste à explorer. On pourrait par exemple envisager de coupler ces traitements à des étirements en solvant (ne modifiant donc pas la cristallinité), pour voir si on retrouve le même type de propriétés qu'en étirant les fibres à chaud.

II.4 CONCLUSION DU CHAPITRE II

Les fibres composites nanotubes de carbone – PVA présentent un potentiel très intéressant notamment en ce qui concerne leurs propriétés d'absorption d'énergie. Nous avons vu qu'en optimisant les conditions de filage, en utilisant du PVA de haut poids moléculaire et à fort taux d'hydrolyse, il était possible d'obtenir des fibres dont l'énergie de rupture est la plus haute jamais atteinte à ce jour pour un matériau. Ces bonnes propriétés d'absorption d'énergie sont associées à des seuils de rupture très importants, témoins de la qualité et de l'homogénéité des fibres. Ces fibres peuvent d'ores et déjà présenter un intérêt pour diverses applications associées à l'absorption d'énergie.

Cependant, pour certaines applications comme les vêtements de protection en général et les gilets pare-balles en particulier, il est nécessaire de se rapprocher des comportements mécaniques de fibres synthétiques telles que les fibres de polyaramides type Kevlar. Il est donc impératif d'obtenir des fibres présentant de bonnes propriétés d'absorption d'énergie à faibles taux de déformations. Pour modifier les propriétés mécaniques des fibres, il est nécessaire de modifier leur structure. En s'inspirant des procédés développés dans l'industrie des fibres de PVA classiques, nous avons développé un procédé d'étirement à chaud. Ce procédé a pour impact d'améliorer le module d'Young et la contrainte à la rupture des fibres de PVA mais de diminuer leur seuil de rupture.

Dans ce chapitre nous avons donc étudié l'influence des différents paramètres du procédé d'étirement à chaud sur la structure des fibres et sur leurs propriétés mécaniques.

Les principales **modifications structurales apportées par les étirements à chaud** sont **l'amélioration de l'orientation des chaînes polymères et des nanotubes** ainsi que **l'augmentation de la cristallinité du polymère**. Il s'avère que ces modifications structurales œuvrent toutes dans le sens d'une **amélioration du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres**. Leurs seuils de rupture diminuent généralement similairement aux modifications observées sur fibres de PVA classiques. Il en résulte des **capacités d'absorption d'énergie à faibles taux de déformation grandement améliorées** ^[Miaudet 2005].

Des études plus précises nous ont permis de déterminer les paramètres d'étirement pour une amélioration de la cristallinité et des orientations maximales.

La cristallisation est favorisée par des étirements réalisés à des températures proches de la température de fusion du PVA. Cependant nous avons vu que la dégradation du PVA fortement hydrolysé débutait vers 200°C. 180°C semble donc présenter un bon compromis, c'est une température à laquelle le PVA subit peu de dégradation et qui permet tout de même d'augmenter sa cristallinité de manière significative. Le fait d'étirer les fibres en plus de les chauffer semble maximiser cette 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, cependant les quelques degrés d'orientation gagnés par des étirements à des taux plus importants ont un très grand impact sur les propriétés mécaniques. La vitesse de refroidissement après étirement ne semble par contre pas être un paramètre critique. Il n'est pas nécessaire de refroidir les fibres très lentement pour optimiser leur cristallinité. **L'étirement optimal consiste donc à étirer les fibres à un taux maximal à une température d'environ 180°C et d'effectuer un refroidissement standard** (Figure II-37).

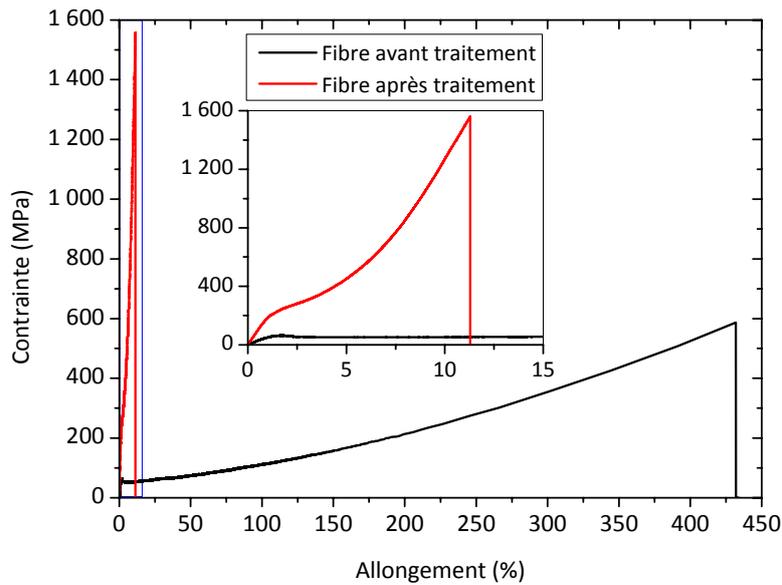


Figure II-37 : Courbes de traction d'une fibre non traitée (noir) et d'une fibre étirée à chaud de 800% à 180°C [Miaudet 2005]

En étirant les fibres à chaud, il est ainsi possible d'obtenir des fibres avec des degrés d'orientation très importants : $\pm 5^\circ$ pour les chaînes de PVA et $\pm 10^\circ$ pour les nanotubes. Ces fibres présentent des propriétés d'absorption d'énergie différentes des fibres non traitées. Leur seuil de rupture étant plus bas, les énergies à la rupture sont moins importantes, cependant à faible taux de déformation leur propriétés deviennent compétitives et même supérieures à celles de fibres synthétiques comme le Kevlar, avec **des énergies de l'ordre de 65 J/g à 10% de déformation**, ce qui est très intéressant pour les applications de type gilets pare balles par exemple [Miaudet 2005].

Chapitre III- Propriétés thermo-mécaniques de fibres de nanotubes de carbone : effet mémoire de forme

Pour les matériaux polymères, on parle d'effet mémoire de forme thermo-induit lorsqu'après avoir été préalablement déformés à haute température puis refroidis sous contrainte, ils peuvent recouvrir partiellement ou complètement leur forme initiale par une nouvelle élévation de la température. Leur développement concerne principalement des applications biomédicales, des gaines thermo rétractables, des structures déployables, des mousses, des emballages, des jouets, etc.

Le comportement thermomécanique des polymères à mémoire de forme dépend de différents facteurs: la structure chimique, le poids moléculaire, le taux de réticulation, et la proportion de domaines amorphes et cristallins ^[Lendlein 2002-a ; Miyamoto, Kim, Gall 2005, Tobushi, Hu, Morshedean, Lendlein 2002-b]. Comparativement à d'autres matériaux à mémoire de forme, les polymères présentent la particularité de pouvoir grandement se déformer à la fois lors de la pré-déformation, mais également lorsqu'ils tendent à recouvrer leur forme initiale. Malheureusement, ces taux de recouvrement importants sont généralement associés à de faibles contraintes générées de seulement quelques MPa ^[Lendlein 2002-a, Kornbluh, Lendlein 2002-b]. Par conséquent, la densité d'énergie qui en résulte ^[Spinks 2005] est plutôt faible, comparée aux autres technologies d'actionneurs existantes ^[Kornbluh, Zupan]. Cette contrainte générée dépend à la fois de l'énergie emmagasinée par le matériau lors de la pré-déformation et de son aptitude à fixer ces contraintes. Les matériaux à haute énergie de rupture semblent donc des candidats présentant un potentiel intéressant pour des effets mémoire de forme.

Nous avons pu voir dans les chapitres précédents que les fibres de nanotubes présentaient une capacité d'absorption d'énergie sans précédent. Ces propriétés d'absorption d'énergie ont été attribuées à la présence des nanotubes jouant le rôle de domaines rigides liés les uns aux autres par une matrice polymère déformable. Cette très grande capacité des fibres de nanotubes de carbone à absorber de l'énergie est une opportunité pour espérer une contrainte générée importante par effet mémoire de forme. De manière qualitative, l'expérience rapportée figure III-1 confirme ce potentiel.

Sur cet exemple, une fibre de 60 μm de diamètre soulève un poids de 1.5 gramme sur 2.7 cm pour une longueur finale de 3.8 cm.

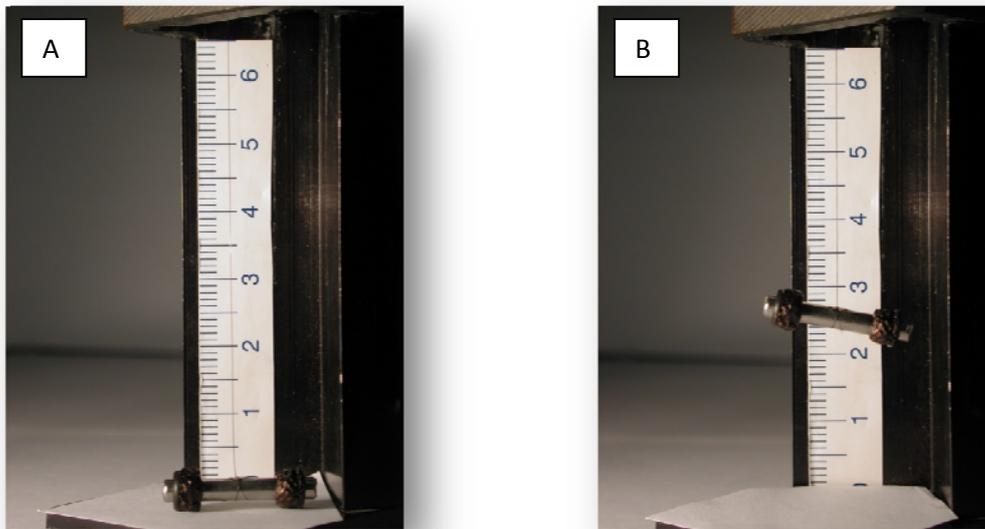


Figure III-1: Fibre de nanotubes de carbone étirée à haute température à laquelle est attaché un poids de 1.5 gramme. A) A température ambiante ; B) Lorsque la fibre est re-chauffée, elle se rétracte et soulève le poids. Le chauffage de la fibre se fait par l'intermédiaire d'une soufflette d'air chaud.

La contrainte générée par le poids sur la fibre est d'environ 5 MPa, ce qui ne l'empêche pas de se rétracter de plus de 40% de sa longueur. Les contraintes générées par les fibres seraient donc potentiellement bien supérieures à 5 MPa, seuil maximum des polymères classiques à mémoire de forme ^[Lendlein 2002-a, Kornbluh, Lendlein 2002-b]. Dans des conditions identiques, on observe la rupture sur des fibres uniquement constituées de PVA, ce qui prouve qualitativement l'apport de la structure composite à ces propriétés de mémoire de forme. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes donc efforcés d'évaluer de manière plus quantitative ces effets mémoire de forme observés sur les fibres de nanotubes. Nous verrons notamment qu'à longueur fixe, les contraintes générées sont effectivement exceptionnellement élevées. De plus, nous mettrons en évidence un effet mémoire de température qui, à notre connaissance, n'a jamais été observé sur d'autres matériaux.

Cette étude a pour but de présenter les principales propriétés des fibres, et nous verrons que les phénomènes de relaxation du polymère, fortement dépendant de la température, influent sur ces propriétés. Les facteurs cinétiques, tels que les vitesses de sollicitations mécaniques et les rampes thermiques, ont probablement également une grande influence que nous n'avons malheureusement pas étudiée dans cette thèse par manque de temps, mais qui constituent une perspective primordiale.

III.1	Détails expérimentaux	127
III.2	Résultats expérimentaux	130
	III.2.1 La pré-déformation	130
	III.2.2 Mesures de contraintes.....	134
	III.2.3 Mesures de taux de recouvrement	137
	III.2.4 Impact sur la structure et les propriétés mécaniques.....	139
	III.2.5 Analyse mécanique dynamique en température	141
III.3	Discussions.....	143
	III.3.1 La pré-déformation	143
	III.3.2 Le taux de rétention	144
	III.3.3 Le taux de rétraction	144
	III.3.4 Les contraintes	145
	III.3.5 La mémoire de température	146
III.4	Conclusion du chapitre III	148

III.1 DETAILS EXPERIMENTAUX

Pour les matériaux polymères, l'effet mémoire de forme thermosensible nécessite généralement une pré-déformation à haute température. Pour les fibres de nanotubes, cette pré-déformation s'apparente aux étirements à chaud présentés au chapitre précédent, elle est donc réalisée selon le même protocole. La figure III-2 rappelle de manière schématique le montage expérimental ainsi que les différentes étapes du traitement.

Une grande variété d'expériences peut être menée pour caractériser l'effet mémoire de forme d'un matériau polymère. Les travaux présentés dans ce manuscrit sont loin d'être exhaustifs, ils constituent les principaux résultats obtenus, avec pour but de mettre en évidence les propriétés intéressantes des fibres de nanotubes. Deux caractéristiques principales de l'effet mémoire de forme ont été étudiées : la contrainte générée et le taux de recouvrement. Tout comme pour les étirements à chaud, on peut étudier l'influence des différents paramètres du procédé de pré-déformation, tels que la température et le taux d'étirement, sur les propriétés de mémoire de forme des fibres. Toutes les caractérisations mécaniques ont été réalisées sur le montage utilisé pour les étirements à chaud (Figure III-2).

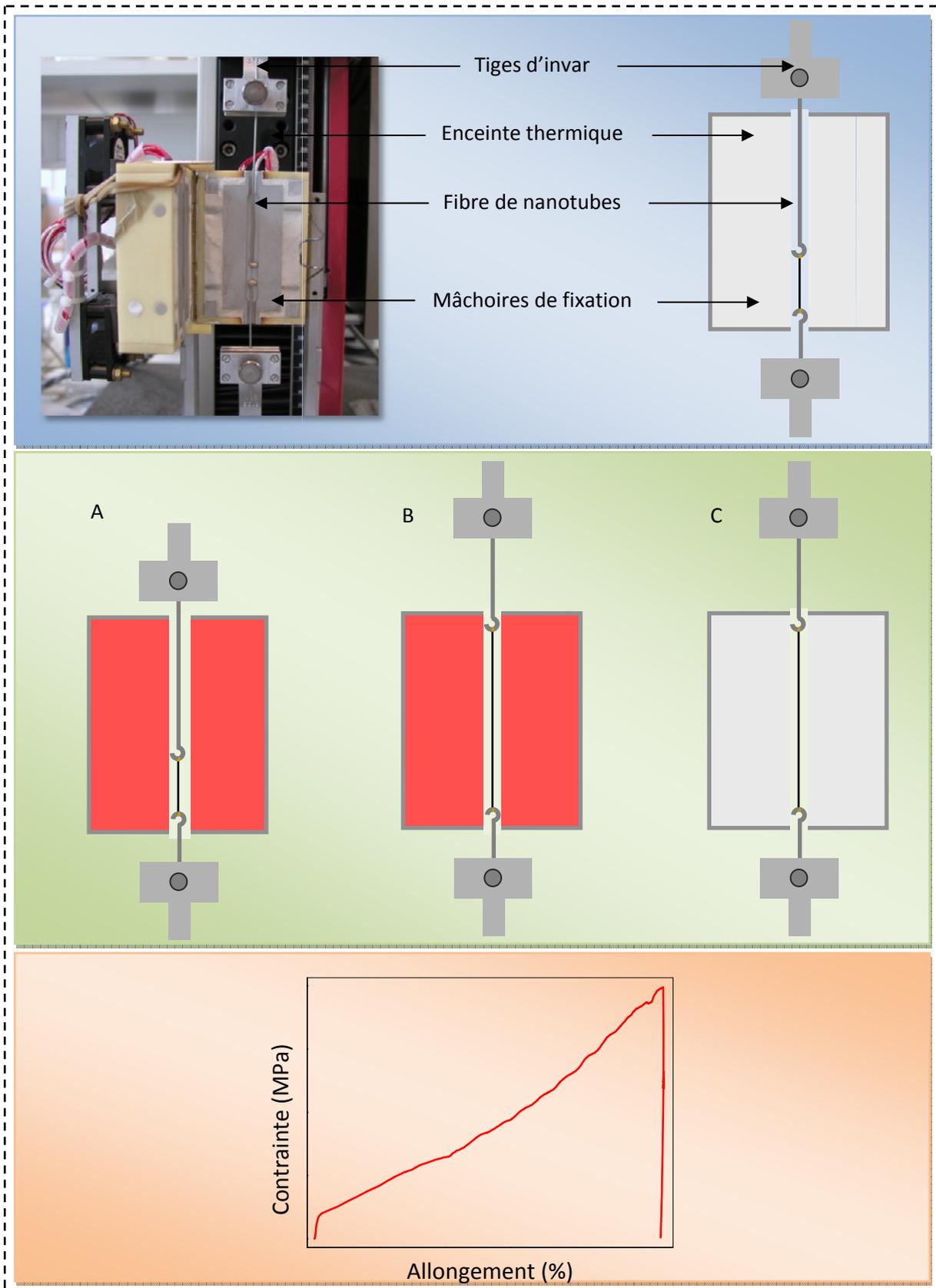


Figure III-2: Encadré bleu : Photographie et représentation schématique du montage expérimental. Encadré vert : **A)** La fibre est chauffée à la température de pré-déformation choisie ; **B)** La fibre est alors étirée jusqu'à l'allongement choisi ; **C)** Elle est ensuite refroidie dans la position étirée. Encadré rouge : Courbe de traction type, à la température de pré-déformation choisie.

Les expériences de mesures de contraintes consistent à maintenir la fibre en position étirée après l'étape de pré-déformation et à la chauffer de nouveau. On mesure alors la contrainte exercée par la fibre pour se rétracter en fonction de la température (Figure III-3).

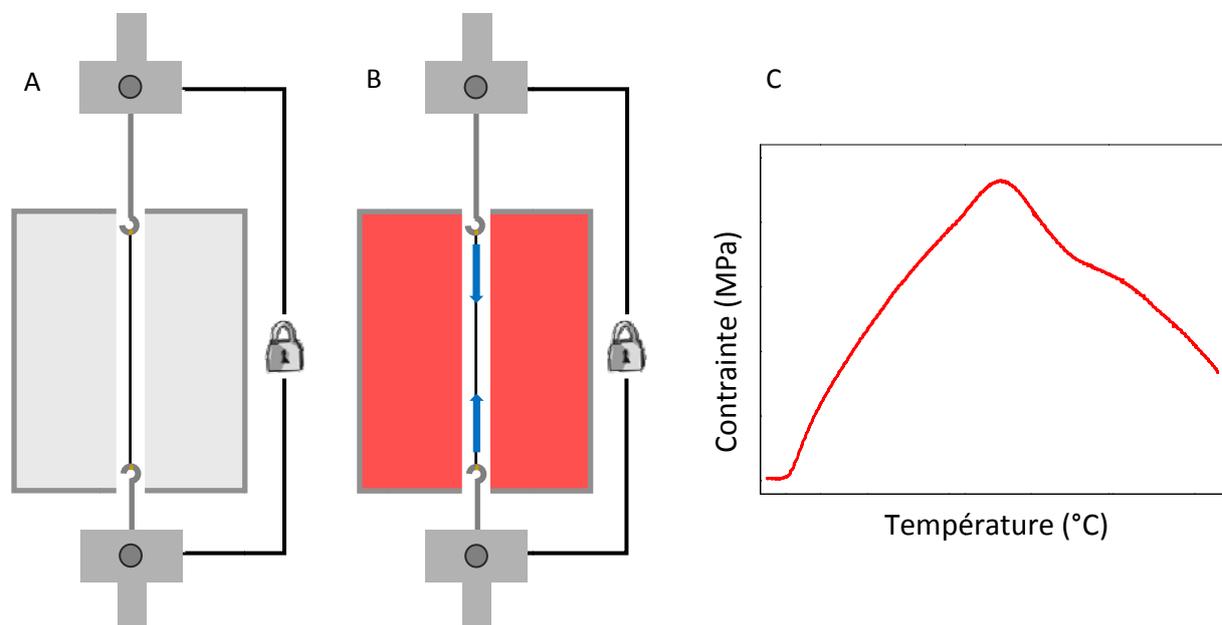


Figure III-3: Mesures de contraintes à allongement fixe. **A)** La fibre est maintenue à position fixe après l'étape de pré-déformation ; **B)** La fibre est chauffée et exerce une contrainte sur les mâchoires de traction dont l'une est reliée à un capteur de force ; **C)** Mesure de la contrainte type exercée par la fibre en fonction de la température.

Inversement, les mesures de taux de recouvrement consistent à enregistrer la variation de longueur de la fibre lorsqu'elle est chauffée sans contrainte mécanique (Figure III-4).

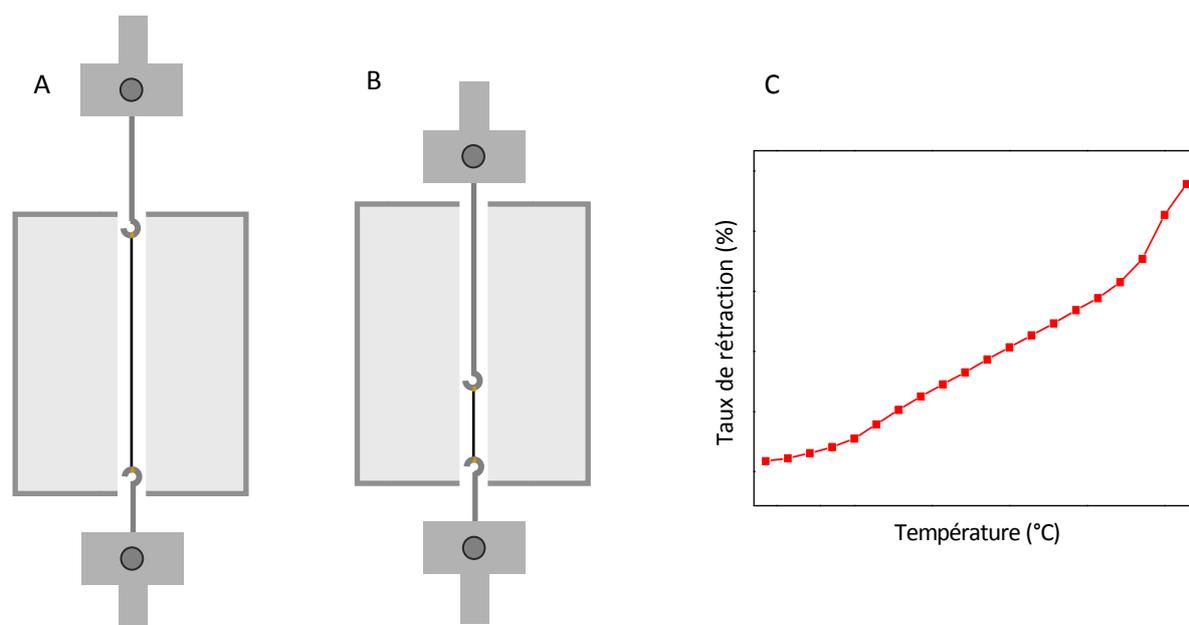


Figure III-4: Mesures de taux de rétraction **A)** Fibre pré-déformée soumise à aucune contrainte ; **B)** Rétraction de la fibre par effet mémoire de forme lors de l'élévation de température. Cette rétraction est mesurée à contrainte nulle ; **C)** Taux de rétraction en fonction de la température.

En complément de cette étude, des mesures par analyse mécanique dynamique en température (TDMA) ont également été réalisées sur un RSA II (Rheometrics System Analyzer) afin d'évaluer l'impact des nanotubes de carbone sur les relaxations thermomécaniques du PVA.

Les fibres étudiées sont toujours synthétisées selon le même procédé. Les effets mémoire de forme sont observés sur tout type de fibres, qu'elles soient constituées de nanotubes mono, double ou multiparois. Sauf précision contraire, les résultats présentés dans la suite de ce chapitre concernent des fibres de nanotubes Elicarb contenant un taux de nanotubes d'environ 20% massique.

III.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.2.1 LA PRE-DEFORMATION

La pré-déformation consiste à étirer les fibres à haute température. L'impact de ces étirements à chaud sur la structure des fibres a déjà été décrit dans le chapitre II, nous ne reviendrons donc pas dessus dans ce chapitre. Il est cependant intéressant de comparer les courbes contrainte-allongement des fibres en fonction de la température d'étirement (Figure III-5).

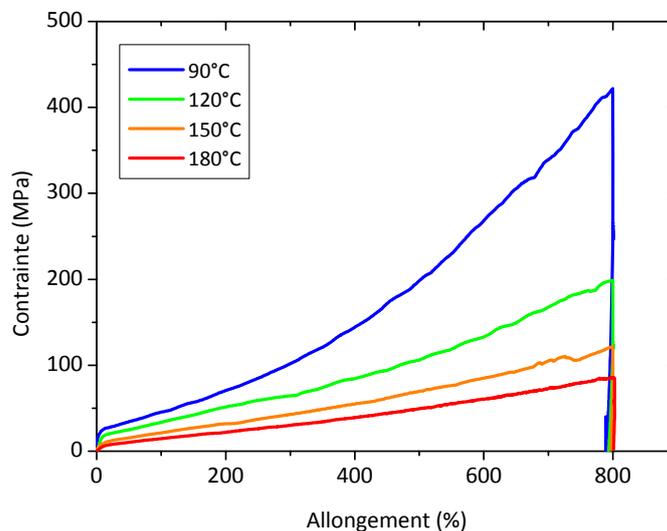


Figure III-5: Courbes de traction de fibres de nanotubes Elicarb étirées de 800% à différentes températures. L'aire sous la courbe correspond à l'énergie mécanique fournie à la fibre pour l'étirer.

Les principales caractéristiques mécaniques pouvant être déduites de ces courbes de traction sont résumées dans le Tableau III-1.

Température (°C)	30	90	120	150	180
Module d'Young (MPa)	5600	497	305	110	65
Contrainte max (MPa)		422.2	201.7	123.2	85.8
Energie absorbée (J/g)		990	536	337	241
Taux de rétention (%)		98.63	99.16	99.63	99.78

Tableau III-1: Evolution des propriétés mécaniques déduites des courbes de traction de la figure III-5, en fonction de la température. Le module d'Young correspond à la pente à l'origine des courbes de traction. L'énergie à absorbée correspond à l'aire sous la courbe normalisée par la densité des fibres. Le taux de rétention correspond au rapport entre la longueur de la fibre après étirement une fois les contraintes relaxées, et la longueur de la fibre après étirement théorique.

MODULE D'YOUNG

Le module d'Young relatif des fibres est déduit de la pente à l'origine des courbes de traction. Son évolution en fonction de la température (courbe bleue, Figure III-6) est comparée à celle du module relatif du PVA seul (courbe noire, Figure III-6) ^[Gholap]. Le module d'Young relatif est obtenu en normalisant la valeur du module à une température donnée par celle à température ambiante. Ainsi, bien que les valeurs absolues de module des fibres soient supérieures à celles du PVA seul ^[Gholap], leur évolution relative en fonction de la température est très proche. On peut en conclure qu'en l'absence de traitement particulier, les propriétés thermiques du PVA ne semblent pas perturbées par la présence des nanotubes.

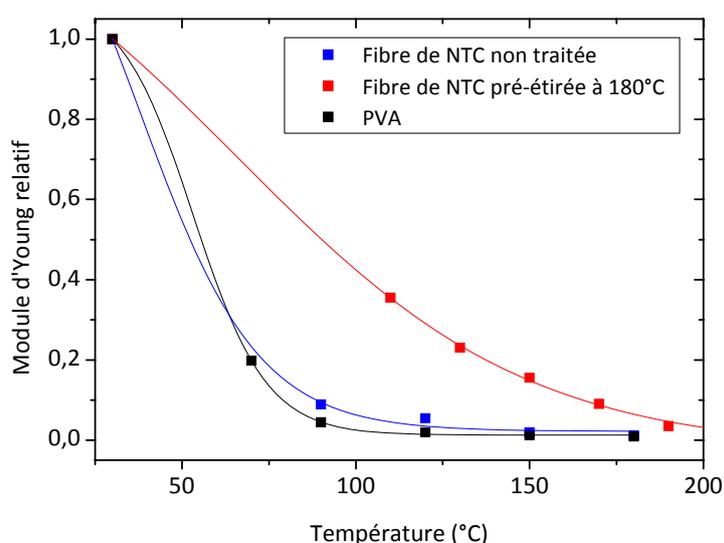


Figure III-6 : Evolution du module d'Young relatif en fonction de la température, pour un film de PVA d'après Gholap & al. ^[Gholap] (noir), une fibre de nanotubes non traitée (bleu) et une fibre de nanotubes étirée de 800% à 180°C (rouge). Seuls les points correspondent à des données expérimentales, les courbes correspondent à des ajustements sigmoïdaux.

