



**HAL**  
open science

# Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés

Karell Saint-Aubin

► **To cite this version:**

Karell Saint-Aubin. Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2010. Français. NNT: . tel-00583931

**HAL Id: tel-00583931**

**<https://theses.hal.science/tel-00583931>**

Submitted on 7 Apr 2011

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

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

N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par

KARELL SAINT-AUBIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

---

## **Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés**

---

Date de soutenance : 4 mai 2010

Après avis de : M. Olivier Chauvet                      Rapporteurs  
   Christophe Derail

Devant la commission d'examen formée de :

|     |                   |  |
|-----|-------------------|--|
| M.  | Olivier Chauvet   | Professeur, Université Nantes                    |
|     | Christophe Derail | Professeur, Université de Pau et pays de l'Adour |
|     | Patrice Gaillard  | Directeur scientifique, ARKEMA                   |
|     | Philippe Poulin   | Directeur de recherche, CNRS                     |
|     | Philippe Richetti | Directeur de recherche, CNRS                     |
| Mme | Cécile Zakri      | Professeur, Université Bordeaux I                |







N° d'ordre :

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques

par

KARELL SAINT-AUBIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie-Physique

---

## **Etude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères pour l'élaboration de composites conducteurs et structurés**

---

Date de soutenance : 4 mai 2010

Après avis de : M. Olivier Chauvet                      Rapporteurs  
   Christophe Derail

Devant la commission d'examen formée de :

|     |                   |  |
|-----|-------------------|--|
| M.  | Olivier Chauvet   | Professeur, Université Nantes                    |
|     | Christophe Derail | Professeur, Université de Pau et pays de l'Adour |
|     | Patrice Gaillard  | Directeur scientifique, ARKEMA                   |
|     | Philippe Poulin   | Directeur de recherche, CNRS                     |
|     | Philippe Richetti | Directeur de recherche, CNRS                     |
| Mme | Cécile Zakri      | Professeur, Université Bordeaux I                |

- 2010 -



---

## Remerciements

---

---

## Liste des abréviations

**AFM** (Atomic Force Microscopy) – Microscopie à Force Atomique

**C-CVD** (Catalyst Chemical Vapour Deposition) - dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur

**CMC** Composite à Matrice Céramique

**MMM** Composite à Matrice Métallique

**CMO** Composite à Matrice Organique

**DCM** DiChloroMéthane

**DLS** (Dynamic Light Scattering) – diffusion dynamique de la lumière

**DMA** (Dynamic Mechanical Analysis) – Analyse Dynamique Mécanique

**EG** Ethacryl ® G

**HOPG** Highly Oriented Pyrolytic Graphite

**MWNT** (MultiWall carbon NanoTube) –nanotubes de carbone multiparois

**NTC** NanoTube de Carbone

**PAA** Poly (Acide Acrylique)

**PB** Poly (Butadiène)

**PMMA** Poly (MéthylMéthAcrylate)

**PS** Poly (Styrène)

**PVA** Poly (Vinyl Alcool)

**RFID** Radio Frequency Identification

**SBM** poly (Styrène)-b-poly (Butadiène)-b-poly (Méthylméthacrylate)

**SWNT** (SingleWall carbon NanoTube) – nanotubes de carbone simpleparoi

**TEM** (Transmission Electron Microscopy) – microscopie à transmission électronique



## Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction Générale.....</b>  | <b>15</b> |
| <b>I Chapitre I : Généralités et problématique.....</b>  | <b>17</b> |
| I.1. Les nanocomposites.....   | 18        |
| I.1.1. Définition d'un nanocomposite .....   | 18        |
| I.1.2. Différentes voies d'élaboration et de formes de nanocomposites à matrice organique..... | 19        |
| I.1.2.1. Voies d'élaboration des composites à matrice organique .....                          | 20        |
| I.1.2.2. Différentes mises en forme de nanocomposites .....                                    | 20        |
| I.2. La conduction électrique dans les nanocomposites.....                                     | 21        |
| I.2.1. Rappels sur la notion de percolation .....  | 22        |
| I.3. Le renfort mécanique dans les nanocomposites.....   | 24        |
| I.3.1. Rappel des principales notions en renfort mécanique .....                               | 24        |
| I.3.2. Théorie du renforcement par les fibres .....  | 24        |
| I.4. Les nanotubes de carbone.....   | 25        |
| I.4.1. Historique des nanotubes de carbone.....  | 25        |
| I.4.2. Structure des nanotubes de carbone .....  | 27        |
| I.4.3. Synthèse des nanotubes de carbone.....  | 28        |
| I.4.4. Purification des nanotubes de carbone.....  | 29        |
| I.4.5. Propriétés électriques des nanotubes de carbone.....                                    | 30        |
| I.4.5.1. Propriétés de conductivité des nanotubes de carbone .....                             | 30        |
| I.4.5.2. Effet des nanotubes de carbone sur la conductivité des nanocomposites .....           | 31        |
| I.4.6. Propriétés mécaniques liées aux nanotubes de carbone .....                              | 33        |
| I.4.6.1. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone.....                                   | 33        |
| I.4.6.2. Effet des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques des nanocomposites       | 34        |
| I.4.7. Bilan sur les propriétés des nanotubes de carbone .....                                 | 36        |
| I.4.8. La dispersion en solution.....  | 37        |
| I.5. Les polyélectrolytes et le poly(acide acrylique).....                                     | 42        |
| I.5.1. Généralités .....   | 42        |
| I.5.1.1. Généralités sur les polyélectrolytes.....   | 42        |
| I.5.1.2. Adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface .....                                 | 44        |
| I.5.2. Le poly(acide acrylique).....   | 45        |
| I.5.2.1. Caractéristiques du PAA .....   | 