Nous avons également représenté l'évolution du module d'une fibre ayant été pré-étirée à 180°C (courbe rouge, Figure III-6). La variation de module au niveau de la Tg du polymère est nettement moins marquée, le module des fibres étirées à chaud semble donc moins sensible à l'élévation de température. Pour confirmer ces résultats, nous avons réalisé des mesures en TDMA que nous présenterons au paragraphe III.2.5.

CONTRAINTE-ENERGIE

La figure III-5 met en évidence, que plus la température d'étirement est importante, plus la contrainte subies par les fibres est faible. On remarque également que la pente de la courbe de traction augmente continument dans le régime plastique, ce qui correspond à un durcissement de la fibre. Ce durcissement est d'autant plus important que la température est proche de la température ambiante.

L'énergie mécanique nécessaire à l'étirement de la fibre peut être estimée en intégrant l'aire sous chacune des courbes de traction, et en la normalisant par la densité des fibres. Elle est donc par définition, liée à la contrainte subie par la fibre. La figure III-7 met en évidence cette forte corrélation entre contrainte et énergie, on voit en effet que l'évolution de l'énergie en fonction du taux et de la température d'étirement présente la même allure que celle de la contrainte.

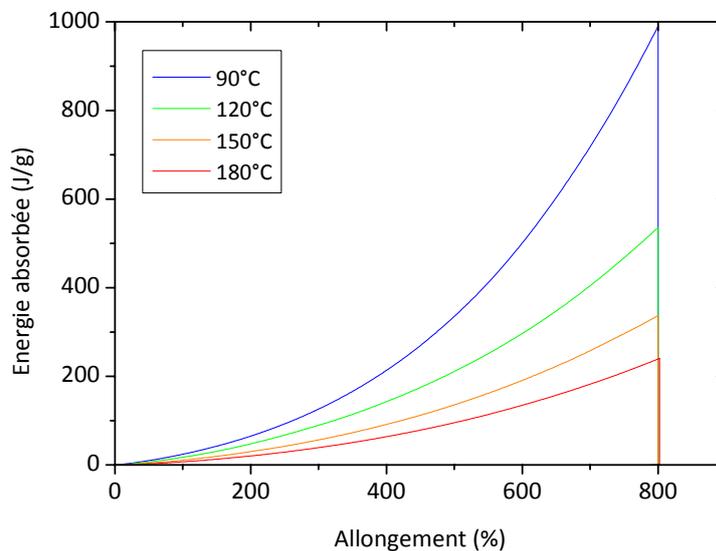


Figure III-7: Evolution de l'énergie absorbée par les fibres lors d'étirements à chaud à différentes températures, en fonction du taux d'étirement.

Comme pour l'évolution de la contrainte, la pente de la courbe Energie-Allongement est une fonction croissante de l'allongement et ce, quelle que soit la température. On peut donc dire qu'un allongement important privilégiera une absorption d'énergie maximale. Le fait que la croissance soit

d'autant plus marquée que la température est basse, confirme l'observation faite sur le durcissement plastique, et favorise donc les températures proches de la Tg.

TAUX DE RETENTION

Le tableau III-1 présente également les taux de rétention des fibres (*shape fixity*). Une fois les fibres étirées de 800%, elles sont refroidies à allongement fixe, puis 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 fibres, qui constitue un paramètre important pour les matériaux à mémoire de forme. En effet, il traduit la précision de la mise en forme du matériau, facteur critique en termes d'application.

Les valeurs de taux de rétention sont déduites de la figure III-8 (zoom de la figure III-5), qui représente la rétraction des fibres nécessaire à la dissipation des contraintes résiduelles. ϵ_m correspond à l'allongement de la fibre lors de l'étirement à chaud et ϵ_u représente l'allongement de la fibre, une fois les contraintes appliquées à la fibre dissipées. Les valeurs de taux de rétention sont calculées selon la formule suivante : $Taux\ de\ rétention\ (\%) = \frac{\epsilon_m}{\epsilon_u} * 100$. Plus ce taux est proche de 100%, meilleure sera la mise en forme du matériau ^[Kim].

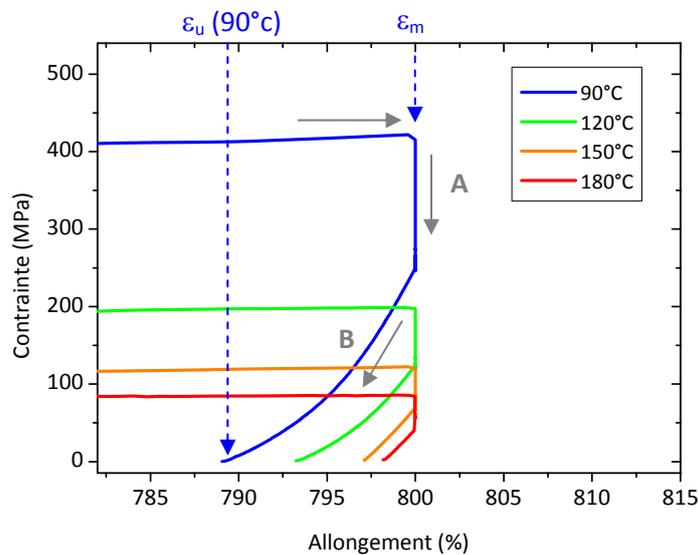


Figure III-8 : A) Les fibres sont refroidies à allongement fixe: les fibres relaxent lors du refroidissement et la contrainte subie par les fibres diminue; **B)** Les mâchoires de traction sont rapprochées jusqu'à ce que la contrainte subie par les fibres soit nulle.

Le taux de rétention semble d'autant meilleur que la fibre est étirée à chaud, ce qui n'est pas un comportement commun ^[Tobushi]. Dans tous les cas, il reste cependant très bon (>98%) même à 90°C.

Remarque : Les résultats présentés nous pousseraient à envisager une pré-déformation des fibres à température ambiante. En effet, l'énergie nécessaire pour étirer les fibres à température ambiante est nettement plus importante qu'à la T_g (Figure III-9), on peut donc s'attendre à plus d'énergie emmagasinée. Deux limitations principales apparaissent néanmoins. D'une part, la faible déformabilité des chaînes polymères à température ambiante limite les taux d'étirement : il se peut que les chaînes glissent sans forcément s'étirer et les énergies absorbées à température ambiante ne sont donc pas forcément supérieures à celles absorbées à plus haute température (près de 1000 J/g à 90°C !). D'autre part, le taux de rétention est moins bon pour des fibres étirées à température ambiante, avec des valeurs de seulement 93% (Figure III-9). Ces valeurs peuvent paraître très bonnes, mais comme nous l'avons dit précédemment, elles traduisent l'efficacité de la mise en forme du matériau, et des valeurs supérieures à 95% sont généralement requises [Lendlein 2002-a]. De plus, le taux de rétention diminue généralement lors des premiers cycles d'utilisation du matériau [Lendlein 2002-a, Kim].

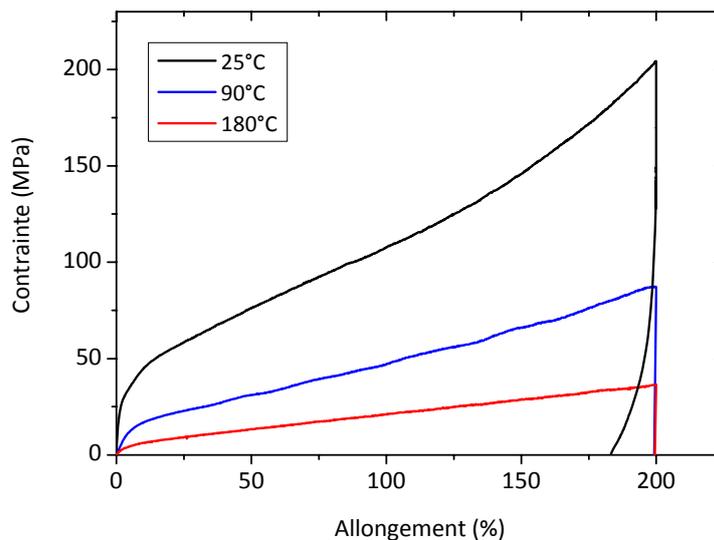


Figure III-9: Courbes de traction de fibres de nanotubes étirées de 200% à différentes températures.

III.2.2 MESURES DE CONTRAINTES

Après l'étape de pré-déformation, les fibres sont considérées comme « programmées ». Une nouvelle élévation de la température entraîne la manifestation de l'effet mémoire de forme. Dans les expériences de mesures de contraintes, les fibres sont chauffées à allongement fixe. La contrainte qu'elles génèrent est directement mesurée en fonction de la température. Sur la figure III-10 sont représentées les courbes de contraintes pour des fibres ayant été pré-déformées à différentes températures T_d .

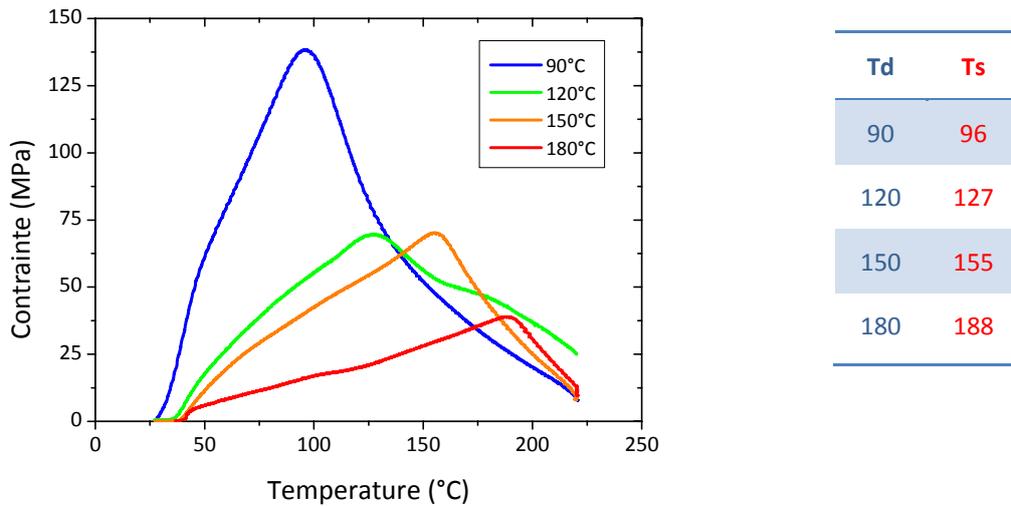


Figure III-10: *Contrainte générée par les fibres de nanotubes lorsqu'elles sont re-chauffées. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 25°C à 220°C à 5°C/minute. Les différentes couleurs correspondent aux Td auxquelles les fibres ont été pré-déformées ; un pic est observé dans chaque cas à une température Ts pratiquement égale à Td* ^[Miaudet 2007-b].

Les contraintes générées sont très importantes, avec pour chaque courbe, un maximum à une température bien définie (T_s). L'apparition d'un pic de recouvrement de contrainte dans les conditions d'allongement fixe a déjà été observée sur d'autres polymères à mémoire de forme et nanocomposites ^[Miyamoto, Liu Y], mais sans lien direct entre T_s et T_d , T_d étant la température de pré-déformation. Ce pic disparaît même généralement lorsque les matériaux sont pré-déformés au dessus de la T_g . Dans le cas des fibres de nanotubes de carbone, ce pic est préservé bien au dessus de la T_g du PVA, et encore plus étonnant, T_s et T_d sont pratiquement égales (Tableau Figure III-10). Cela signifie que les fibres gardent en mémoire de manière précise la température à laquelle elles ont été pré-déformées.

On remarque également que la contrainte maximale générée est d'autant plus importante que la température est basse. Pour des fibres étirées à des températures proches de la T_g (90°C), elle atteint pratiquement 150 MPa. Cette valeur est supérieure de deux ordres de grandeur à la contrainte générée par les polymères à mémoire de forme classiques ^[Lendlein 2002-a ; Miyamoto, Kim, Gall 2005, Tobushi, Hu, Morshedjian, Lendlein 2002-b]. On retrouve la même dépendance en température que pour l'énergie absorbée (Figure III-11).

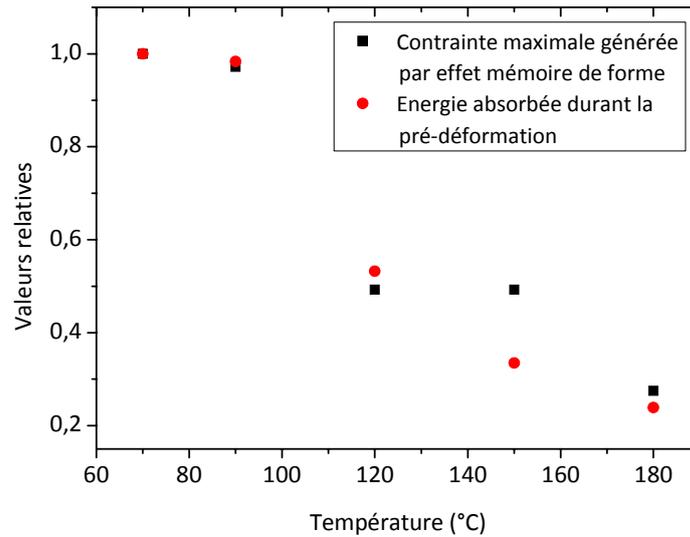
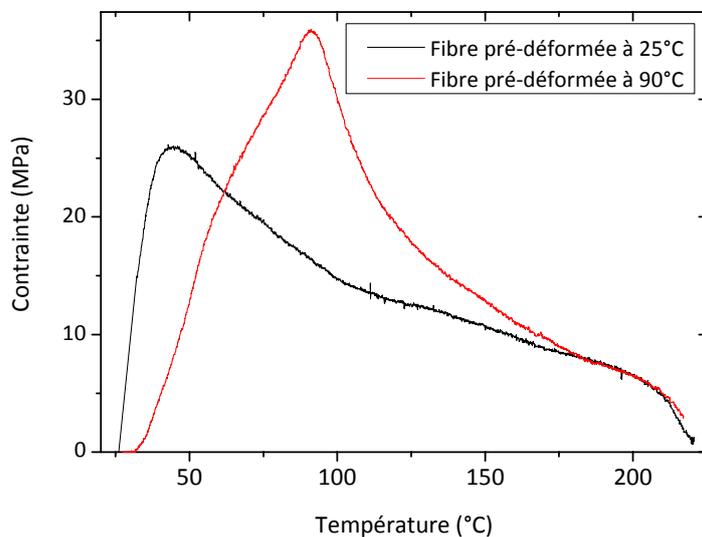


Figure III-11: Evolution conjointe de l'énergie absorbée par les fibres durant la pré-déformation et de la contrainte générée par effet mémoire de forme, toutes deux normalisées par rapport aux valeurs à 70°C, en fonction de la température.

La contrainte générée par l'effet mémoire de forme semble donc directement liée à l'énergie emmagasinée lors de l'étape de « programmation ».

Remarques : Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la pré-déformation à température ambiante présentait l'inconvénient de ne pas permettre des taux d'étirement importants et que le taux de rétention était moins bon. La figure III-12 montre en plus, que les niveaux de contraintes générées lorsqu'on chauffe les fibres ne sont pas supérieurs à ceux obtenus avec des fibres pré-déformées à des températures proches de la T_g. On observe également un décalage entre T_d et T_s inhérent aux conditions de mesures. Pour pouvoir vérifier la mémoire de température sur les fibres étirées à température ambiante, il faudrait descendre plus bas en température une fois les fibres étirées, afin de pouvoir observer l'intégralité du pic de recouvrement lorsque la fibre est rechauffée.



T _d	T _s
30	44
90	91

Figure III-12: Contrainte générée par les fibres de nanotubes pré-étirées de 200% à 25°C et 90°C, lorsqu'elles sont re-chauffées. L'allongement est maintenu constant et la température augmente de 25°C à 220°C à 2°C/minute.

On voit également l'influence du taux d'étirement sur les niveaux de contraintes générées. Pour une étirée à 90°C, la contrainte maximale générée est d'environ 35 MPa pour une pré-déformation de 200% d'allongement (Figure III-12), et de 140 MPa pour une pré-déformation de 800% d'allongement (Figure III-10).

Enfin, la vitesse de la montée en température semble avoir une influence sur la précision de la mémoire de température. Lors des expériences présentées figure III-10, la montée en température s'effectue à 5°C/min et on peut observer une différence d'environ 5°C entre Ts et Td. Dans les expériences présentées figure III-12, la vitesse de montée en température est de 2°C/min, la fibre pré-déformée à 90°C génère une contrainte maximum à 91°C, ce qui est très proche de Td. Ce maximum est de plus beaucoup plus fin que sur les courbes présentées figure III-10.

III.2.3 MESURES DE TAUX DE RECOUVREMENT

Par opposition aux mesures de contraintes, les expériences de taux de recouvrement consistent à mesurer l'évolution de la longueur des fibres en fonction de la température lorsqu'elles ne sont soumises à aucune contrainte ^[Tobushi]. La figure III-13 représente les courbes de recouvrement de fibres ayant été pré-déformées à différentes températures. Les longueurs ont été normalisées par rapport à la longueur de la fibre après l'étape de pré-déformation. Le taux de recouvrement est donc donné par la formule suivante :

$$\text{taux de recouvrement (\%)} = \left(1 - \frac{\text{longueur de la fibre}}{\text{longueur après pré-déformation}}\right) * 100$$

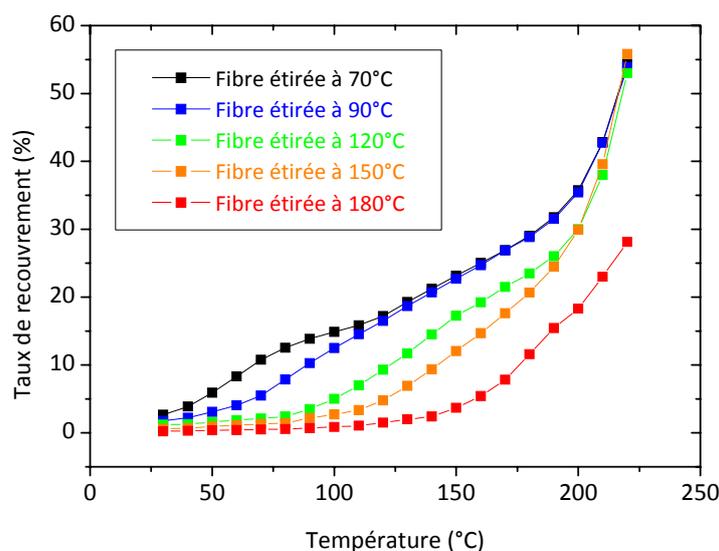


Figure III-13: Evolution du taux de recouvrement en fonction de la température pour des fibres ayant été pré-déformées à différentes températures ^[Miaudet 2007-b].

L'évolution du taux de recouvrement semble également dépendre de la température de pré-déformation. D'une part, moins la température de pré-déformation est élevée, plus le taux de recouvrement maximum est important. Ainsi pour une température de pré-déformation proche de la Tg du polymère, les fibres peuvent se rétracter de moitié par rapport à leur longueur après déformation. Pour des fibres déformées à plus haute température, 180°C par exemple, les rétractions maximales atteignent un peu plus du quart de la longueur après déformation. D'autre part, l'évolution du taux de recouvrement en fonction de la température semble également mettre en évidence une mémoire de la température de pré-déformation. On observe en effet une accentuation de la rétraction, marquée par une inflexion sur les courbes de la figure III-13, au niveau de la température de pré-déformation.

Les taux de recouvrement atteints sont inférieurs à ceux de certains polymères à mémoire de forme qui recouvrent complètement leur forme initiale, cependant ils restent nettement supérieurs à ceux des alliages métalliques qui atteignent au mieux 8% pour les meilleurs alliages NiTi [Humbeeck, Patoor, Lagoudas].

Enfin, le taux d'étirement lors de la pré-déformation, ne semble avoir d'impact sur les valeurs absolues de rétraction (Figure III-14).

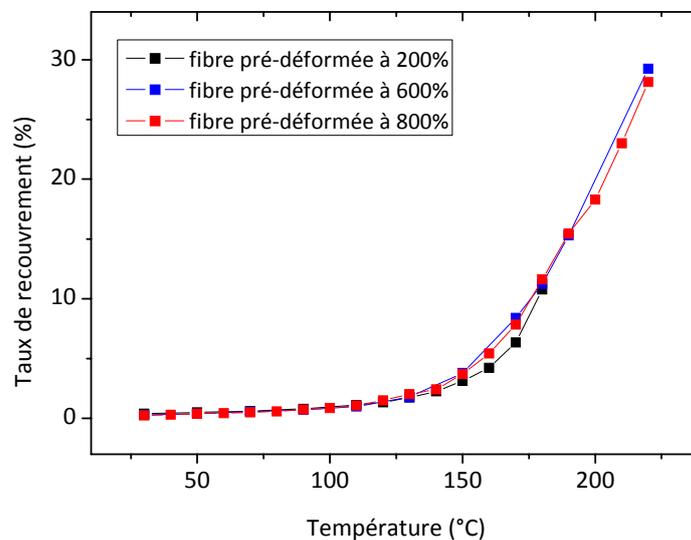


Figure III-14: Taux de recouvrement en fonction de la température de fibres de nanotubes pré-déformées à 180°C à différents taux d'étirement.

III.2.4 IMPACT SUR LA STRUCTURE ET LES PROPRIETES MECANIQUES

Dans le chapitre II, nous avons vu l'impact des étirements à chaud sur la structure des fibres ainsi que sur leurs propriétés mécaniques. Ce traitement qui constitue l'étape de pré-déformation, améliore de manière significative l'orientation des nanotubes et des chaînes polymères. De plus, en fonction de la température d'étirement, la cristallinité est également modifiée. Dans ce paragraphe, nous nous proposons d'étudier l'impact de l'effet mémoire de forme sur la structure des fibres et leurs propriétés mécaniques.

ORIENTATION

La diffraction des rayons X nous permet de suivre l'orientation des nanotubes et des chaînes polymères lors des expériences de mesures de contraintes générées par effet mémoire de forme. Le tableau III-2 présente les orientations au sein de fibres ayant subies différents traitements.

	Orientation du PVA (°)	Orientation des NTC (°)
Avant pré-déformation	±36	±38
Après pré-déformation	±7,5	±13
Chauffée à 150°C	±12	±17
Chauffée à 250°C	±70	±36

Tableau III-2 : Orientation des chaînes de PVA et des nanotubes au sein des fibres à différentes étapes du traitement. La pré-déformation est un étirement de 800% à 180°C. La fibre est ensuite chauffée à 150°C pendant 20 min tout en maintenant son allongement fixe, puis à 250°C.

Malgré la contrainte exercée sur les fibres pour maintenir leur longueur fixe, on observe une perte d'orientation des chaînes polymères et des nanotubes lorsque la fibre est chauffée à 150°C, puis 250°C.

CRISTALLINITE

Nous avons également comparé la cristallinité des fibres avant et après manifestation de l'effet mémoire de forme (Figure III-15).

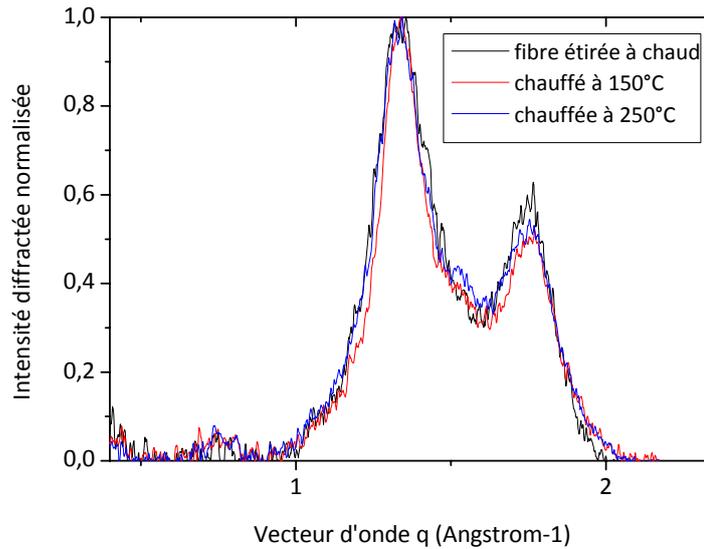


Figure III-15: Intensité diffractée en fonction du vecteur d'onde pour les fibres présentées dans le tableau III-2.

Comme pour les mesures d'orientation, nous n'avons effectué des caractérisations que sur des fibres pré-déformées à 180°C. Leur cristallinité ayant déjà été grandement améliorée lors de la pré-déformation, l'effet mémoire de forme n'apporte visiblement pas de modification supplémentaire.

PROPRIETES MECANIQUES

Enfin, il semble important d'évaluer l'impact de l'effet mémoire de forme sur les propriétés mécaniques des fibres. Du point de vue des applications, il peut s'avérer primordial que les fibres conservent de bonnes propriétés mécaniques après manifestation des effets mémoire de forme, qu'elles puissent également être re « programmées » et réutilisées.

La figure III-16 compare donc les caractéristiques en traction d'une fibre après pré-déformation, avec celles de la même fibre après manifestation de l'effet mémoire de forme et reprogrammation. La fibre a été chauffée à 180°C sans contrainte après la pré-déformation, puis elle a été de nouveau étirée de 800% à 180°C avant de subir le test de traction classique à température ambiante.

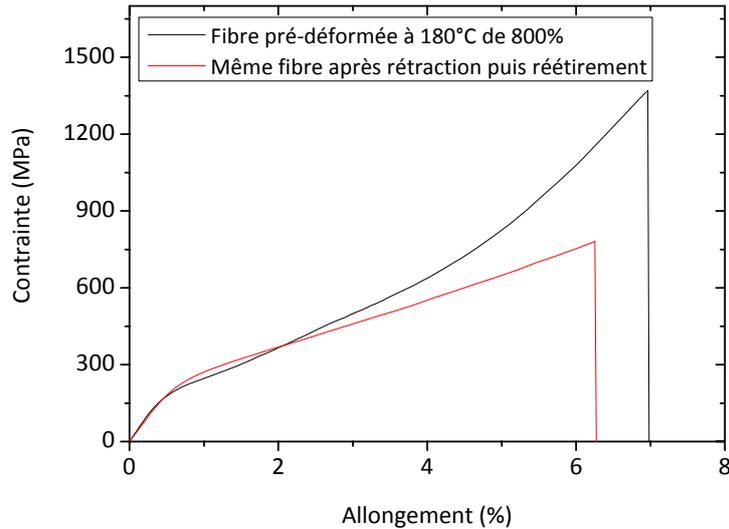


Figure III-16: Courbes de traction de fibres de nanotubes avant et après effet mémoire de forme. Noir: fibre pré-déformée à 180°C de 800%; Rouge: Même fibre après avoir été rechauffée sans contrainte puis réétirée à 180°C.

Le module des fibres ne semble pas affecté par l'effet mémoire de forme, au contraire, l'éventuelle amélioration de la cristallinité rend la fibre plus rigide. Par contre, la contrainte à la rupture diminue sensiblement ainsi que le seuil de rupture. Il est possible qu'au bout d'un nombre plus important de cycles, les propriétés des fibres se dégradent progressivement.

Ces résultats ne constituent bien évidemment qu'une étape préliminaire dans la caractérisation des effets à mémoire de forme des fibres de nanotubes. Il est nécessaire d'étudier l'évolution des propriétés sur un grand nombre de cycles et il serait également intéressant d'étudier le comportement de fibres re « programmées » à d'autres taux d'étirement et d'autres températures par exemple. Il serait également très intéressant d'évaluer l'impact des vitesses de pré-déformation et des rampes en température pour déterminer l'influence des temps de relaxation du polymère.

III.2.5 ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE EN TEMPERATURE

L'analyse mécanique dynamique en température consiste à étudier le comportement en température d'un matériau sollicité en fréquence. Elle permet notamment de mettre en évidence les relaxations thermomécaniques des matériaux. Pour des polymères comme le PVA, le taux de réticulation et l'humidité influent grandement sur ces relaxations ^[Park]. La différence de Tg entre du PVA sec et humide peut ainsi varier de plus de 40°C ^[Park]. Nous ne présenterons donc dans cette étude que des mesures sur échantillons secs, ce qui correspond aux conditions lors des expériences de mémoire de forme, les échantillons étant testés directement après l'étirement à chaud, donc sans humidité résiduelle.

Nous avons déjà pu voir que la T_g du PVA utilisé est d'environ 80°C à l'état sec. Cette température correspond à la relaxation principale des fractions amorphes du polymère. La figure III-17-A montre que cette relaxation est caractérisée par une décroissance significative du module d'Young. Les fibres de nanotubes présentent quant à elles un module plus important et une dépendance en température moins marquée, traduisant un élargissement de la transition vitreuse. Les figures III-17-B&C représentent l'évolution du module de perte et de $\tan(\delta)$ en fonction de la température. En plus de la transition vitreuse à 80°C , le PVA brut sec présente une relaxation bien définie à 180°C , correspondant à une relaxation des fractions cristallines ^[Park].

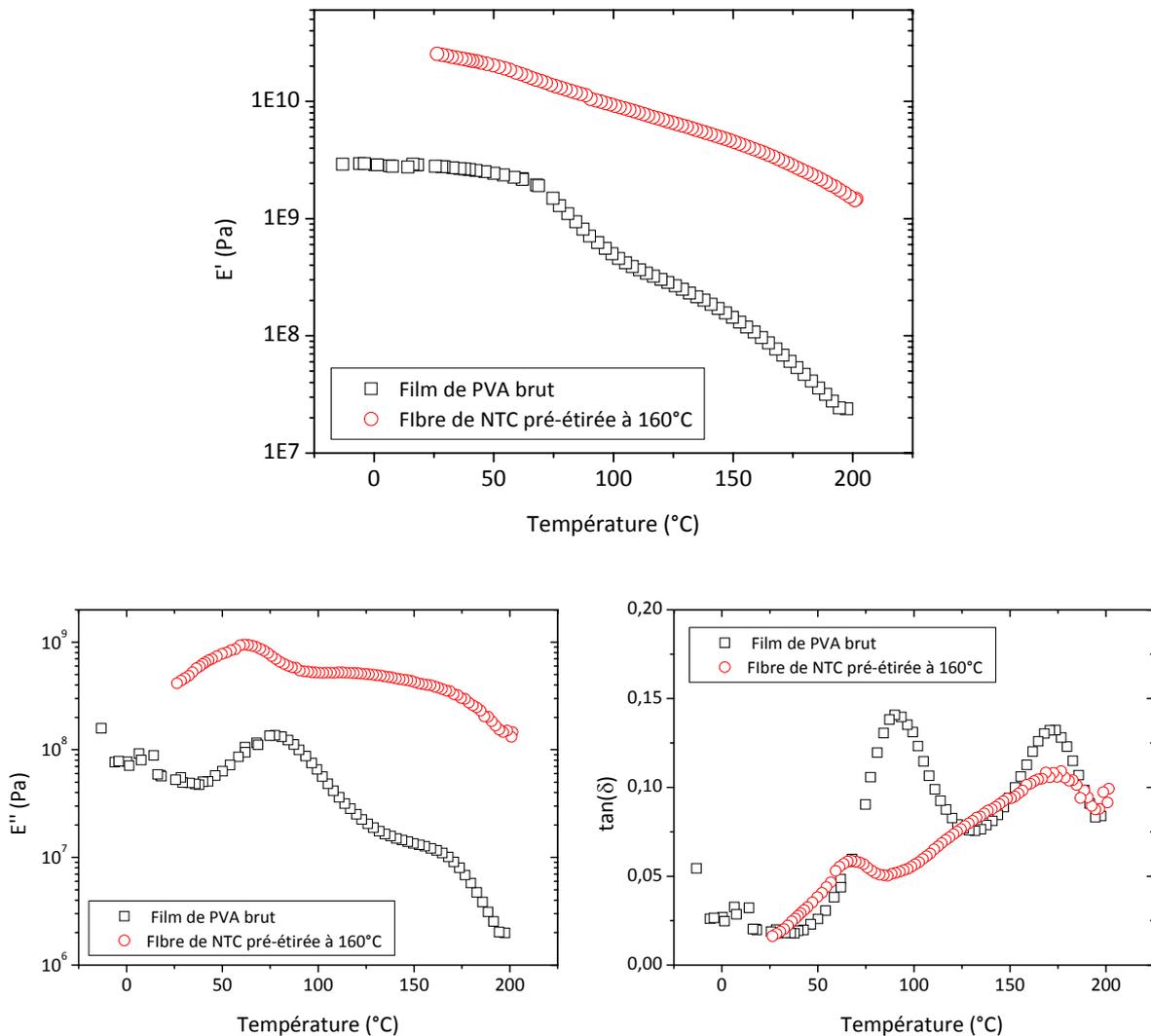


Figure III-17: Mesures en Analyse Mécanique Dynamique en température (TDMA) réalisées sur RSA II (Rheometrics System Analyzer). Les conditions expérimentales sont les suivantes : montée et descentes en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ entre -10°C et 200°C , fréquence de sollicitation de 1Hz , allongement de 0.2% . Carrés noirs : PVA brut sous forme de films obtenus après évaporation d'une solution à 5% dans l'eau de section rectangulaire $3.3\text{mm} \times 0.16\text{mm}$. Cercles rouges : Fibres de nanotubes de carbone pré-étirées à 160°C . Ces mesures sont réalisées après évaporation de l'humidité présente au sein des échantillons.

A : Evolution du module de stockage en fonction de la température ; **B :** Evolution du module de perte en fonction de la température ; **C :** Evolution de $\tan(\delta)$ en fonction de la température.

La présence des nanotubes de carbone atténue les relaxations, qui sont toujours observables mais beaucoup moins prononcées. De plus, $\tan(\delta)$ est plus faible pour les fibres de nanotubes que sur le PVA brut. Des pics plus larges et moins bien définis traduisent la modification des propriétés thermomécaniques et la disparition d'une relaxation importante à la Tg du PVA brut.

Ces expériences confirment et renforcent les résultats présentés au paragraphe III.2.1 sur l'évolution du module en température. Les nanotubes de carbone semblent bien modifier de manière importante les propriétés thermomécaniques des fibres. D'une part, ils renforcent le module d'Young, de plus ils semblent favoriser la stabilisation des domaines cristallins ^[Miaudet 2005, Cadek 2004], conduisant ainsi à un meilleur stockage des contraintes. Des observations semblables ont déjà été rapportées par *Meng & al*, qui montrent que les nanotubes de carbone peuvent interagir avec des segments rigides de polymères à blocs pour améliorer les phénomènes à mémoire de forme.

Cependant la caractéristique principale est la modification des relaxations du polymère. Les différentes relaxations thermomécaniques du PVA s'estompent de manière importante par la présence de nanotubes de carbone. La relaxation principale autour de la Tg n'est plus visible et le module élastique est moins dépendant en température, reflétant un élargissement de la transition vitreuse.

III.3 DISCUSSIONS

III.3.1 LA PRE-DEFORMATION

L'évolution des courbes de traction en fonction de la température peuvent s'expliquer par les propriétés thermiques du polymère. Plus la température est élevée, plus les chaînes gagnent en mobilité, donc moins la contrainte ou l'énergie nécessaire à la déformation des fibres est importante. Le durcissement observé, c'est-à-dire l'augmentation continue de la contrainte dans le régime plastique, est un phénomène observé chez les polymères cristallins. Il peut s'expliquer par des effets d'orientation moléculaire qui entraîne l'augmentation du module ^[Nielsen]. Certaines études invoquent également un effet de cristallisation induit par l'étirement des chaînes ^[Ward]. Dans le cas des fibres de nanotubes, l'effet d'orientation joue sûrement un rôle, comme nous avons pu le voir au chapitre II, par contre, nous n'avons pas observé d'augmentation de la cristallinité des fibres, induite uniquement par étirement. Il se peut cependant, que le désenchevêtrement des nanotubes sous l'effet de la traction, entraîne des phénomènes de blocage pouvant contribuer à l'augmentation de contrainte observée.

La diminution relative du module d'Young des fibres non traitées est très comparable à celle du PVA seul. En l'absence de traitement, la présence d'un réseau interpénétré de nanotubes au sein de la fibre, qui améliore les propriétés des fibres comme nous avons pu le voir au chapitre II, ne semble cependant pas modifier les propriétés thermiques du polymère. Par contre, après traitement thermomécanique, le module des fibres semble moins sensible à l'élévation de température. Ce phénomène est sans doute dû à l'augmentation de la cristallinité des fibres étirées à chaud. La fraction en polymère amorphe au sein des fibres étant moins importante, les propriétés mécaniques des fibres deviennent moins dépendantes des propriétés du polymère amorphe et notamment à la transition vitreuse, comme ont pu le mettre en évidence les expériences en TDMA.

III.3.2 LE TAUX DE RETENTION

Nous avons pu voir dans le chapitre II que le traitement thermique des fibres entraîne l'augmentation de la cristallinité du PVA. Cependant, pour des durées de traitement courtes comme c'est le cas lors des étirements à chaud, la cristallinité n'augmente de manière significative que pour des températures élevées, typiquement supérieures à 140°C. Ainsi, pour des fibres pré-déformées à 90°C, lors du refroidissement sous contrainte, les chaînes amorphes ne cristallisent que légèrement et bien que leur mobilité diminue avec la température, celle-ci n'est pas nulle à température ambiante. Ainsi, lorsque la contrainte est relâchée, les chaînes peuvent se rétracter. En revanche, lors du refroidissement de fibres pré-déformées à 180°C, une fraction importante des chaînes amorphes cristallisent. Lorsque la contrainte est relâchée à température ambiante, il est possible que seules les chaînes amorphes restantes participent à la rétraction inertielle de la fibre. Leur proportion au sein de la fibre étant beaucoup plus faible, cela peut expliquer que la rétraction soit moins importante et par conséquent les taux de rétention observés.

III.3.3 LE TAUX DE RETRACTION

Selon le même raisonnement, on peut expliquer la différence de taux de rétraction des fibres par effet mémoire de forme en fonction de la température de pré-déformation. Nous venons de rappeler que lorsque les fibres sont étirées à 180°C, une fraction importante des parties amorphes cristallise lors du refroidissement sous contrainte. Lors du chauffage suivant, il est possible que seules les parties amorphes qui n'ont pas cristallisé, deviennent mobiles et permettent la relaxation des contraintes stockées lors de la pré-déformation. Les domaines cristallins auraient le même effet que les nanotubes et limiteraient la rétraction des fibres en agissant comme points de blocages. Ceci

pourrait expliquer la différence de comportement observée entre les fibres pré-déformées à basse température (proche de la T_g) et celle à plus haute température (180°C). En effet, si l'on considère que la cristallinité des fibres pré-déformées à 90°C n'augmente pratiquement pas, plus de chaînes amorphes seraient donc mises à contribution lors de l'effet mémoire de forme et moins de zones de blocage, d'où la restitution importante d'énergie et le taux de recouvrement plus important.

Cela expliquerait également pourquoi les fibres ne recouvrent pas complètement leur forme initiale. En effet, le désenchevêtrement et l'orientation apportée par l'étape de pré-déformation engendrent des modifications structurales au sein de la fibre qui ne sont que partiellement réversibles. Les expériences de diffractions des rayons X montrent que le chauffage de la fibre entraîne une certaine désorientation des chaînes polymères et des nanotubes et ce, même lorsque la fibre est sous contrainte, cependant, les degrés d'orientation restent meilleurs que ceux des fibres avant l'étape de pré-déformation. Ainsi, l'instar des points de blocage créés lorsque la fibre est étirée (durcissement), il se peut que des phénomènes similaires se produisent lors de sa rétraction, limitant la rétraction de la fibre. Et empêchant un recouvrement complet de sa forme initiale.

III.3.4 LES CONTRAINTES

Nous pensons que l'importance des contraintes générées par effet mémoire de forme est également due au réseau interpénétré de nanotubes de carbone et au confinement du polymère à l'interface avec les nanotubes. Ce réseau agit comme renforcement du polymère et favorise la stabilisation des domaines cristallins ^[Cadek 2004]. Ces deux facteurs peuvent contribuer à l'augmentation du stockage de contraintes et par conséquent, aux contraintes générées par effet mémoire de forme. Contrairement à *Gupta & al.* ^[Gupta] qui observent une dépendance de la contrainte générée vis-à-vis du taux de pré-déformation mais pas vis-à-vis de la température, les résultats présentés dans ce chapitre montrent que les deux facteurs sont importants et que la contrainte générée est liée à l'énergie qu'a nécessitée la pré-déformation des fibres, c'est-à-dire l'énergie que les fibres ont pu emmagasiner durant cette étape. Dans les conditions les plus favorables, c'est-à-dire pour des pré-déformations à des températures proches de la T_g du polymère, les contraintes atteignent pratiquement 150 MPa ^[Miaudet 2007-b], surpassant ainsi de près de deux ordres de grandeur les contraintes générées par les polymères à mémoire de forme classiques. Cependant, une pré-déformation à température ambiante, qui correspond à une énergie emmagasinée importante, ne permet pas d'atteindre des seuils de contraintes générées aussi importants. Un élément d'explication possible se trouve peut être dans le taux de rétention des fibres. En effet, les fibres étirées à température ambiante se rétractent de manière non négligeable

lorsqu'on cesse de les étirer. Même s'il ne s'agit que de quelques pourcents, il est possible que ce soit suffisant pour que la fibre relaxe une partie importante des contraintes emmagasinées durant l'étirement. Pour une contrainte générée maximale, il semble donc qu'il faille trouver un compromis entre un stockage important de contraintes, favorisé par des températures peu élevées et une bonne fixation de ces contraintes, plutôt favorisé par des effets de recristallisation et donc des températures plus élevées.

Remarque : Les propriétés mécaniques intrinsèques des nanotubes de carbone ne jouent probablement pas un rôle critique dans les phénomènes étudiés car les niveaux de contrainte mécaniques sont trop faibles pour déformer les nanotubes de carbone. Leur module est en effet d'au moins 100 GPa ^[Yakobson] alors que la contrainte maximale générée par les fibres durant la déformation n'excède pas 500 MPa.

III.3.5 LA MEMOIRE DE TEMPERATURE

Les fibres semblent également garder en mémoire de manière précise la température à laquelle elles ont été pré-déformées. Le pic de contrainte générée peut même être observé jusqu'à 180°C, ce qui est près de 100°C au dessus de la T_g du PVA. A notre connaissance, un tel décalage de température et une telle mémoire de température n'ont jamais été observés dans les polymères à mémoire de forme classiques. Cette caractéristique particulière fournit une opportunité technologique de contrôler T_s, sans changer la structure chimique du matériau.

Ce phénomène peut s'expliquer en considérant l'effet déjà rapporté de l'incorporation de nanoparticules dans les polymères ^[Berriot], induisant le développement de gradients de T_g à l'interface des nanoparticules. La transition peut ainsi être décalée de plus de 100°C quand le polymère est confiné à 1 nm de l'interface, et seulement de quelques degrés à 10 nm ^[Berriot]. L'effet devient négligeable à des distances plus importantes. Le diamètre moyen de la couche de polymère autour des nanotubes de carbone est donné par la formule suivante : $D=r/\sqrt{\phi}$, où r est le diamètre des faisceaux de nanotubes et ϕ leur fraction volumique. En faisant l'hypothèse que r=5nm et que la densité en nanotubes et en polymère est équivalente, on obtient D=11nm. Les couches de polymère autour des nanotubes se recouvrent donc largement et percolent, tout comme les nanotubes eux-mêmes, ce qui signifie que la distribution des distances polymère-nanotubes vont du contact moléculaire jusqu'à plusieurs nm. On peut donc considérer qu'il existe une distribution de fractions polymère présentant différentes T_g en fonction de leur proximité avec les nanotubes (Figure III-18).

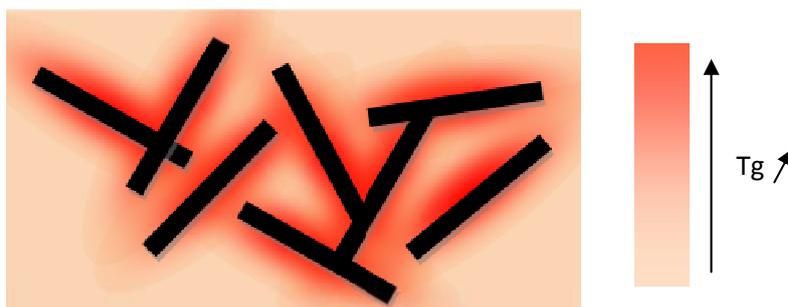


Figure III-18 : Représentation schématique du gradient de T_g à l'interface des nanotubes de carbone au sein des fibres. Les bâtonnets noirs représentent les nanotubes de carbone, la valeur locale de la T_g du polymère est symbolisée par l'intensité de la coloration rouge : un rouge clair correspond 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 résulte dans l'élargissement de la transition vitreuse comme nous avons pu l'observer dans les expériences de TDMA. Ceci expliquerait les pics de contraintes générées nettement au dessus de la T_g du PVA brut. En effet, quand le matériau est étiré à $T_d > T_g$, les fractions polymères qui ont la T_g la plus basse (loin de l'interface) peuvent relaxer rapidement et ne participent pas de manière efficace au stockage de l'énergie mécanique. Par contre, les fractions polymère avec des T_g proches de T_d dominent le comportement des fibres en stockant puis restituant l'énergie mécanique, elles n'ont pas le temps de relaxer à l'échelle de temps de l'expérience.

Nous remarquons également que les composites traités autour de la T_g absorbent plus d'énergie et génèrent des contraintes plus importantes, ce qui indique que les fractions en polymère amorphe aux T_g peu ou pas modifiées restent la composante principale du composite. Les fractions polymères avec une T_g fortement décalée sont confinées dans un volume plus proche de l'interface des nanotubes et donc moins important. L'effet de ces fractions polymère présentant une haute T_g est donc moins prononcé et entraîne des contraintes générées à haute température plus faibles. Le volume décroissant de fraction polymère proche de l'interface peut également contribuer à des effets mémoire de forme plus pointus avec une définition de la température de restitution maximale plus précise. En effet, ces fractions polymère présentant une $T_g > T_d$ peuvent contribuer au comportement mémoire de forme, mais leur volume diminue plus on considère des températures de déformation T_d importantes. Les contraintes générées au dessus de T_d sont donc moins importantes.

Cet élargissement de T_g mis en évidence par les mesures mécaniques dynamiques en température permet donc de donner des éléments de compréhension de cette mémoire de température qui reste à notre connaissance, un fait unique dans la science des matériaux.

III.4 CONCLUSION DU CHAPITRE III

Dans le chapitre II, nous avons mis en évidence les propriétés exceptionnelles d'absorption d'énergie des fibres de nanotubes, avec des énergies de rupture pouvant atteindre près de 900J/g, soit 5 fois plus que la soie d'araignée qui n'avait jusqu'à présent, jamais été égalée par les matériaux synthétiques.

Dans ce chapitre, nous venons de voir, qu'en plus d'une grande capacité à absorber de l'énergie, les fibres de nanotubes sont également capables de la restituer par des effets mémoire de forme et ce, à des taux de charges élevés contrairement à d'autres systèmes à base de nanotubes [Meng]. La « programmation » des fibres consiste à les étirer à chaud selon le procédé étudié au chapitre II. Les fibres ainsi pré-déformées présentent la particularité étonnante de **garder en mémoire la température de « programmation »** et de restituer les contraintes emmagasinées majoritairement à cette température. On peut ainsi envisager de faire varier les conditions de « programmation » en fonction des propriétés désirées et applications visées sans avoir à modifier la structure chimique du matériau.

En plus d'une 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 Tg du PVA, elles atteignent pratiquement 150 MPa. Ces valeurs, deux ordres de grandeur supérieures à celles des polymères classiques à mémoire de forme, sont plus proches des contraintes générées par les alliages métalliques à mémoire de forme qui varient entre 200 et 800 MPa pour les meilleurs alliages NiTi [Humbbeck]. Mais les fibres de nanotubes, comme les matériaux polymères, présentent l'avantage d'être beaucoup plus légers (1.4g/cm³ contre 6.5g/cm³ pour NiTi) et ont des taux de recouvrement bien plus importants (plusieurs dizaines de % contre 8% pour NiTi). En effet, la contrainte exceptionnelle générée à allongement fixe n'empêche pas un taux de recouvrement important lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée, même si la structure composite des fibres ne permet pas d'envisager de recouvrement total de leur forme initiale. La figure III-19 montre un cycle thermomécanique typique d'une fibre de nanotubes qui résume l'ensemble de ces propriétés.

Le temps est également un facteur important qu'il serait intéressant d'étudier. En effet, nous avons pu voir que la vitesse de montée en température semblait avoir une influence sur la précision de la mémoire de température par exemple. On peut imaginer qu'en chauffant la fibre très vite, on observe un décalage important de Ts, lié à la cinétique de mobilité des chaînes polymères. La vitesse à laquelle la fibre est pré-déformée doit sans doute jouer également un rôle. Ce sont donc des

aspects très importants à prendre en compte et qui nécessitent d'être envisagés dans des études ultérieures.

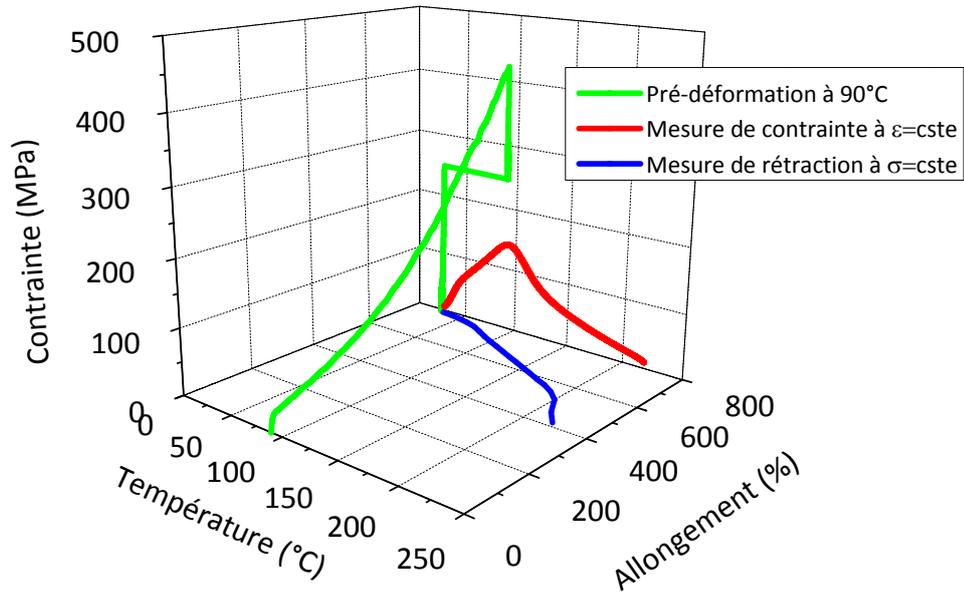


Figure III-19: Cycle thermo mécanique d'une fibre de nanotubes de carbone. La fibre est initialement étirée à 90°C (courbe verte) La température décroît jusqu'à température ambiante dans des conditions d'allongement fixe. La fibre est alors re-chauffée à allongement fixe (rouge) ou sans contrainte (bleue).

Enfin, de par les propriétés conductrices des fibres de nanotubes, l'effet mémoire de forme peut être actionné par effet Joule lorsqu'un courant traverse la fibre (Figure III-20). Cette propriété peut présenter un intérêt pour l'utilisation des fibres au sein de microsystemes pour lesquels le chauffage via une source externe est difficile.

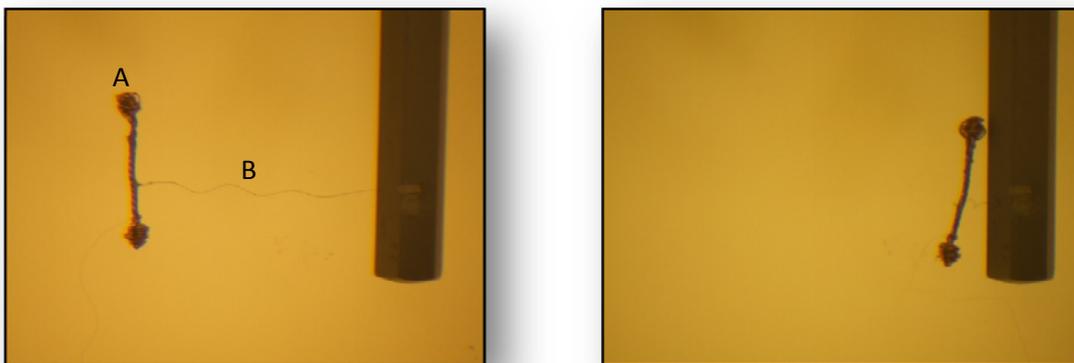


Figure III-20: Fibre de nanotubes (B) à laquelle est attaché un poids (A). 1) Aucun courant électrique ne traverse la fibre ; 2) La fibre est traversée par un courant électrique. Au bout d'un certain temps, on voit la fibre se tendre puis tirer le poids brutalement.

Chapitre IV- Propriétés thermo et piezo électriques de fibres de nanotubes de carbone

Nous avons pu voir jusqu'à présent, que les propriétés mécaniques des fibres de nanotubes étaient fortement corrélées à leur structure. Ainsi, en changeant cette structure par des traitements thermo-mécaniques, nous avons modifié les propriétés mécaniques initiales des fibres. Dans ce chapitre, nous nous proposons de mettre à profit les propriétés de conduction électrique des fibres pour essayer d'approfondir l'analyse de ces modifications structurales induites par traitements thermiques et mécaniques.

Les études de *Badaire & al.* ont déjà montré que les propriétés de conduction électrique des fibres étaient fortement dépendantes de la fraction en polymère. La résistivité électrique varie en effet de quatre ordres de grandeur, de 10^3 Ohm.cm à 10^{-1} Ohm.cm, lorsqu'on fait varier la teneur en nanotubes au sein des fibres ^[Badaire 2004-b]. Ces résultats suggèrent qu'en plus de la nature des nanotubes, ce sont essentiellement le nombre et la nature des contacts qui gouvernent la résistivité des fibres.

Dans ce chapitre, nous présentons des mesures de résistance in-situ, lorsque les fibres sont soumises à des cycles thermiques et lorsqu'elles sont sollicitées en traction. Les comportements observés sont d'une part, originaux d'un point de vue fondamental, mais permettent également d'obtenir des informations sur les modifications structurales qui se produisent de manière continue au sein des fibres.

Ces résultats contribuent à l'amélioration des connaissances et du contrôle des propriétés des fibres de nanotubes, qui est nécessaire pour envisager leur utilisation dans diverses applications. Ces fibres pourraient ainsi être utiles pour le développement de textiles ou de composites conducteurs et multifonctionnels, ou plus simplement comme charges conductrices dans des composites.

IV.1	Détails expérimentaux.....	152
IV.1.1	Nature des nanotubes.....	152
IV.1.2	Nature des fibres.....	153
IV.1.3	Mesures expérimentales.....	153
IV.2	Propriétés thermoélectriques.....	155
IV.2.1	Introduction.....	155
IV.2.2	Résultats.....	156
IV.2.3	Discussions.....	158
IV.2.4	Conclusions.....	165
IV.3	Propriétés piezo-électriques.....	166
IV.3.1	Introduction.....	166
IV.3.2	Mesures in-situ en continu.....	167
IV.3.3	Phénomènes de relaxation.....	177
IV.3.4	Conclusions.....	181
IV.4	Conclusion du chapitre IV.....	182

IV.1 DETAILS EXPERIMENTAUX

IV.1.1 NATURE DES NANOTUBES

L'étude s'est portée sur des fibres de nanotubes multiparois synthétisées selon le procédé décrit au chapitre I. Les nanotubes sont fournis par Arkema (batch 3056). Nous rappelons que leur diamètre externe est compris entre 10 et 15 nm. Après purification dans l'acide sulfurique, ils ne contiennent plus qu'une fraction de catalyseurs de fer résiduelle d'environ 3%. Les nanotubes sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer toute trace d'acide. Le fer restant est majoritairement encapsulé au sein des nanotubes mais il pourrait contribuer de manière sensible à la conduction électrique des fibres. Cependant, comme nous le verrons, les propriétés de conduction électriques des fibres dépendent fortement de la fraction en polymère et de son comportement thermique. Les particules de fer peuvent donc être considérées comme une fraction supplémentaire de particules conductrices au sein du matériau.

Les valeurs de résistivité des fibres dépendent aussi de la nature des nanotubes utilisés. A taux de charges identiques, les fibres de nanotubes monoparois sont nettement moins conductrices

et donc plus délicates à étudier. En effet, à la différence des nanotubes multiparois, les nanotubes monoparois contiennent une fraction importante de tubes semi conducteurs et d'impuretés. En plus, leur plus petit diamètre limite la surface des zones de contact inter-tubes et par conséquent la conductivité des fibres. Les résultats présentés dans ce chapitre ne concernent donc que des fibres de nanotubes mutliparois.

IV.1.2 NATURE DES FIBRES

On distinguera deux types de fibres dans ce chapitre. Des fibres directement obtenues par extraction du bain de coagulation et séchage : leur composition, déterminée par ATG, révèle une fraction en nanotubes de 11% en masse et leur diamètre est d'environ 50 μm . Un autre type de fibre, obtenu en lavant la fibre issue du bain de coagulation dans un bain d'eau distillée. Ce traitement entraîne la solubilisation d'une partie du PVA contenu dans les pré-fibres et permet d'atteindre des fractions en nanotubes plus importantes. Dans cette étude, ces fibres contiennent 23% de nanotubes en masse et leur diamètre est d'environ 30 μm .

Quelle que soit leur nature, les fibres sont étirées verticalement du bain de coagulation ou de lavage lors de l'étape de séchage. Cet étirement induit des contraintes qui sont stockées par les fibres lorsqu'elles sèchent et entraîne une orientation préférentielle des nanotubes dans l'axe des fibres ^[Vigolo 2002-b], qui peut être mesurée par diffraction des rayons X selon le protocole décrit au chapitre II.

Avant chaque mesure, les fibres sont mises sous vide pendant une nuit afin d'éliminer l'eau résiduelle. Les différences de conductivité avec des fibres laissées à l'air est d'environ 10% à température ambiante.

IV.1.3 MESURES EXPERIMENTALES

Deux types de mesures ont été réalisés dans cette étude : des mesures de résistance in-situ durant des cycles successifs de montées et descentes en température, et des mesures de résistance in-situ durant des tests de traction. Dans les deux cas, les mesures de résistance sont réalisées à l'aide d'un multimètre Keithley 2000 connecté aux tiges d'invar sur lesquelles les fibres sont accrochées. Le contact est assuré par de la laque d'argent (référence RS 185-3593). Les tiges d'invar sont elles-mêmes maintenues par les mâchoires de traction du Zwick Z2.5/TN1S. Pour pouvoir comparer les échantillons de section différente, les résultats présentent généralement la résistivité ρ qui est calculée selon la formule suivante :

$$\rho = R.S/l \quad \left\{ \begin{array}{l} l, \text{ la longueur efficace de la fibre} \\ S, \text{ sa section} \\ R, \text{ la r\u00e9sistance mesur\u00e9e} \end{array} \right.$$

Dans certains cas, nous comparerons les r\u00e9sistivit\u00e9s relatives ρ/ρ_0 des fibres, obtenues en divisant la r\u00e9sistivit\u00e9 ρ de la fibre \u00e0 la temp\u00e9rature ou au taux d'allongement consid\u00e9r\u00e9, par sa r\u00e9sistivit\u00e9 ρ_0 \u00e0 temp\u00e9rature ambiante et taux d'allongement nul.

Pour les mesures in-situ lors des tests de traction, les fibres sont \u00e9tir\u00e9es \u00e0 la vitesse de 1% de d\u00e9formation par minute, comme dans les tests de traction classiques. Pour les mesures in-situ lors des cycles thermiques, les fibres sont plac\u00e9es dans l'enceinte thermique utilis\u00e9e pour les \u00e9tirements \u00e0 chaud (Figure IV-1). Les m\u00e2choires de traction qui maintiennent les tiges d'invar sont situ\u00e9es \u00e0 l'ext\u00e9rieur de l'enceinte thermique.

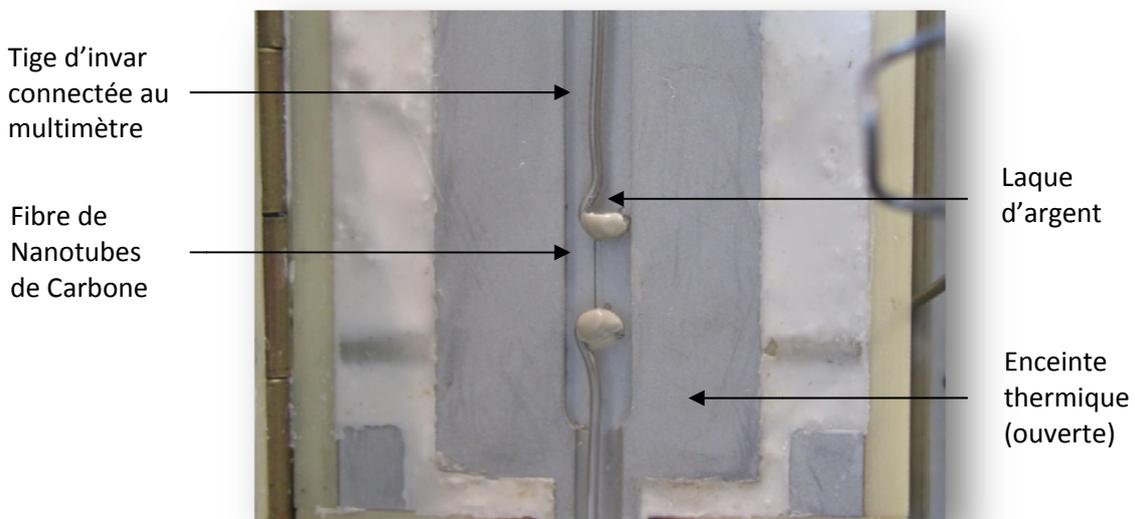


Figure IV-1 : Dispositif exp\u00e9rimental utilis\u00e9 pour mesurer la r\u00e9sistance des fibres en fonction de la temp\u00e9rature. La fibre est maintenue \u00e0 allongement fixe dans l'enceinte thermique (ouverte sur la photo) par l'interm\u00e9diaire de crochets d'invar. Pour les mesures sous traction, l'enceinte thermique est enlev\u00e9e et les fibres sont \u00e9tir\u00e9es \u00e0 1% de d\u00e9formation par minute.

Le traitement thermique consiste \u00e0 chauffer les fibres de la temp\u00e9rature ambiante jusqu'\u00e0 200\u00b0C \u00e0 une vitesse de 5\u00b0C/min. Puis, apr\u00e8s un palier de 5 minutes \u00e0 200\u00b0C, les fibres sont refroidies \u00e0 temp\u00e9rature ambiante selon le profil suivant (Figure IV-2).

La r\u00e9sistance de contact varie certainement en fonction de la temp\u00e9rature, mais des mesures quatre points montrent qu'elle est n\u00e9gligeable comparativement \u00e0 la r\u00e9sistance intrins\u00e8que des fibres.

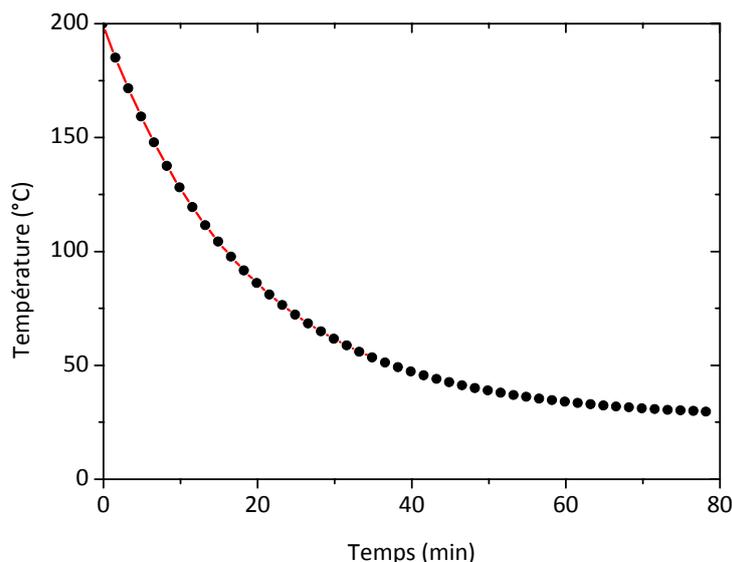


Figure IV-2 : Evolution de la température du four en fonction du temps lors du refroidissement des fibres.

Les phénomènes de dilatation thermique sont minimisés par l'utilisation des crochets en invar dont les propriétés thermiques ont été décrites au chapitre II. La longueur d'invar au sein de l'enceinte thermique est au maximum de 4 cm, et présente donc une dilatation d'au plus 8 μm entre la température ambiante et 200°C. En considérant que la plus petite longueur de fibre testée est d'environ 1.5 cm, on peut conclure que la longueur est maintenue fixe à 0.05% près.

IV.2 PROPRIETES THERMOELECTRIQUES ^[Miaudet 2007-a]

IV.2.1 INTRODUCTION

Les propriétés mécaniques des fibres sont fortement dépendantes des traitements thermiques qu'elles subissent, comme nous avons pu le voir tout au long de ce manuscrit. Cette dépendance est principalement liée aux modifications structurales engendrées par les variations de température. Dans ce paragraphe, nous étudions l'impact de ces modifications structurales sur les propriétés de conduction électrique des fibres. Les études à basse température menées par *Badaire & al.* ont montré qu'en plus des propriétés électroniques des nanotubes, la résistivité des fibres était contrôlée par les contacts inter-tubes, comme dans d'autres composites polymère/nanotubes ^[Kymakis]. Cependant, leur résistivité n'a pas été étudiée à des températures supérieures à la température ambiante. C'est donc l'objet des résultats décrits ci-dessous qui, outre leur nouveauté, sont importants pour de futures applications potentielles.

Les propriétés de conduction électrique de films de PVA chargés à 5% en nanotubes multiparois ont fait l'objet d'une étude récente, dans laquelle les auteurs rapportent une résistivité pratiquement constante dans une gamme de température comprise entre 20 et 220°C [Bin]. Dans notre étude, les fibres peuvent contenir des taux de nanotubes nettement plus importants, jusqu'à 23% pour les fibres lavées. Bien que le taux de percolation des composites à base de nanotubes de carbone soit nettement inférieur, augmenter le taux de charge des matériaux composites est une voie naturelle pour réussir à améliorer leurs propriétés électriques et mécaniques. Nous verrons surtout que ces taux de charges importants conduisent à de réelles différences de comportement électrique par rapport aux composites faiblement chargés.

IV.2.2 RESULTATS

Cette étude présente et compare la résistivité électrique de fibres de nanotubes multiparois contenant respectivement 11 et 23 % de nanotubes en masse, soumises au même traitement thermique. Plusieurs cycles sont effectués sur chaque fibre afin de voir l'impact du recuit sur la résistivité des fibres (Figure IV-3). Deux comportements différents se distinguent : une variation importante de la résistivité lors de la première montée en température (courbe bleu marine), puis un comportement beaucoup plus stable lors des cycles suivants (courbe bleu ciel).

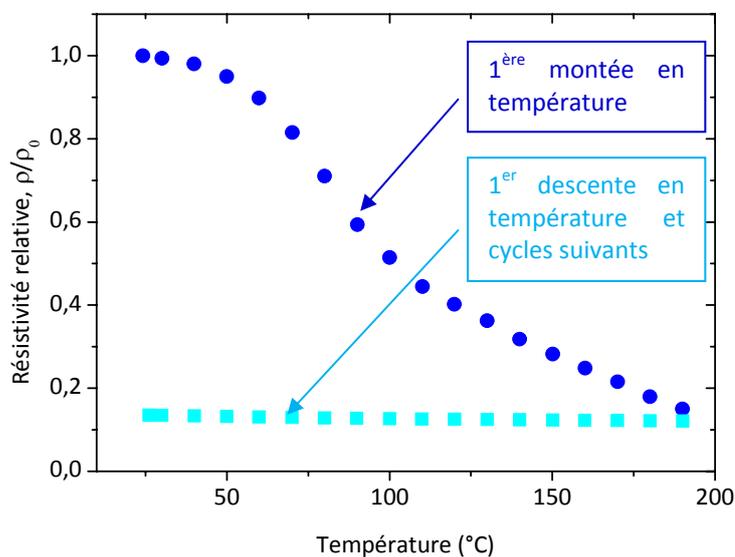


Figure IV-3 : Evolution de la résistivité relative de fibres contenant 11% de nanotubes multiparois en fonction de la température. La courbe bleu marine correspond à la première montée en température : la résistivité diminue fortement vers 80°C. La courbe en bleu ciel correspond à la première descente en température et aux cycles thermiques suivants. Après la première montée en température, le comportement résistif des fibres semble plus stable, avec des évolutions en température superposables.

La diminution brutale lors de la première montée en température semble corrélée aux propriétés thermiques du PVA et notamment à sa température de transition vitreuse. En effet, la

dérivée de la résistivité en fonction de la température $d\rho/dT$ (Figure IV-4) montre clairement que l'inflexion se situe autour de 80°C, température proche de la T_g du polymère. Les descentes et montées en température suivantes entraînent des variations de résistivité beaucoup moins marquées et parfaitement superposables d'un cycle à l'autre.

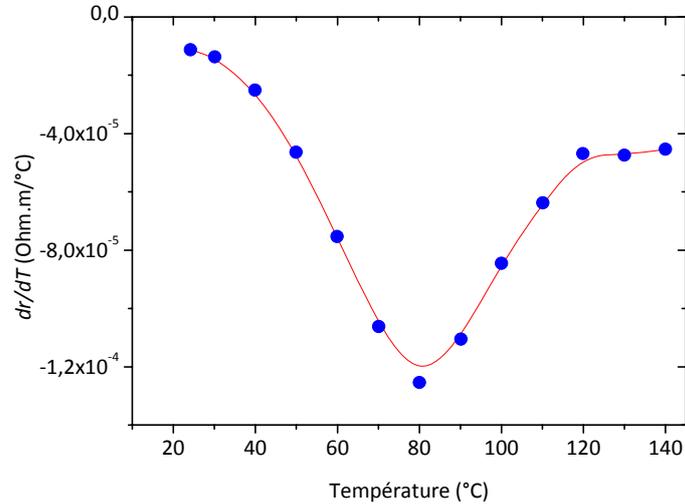


Figure IV-4 : Evolution de $d\rho/dT$ en fonction de la température lors de la première montée en température, pour une fibre contenant 11% de nanotubes multiparois en masse. On observe un minimum à environ 80°C. Cette température est proche de la T_g du polymère qui est de 76°C.

Pour confirmer l'importance du rôle joué par le polymère dans les propriétés thermoélectriques des fibres, nous avons comparé ces résultats à ceux de fibres contenant une fraction moins importante en PVA (Figure IV-5).

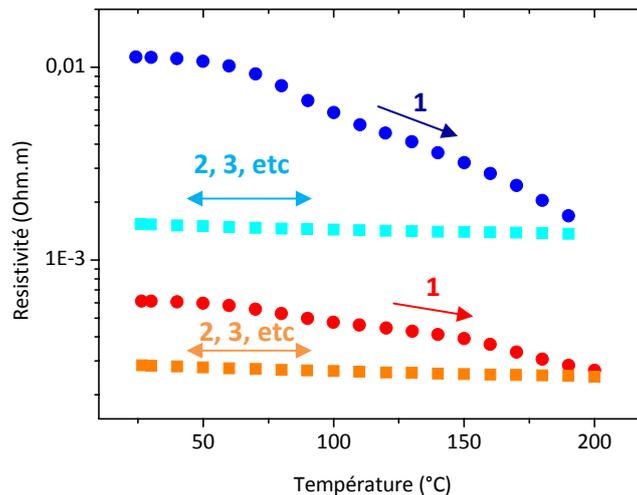


Figure IV-5: Résistivité de fibres de nanotubes de carbone en fonction de la température sur plusieurs cycles pour des fibres contenant 11% (bleu) et 23% (rouge) de nanotubes multiparois en masse. Plus la fraction massique en nanotubes est importante, plus la résistivité des fibres à température ambiante est basse. Durant la première montée en température (1, cercles), la résistivité des fibres non traitées thermiquement diminue fortement dans la région de la transition vitreuse du polymère ($T_g = 76^\circ\text{C}$). Après avoir été chauffées à 200°C, les fibres sont refroidies à température ambiante (carrés). Les variations de résistivité en fonction de la température deviennent plus faibles pour les deux types de fibres. Les cycles de chauffage et refroidissement successifs ne changent plus le comportement électrique (2, 3, etc...)

Le comportement global en température est identique pour les deux types de fibres, avec une diminution de la résistivité au niveau de la Tg du polymère (Figure IV-6), puis un comportement plus stable sur les cycles suivants.

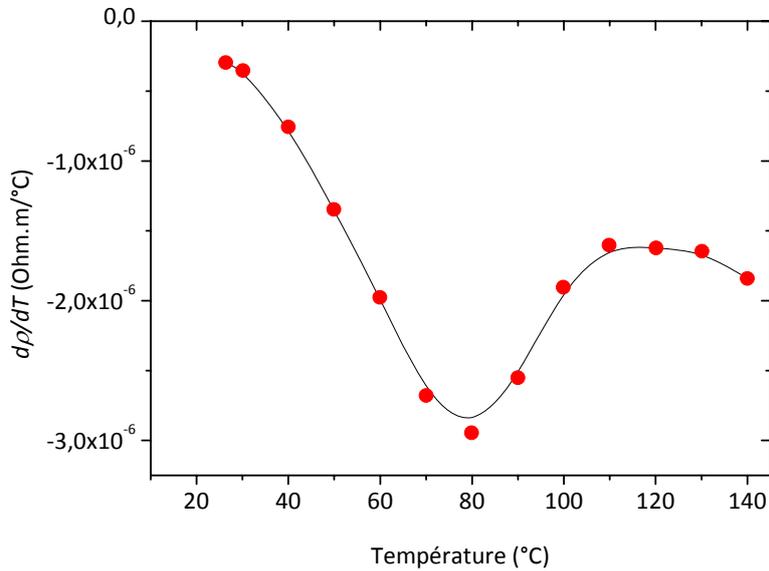


Figure IV-6 : Evolution de $d\rho/dT$ en fonction de la température lors de la première montée en température, pour une fibre contenant 23% de nanotubes multiparois en masse. On observe un minimum à environ 80°C . Cette température est proche de la Tg du polymère qui est de 76°C .

Cependant, la variation observée lors de la première montée en température est nettement moins marquée, avec une diminution de la résistivité d'un facteur 2.2 entre la température ambiante et 200°C , contre un facteur 6.8 pour les fibres contenant plus de polymère. Les cycles suivants sont parfaitement superposables comme pour les fibres moins chargées en nanotubes. En ce qui concerne les valeurs relatives de résistivité à température ambiante, on retrouve l'impact du taux de charges observé par *Badaire & al.* avec une différence d'un ordre de grandeur entre les deux lots de fibres

[Badaire 2004-b]

IV.2.3 DISCUSSIONS

Etant donné les résistivités relatives des nanotubes individuels et du PVA, on peut considérer les nanotubes comme conducteurs et le PVA comme isolant. L'ensemble des discussions dans ce chapitre est basé sur le principe que la résistivité des fibres de nanotubes est principalement gouvernée par le nombre et la nature des contacts entre nanotubes.

On considérera donc que la résistivité est proportionnelle à l'inverse de la probabilité de contacts au sein de la fibre, notée P_c , multipliée par la résistivité intrinsèque de chaque contact, notée ρ_c :

$$\rho \propto \frac{\rho_c}{P_c}$$

Regardons plus en détail la signification de chacune de ces deux contributions.

LA PROBABILITE DE CONTACT P_C

En 1984, *Balberg & al.* ^[Balberg] reprennent la notion de volume exclu introduite par *Onsager & al.* ^[Onsager] en 1949 pour prédire les seuils de percolation d'objets de différentes forme. En effet, ils prouvent que la probabilité de contact de deux particules est liée à leur volume exclu. Le volume exclu d'un objet est défini comme étant le volume autour de l'objet dans lequel le centre d'un autre objet similaire ne peut se trouver sans qu'il n'y ait recouvrement. Pour schématiser cette notion de zone exclue, nous avons représenté l'aire exclue pour deux bâtonnets d'épaisseur négligeable figure IV-7. Cette aire est le parallélogramme obtenu en suivant le centre O du bâtonnet j tournant autour du bâtonnet i tout en conservant la même direction, et ne touchant le bâtonnet i qu'en un seul point.

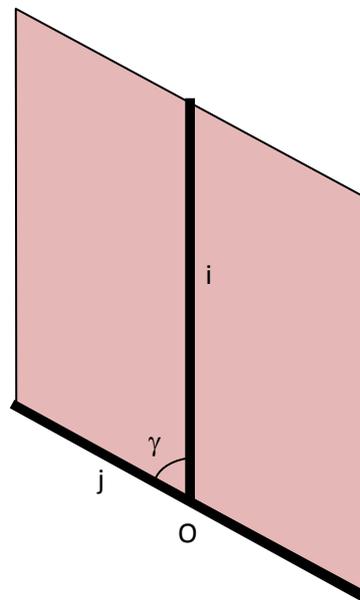


Figure IV-7 : Deux bâtonnets d'épaisseur négligeable et leur aire exclue correspondante (parallélogramme rose). Cette aire est obtenue en suivant le centre O du bâtonnet j tournant autour du bâtonnet i tout en conservant la même direction, et ne touchant le bâtonnet i qu'en un seul point. D'après Balberg & al ^[Balberg].

A partir de cette définition, *Balberg & al.* en déduisent le volume exclu d'un cylindre de longueur L et de diamètre D, présentant une orientation γ ^[Balberg]:

$$V_{ex} = \frac{4\pi}{3} D^3 + 2\pi D^2 L + 2DL^2 \sin(\gamma)$$

Pour un système de bâtonnets fortement anisotropes ($L \gg D$), comme c'est le cas avec les nanotubes, le terme en $\sin(\gamma)$ va être prépondérant. En première approximation, la probabilité de contacts entre nanotubes, qui est proportionnelle à leur volume exclu, est donc dépendante de l'orientation moyenne des nanotubes les uns par rapport aux autres. Ainsi, **plus les nanotubes sont**

orientés, plus leur volume exclu et donc leur probabilité de contact est faible, ce qui entraîne par conséquent une **résistivité globale plus importante** et une augmentation du seuil de percolation.

Remarque : La probabilité de contact est également dépendante de la fraction volumique en particule conductrices ϕ_0 . Pour des contacts à deux particules, elle varie en ϕ_0^2 , ce qui explique pourquoi les fibres contenant 11% de nanotubes sont plus résistives que celles qui en contiennent 23%.

LA RESISTIVITE INTRINSEQUE DES CONTACTS ρ_c

Dans les composites comme les fibres de nanotubes, les propriétés conductrices sont dues à la formation de réseaux percolés de particules conductrices, et sont limitées par le transfert électronique entre ces particules qui s'effectue par effet tunnel au niveau des contacts inter-tubes [Kymakis]. La résistance d'un contact ρ_c augmente donc exponentiellement avec la distance inter-tubes d_{it} [Stauffer] :

$$\rho_c \propto e^{d_{it}/\lambda} \text{ avec } \lambda, \text{ longueur caractéristique}$$

Logiquement, **plus les nanotubes sont proches les uns des autres, meilleur sera le transfert électronique, et donc moins les contacts seront résistifs.**

1^{ERE} MONTEE EN TEMPERATURE

La forte diminution de résistance au niveau de la Tg suggère que l'élévation de température entraîne de légères modifications structurales au sein des fibres, en dépit des conditions d'allongement fixe. En effet, des contraintes mécaniques sont stockées durant le séchage des fibres. La relaxation de ces contraintes lorsque les chaînes polymères deviennent mobiles à la Tg, peut permettre une réorganisation partielle des nanotubes, et donc une modification du réseau conducteur.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X afin de mettre en évidence des variations potentielles d'alignement des nanotubes lorsque les fibres sont chauffées à allongement constant. La figure IV-8 montre la distribution angulaire de l'intensité diffractée au vecteur d'onde 1.85 \AA^{-1} . La largeur à mi hauteur nous donne l'orientation moyenne des nanotubes le long de l'axe des fibres. On trouve que pour les fibres contenant 11% de nanotubes, la distribution est de $54.3 \pm 1.0^\circ$ (coefficient de corrélation = 0.97), alors qu'elle est de $61.4 \pm 1.3^\circ$ (coefficient de corrélation = 0.97) après le traitement thermique. Cette différence confirme une légère diminution du degré d'orientation des nanotubes au sein des fibres lorsqu'elles sont chauffées. Cette perte d'alignement augmente le volume exclu des nanotubes, et par conséquent

leur probabilité de contact ^[Du, Balberg], d'où la diminution de résistivité observée. De plus, il est possible que la nature des contacts change lors du chauffage. En acquérant de la mobilité, les nanotubes peuvent se rapprocher les uns des autres par attraction de van der Waals, diminuant ainsi la distance inter-tubes et améliorant l'efficacité du transfert électronique par effet tunnel.

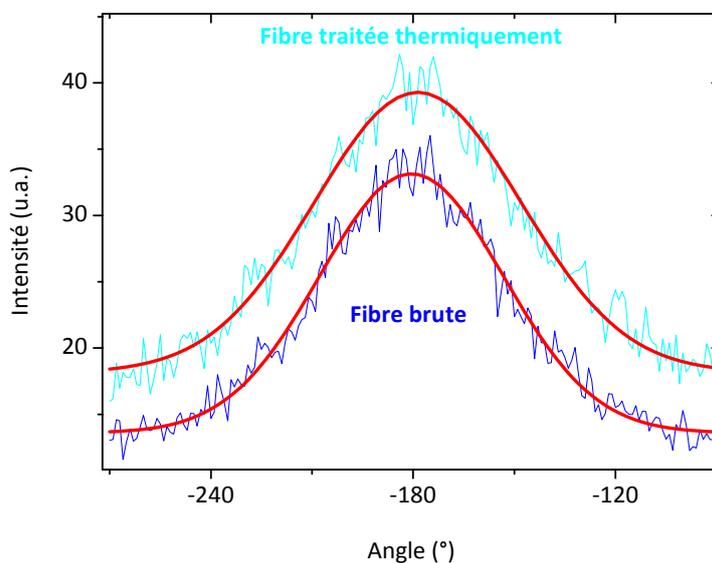


Figure IV-8: Distribution angulaire de l'intensité diffractée par des fibres contenant 11% de nanotubes multiparois avant (bleu marine) et après traitement thermique à 200°C (bleu ciel). Les données sont ajustées par des fonctions de Lorentz. Les largeurs à mi hauteur de ces fonctions sont respectivement de 61.4° et 54.3° pour la fibre traitée et la fibre brute.

Zhu & al. ^[Zhu D] observent une évolution de la résistivité assez similaire sur des systèmes PE/nanotubes, mais ils attribuent ce comportement à un effet de dilatation thermique de la matrice entraînant l'orientation des nanotubes et donc la création de chemins conducteurs. Cette hypothèse va à l'encontre des prédictions théoriques ^[Du, Balberg] qui impliquent une augmentation de la résistivité avec l'orientation des nanotubes. L'hypothèse avancée par les auteurs n'est pas accompagnée de mesures d'orientation, il est donc possible que comme dans nos systèmes, la diminution de résistivité soit due à la désorientation des nanotubes et non une orientation comme invoqué.

CYCLES SUIVANTS

La forte corrélation entre la Tg du polymère et la diminution brutale de résistivité des fibres confirme l'importance du polymère dans les propriétés de conduction des fibres. Ce rôle prédominant du polymère semble cependant disparaître dès le premier cycle. En effet, dès la deuxième montée en température, il n'y a plus de variation brutale de la résistivité autour de la Tg. Contrairement au comportement thermique du PVA seul, pour lequel des cycles thermiques successifs réduisent progressivement la proportion de polymère amorphe (Figure IV-9), les

propriétés de conduction des fibres se stabilisent dès le deuxième cycle et n'évoluent plus lors des cycles suivants. Il n'y a pas de raison de penser que tout le polymère est cristallisé après le premier cycle, cependant il a été montré que les nanotubes promouvaient très probablement la cristallisation du polymère [Cadek 2002, Coleman 2004&2006, Minus, Bhattacharyya 2005, Wang 2006]. Il est donc possible qu'un seul cycle soit suffisant pour cristalliser l'interface nanotube/PVA. Cette cristallisation peut figer le réseau conducteur de nanotubes. Ainsi, lorsque la fibre est chauffée à nouveau, les parties amorphes impliquées n'induisent plus de modifications sensibles du réseau conducteur. Le comportement électrique des fibres devient alors indépendant du polymère et ce, même si les chaînes de PVA amorphes, éloignées des interfaces nanotubes/PVA, continuent à être affectées par les cycles thermiques suivants. Lorsque le PVA est plus cristallin, la mobilité des chaînes ne change pas à la T_g, et la variation de résistance est maintenant dominée par les contacts inter-tubes, comme dans les composites classiques.

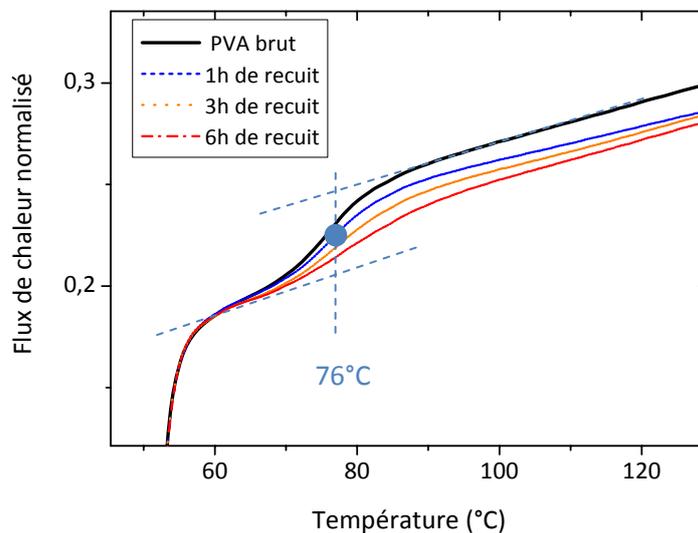


Figure IV-9 : Analyses DSC d'échantillons de PVA avant recuit (PVA brut) et après recuits d'1, 3 et 6h à 180°C. Les inflexions à 76°C correspondent à la transition vitreuse du polymère. Recuire le PVA à haute température réduit de manière conséquente la variation de capacité calorifique lorsque la fibre est chauffée. Cela confirme l'augmentation de cristallinité et la disparition du PVA amorphe par recuits successifs. Les analyses sont réalisées sur un appareil Perkin-Elmer Pyris avec des rampes en température de 10°C/min sous azote sur des échantillons de 25 mg dans des pastilles d'aluminium.

L'ensemble de ces phénomènes sont schématisés figure IV-10. Il s'agit bien évidemment d'une représentation très simplifiée dont le but n'est que d'illustrer les conclusions des discussions que nous venons d'aborder.

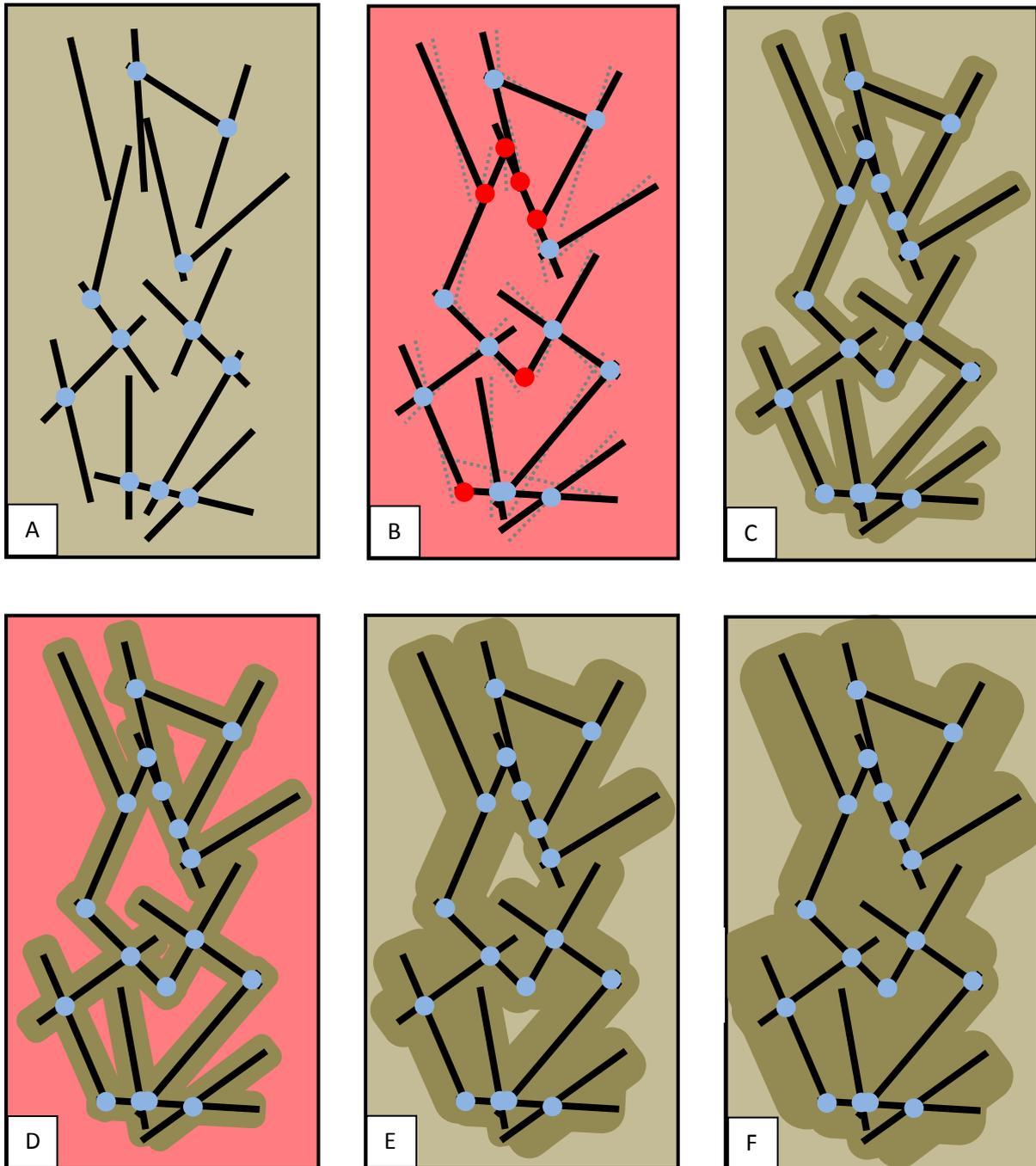


Figure IV-10 : Schématisation des modifications structurales au sein des fibres lors des différents cycles thermiques. Chaque rectangle représente la même zone de fibre à une étape différente. Les bâtonnets noirs symbolisent les nanotubes de carbone. **A)** Etat initial : les nanotubes sont répartis au sein de la fibre avec une certaine orientation. Les points bleus représentent les contacts entre nanotubes. **B)** La fibre est chauffée et la matrice polymère devient plus souple, ce qui permet certaines restructurations au sein de la fibre. Les nanotubes relaxent une partie des contraintes emmagasinées lors du séchage, entraînant une légère perte d'orientation : les pointillés gris représentent la position des nanotubes avant chauffage. Les points rouges représentent les nouveaux contacts entre nanotubes témoignant de l'augmentation de la probabilité de contact. **C)** Refroidissement de la fibre : la cristallinité de la fibre augmente, particulièrement à l'interface avec les nanotubes (gangue marron). **D)** Nouvelle montée en température, les parties amorphes redeviennent souples mais la gangue cristalline autour des nanotubes empêche toute nouvelle restructuration. **E)** Nouveau refroidissement de la fibre, la cristallinité augmente à nouveau sans modifier le réseau de nanotubes. **F)** Cycle thermique suivant : la structure du réseau de nanotubes reste toujours inchangée, seule la cristallinité continue d'augmenter.

Il est intéressant de noter la différence qu'il y a avec le comportement observé par *Bin & al.* sur des films de PVA chargés en nanotubes, pour lesquels il n'y a pas de variation importante de résistance à la Tg ^[Bin]. Les auteurs observent cependant ce phénomène sur des systèmes chargés en nanofilaments de carbone. Nous pensons qu'il peut y avoir deux raisons principales à cette différence. D'une part, la quantité de nanotubes est plus importante dans nos expériences et d'autre part, il est possible que les systèmes étudiés par les auteurs aient subis un traitement thermique durant leur préparation qui aurait pu induire la cristallisation du PVA, expliquant ainsi l'absence de variations de résistivité au niveau de la Tg.

Remarques : Ces différences peuvent aussi être dues à une contribution de tensioactifs résiduels présents dans la fibre, qui pourraient affecter le comportement thermique du polymère. Néanmoins, nous pensons que ces molécules ne contribuent pas de manière significative à la conductivité des fibres. En effet, la résistivité électrique de systèmes de PVA avec des petites fractions de tensioactifs n'est pas mesurable avec le multimètre utilisé. Cela signifie que la contribution du tensioactif est négligeable par rapport à celle des nanotubes, probablement à cause de la faible mobilité des ions dans le polymère et à l'absence d'espèces dissociées.

De manière étonnante et fortuite, les valeurs de résistivité des fibres étudiées sont proches de celles de fibres entièrement constituées de nanotubes monoparoï filées sans polymère ^[Steinmetz]. On pourrait s'attendre à ce que les fibres composites soient moins conductrices que les fibres uniquement constituées de nanotubes ^[Badaire 2004-b]. Une des raisons probables vient de la différence de nanotubes utilisés pour synthétiser les fibres. Les fibres de nanotubes étudiées par *Steinmetz & al.* ^[Steinmetz] ont été filées avec des nanotubes monoparoï, qui, à la différence des nanotubes multiparoï, contiennent une fraction importante de tubes semi conducteurs et d'impuretés. En plus, leur plus petit diamètre limite la surface des zones de contact inter-tubes et par conséquent la conductivité des fibres. Le diamètre plus important des nanotubes multiparoï et leur comportement métallique peut expliquer pourquoi, même en présence de polymère isolant, la résistivité des fibres composites est comparable à celle des fibres uniquement constituées de nanotubes monoparoï.

En regardant de plus près les propriétés électriques des fibres de nanotubes traitées thermiquement, on peut même pousser un peu plus loin la comparaison avec les fibres uniquement constituées de nanotubes. En effet, après recuit, les fibres que nous étudions présentent un comportement semblable à celui décrit dans de nombreux travaux par une loi de type semi-conducteur ^[Steinmetz, Kymakis, Kilbride]:

$$\rho = \rho_0 \cdot e^{\frac{E_0}{2kT}}$$

E_0 est directement relié à la barrière d'activation de la conductivité par effet tunnel au niveau des contacts inter-tubes ^[Kilbride]. Le paramétrage des courbes après la première montée en température par des fonctions exponentielles décroissantes (Figure IV-11) nous permet de déduire que $E_0=56\text{meV}$ pour les fibres contenant 11 % de nanotubes et 8.5meV pour les fibres en contenant 23%. Ces valeurs sont également comparables avec celles trouvées pour des fibres de nanotubes monoparois sans polymère, qui varient entre 10 et 50 meV ^[Steinmetz]. E_0 est plus importante pour les fibres faiblement chargées en nanotubes, c'est-à-dire avec une fraction de polymère isolant plus importante. Une plus grande fraction en polymère entraîne une distance moyenne entre nanotubes plus importante, et donc des contacts inter-tubes plus résistifs, comme nous en avons discuté au début de ce paragraphe.

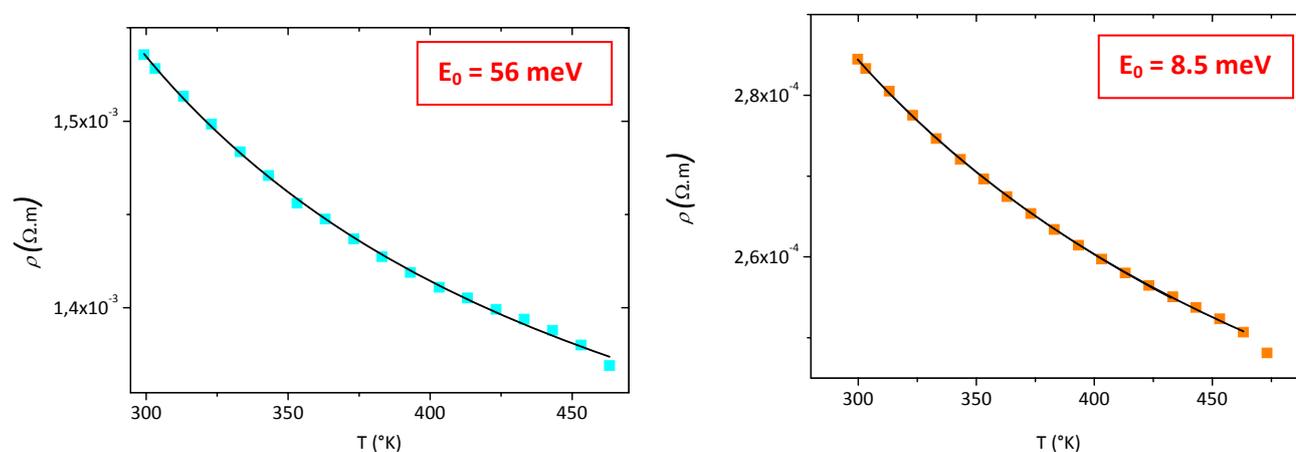


Figure IV-11: A) et B) représentent l'évolution de la résistivité de fibres traitées thermiquement contenant respectivement 11% et 23% de nanotubes multiparois en fonction de la température. Les points expérimentaux (carrés) sont paramétrés par une décroissance exponentielle (ligne). Nous en déduisons une barrière $E_0=56\text{meV}$ pour les fibres contenant 11% de nanotubes et $E_0=8.5\text{meV}$ pour les fibres en contenant 23%.

IV.2.4 CONCLUSIONS

Cette étude confirme le rôle important joué par la fraction en polymère dans le comportement conducteur des fibres composites constituées de PVA et de nanotubes multiparois. En effet, **à l'issue de la synthèse**, les fibres qui contiennent une fraction importante en polymère amorphe, présentent un comportement **dominé par les propriétés thermiques du polymère**. Une **forte décroissance de la résistivité est observée autour de la T_g** . Cet effet est d'autant plus marqué que la fraction en PVA est importante. En se basant sur des mesures d'orientation par diffraction des rayons X, de légères modifications de structure pouvant contribuer à de tels phénomènes, ont été mises en évidence. En effet, les chaînes polymères gagnent en mobilité lors de la transition vitreuse, ce qui peut faciliter le déplacement des nanotubes. Ceux-ci se désorientent en relaxant les

contraintes emmagasinées lors du séchage, améliorant ainsi la qualité et la densité de contacts. **Quand le polymère est cristallisé par traitement thermique, la résistivité des fibres devient plus stable** et ne présente plus de variations importantes au niveau de la T_g, présentant ainsi un comportement de type semi-conducteur activé, avec une barrière énergétique associée d'autant plus importante que la proportion de polymère est grande. Enfin, on peut noter que mesurer la résistivité de composites fortement chargés semble un moyen simple et efficace de détecter la température de transition vitreuse du polymère. Dans les échantillons étudiés, on pourrait en déduire que la T_g du polymère n'est pas grandement affectée par la présence de nanotubes et ce, malgré leur concentration importante.

IV.3 PROPRIETES PIEZO-ELECTRIQUES

IV.3.1 INTRODUCTION

Dans cette étude, nous présentons les premières mesures de résistivité de fibres de nanotubes lors de tests de traction mécanique. Comme nous avons pu le voir dans le chapitre II, les fibres étudiées sont très déformables, avec des allongements pouvant atteindre 450% à température ambiante. Généralement, les composites chargés qui présentent de tels seuils de déformation sont des composites à matrice élastomère. Bien que ces matériaux puissent être hautement déformables, ils ne sont pas toujours conducteurs sur toute leur gamme de déformation, et leurs propriétés mécaniques sont généralement très inférieures à celles des fibres de nanotubes ^[Pramanik, Aneli, Das, Flandin, Koerner 2005, Wen]. Pour atteindre des niveaux de contrainte et de module comparables, il est nécessaire d'utiliser des matrices thermoplastiques ou thermodurcissables ^[Allaoui, Sandler 1999, Gojny 2005, Schulte, Zhu J 2004]. Les seuils de déformation sont alors nettement inférieurs et le comportement conducteur sous traction est souvent le même, avec une augmentation de la résistivité par perte progressive des contacts entre les particules conductrices.

Le comportement des fibres de nanotubes présente plusieurs différences importantes par rapport à celui de ce genre de matériaux. Après une légère augmentation, la résistivité diminue fortement jusqu'à atteindre un minimum, à partir duquel elle augmente jusqu'à la rupture de la fibre. Les fibres présentent donc la particularité d'avoir trois régimes différents lorsqu'elles sont soumises à une sollicitation mécanique, mais également d'être conductrices sur une très large gamme de déformation. Cette propriété n'est pas courante dans la littérature et est probablement due à la nature des fibres qui permet d'atteindre des taux de charges très élevés.

Outre la mise en évidence de ces propriétés, cette étude confirme le rôle critique des contacts inter-nanotubes. Par le biais d'un modèle simple, nous essaierons de décrire l'évolution de la probabilité de contacts et de leur résistivité intrinsèque lorsque la fibre est étirée, pour essayer de comprendre les comportements observés. Comme dans les études précédentes, le temps est également un paramètre important étant donné les phénomènes de relaxation dus à la présence de polymère. Nous essaierons de mettre en avant ces phénomènes cinétiques au travers d'une expérience dans laquelle la résistivité des fibres est mesurée durant une alternance de tractions-relaxations.

IV.3.2 MESURES IN-SITU EN CONTINU

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les fibres étudiées dans cette partie sont constituées d'environ 15% en masse de nanotubes. La fraction importante en PVA permet donc aux fibres de s'étirer fortement. Les évolutions conjointes de la contrainte et de la résistivité en fonction de l'allongement sont représentées sur la figure IV-12. A première vue, le comportement électrique des fibres se décompose en deux régimes : tout d'abord une diminution de la résistivité d'un facteur 8 environ, jusqu'à l'atteinte d'un minimum vers 100% d'allongement, puis une remontée jusqu'à la rupture de la fibre.

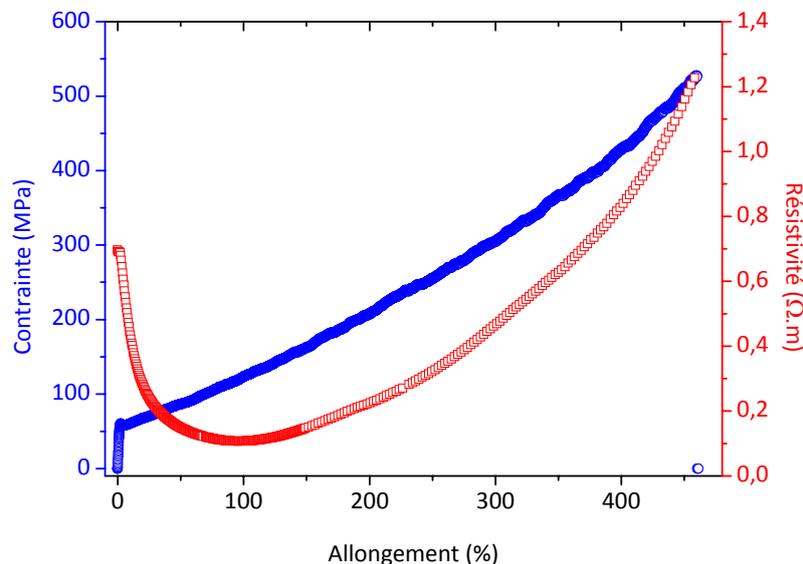


Figure IV-12 : Evolution conjointe de la résistivité (rouge) et de la contrainte (bleu) de fibres contenant 15% de nanotubes multiparois en fonction de leur taux d'allongement. L'évolution de la résistivité présente deux régimes avec une diminution importante jusqu'à l'atteinte d'un minimum, puis une remontée jusqu'à la rupture de la fibre.

En regardant de plus près les premiers pourcents d'élongation (Figure IV-13), on aperçoit un changement brutal dans l'évolution de la résistivité électrique lorsque la déformation passe du régime élastique au régime plastique.

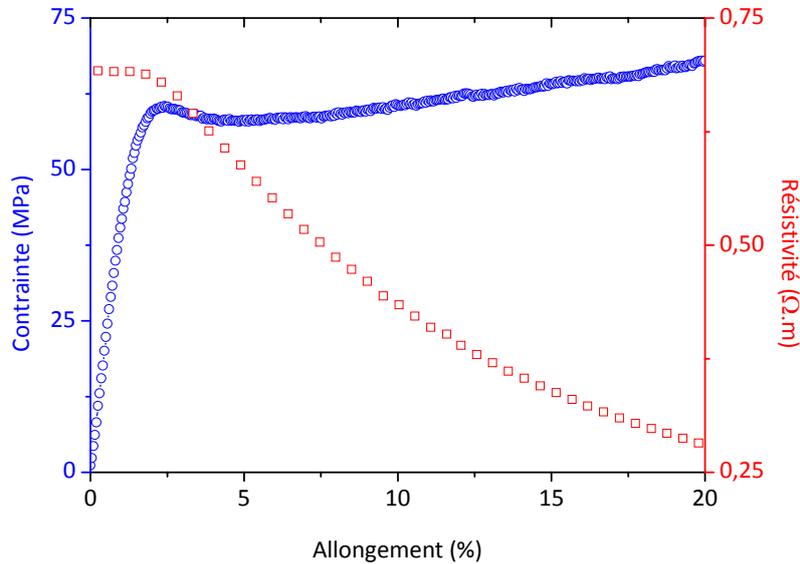


Figure IV-13 : Zoom sur le début des courbes présentées figure IV-12, représentant l'évolution conjointe de la contrainte (bleu) et de la résistivité (rouge) des fibres en fonction de leur allongement. Le passage du domaine élastique au domaine plastique s'accompagne d'un changement de régime dans l'évolution de la résistivité.

Nous ne discuterons pas en détail de ce régime car il met probablement en jeu des phénomènes complexes liés à la déformation des nanotubes de carbone. En effet, nous avons vu dans le chapitre II qu'il y avait un transfert de déformation efficace entre la matrice polymère et les nanotubes, avéré par des études en spectroscopie Raman réalisées au Weizmann Institute of Science. Il est donc très probable que dans le régime élastique, les nanotubes soient déformés lorsque la fibre est soumise à des sollicitations mécaniques. Or les propriétés de conduction électrique des nanotubes sont grandement dépendantes de leur géométrie ^[Saito]. Dans tous les cas, ce comportement montre la grande sensibilité des fibres à la déformation, étant donné le changement brutal dans l'évolution de la résistivité lorsque la fibre passe du régime élastique au régime plastique.

« MODELE »

Jusqu'à présent, nous avons considéré que la résistivité des fibres était principalement gouvernée par la probabilité de contact des nanotubes et par la résistivité intrinsèque de ces contacts. Afin de mieux comprendre l'influence de ces deux facteurs, nous proposons une représentation simple qui traduit leur évolution lorsque la fibre est étirée.

La simplicité de cette représentation repose sur un certain nombre d'hypothèses et d'approximations dont nous discuterons la validité au paragraphe suivant. Nous proposons de considérer chaque nanotube comme contenu dans une brique allongée, parfaitement orientée selon l'axe de la fibre, noté x . La fibre peut donc être schématisée comme un empilement de briques séparées chacune par une couche de polymère d'épaisseur d_{it} , représentant la distance inter-tubes.

La figure IV-14 schématise en deux dimensions l'étirement d'une zone de fibre. En trois dimensions, on considérera que les variations selon y et z sont les mêmes. Nous rappelons que les nanotubes sont considérés comme parfaitement orientés, ils ne sont pas déformés lorsque la fibre est étirée.

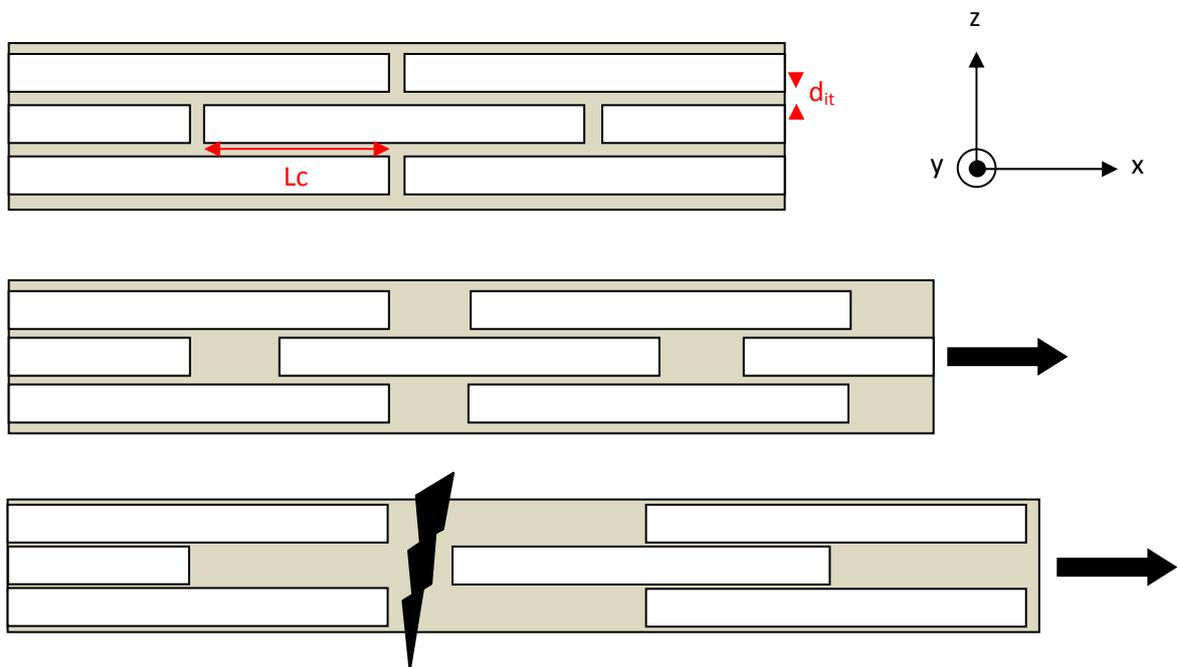


Figure IV-14 : Modèle « mur de briques » : Chaque nanotube est contenu dans un rectangle blanc. 1), 2) et 3) représentent une même zone de fibre à différents stades d'étirement. L'étirement provoque le rapprochement des fibres selon l'axe z et leur écartement selon x , entraînant progressivement la rupture de plus en plus de chemins conducteurs. d_{it} représente la distance inter-tubes et L_c la longueur de contact entre nanotubes.

La fraction volumique en nanotubes étant élevée, on fait l'hypothèse que tous les nanotubes sont en contact, c'est-à-dire que la probabilité de contact à l'état initial est maximale et qu'elle ne dépend que de la zone de recouvrement des « briques » qui correspond à la longueur de contact, notée L_c sur nos schémas. (Figure IV-14). On considère notamment que la probabilité de contact bout-bout est négligeable devant la probabilité de contact côté-côté (Figure IV-15).

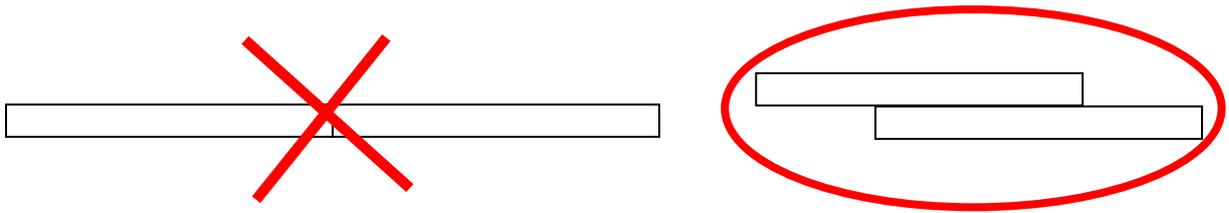


Figure IV-15 : Approximation sur la nature des contacts. On considère que la probabilité de contact bout-bout est négligeable devant la probabilité de contact côté-côté.

En conséquence, seules les modifications structurales selon x agissent sur la probabilité de contact, qui ne dépend que de la longueur moyenne de contact entre les nanotubes. On considérera que les modifications de structure selon y et z n'ont d'impact que sur l'efficacité des contacts, c'est-à-dire leur résistivité intrinsèque.

Au vu de ces approximations, on distingue principalement deux phénomènes lorsque la fibre est étirée. D'une part, la striction de la fibre entraîne le rapprochement des nanotubes dans le plan (y,z) , c'est-à-dire la diminution de la distance inter-tubes dans ce même plan. D'autre part, les nanotubes s'éloignent les uns des autres selon x , ce qui correspond à la diminution de la probabilité de contact.

En considérant un allongement ε défini par $\varepsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$, la longueur et le diamètre de la fibre varient respectivement selon les lois suivantes :

$$L = L_0 \cdot (1 + \varepsilon) \quad ; \quad D = \frac{D_0}{\sqrt{1 + \varepsilon}}$$

La distance inter-tubes varie comme le diamètre de la fibre, donc :

$$d_{it} = \frac{d_{it0}}{\sqrt{1 + \varepsilon}}$$

Or, nous avons vu que l'efficacité du transfert électronique au niveau des contacts est liée à la distance inter-tubes par la loi suivante :

$$\rho_c \propto e^{d_{it}/\lambda} \quad \text{donc} \quad \rho_c \propto e^{\frac{d_{it0}}{\lambda\sqrt{1+\varepsilon}}}$$

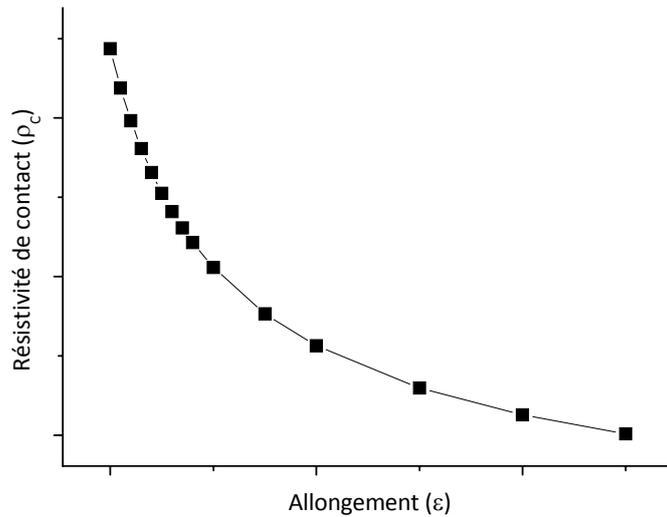


Figure IV-16 : Modèle d'évolution de la résistivité intrinsèque des contacts en fonction du taux d'allongement de la fibre : $\rho_c \propto e^{\frac{d_{IT0}}{\lambda\sqrt{1+\epsilon}}}$

La probabilité de contact, quant à elle, est considérée comme proportionnelle à la distance de recouvrement moyenne des briques selon x , symbolisée par la longueur de contact L_c pour deux nanotubes. Sur la figure IV-17, des nanotubes de forte tortuosité sont représentées au sein des briques pour mettre en évidence le lien entre le nombre de contacts et la longueur de contact.

Remarque : En s'appuyant sur l'hypothèse que tous les nanotubes sont en contact, il faut normalement considérer que tout point de la zone de recouvrement est un contact. Mais en prenant en compte leur résistivité intrinsèque, on peut voir que seuls certains contacts sont efficaces (cercles rouges, figure IV-17). Nous discuterons plus en détail de la légitimité de cette hypothèse dans le paragraphe suivant.

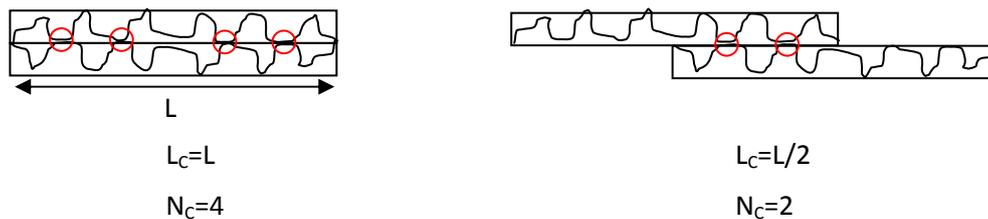


Figure IV-17 : Mise en évidence de la corrélation entre la longueur de contact L_c et la nombre de contact entre deux nanotubes N_c .

On considère donc que la probabilité de contact entre deux nanotubes p_c dépend linéairement de la longueur moyenne de recouvrement, c'est donc cette grandeur dont il faut estimer l'évolution lorsque le système est étiré.

$$p_c \propto L_c$$

A l'état initial (avant étirement), la longueur de contact moyenne entre deux nanotubes peut s'exprimer ainsi :

$$\langle L_C \rangle = \frac{1}{L} * \int_0^L (L - x). dx = \frac{L}{2}$$

Lorsque la fibre est étirée d' ϵ , on a (Figure IV-18) :

$$\langle L_C \rangle = \frac{1}{L(1 + \epsilon)} * \int_0^{L(1+\epsilon)} (L - x). dx$$

Or pour $x \geq L$, $\langle L_C \rangle = 0$ donc :

$$\langle L_C \rangle = \frac{1}{L(1 + \epsilon)} * \int_0^L (L - x). dx = \frac{1}{L(1 + \epsilon)}$$

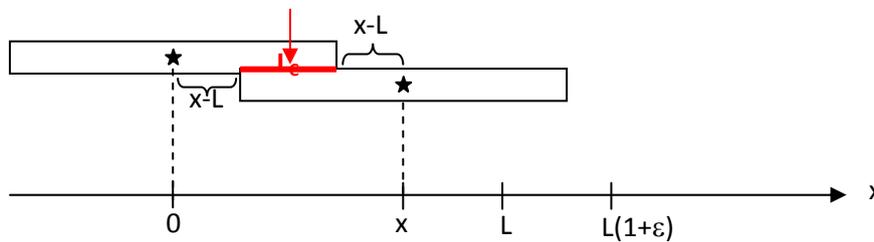


Figure IV-18 : Représentation de la longueur de contact entre deux nanotubes dont le centre est distant de x , lorsque la fibre est étirée d' ϵ .

Si on généralise à N nanotubes, on sait que la probabilité de contact globale est proportionnelle à la probabilité de contact entre deux particules au carré :

$$P_C \propto p_C^2 \text{ donc } P_C \propto \langle L_C \rangle^2 = \left(\frac{1}{L(1+\epsilon)} \right)^2$$

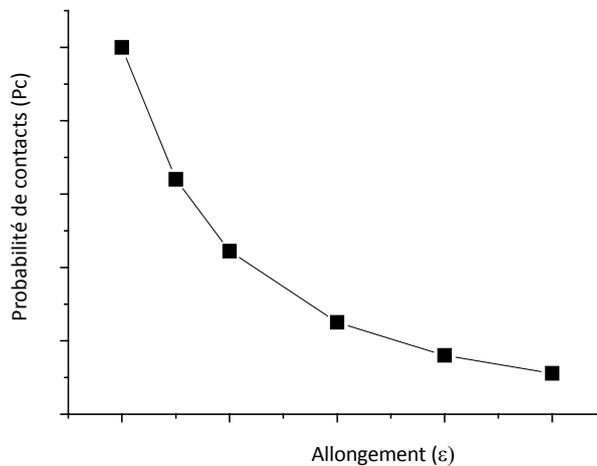


Figure IV-19 : Modèle d'évolution de la probabilité de contact en fonction du taux d'allongement de la fibre : $P_C \propto \frac{1}{(1+\epsilon)^2}$

En combinant ces deux effets, on peut décrire l'évolution de la résistivité globale en fonction du taux d'allongement selon la loi suivante :

$$\rho \propto L^2 \cdot (1 + \varepsilon)^2 \cdot e^{\frac{d_{it0}}{\lambda\sqrt{1+\varepsilon}}}$$

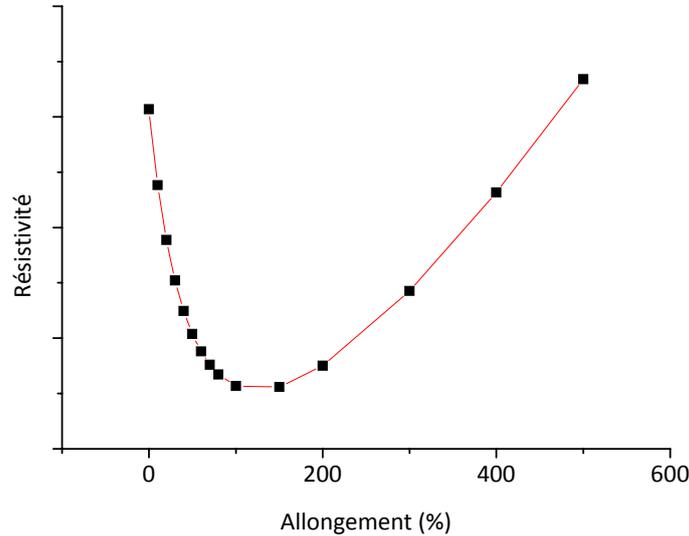


Figure IV-20 : Modèle d'évolution de la résistivité globale d'une fibre de nanotubes en fonction de son taux d'allongement : $\rho \propto (1 + \varepsilon)^2 \cdot e^{\frac{A}{\sqrt{1+\varepsilon}}}$

Cette représentation, bien que très simple, permet de rendre compte qualitativement de l'évolution de la résistivité des fibres observée expérimentalement lorsqu'elles sont étirées. Dans le paragraphe suivant nous discuterons des limites de ce modèle et nous le comparerons plus quantitativement aux données expérimentales.

DISCUSSIONS

Ces expériences de mesures de résistivité in-situ lors des tests de traction ont mis en évidence des comportements originaux. D'une part, les fibres sont conductrices sur une large gamme de déformation et d'autre part, leur résistivité évolue de manière non monotone, ce que nous avons essayé d'expliquer par une représentation simple de l'évolution de la probabilité de contact et de la résistivité de contact en fonction de l'allongement.

- Percolation

Les fibres restent conductrices, même à très fort taux de déformation. Cette propriété est principalement due à l'importance du taux de nanotubes qu'elles contiennent. En effet, si on compare le volume exclu d'un nanotube à son volume réel. Soit V_N le volume d'un nanotubes et R_A son rapport d'aspect :

$$V_N \cong D^2L \quad \text{et} \quad R_A = \frac{L}{D}$$

En se basant sur l'expression du volume exclu d'un cylindre présentée précédemment :

$$V_{ex} = \frac{4\pi}{3} D^3 + 2\pi D^2L + 2DL^2 \sin\gamma$$

$$\text{on a } V_{ex} = \frac{4\pi V_N}{3 R_A} + 2\pi V_N + 2V_N R_A \sin\gamma = V_N \left(\frac{4\pi}{3R_A} + 2\pi + 2R_A \sin\gamma \right)$$

Donc même dans le cas d'un volume exclu minimisé, c'est-à-dire pour un rapport d'aspect minimal ($R_A=30$) et une orientation maximale ($\pm 10^\circ$), il reste tout de même 27 fois supérieur au volume réel du nanotube. Avec une fraction volumique d'environ 0.1, nous sommes donc déjà nettement au dessus des seuils de percolation habituellement observés pour des composites à base de nanotubes ^[Dutta, Du], qui d'un point de vue théorique, vaut $1/R_A$ pour un système sans orientation particulière ^[Balberg].

- Probabilité de contact

Une des hypothèses du modèle consiste à considérer que la probabilité de contact selon y et z est maximale et qu'elle ne varie pas lorsque la fibre est étirée. Cela revient à considérer que les nanotubes sont d'ores et déjà en situation de contact et que l'étirement ne fait qu'améliorer la qualité de ces contacts par le biais de l'évolution de la distance inter-tubes. Cette hypothèse peut paraître peu réaliste, mais étant donné que l'efficacité des contacts varie de façon exponentielle par rapport à la distance inter-tubes, considérer que tous les nanotubes sont en contact ne signifie pas qu'ils sont tous suffisamment efficaces pour participer à la conduction électrique au sein de la fibre. On peut en effet considérer une distance critique au delà de laquelle le contact n'est plus efficace. Cette distance est bien évidemment dépendante de la nature des charges et du polymère, mais pour les composites comparables aux fibres, elle est généralement estimée à moins de 5nm ^[Wiley]. Ainsi, bien que les nanotubes soient considérés comme tous en contacts, seuls ceux pour lesquels la distance inter-tubes est inférieure à une distance critique seront efficaces. Ainsi, même si la probabilité de contacts n'évolue pas (cercle bleu, figure IV-21), le nombre de contacts efficaces, lui, évolue (cercles rouges, figure IV-21) et il ne dépend que de la distance inter-tubes d_{it} .



Figure IV-21 : Mise en évidence schématique de l'évolution du nombre de contacts efficaces (cercles rouges) lorsque les nanotubes se rapprochent bien que la probabilité de contact (cercle bleu) reste constante.

- Orientation

Le modèle que nous présentons néglige également l'orientation des nanotubes au sein des fibres, et surtout l'amélioration de leur degré d'orientation lorsque la fibre est étirée. En effet, les études en diffraction des rayons X présentées au chapitre II montrent que l'étirement des fibres entraîne une amélioration de l'orientation des nanotubes, principalement dans les cent premiers pourcents d'allongement. Cette modification structurale au sein des fibres a un effet antagoniste avec l'amélioration de la résistivité de contact supposée dans notre modèle car, comme nous l'avons vu au paragraphe IV.3.3, l'amélioration de l'orientation des nanotubes entraîne une diminution de leur volume exclu et donc de leur probabilité de contact.

$$P_C \propto p_C^2 \propto V_{ex}^2 \propto \sin^2(\gamma)$$

$$\text{donc } \rho_C \propto \frac{1}{\sin^2(\gamma)}$$

En se basant sur les évolutions d'orientation observées au chapitre II, on peut donc déduire la contribution de l'orientation des nanotubes à la variation de résistivité lorsque la fibre est étirée (Figure IV-22).

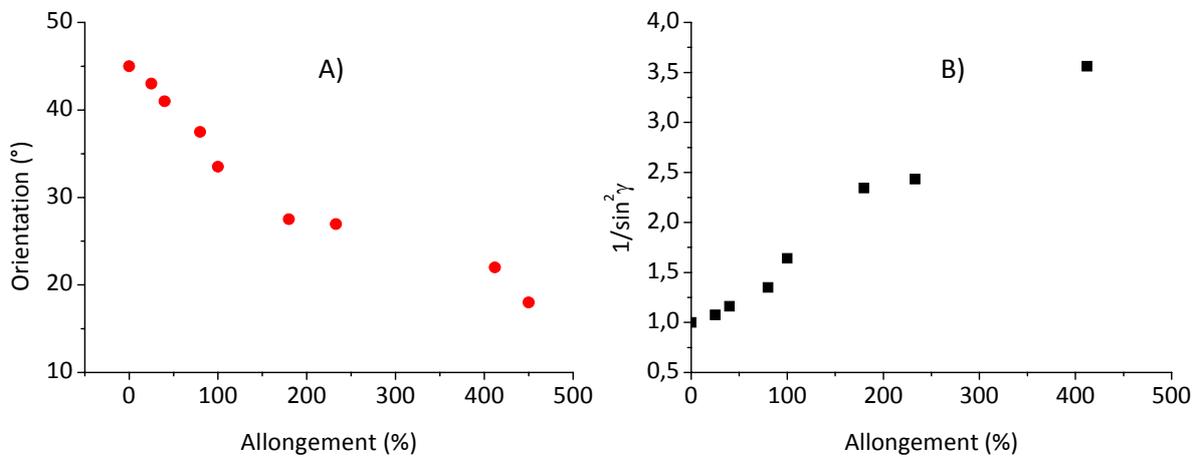


Figure IV-22 : **A)** Evolution de l'orientation moyenne des nanotubes au sein d'une fibre lorsqu'elle est étirée à température ambiante. Ces mesures correspondent à des orientations après relaxation des contraintes. **B)** Evolution de $1/\sin^2\gamma$ en fonction de l'allongement traduisant la dépendance de la résistivité envers l'orientation moyenne des nanotubes au sein des fibres.

Il est difficile d'évaluer le poids de chacun de ces effets, mais aux vues des résultats expérimentaux, nous pensons que l'orientation des nanotubes est un effet négligeable devant l'amélioration de la résistivité de contact dans le premier régime d'évolution de la résistivité. Ces deux effets sont représentés de manière schématique figure IV-23.

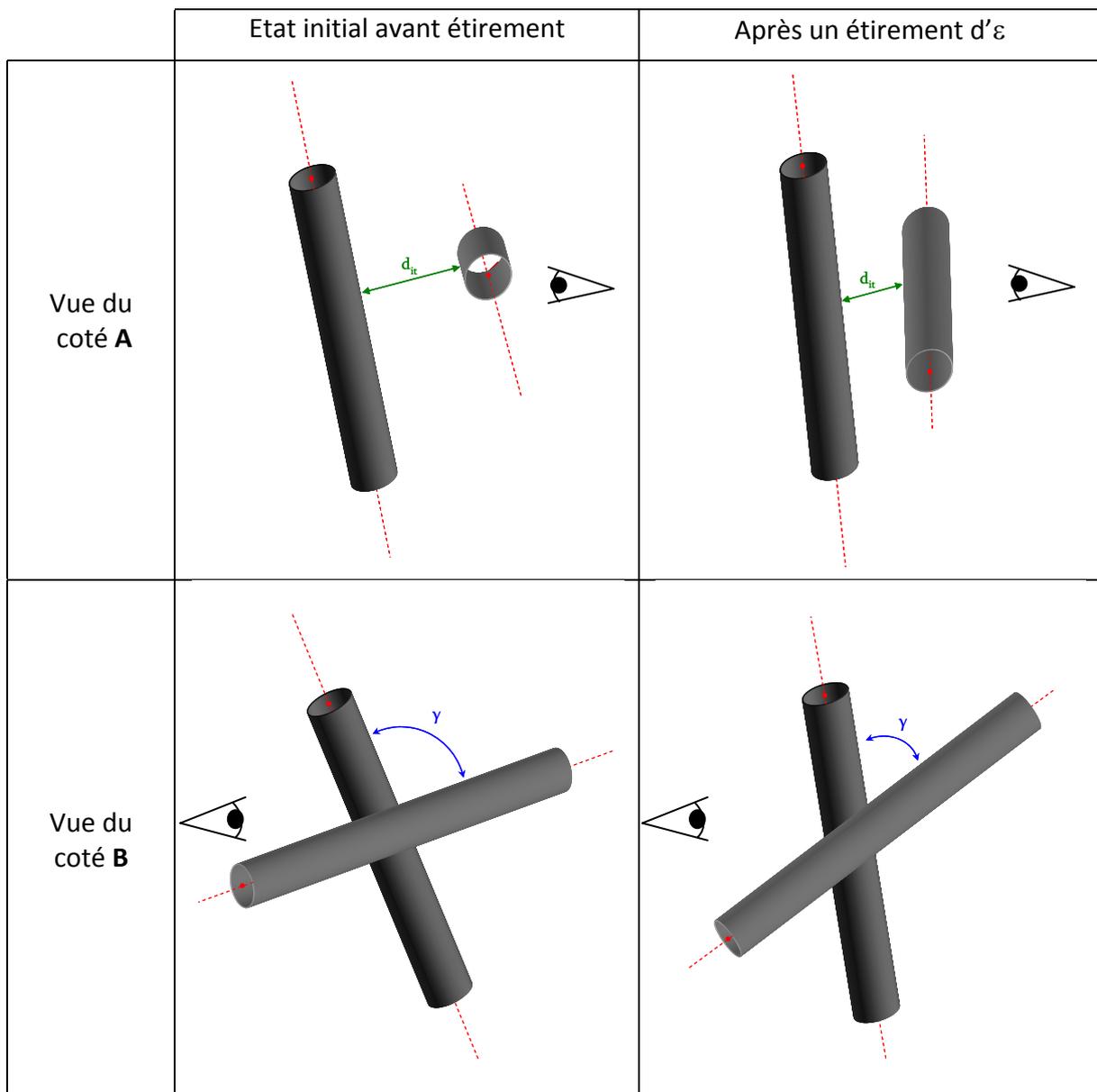


Figure IV-23 : Représentation schématique de l'impact de l'étirement des fibres sur sa structure. Les deux cylindres représentent des nanotubes de carbone. L'étirement se fait selon la verticale. Il entraîne l'orientation des nanotubes dans l'axe d'étirement (diminution de γ) et la diminution de la distance inter-tubes d_{it} dans la direction transverse.

- Comparaison aux données expérimentales

La représentation que nous proposons dans ce chapitre, bien que très simple, permet néanmoins d'appréhender les différents régimes d'évolution de la résistivité des fibres lors de leur étirement. En effet, de par leur dépendance en ϵ , la diminution de la probabilité de contact selon x et l'amélioration de l'efficacité des contacts dans le plan (y,z) , permettent d'expliquer les deux régimes observés. L'amélioration de la résistivité de contact entraîne la diminution de résistivité globale initiale et la diminution de la probabilité de contact selon x entraîne la perte progressive de contacts

et donc l'augmentation de la résistivité globale. Ainsi, même si ce modèle ne permet pas de décrire le comportement expérimental de façon quantitative, il permet de décrire séparément chacune des tendances observées. Les lois d'évolutions s'ajustent même de manière satisfaisante avec les données expérimentales dans les limites de faibles et forts taux d'allongement (Figure IV-24).

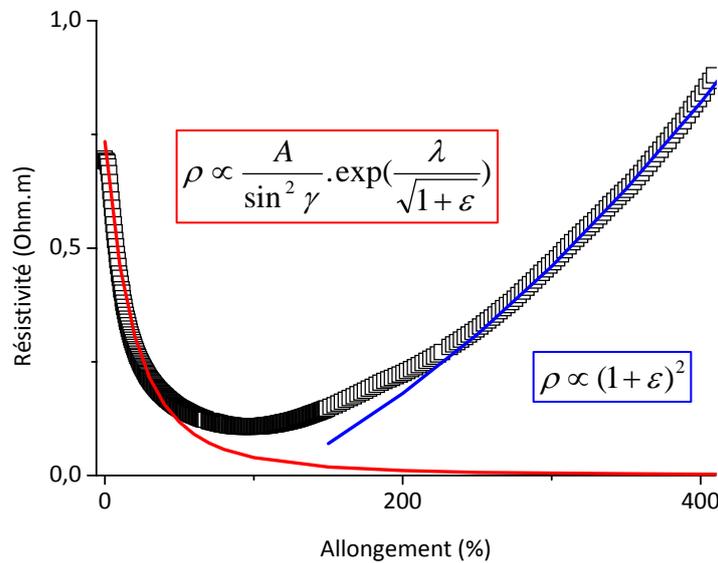


Figure IV-24 : *Noir* : Evolution de la résistivité d'une fibre de nanotubes multiparois en fonction de son allongement. *Rouge* : Paramétrage de la diminution initiale de résistivité par une fonction traduisant l'amélioration de la résistivité intrinsèque des contacts. Nous avons rajouté un terme d'orientation modélisant l'amélioration de l'orientation des nanotubes lors de l'étirement. *Bleu* : Paramétrage de la remontée de résistivité par une fonction traduisant la diminution de la probabilité de contact selon l'axe de la fibre lors de l'étirement.

IV.3.3 PHENOMENES DE RELAXATION

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Lors des expériences de traction, les vitesses de sollicitations sont relativement faibles, cependant les phénomènes de relaxation des polymères peuvent avoir une cinétique encore plus lente. Les mesures de résistance in-situ ne se font donc probablement pas à l'équilibre. Pour évaluer l'impact de ces phénomènes de relaxation sur l'évolution globale de la résistivité en fonction de l'étirement, nous avons réalisé une expérience consistant à alterner des phases de traction et des phases de relaxation durant lesquelles la résistance continue d'être mesurée. D'un point de vue pratique, les fibres sont étirées de 10%, à 1% de déformation par minute. Elles sont ensuite maintenues à allongement fixe durant une heure, avant d'être de nouveau étirées de 10%, et ainsi de suite jusqu'à la rupture (IV-25).

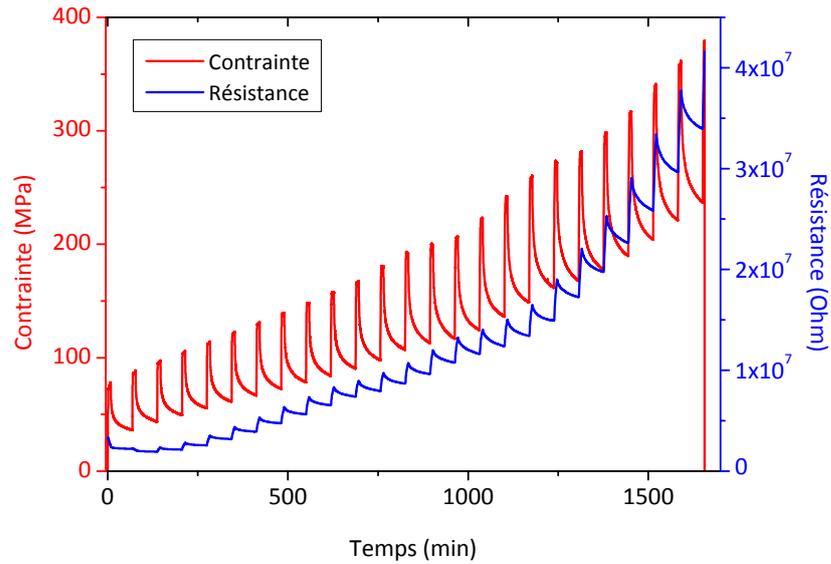


Figure IV-25 : Evolution conjointe de la contrainte (rouge) et de la résistance (bleu) en fonction du temps d'une fibre de nanotubes multiparois. La fibre est successivement étirée de 10% puis maintenue à allongement fixe durant 1 heure avant d'être de nouveau étirée de 10%, et ainsi de suite jusqu'à la rupture.

L'évolution globale de la contrainte et de la résistance ne semble pas modifiée par les temps de relaxation imposés à la fibre. L'évolution de la contrainte se superpose avec celle d'une fibre étirée de manière continue (Figure IV-26).

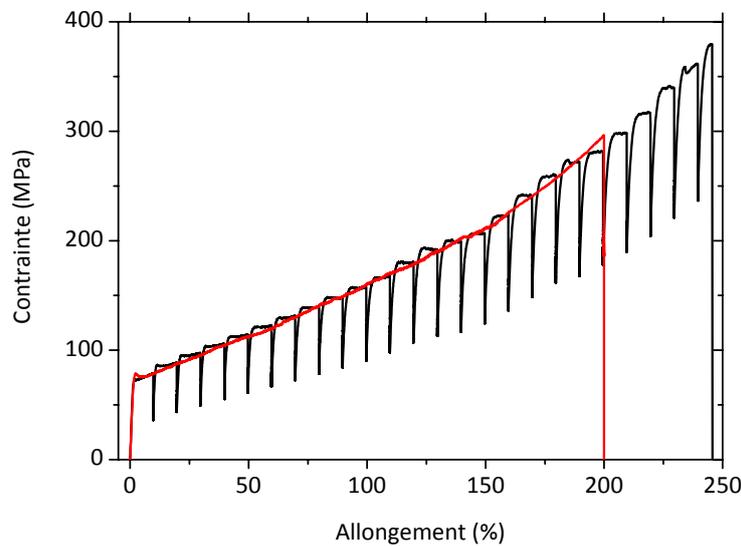


Figure IV-26 : Courbes de traction d'une fibre de nanotubes multiparois étirée de manière continue (rouge) et d'une fibre étirée par palier de 10% de déformation avec des périodes de relaxation d'une heure (noir). L'évolution globale des deux courbes est identique : les périodes de relaxation ne semblent pas modifier le comportement mécanique des fibres.

Durant les périodes à allongement fixe, on observe une relaxation de contraintes qui n'est d'ailleurs pas totalement achevée au bout d'une heure. En ce qui concerne l'évolution de la résistance, les deux régimes sont également observés avec une diminution au début de l'étirement

puis une augmentation jusqu'à la rupture. Cependant, lorsqu'on compare avec l'évolution de la résistance d'une fibre étirée en continu, on remarque certaines différences (Figure IV-27).

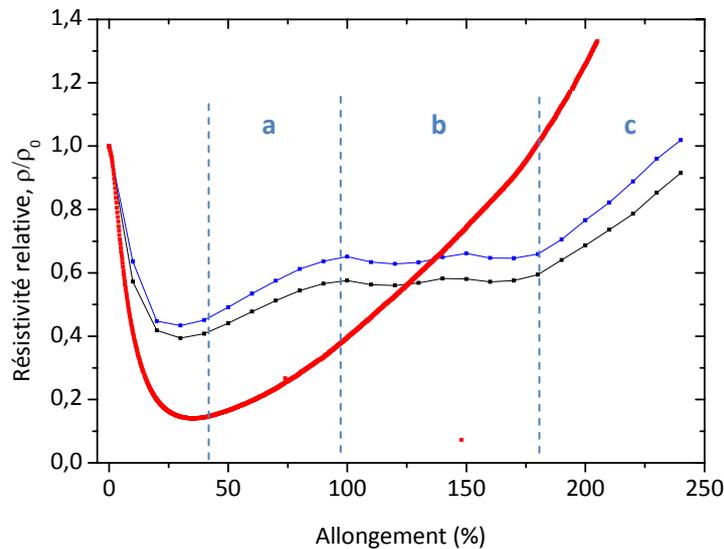


Figure IV-27 : Evolution de la résistivité des fibres lors des tests de traction présentés à la figure IV-25. *Rouge* : fibre étirée de manière continue ; *Bleu* : fibre étirée par palier de 10%, résistivité avant la période de relaxation ; *Noir* : idem, résistivité après la période de relaxation. Lors des expériences avec périodes de relaxation, on peut distinguer 3 régimes (a, b et c) lors de la remontée de résistivité.

La diminution initiale de résistivité semble moins importante que lors des mesures en continu. L'augmentation de la résistivité présente trois régimes (notés a, b et c sur la figure IV-27) : une augmentation rapide (a) jusqu'à l'atteinte d'un plateau (b) et enfin une nouvelle augmentation importante (c) jusqu'à la rupture. La courbe noire représente l'évolution de la résistivité avant la période de relaxation et la courbe bleue celle après la période de relaxation. Ainsi, bien que les contraintes subies par la fibre lors de l'étirement suivent le même profil, il est fort probable que les périodes de relaxation imposées à la fibre entraînent des restructurations expliquant les différences observées au niveau de l'évolution de leur résistivité.

En zoomant sur un cycle étirement-relaxation (Figure IV-28), on peut voir la forte corrélation entre la contrainte subie par la fibre et sa résistance. Comme pour les mesures en continu, on voit un changement de comportement entre le régime élastique et le régime plastique. On voit également que la relaxation de contraintes entraîne une relaxation de l'évolution de la résistance. Puis, dès que la fibre est sollicitée, le comportement résistif change à nouveau.

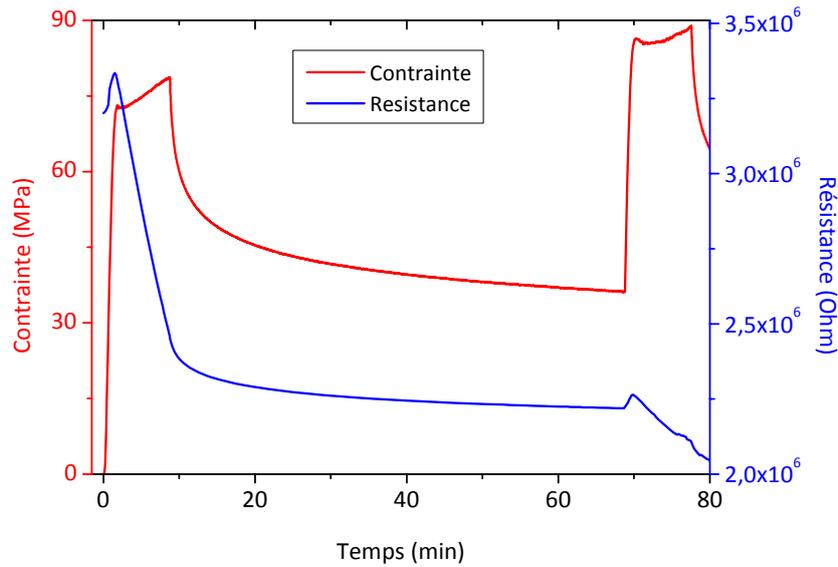


Figure IV-28 : Zoom sur le premier cycle traction-relaxation représentant l'évolution conjointe de la contrainte (rouge) et de la résistance (bleu) d'une fibre de nanotubes multiparois en fonction du temps. Chaque changement de régime mécanique entraîne une variation brutale dans l'évolution de la résistance de la fibre.

DISCUSSIONS

L'alternance de périodes de traction et de relaxation conduit à une évolution de la résistivité sensiblement différente de celle observée lors des mesures en continu. Bien qu'il soit délicat d'interpréter les différences observées, il semble cependant très probable que ces périodes de relaxation donnent lieu à des restructurations au sein du matériau. On peut notamment imaginer une certaine perte d'orientation des nanotubes lorsque les fibres cessent d'être étirées. Il est probable que l'évolution de l'orientation de nanotubes lors de l'étirement ne suive pas le même profil que celui décrit au chapitre II, dans lequel les mesures présentées ont été réalisées après relaxation des contraintes. Pour confirmer cette hypothèse, il serait intéressant de réaliser des mesures d'orientation in-situ lors de la traction. Néanmoins, les différences d'orientation observées en fonction de la température d'étirement corroborent d'ores et déjà cette hypothèse. Nous avons en effet vu au chapitre III, que plus la température d'étirement est importante, meilleur est le taux de rétention, donc moins la fibre relaxe de contraintes. Ce qui s'accompagne par des degrés d'orientation à taux d'étirement identique, bien meilleurs qu'à température ambiante, où le taux de rétention est moins bon.

En se basant sur cette hypothèse et sur la dépendance de la résistivité vis-à-vis de l'orientation moyenne des nanotubes, on peut même envisager une explication pour la différence d'évolution de la résistivité avec et sans période de relaxation. Il se peut que l'évolution de l'orientation lors de l'étirement soit plus marquée que celle observée sur des fibres après relaxation (Figure IV-29), ce qui pourrait expliquer l'augmentation plus importante de résistivité observée dans

les expériences en continu. En ce qui concerne les trois régimes lors des expériences avec périodes de relaxation, il se peut que l'atteinte d'un plateau dans l'évolution de l'orientation des nanotubes explique le plateau observé (Figure IV-27, zone b), les périodes de relaxation limitant aussi la perte de contact selon x . Le troisième régime s'explique par la perte de contact irréversible même lors des périodes de relaxation, entraînant la diminution du nombre de chemins conducteurs.

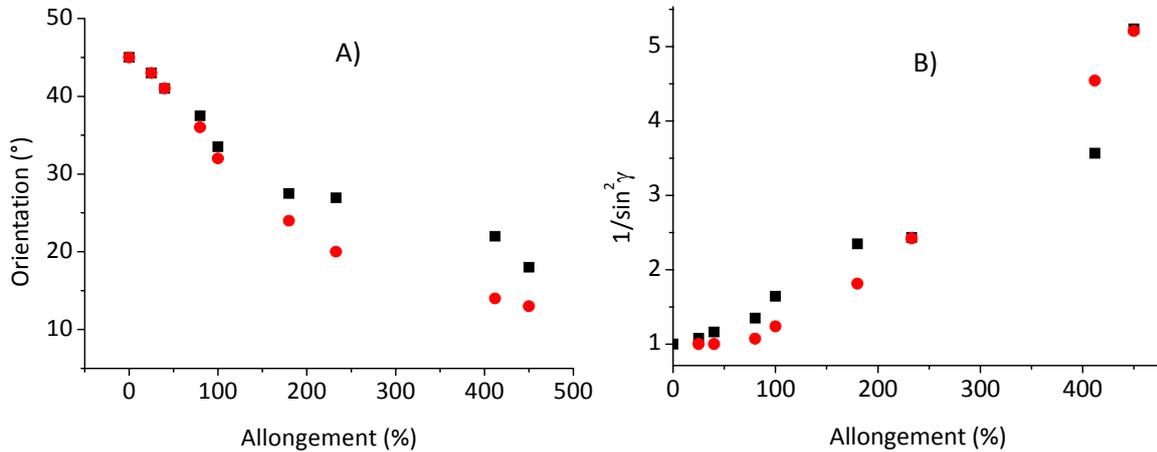


Figure IV-29 : A) Evolution de l'orientation moyenne des nanotubes au sein d'une fibre lorsqu'elle est étirée à température ambiante. Carrés Noirs : Mesures expérimentales après relaxation des contraintes. Cercles Rouges : Extrapolation supposée lors de l'orientation de nanotubes avant relaxation. **B)** Evolution de $1/\sin^2\gamma$ en fonction de l'allongement traduisant la dépendance de la résistivité envers l'orientation moyenne des nanotubes au sein des fibres représentée en A. En faisant l'hypothèse que les nanotubes se désorientent lorsque la fibre cesse d'être étirée, on peut donner une amorce d'explication sur la différence de comportement observé entre les mesures en continu et celles avec périodes de relaxation.

IV.3.4 CONCLUSIONS

Tout comme les mesures en température, cette étude semble confirmer l'importance de la nature et du nombre de contacts inter-tubes. Les fibres de nanotubes présentent la particularité d'être des **matériaux conducteurs sur une très large gamme de déformation, jusqu'à 450% d'élongation à température ambiante.** Nous attribuons cette caractéristique particulière à la nature même des fibres qui contiennent de manière générale des fractions importantes en nanotubes réparties de manière homogène au sein du matériau.

En plus d'être conductrices sur une large gamme de déformations, la forte corrélation avec les régimes de déformations mécaniques traduit une **très grande sensibilité.** Ces caractéristiques particulières pourraient notamment être intéressantes pour des applications dans le domaine des capteurs de déformations ou de contraintes.

Contrairement aux comportements généralement observés sur des matériaux composites conducteurs, 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 se peut que la **diminution initiale soit due à une amélioration de l'efficacité des contacts par diminution de la distance inter-tubes**. Cette diminution peut s'expliquer par la diminution de section lorsque les fibres sont étirées : les nanotubes se rapprochent alors dans les directions transverses à l'axe de la fibre. L'influence de cet effet est importante aux faibles taux d'allongement. **Aux taux d'allongements plus importants, l'étirement entraîne le désenchevêtrement des nanotubes et donc la perte de contact progressive**.

Ces phénomènes uniques sont dus à la combinaison de propriétés mécaniques particulières, permettant des taux d'allongement importants, et à la présence de charges conductrices que l'on peut considérer comme linéaires, pouvant rester en contact sur cette large gamme d'allongement.

Pour compléter cette représentation, il serait nécessaire de prendre en compte les phénomènes de glissement au sein des fibres ainsi que leur variation de volume lors de la traction. Des mesures d'orientation in-situ pendant l'étirement permettraient également une meilleure compréhension des modifications structurales et des phénomènes de relaxation prenant place au sein des fibres.

IV.4 CONCLUSION DU CHAPITRE IV

La structure des fibres de nanotubes est fortement dépendante des sollicitations externes auxquelles elles sont soumises. Dans ce chapitre nous avons étudié l'évolution de la résistivité de fibres durant des tests de traction et des cycles thermiques. Dans les deux cas, les mesures ont mis en évidence des comportements originaux, fortement dépendant du polymère constituant les fibres.

On observe ainsi une diminution de la résistivité des fibres au niveau de la Tg du polymère lorsque les fibres sont chauffées. Cette diminution est d'autant plus marquée que la quantité de PVA contenue dans les fibres est importante. Ce comportement disparaît après le premier cycle thermique, c'est-à-dire une fois la fibre traitée thermiquement. Les mesures de résistance semblent donc un moyen de mettre en évidence la Tg du polymère constituant la matrice de matériaux composites car elle ne semble pas affectée par les charges en l'absence de traitements thermomécaniques. Dans tous les cas, il s'agit de propriétés à prendre en compte pour d'éventuelles applications. Par exemple, les fibres traitées thermiquement semblent plus adaptées pour des applications où la stabilité électrique est requise.

Ces expériences mettent également en évidence des propriétés de conduction originales lorsque les fibres sont soumises à une sollicitation mécanique. Celle-ci présentent notamment la particularité d'être sensibles aussi bien à de très faibles déformations qu'à des déformations de plus de 400%, ce qui pourrait présenter un intérêt pour des applications dans le domaine des capteurs de déformation ou de contrainte.

Nous pensons que tous ces phénomènes de conduction électrique sont gouvernés par le nombre et la nature des contacts inter-tubes, qui dépendent eux-mêmes de la structure de la fibre. Ces études nous ont donc également permis de mieux appréhender les modifications structurales prenant place au sein des fibres lorsqu'elles sont soumises à des contraintes externes. Ces modifications de structures sont grandement liées à des phénomènes cinétiques, que nous n'avons que touchés du doigt et qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but l'étude de la corrélation entre la structure et les propriétés de fibres composites à base polymère et de nanotube de carbone. Nous avons donc essayé d'évaluer l'impact des facteurs structuraux des fibres sur leurs propriétés, notamment mécaniques. Ceci dans une volonté double, d'une part, la meilleure connaissance d'un point de vue fondamental des matériaux composites et d'autre part, le meilleur contrôle des propriétés de ces fibres pour pouvoir envisager leur utilisation dans des applications spécifiques.

Nous avons ainsi tout d'abord montré qu'en optimisant les conditions de synthèse, notamment avec du PVA de haut poids moléculaire et une qualité de nanotubes satisfaisante, il était possible de synthétiser des fibres présentant une **énergie de rupture proche de 900 J/g**, ce qui constitue à l'heure actuelle un record dans le domaine des matériaux. Nous pensons que ces propriétés exceptionnelles sont liées la structure des fibres, plus proche de celle des fibres naturelles comme la soie d'araignée que de celles des fibres synthétiques à hautes performances mécaniques usuelles.

En modifiant cette structure, notamment par des **traitements thermomécaniques**, nous avons montré qu'il était possible de **moduler les propriétés de ces fibres**. Ainsi, en faisant varier le taux d'étirement, il est possible de moduler le degré d'alignement des nanotubes au sein des fibres et en faisant varier la température d'étirement, on peut plus ou moins cristalliser le polymère. Dans le cas extrême, il est possible d'atteindre des degrés d'orientation de $\pm 10^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre avec un taux de cristallinité très important. Les fibres présentent alors des propriétés mécaniques qui se rapprochent de celles des fibres à hautes performances actuelles avec des **énergies de rupture pouvant atteindre 55J/g à 10% de déformation**, soit près de deux fois plus que les fibres de Kevlar utilisées pour les gilets pare-balles.

Ces traitements thermomécaniques n'ont pas pour unique conséquence la modification des propriétés mécaniques des fibres, ils entraînent également l'apparition de nouvelles propriétés, telles que des **effets mémoire de forme**. Ainsi, des fibres pré-déformées par des étirements à chaud, peuvent restituer une partie de l'énergie mécanique emmagasinée lorsqu'elles sont rechauffées. En effet, les fibres se rétractent en générant des niveaux de **contraintes nettement supérieurs à ceux des polymères classiques à mémoire de forme, pouvant ainsi atteindre 150 MPa**. Associé à ces contraintes importantes attribuées au réseau de nanotubes constitutif des fibres qui augmente probablement leur capacité à stocker les contraintes, nous avons également mis en évidence des

propriétés de **mémoire de température**, à notre connaissance sans précédent dans la science des matériaux. Les fibres semblent en effet, « garder en mémoire » la température à laquelle elles ont été pré-déformées, car elles restituent préférentiellement les contraintes emmagasinées à cette même température. On peut donc envisager différentes « programmations » pour différents types d'utilisations. Ces fibres présentent en outre les avantages des matériaux polymères, avec des taux de rétraction importants et une faible densité, comparativement aux alliages métalliques à mémoire de forme.

Nous nous sommes également intéressés aux propriétés de conduction électrique des fibres et plus particulièrement à leur comportement lorsqu'elles sont soumises à des traitements thermiques ou mécaniques. Le chauffage des fibres entraîne une **diminution nette de la résistivité au passage de la transition vitreuse du polymère**. Ce comportement a été attribué à de légères restructurations du réseau conducteur lorsque les chaînes polymères gagnent en mobilité. **Une fois les fibres recuites, elles présentent un comportement beaucoup plus stable en température** et reproductible sur plusieurs cycles successifs. Ces expériences nous laissent penser que la T_g du polymère ne semble pas affectée par la présence des nanotubes tant que la fibre ne subit pas de traitements thermomécaniques. Le suivi in-situ de l'évolution de la résistivité lorsque les fibres sont étirées révèle également un comportement original. Les fibres présentent en effet la particularité d'être **conductrice sur une large gamme de déformation**, de plus **l'évolution de leur résistivité n'est pas monotone** avec principalement une diminution initiale attribuée à la diminution de la résistivité des contacts par rapprochement des nanotubes dans le plan transverse à l'axe de la fibre, puis une augmentation jusqu'à la rupture de la fibre attribuée principalement à une diminution de la probabilité de contact selon l'axe de la fibre par désenchevêtrement progressif des nanotubes. En plus des comportements originaux qu'elles ont mis en évidence, ces expériences ont fournies des informations supplémentaires sur les modifications de structures prenant place au sein des fibres lorsqu'elles sont soumises à des contraintes thermiques ou mécaniques.

Les perspectives de ces travaux de thèse sont multiples, comme généralement en science, la volonté d'approfondir sa connaissance d'un système a entraîné l'apparition d'encore plus de questions le concernant. Ainsi, bien que comprenant mieux le rôle des différents paramètres de structure des fibres, tels que l'orientation de nanotubes, ou la cristallinité du polymère, il apparaît que d'autres paramètres importants sont à prendre en considération comme **l'impact du temps sur la structure et donc les propriétés des fibres**. En effet, lorsque les fibres sont sollicitées, les phénomènes de relaxation du polymère prennent certainement une importance à ne pas négliger, que nous n'avons qu'entreaperçue lors d'une expérience avec périodes de relaxation. Il s'agit de paramètres qu'il sera crucial d'étudier avant de pouvoir envisager l'utilisation des ces fibres dans

diverses applications. Les effets à mémoire de forme, s'avèrent potentiellement très utiles, il est cependant nécessaire d'approfondir leur compréhension d'un point de vue fondamental et également expérimental en étudiant l'évolution des propriétés observées avec le temps et le nombre de cycles thermomécaniques que l'on fait subir aux fibres.

Les propriétés présentées, notamment l'énergie de rupture, sont cependant suffisamment encourageantes pour envisager d'ores et déjà la production de ces fibres en quantité plus importante. Ce projet fait actuellement l'objet de travaux de recherches à part entière, initiés durant cette thèse, par la participation à la conception d'un montage de filage en continu d'échelle semi-industrielle (Figure ci-dessous). L'un des buts d'un tel montage étant de permettre à terme, la production de fibres de qualité homogène et reproductible en quantité suffisante pour envisager une étape ultérieure de tissage. Il s'agit d'une étape indispensable pour pouvoir étudier le potentiel de ces fibres pour des applications précises comme les textiles de gilets pare-balles par exemple.

Dans le procédé rotatif, le facteur limitant la longueur des fibres est la hauteur du bain coagulant. Le nouveau procédé remplace donc le bain rotatif par un procédé linéaire dans lequel le flux de PVA peut être précisément adapté pour contrôler les conditions de cisaillement. Il est actuellement en cours de développement et fait l'objet d'études pour l'adaptation des conditions de filage à cette échelle. Ces recherches s'effectuent dans le cadre d'une collaboration avec la société Arkema, productrice de nanotubes multiparois.



Photographie du montage de filage linéaire lors de sa conception en Allemagne par la société Fourné.

BIBLIOGRAPHIE

A

Ahir SV, Terentjev EM, *Nature Materials*, **4**, 491; **2005**

Ahlstrom (fibres de verre) <http://www.ahlstrom.com>

Allaoui A, Bai S, Cheng HM, Bai JB, « Mechanical and electrical properties of MWNT/epoxy composite. », *Composite Science Technologies*, **62**, 1993; **2003**

Aneli JN, Zaikov GE, Khananashvili LM, « Effect of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites. », *Journal of applied polymer science*, **74**, 601; **1999**

Asahi Glass Co. (fibres de verre) <http://www.agc.co.jp/english>

Ausman KD, O'Connell MJ, Boul P, Ericson LM, Casavant MJ, Walters DA, Huffman C, Saini R, Wang Y, Haroz E, Billups EW, Smalley RE, « Roping and wrapping carbon nanotubes », *AIP Conf. Proc.*, **591**, 226 ; **2001**

B

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

Badaire S, Poulin P, Maugey M, Zakri C, « In-situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering », *Langmuir*, **10**, 10367; **2004 – a**

Badaire S, Pichot V, Zakri C, Poulin P, Launois P, Vavro J & al., « Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretchaligned single-wall carbon nanotubes », *Journal of Applied Physics*, **96** (12), 7509; **2004-b**

Badaire S, « Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone », *Thèse – Université Bordeaux I*, **2005**

- Bai** JB, Allaoui A, « Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites – experimental investigation. », *Composites A*, **34**, 689; **2003**
- Balavoine** F, Schultz P, Richard C, Mallouh V, Ebbesen TW, Miokowski C, « Helical crystallization of proteins on carbon nanotubes : A first step towards the development of new biosensors », *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1913; **1999**
- Balberg** I, Binenbaum N, Wagner N, « Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system», *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 1465; **1984**
- Baley** C, « Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites », Techniques de l'ingénieur
- Basaltex** (fibres de basalte); <http://www.basaltex.com>
- Batra** SK, «Other long vegetable fibers. », *Handbook of fibre Science and Technology* . New York. Marcel Dekker, vol. IV, Fibre Chemistry, p. 505-575 ; **1998**
- Berriot** J, Montes H, Lequeux F, Long D, Sotta P, *Euro. Phys. Lett.*, **64**, 50; **2003**
- Bethune** DS, Klang CH, de Vries MS, Gorman G, Savoy R, Vasquez J, Beyers R « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, **363**, 605; **1993**
- Bhattacharyya** S, Salvetat JP, Saboungi M-L, « Reinforcement of semicrystalline polymers with collagen-modified single walled carbon nanotubes. », *Applied Physics Letters*, **88** (23), 233119; **2006**
- Bhattacharyya** S, Sinturel C, Salvetat JP, Saboungi M-L, « Proteinfunctionalized carbon nanotube–polymer composites. », *Applied Physics Letters*, **86** (11), 113104; **2005**
- Bin** Y, Mine M, Koganemaru A, Jiang X, Matsuo M, « Morphology and mechanical and electrical properties of oriented PVA/VGCF and PVA/MWNT composites. », *Polymer*, **47**, 4; **2006**
- Bisanda** ETN, Ansell MP, « Properties of sisal/CNSL composites. », *Journal of Materials Science*, **27**, 1690; **1992**
- Bledzki** AK, Gassan J, « Composites reinforced with cellulose based fibres. », *Progress in Polymer Science*, **24**, 221; **1999**
- Breton** Y, Desarmot G, Salvetat JP, Delpoux S, Sinturel C, Beguin F & al., « Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. », *Carbon*, **42** (5-6), 1027; **2004**
- Brunn** CW, *Nature* **161**, 929; **1948**

Buchanan DR, « Advances in Fibre Science », Ed. SK Mukhopadhyay, Textile Institute, Manchester, p 87; **1992**

C

Cadek M, Coleman JN, Barron V, Hedicke K, Blau WJ, « Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites. », *Applied Physics Letters*, **81** (27), 5123; **2002**

Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A & al. « Reinforcement of polymers with carbon nanotubes: the role of nanotube surface area. », *Nano Letters*, **4** (2), 353; **2004**

Caramaro L, « Fibres et fils à usage technique », *Techniques de l'ingénieur*

Carmona F, Barreau F, Delhaes P, Canet R, « Experimental model for studying the effect of anisotropy in percolative conduction », *Journal de Physique. Lettres*, **41** (22), 531; **1980**

Carmona F, Prudhon P, Barreau F, « Percolation in short fibers epoxy resin composites », *Solid State Communications*, **51**(4), 255; **1984**

Chang TE, Jensen LR, Kisliuk A, Pipes RB, Pyrz R, Sokolov AP, « Microscopic mechanism of reinforcement in single-wall carbon nanotube/polypropylene nanocomposite. », *Polymer*, **46** (2), 439; **2005**

Chen J, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, Haddon R, « Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, **282**, 95; **1998**

Chiang IW, Brinson BE, Huang AY, Willis PA, Bronikowski MJ, Margrave JL, Smalley RE, Hauge RH, « Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPco process) », *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 8297; **2001**

Choi WB, Chung DS, Kang JH, Kim HY, Jin YW, Han IT, Lee YH, Jung JE, Lee NS, Park GS, Kim JM, « Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display », *Applied Physics Letters*, **75** (20), 3129; **1999**

Clarke SM, Rennie AR, Convert P, « A diffraction technique to investigate the orientational alignment of anisotropic particles : studies of clay under flow », *Europhysics Letters*, **35**, 233, **1996**

Coleman JN, Blau WJ, Dalton AB, Munoz E, Collins S, Kim BG & al. « Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives.», *Applied Physics Letters*, **82** (11), 1682; **2003**

- Coleman** JN, Cadek M, Blake R, Nicolosi V, Ryan KP, Belton C & al., « High-performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase. », *Advanced Functional Materials*, **14** (8), 791; **2004**
- Coleman** JN, Cadek M, Ryan KP, Fonseca A, Nagy JB, Blau WJ & al., « Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. », *Experiment and modeling Polymer*, **47** (26), 8556; **2006**
- Collins** PG, Arnold MS, Avouris P, « Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown », *Science*, **292**, 706; **2001**
- Cox** HL, « The elasticity and strength of paper and other fibrous materials », *Br. J. Appl. Phys.*, **3**, 72; **1952**
- Craven** JP, Cripps R, Viney C, « Evaluating the silk/epoxy interface by means of the microbond test. », *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, **31** (7), 653; **2000**
- Curran**, SA Ajayan PM, Blau WJ, Carroll DL, Coleman JN, Dalton AB, Davey AP, Drury A, McCarthy B, Maier B., Strevens A, « A Composite from Poly(*m*-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-*p*-phenylenevinylene) and Carbon Nanotubes: A Novel Material for Molecular Optoelectronics », *Advanced Materials*, **10** (14), 1091; **1998**

D

- Dalton** AB, Collins S, Munoz E, Razal JM, Ebron VH, Ferraris JP, Coleman JN, Kim BG, Baughman RH, « Super-tough carbon-nanotubes fibres », *Nature*, **423**, 703; **2003**
- Das** NC, Chaki TC, Khastgir D, « Effect of axial stretching on electrical resistivity of short carbon fibre and carbon black filled conductive rubber composites », *Polymer International*, **51**, 156; **2002**
- Dennis** LA, Buchanan DR, *Textiles Research Journal*, **57**, 625; **1987**
- Doi** M, Edwards SF, « The theory of polymer dynamics », *Oxford University Press*, New York; **1986**
- DSM** (polyéthylène) ; <http://www.dsm.com>
- Du** F, Fischer JE, Winey KI, « Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. », *Physical Review B*, **72** (121), 404; **2005**
- Dufresne** A, Paillet M, Putaux JL, Canet R, Carmona F, Delhaes P & al., « Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. », *Journal of Material Science*, **37** (18), 3915; **2002**

DuPont (para-aramide, méta-aramide, polyamide-imide, PTFE) ; <http://www.dupont.com>

Dutta P, Biswas S, Ghosh M, De SK, Chatterjee S, *Synthetic Metals*, **122**, 455; **2001**

E

Elices M, Pérez-Rigueiro J, Plaza GR, Guinea GV, « Finding Inspiration in Argiope Trifasciata Spider silk fibers », *JOM* ; February **2005**

F

Flahaut E, Bacsa R, Peigney A & Laurent C, « Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes », *Chemical Communications*, **9** (12), 1442; **2003**

Flandin L, Chang A, Nazarenko S, Hiltner A, Baer E, « Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers. », *Journal of Applied Polymer Science*, **76**, 894; **2000**

Flory PJ, *Ing. Eng. Chem.*, **38**, 417; **1946**

Flory PJ, *Journal of American Chemical Society*, **67**, 2048 ; **1945**

Frankland SJV, Caglar A, Brenner DW, Griebel M, « Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube–polymer interfaces. », *Journal of Physical Chemistry B*, **106** (12), 3046; **2002**

Frizzell CJ, in het Panhuis M, Countinho DH, Balkus Jr KJ, Minett AI, Blau WJ & al., « Reinforcement of macroscopic carbon nanotube structures by polymer intercalation: the role of polymer molecular weight and chain conformation », *Physical Review B*, **72**, 1; **2005**

G

Gall K, Yakacki CM, Liu Y, Shandas R, Willett N, Anseth KS, *Journal of biomedical materials research Part A*, **73**, 339; **2005**

Gall, K. M. L. Dunn, Y. Liu, D. Finch, M. Lake, N. A. Munshi, *Acta Materiala*, **50**, 5115; **2002**

Gall, Dunn KML, Liu Y, Stefanic G, Balzar D, *Applied Physics Letters*, **85**, 290; **2004**

- Gao J**, Itkis ME, Yu A, Bekyarova E, Zhao B, Haddon RC, « Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube–nylon composite fiber. », *Journal of American Chemical Society*, **127** (11), 3847; **2005**
- Garhail SK**, Heijenrath RWH, Peijs T, « Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. » *Applied Composite Materials*, **7** (5-6), 351; **2000**
- Garrido MA.**, Elices M, Viney C, Pérez-Rigueiro J « The variability and interdependence of spider drag line tensile properties. », *Polymer*, **43**, 4495; **2002**
- Ge M**, Sattler K, « Scanning tunneling microscopy of single-shell nanotubes of carbon », *Applied Physics Letters*, **65** (18), 2284; **1994**
- Gholap SG**, Jog JP, Badiger MV, *Polymer*, **45**, 5863; **2004**
- Gojny FH**, Wichmann MHG, Fiedler B, Schulte K., « Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study. », *Composite Science Technologies*, **65**, 2300; **2005**
- Gojny FH**, Wichmann MHG, Köpke U, Fiedler B, Schulte K, « Carbon Nanotube-reinforced epoxy-composites – enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube contents. », *Composite Science Technologies*, **64**, 2363; **2004**
- Gommans HH**, Alldredge JW, Tashiro H, Park J, Magnuson J and Rinzler AG, *Journal of Applied Physics*, **88**, 2509; **2000**
- Gosline JM**, Guerette PA, Ortlepp CS, Savage KN, « The mechanical design of spider silk: from fibroin sequence to mechanical functions », *The journal of experimental Biology*, **202**, 3295; **1999**
- Guillon D**, « Fibres de verre de renforcement. », *Plastiques et composites* ; **1995**
- Guo T**, Nikolaev P, Thess A, Colbert DT, Smalley RE, « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chemical Physics Letters*, **243**, 49; **1995**
- Gupta VB**, Radhakrishnan, Sett SK, « Effect of processing history on shrinkage stress in axially oriented poly(ethylene terephthalate) fibres and films », *Polymer*, **35** (12), 2560; **1994**

H

Haehnel W, Herrmann WO, *German Pat. 450 286* to Consort. F. Electrochem. Inc. G.m.b.H.; **1924**

Hafner JH, Bronikowski MJ, Azamian BR, Nikolaev P, Rinzler AG, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE, « Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles », *Chemical Physics Letters*, **296**, 195 ; **1998**

Hagege R. « Fibres, fils et tissus textiles » ; Techniques de l'ingénieur

Haggenmueller R, Gommans HH, Rinzler AG, Fischer JE, Winey KI, « Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. », *Chemical Physics Letters*, **330** (3–4), 219 ; **2000**

Hexcel (fibres de carbone) ; <http://www.hexcel.com>

Hong P, Miyasaka K, « Structure of the amorphous phase in highly drawn poly(vinyl alcohol) fibres », *Polymer*, **35** (7), 1369 ; **1994**

Hu J, Zhuohong Y, Lapyan Y, Fenglong J & Yequi L, *Polymer International*, **54**, 854; **2005**

Huang JC, Wu CL, *Advanced Polymer Technologies*, **19**, 132 ; **2000-a**

Huang JC, Chaung SF, Su TY, Grossman SJ, *Journal of Polymer Engineering*, **19**, 38; **2000-b**

Huang JC, « Carbon black filled conducting polymers and polymer blends », *Advances in polymer technologies*, **21**(4), 299 ; **2002**

Humbeeck JV, *Advanced Engineering Materials*, **3**, 837; **2001**

Hwang GL, Shieh Y-T, Hwang KC, « Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites. », *Advanced Functional Materials*, **14** (5), 487; **2004**

I

Iijima S, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, **354**, 56; **1991**

Iijima S, Brabec C, Maiti A, Bernholc J, « Structural flexibility of carbon nanotubes », *Journal of Chemical Physics*, **104** (5), 2089; **1996**

Iijima S, Ichihashi T, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, **363**, 603; **1993**

Islam MF, Rojas E, Bergey DM, Johnson AT, Yodh AG, « High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water », *Nano Letters*, **3**, 269; **2003**

J

Jiang KQ, Li and S. Fan, *Nature*, **419**, 801; **2002**

Joo YL, *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, **16**, 1196; **1997**

Journet C, Maser WK, Bernier P, Loiseau A, Lamy De La Chapelle M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer JE, « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », *Nature*, **388**, 756; **1997**

K

Kawakami H, Kasen Koenshu (Bull. Res. Inst. Chem. Fibers, Kyoto Univ.), **6**, 221; **1941**

Kearns JC, Shambaugh RL, « Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes. », *Journal of Applied Polymer Science*, **86** (8), 2079; **2002**

Kilbride BE, Coleman JN, Fraysse J, Fournet P, Cadek M, Drury A & al., « Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct current conductivity in polymere carbon nanotube composite thin films. », *Journal of Applied Physics*, **92** (7), 4024; **2002**

Kim BK, Sang YL, MX, *Polymer*, **37**, 5781 ; **1996**

Koerner H, Liu W, Alexander M, Mirau P, Dowty H, Vaia RA, « Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites. », *Polymer*, **46**, 4405; **2005**

Koerner H, PriceG, Pearce NA, Alexander M, Vaia RA, *Nature Materials*, **3**, 115; **2004**

Kornbluh R, Pelrine R, Pei Q, Heydt R, Stanford S, Oh S, Eckerle J, « Smart Structures and Materials 2002: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies », *Proc. SPIE* 4698; **2002**

Krättschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. « Solid C₆₀: a new form of carbon », *Nature*, **347**, 354; **1990**

Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen TW, Yianilos PN, Treacy MJ, « Young's modulus of single-walled nanotubes », *Physical Review B*, **58** (20), 14013; **1998**

Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE, « C₆₀ : Buckminsterfullerene », *Nature*, **318**, 162; **1985**

Kumar S, Dang TD, Arnold FE, Bhattacharyya AR, Min BG, Zhang X & al., « Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNTcomposites. », *Macromolecules*, **35** (24), 9039; **2002**

Kymakis E, Amaratunga GAJ, « Electrical properties of single-wall carbon nanotube polymer composite films. », *Journal of Applied Physics*, **99**, 084302; **2006**

L

- Lagoudas** DC, Entchev PB, Popov P, Patoor E, Brinson LC, Gao X, *Mechanics of Materials*, **38**, 430; **2006**
- Lahiff** E, Leahy R, Coleman JN, Blau WJ, « Physical properties of novel free-standing polymer–nanotube thin films. », *Carbon*, **44** (8), 1525; **2006**
- Launois** P, Marucci A, Vigolo B, Bernier P, Derré A, Poulin P, *Journal of Nanoscience & Nanotechnologies*, **1**, 125; **2001**
- Lendlein** A, Langer R, *Science*, **296**, 1673 ; **2002**
- Lendlein** A, Kelch S, *Angewandte Chemie International Edition*, **41**, 2034; **2002**
- Li** Y-L, Kinloch IA, Windle AH, « Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis. », *Science*, **304** (5668), 276; **2004**
- Liu** J, Rinzler AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman CB, Rodriguez-Macias F, Shon Y-S, Lee TR, Colbert DT, Smalley RE, « Fullerene pipes », *Science*, **280**, 1253; **1998**
- Liu** L, Barber AH, Nuriel S, Wagner HD, « Mechanical properties of functionalized single-walled carbon-nanotube/poly(vinyl alcohol) nanocomposites. », *Advanced Functional Materials*, **15** (6), 975; **2005**
- Liu** T., Kumar S. « Effect of orientation on the modulus of SWNT films and fibers », *Nano Letters.*, **3**, 647; **2003**
- Liu** TX, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang W-D, Morphology and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced nylon-6 composites. », *Macromolecules*, **37** (19), 7214; **2004**
- Liu** Y, Gall K, Dunn ML, McCluskey P, *Mechanics of Materials*, **36**, 929; **2004**
- Lourie** O, Wagner HD, Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. », *Journal of Materials Research*, **13**, 2418; **1998**
- Lu** KL, Lago RM, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC, « Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound », *Carbon*, **34**, 814 (1996)
- Luyckx** J, « Fibres de carbone », *Techniques de l'ingénieur*. [A 2 210], Plastiques et composites; **1994**

M

- Mallick** PK, « Comprehensive Composite Materials », vol **2**, Ed.Elsevier; **2000**
- Mamedov** AA, Kotov NA, Prato M, Guldi DM, Wicksted JP, Hirsch A, « Molecular design of strong single-wall carbon nanotube/ polyelectrolyte multilayer composites », *Nature Materials*, **1** (3), 190; **2002**
- Manchado** MAL, Valentini L, Biagiotti J, Kenny JM, « Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing. », *Carbon*, **43** (7), 1499; **2005**
- Martel** R, Schmidt T, Shea HR, Hertel T, Avouris P, « Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors », *Applied Physics Letters*, **73** (17), 2447; **1998**
- Maser** WK, Munoz E, Benito AM, Martinez MT, de la Fuente GF, Maniette Y, Anglaret E, Sauvajol JL, «Production of high-density single-walled nanotube material by a simple laser-ablation method », *Chemical Physics Letters*, **292**, 587; **1998**
- Meincke** O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H, « Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/ butadiene/styrene. », *Polymer*, **45** (3), 739; **2004**
- Meng** Q, Hu J, Zhu Y, « Shape-memory Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Fibers », *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 837; **2007**
- Merz** EH, Nielsen LE, Buchdahl R, *Ing. Eng. Chem.*, **43**, 1396; **1951**
- Miaudet** P, Badaire S, Maugey M, Derré A, Pichot V, Launois P, Poulin P & Zakri C, « Hot-drawing of single and multiwall Carbon Nanotube fibers for High Toughness and Alignment. », *Nano Letters*, **5** (11), 2212; **2005**
- Miaudet** P, Bartholome C, Derré A, Maugey M, Sigaud G, Zakri C, Poulin P, « Thermo-electrical properties of PVA/nanotube composite fibers », *Polymer*, **48**, 4068; **2007-a**
- Miaudet** P, Derré A, Maugey M, Zakri C, Poulin P, « Shape and temperature memories of nanocomposite fibers », *accepté à Science sous réserve de révisions* ; **2007-b**
- Minus** ML, Chae HG, Kumar S, « Single wall carbon nanotube templated oriented crystallization of poly(vinyl alcohol) », *Polymer*, **47**, 3705; **2006**
- Miyamoto** Y, Fukao K, Yamao H, Sekimoto K, *Physical Review Letters*, **88**, 225504; **2002**

Mochizuki T, Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 839, **1959**

Mohanty AK, Misra M, Hinrichsen G, « Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : an overview. », *Macromolecular Materials and Engineering*, **276** (27), 1; **2000**

Mohr R, Kratz K, Weigel T, Lucka-Gabor M, Moneke M, Lendlein A, *PNAS*, **103**, 3540; **2006**

Morshedian J, Khonakdar HA, Mehrabzadeh M, Eslami H, *Advances in Polymer Technology*, **22**, 112; **2003**

Mowiol, brochure Clariant GmbH:

Mukherjee PS, Satyanarayana KG, « Structure and properties of some vegetable fibers. », *Journal of Materials Science*, **21**, 51; **1986**

N

Nielsen LE, « Mechanical properties of polymers and composites », vol **2**, *Marcel Dekker, Inc. New York*; 1974

Nikolaev P, Bronikowski MJ, Bradley RK, Rohmund F, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE, « Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide », *Chemical Physics Letters*, **313**, 91, **1999**

O

O'Connell MJ, Bachilo SM, Huffman C, Moore VC, Strano MS, Haroz E, Rialon KL, Boul PJ, Noon WH, Kitrall C, Ma J, Hauge RH, Weisman RB, Smalley RE, « Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, **297**, 593; **2002**

Odom TW, Huang J-L, Kim P, Lieber CM, « Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes », *Nature*, **391**, 62; **1998**

Ohki T, Ni QQ, Ohsako N, Iwamoto M, « Mechanical and shape memory behavior of composites with shape memory polymer », *Composites: Part A*, **35**, 1065; **2004**

Onsager L, « The effects of shape on the interactions of colloidal particles », *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **51**, 627; **1949**

P

- Pal** PK, « Jute reinforced plastics: a low cost composite material. », *Plastics and rubber processing and applications*, **4**, 215; **1984**
- Park** JS, Park JW, Ruckenstein E, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1816, **2001**
- Patoor** E, Lagoudas DC, Entchev PB, Brinson LC, Gao X, *Mechanics of Materials*, **38**, 391; **2006**
- Pénicaud** A, Poulin P, Derré A, Anglaret E, Petit P, « Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt. », *Journal of American Chemical Society*, **127**, 8; **2005**
- Pinzelli** R, « Fibres aramides pour matériaux composites. » *Plastiques et composites*; **1995**
- Poza** P, Pérez-Rigueiro J, Elices M, Llorca J, «Fractography analysis of silkworm and spider silk. », *Engineering Fracture Mechanics*, **69**, 1035; **2002**
- Pramanik** PK, Khastagir D, Saha TN, « Effect of extensional strain on the resistivity of electrically conductive nitrile-rubber composites filled with carbon filler », *Journal of Materials Science*, **28**, 3539; **1993**
- Priest** WJ, *Journal of Polymer Science*, **6**, 699; **1950**

Q

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

R

- Ray** D, Sarkar BK, Rana AK, Bose NR, « The mechanical properties of vinylester resin matrix composites reinforced with alkali-treated jute fibres. », *Composites Part A*, **32**, 119; **2001**
- Reck** B, Türk J, « Thermally curable aqueous acrylic resins - a new class of duroplastic binders for wood and natural fibers. », *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **272**, 5; **1999**
- Richardson** MOW, Zhang ZY, « Experimental investigation and flow visualisation of the resin transfert mould filling process for non-woven hemp reinforced composites. », *Composites Part A*, **31**, 1303; **2000**

Roe PJ, Ansell MP, « Jute-reinforced polyester composites. », *Journal of Material Science*, **20**, 11, 4015; **1985**

Rouisson D, Sain M, Couturier M, « Resin transfert molding of natural fiber reinforced composites : cure simulation. », *Composites Science and Technology*, **64**, 629; **2004**

Ruan SL, Gao P, Yang XG, Yu TX, « Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. », *Polymer*, **44** (19), 5643; **2003**

S

Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, « Physical properties of carbon nanotubes », *Imperial College Press*, London; **1998**

Sakurada I, « Polyvinyl Alcohol Fibers », *International Fiber Science and Technologies Series 6*; **1985**

Salvetat J-P, Briggs AD, Bonard J-M, Bacsá RR, Kulik AJ, Stöckli T, Burnham NA, Forró L, « Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes », *Physical Review Letters*, **82** (5), 944; **1999**

Sandler J, Shaffer MSP, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH, « Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. », *Polymer*, **40**, 5967; **1999**

Sandler JKW, Pegel S, Cadek M, Gojny F, van Es M, Lohmar J & al., « A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres. », *Polymer*, **45** (6), 2001; **2004**

Schulte K, Gojny FH, Fiedler B, Broza G, Sandler J, « Carbon nanotube reinforced polymers. A state of the art– review. », *Polymer-composites – from nano to macro scale*. Springer. p. 3–23.; **2005**

Shaffer MSP, Fan X, Windle AH, « Dispersion and packing of carbon nanotubes », *Carbon*, **36** (11), 1603; **1998**

Shaffer MSP, Windle AH, « Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. », *Advanced Materials*, **11** (11), 937; **1999**

Shao Z, Vollrath F, « Materials : suprising strength of silkworm silk. », *Nature*, **418**, 741; **2002**

Soficar (fibres de carbone) ; <http://www.soficar-carbon.com>

Sookne AM, Harris M, *J. Reas. Nat. Bur. Stds.*, **34**, 467, **1945**

Spinks GM, Truong VT, *Sensors and Actuators A-Physical*, **119**, 455; **2005**

Spinks GM, Mottaghitalab V, Bahrami-Saniani M, Whitten PG, Wallace GG, *Advanced Materials*, **18**, 637; **2006**

Staudinger H, Frey K, Starck W, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **60**, 1782; **1927**

Stauffer D, « Introduction to the percolation theory », Taylor & Francis, London; **1991**

Steinmetz J, Glerup M, Paillet M, Bernier P, Holzinger M, « Production of pure nanotube fibers using a modified wet-spinning method. » *Carbon*, **43** (11), 2397 ; **2005**

Steinmetz J, « Production et étude des propriétés mécaniques et électriques des fibres de nanotube de carbone », *Thèse*, Université Montpellier 2 (2004)

Sudaglass (fibres de basalte) ; <http://www.sudaglass.com>

Sumita M, Abe H, Kayaki H, Miyasaka K, *Journal of Macromolecular Science, Physique*, **B25**, 171; **1992**

T

Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M, Siegmann A, *Polymer network blends*, **6**, 1 ; **1996**

Teijin Twaron ; <http://www.twaron.com>

Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria GE, Tománek D, Fischer JE, Smalley RE, « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *Science*, **273**, 483 ; **1996**

Thostenson ET, Chou T-W, « On the elastic properties of carbon nanotube-based composites : Modelling and characterization », *Journal of Physics D: Applied Physics*, **36** (5), 573; **2003**

Tobushi, Hara H, Yamada E, Hayashi S, *Smart Material Structures*, **5**, 483; **1996**

Toray (fibres de carbone, PPS, PTFE) ; <http://www.toray.com>

Toyobo (para-aramide, polyamide HT, PBO, PPS) ; <http://www.toyobo.co.jp/e>

Treacy MJ, Ebbesen TW, Gibson JM, « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », *Nature*, **381**, 678; **1996**

Trznadel M, Kryszewski M, *Polymer*, **29**, 418; **1988**

V

- Vallés C**, Pérez-Mendoza M, Martínez MT, Maser WK & Benito AM, « CVD production of double-wall and triple-wall carbon nanotubes », *Diamond and Related Materials*, **16** (4-7), 1087 ; **2007**
- Van de Velde K**, Kiekens P, « Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites », *Composite Structures*, **54**, 355; **2001**
- Van Voorn B**, Smit HHG, Sinke RJ, de Klerk B, « Natural fibre reinforced sheet moulding compound. » *Composites Part A*, **32**, 1271; **2001**
- Varghese S**, Kuriakose B, Thomas S, Koshy AT, « Mechanical and viscoelastic properties of short fiber reinforced natural rubber composites : effects of interfacial adhesion, fiber loading and orientation. » *Journal Adhesion Science Technology*, **8** (3), 235; **1994**
- Velasco-Santos C**, Martinez-Hernandez AL, Fisher FT, Ruoff R, Castano VM, « Improvement of thermal and mechanical properties of carbon nanotube composites through chemical functionalization. », *Chemistry of Materials*, **15** (23), 4470; **2003**
- Vigolo B**, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Paillet R, Journet C, et al. Macroscopic fibers and ribbons of oriented carbon nanotubes. », *Science*, **290** (5495), 1331 ; **2000**
- Vigolo B**, « Rubans de V_2O_5 et nanotubes de carbone : De l'étude des suspensions à leur mise en forme », *Thèse – Université Bordeaux I*, **2002 – a**
- Vigolo B.**, Lucas M., Launois P., Bernier P., Poulin P. « Improved structure and properties of single-wall nanotube fibers », *Applied Physics Letters*, **81** (7), 1210; **2002 – b**
- Vollrath F**, « Strength and structure of spiders silks. » *Reviews in Molecular Biotechnology*, **74**, 2, 67; août **2000**
- Vollrath F**, Porter D, "Spider Silk as archetypal protein elastomer », *Soft Matter*, **2**, 377; **2006**

W

- Walters DA**, Ericson LM, Casavant MJ, Liu J, Colbert DT, Smith KA, Smalley RE, « Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotubes ropes », *Applied Physics Letters*, **74** (25), 3803; **1999**
- Wang HH**, Drummont JG, Reath SM, Hunt K, Watson PA, « An improved fibril angle measurement method for wood fibres. », *Wood Science and Technology*, **34**, 493; **2001**

- Wang** HM, Sun YQ, Wang JB, Guan YT, Zheng SR, Sun ML, « Exploring of a new natural fiber composite-ramie fabric/UP composite. » *Actes du colloque ICCM, 12*, Paris, 7, réf. 1073 ; **1999**
- Wang** J, Deo R, Maugey M, Poulin P, « Carbon nanotube fibre microelectrode », *Journal of American Chemical Society*, **125**, 14706; **2003**
- Wang** X, Park SY, Yoon KH, Lyoo WS, Min BG, « The effect of multiwalled carbon nanotubes on the molecular orientation of poly(vinyl alcohol) in drawn composite films. », *Fibers and Polymers*, **7** (4), 323; **2006**
- Ward** IM, « Mechanical Properties of Solid Polymers. », Interscience, New York; **1971**
- Wen** S, Wang S, Chung DDL, « Piezoresistivity in continuous carbon fiber polymer-matrix and cement-matrix composites », *Journal of material Science*, **35**, 3669; **2000**
- Wichmann** MHG, Böger L, Meyer LO, Schulte K, « Strain monitoring and damage detection with nanocomposite epoxy matrix systems », *Proceedings of COMP07: 6th International Symposium on Advanced Composites*; **2007**
- Winkler** S, Kaplan D, « Molecular biology of spider silk. », *Reviews in Molecular Biotechnology*, **74**, 85; **2000**
- Winkler** S Kaplan DL, « Silk produced by engineered bacteria. », *Encyclopedia of Materials : Science and Technology Elsevier*, 8615; **2001**
- Wötzel** K., Wirth R., Flake M., « Life cycle studies on hemp fibre reinforced components and ABS for automotive parts. » *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **272**, 121; **1999**

Y

- Yakobson** BI, Couchman LS, *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **587**, **2004**
- Yamaguchi** T, Amagasa M, Kinumaki S, Takahashi T, *Kobunshi Kagaku*, **10**, 211; **1953**
- Yang** HH, «Kevlar Aramid Fiber. » Wiley; **1993**
- Yanko** JA, *Journal of Polymer Science*, **3**, 576; **1948**
- Yu** M-F, Files BS, Arepalli S, Ruoff RS, « Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties », *Physical Review Letters*, **84** (24), 5552; **2000**

Z

- Zhang M**, Atkinson KR, Baughman RH, « Multifunctional carbon nanotube yarns by downsizing an ancient technology. », *Science*, **306** (5700), 1358; **2004**
- Zhang M**, Yudasaka M, Iijima S, « Diameter Enlargement of Single-Wall Carbon Nanotubes by Oxidation », *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 149; **2004**
- Zhang W**, Shen L, Phang IY, Liu TX, « Carbon nanotubes reinforced nylon-6 composite prepared by simple melt-compounding. », *Macromolecules*, **37** (2), 256; **2004**
- Zhang Z**, Lieber CM, « Nanotube structure and electronic properties probed by scanning tunneling microscopy », *Applied Physics Letters*, **62** (22), 2792; **1993**
- Zhao Q**, Wagner HD, « Raman Spectroscopy of carbon-nanotube based composites », *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (Series A)*, **362** (1824); **2000**
- Zhou W**, Vavro J, Guthy, Winey KI, Fisher JE, Ericson LM, Ramesh S, Saini R, Davis DA, Kittrell C, Pasquali M, Hauge RH, Smalley RE, « Single wall carbon nanotube fibers extruded from super-acid suspensions: preferred orientation, electrical, and thermal transport », *Journal of Applied Physics*, **95** (2), 649; **2004**
- Zhu D**, Bin Y, Matsuo M, « Electrical conducting behaviors in polymeric composites with carbonaceous fillers », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **4**, 1037; **2007**
- Zhu J**, Kim JD, Peng H, Margrave JL, Khabashesku VN, Barrera EV, « Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. », *Nano Letters*, **3**, 1107; **2003**
- Zhu J**, Peng H, Rodriguez-Macias F, Margrave JL, Khabashesku VN, Imam AM & al. Reinforcing epoxy composites through covalent integration of functionalized nanotubes. », *Advanced Functional Materials*, **14**, 643; **2004**
- Zoltek** (fibres de carbone) ; <http://www.zoltek.com>
- Zupan M**, Ashby MF, Fleck NA, *Advanced Engineering Materials*, **4**, 933, **2002**
- Zylon**; <http://www.toyobo.co.jp>

Résumé

Cette thèse rapporte l'étude de fibres composites nanotubes de carbone/polymère qui présentent des propriétés originales, dont notamment une très forte énergie de rupture potentiellement utile pour de futures applications balistiques. En effet, leur capacité d'absorption d'énergie est la plus importante jamais observée pour un matériau. Cette propriété est liée à la structure composite des fibres, qui est plus proche de celle des fibres naturelles comme la soie d'araignée, que de celle des fibres synthétiques hautes performances usuelles. La thèse présente des études de l'influence de modifications structurales sur les propriétés mécaniques, électriques et thermomécaniques des fibres, qui ont mis en évidence de nouvelles propriétés, comme des effets mémoire de forme et de température. Nous espérons que les résultats fondamentaux obtenus dans ce travail aideront au développement de diverses applications, notamment dans le domaine des textiles et matériaux de protection balistique.

Summary

This thesis deals with the study of polymer/carbon nanotube composite fibers with original properties. They particularly exhibit a very high toughness, potentially useful for future ballistic applications. Indeed, their ability to absorb energy is the most important ever observed for a material. This property is linked with composite structure of the fibers, which is closer from the natural fibers one like spider silk, than from usual high performance synthetic fibers one. This manuscript presents studies about the influence of structural modifications on mechanical, electrical and thermo-mechanical properties of the fibers, which highlighted new properties, such as shape and temperature memory effect. We hope that the fundamental results obtained in this work will help for the development of several and various applications, particularly in the field of textiles and protection materials.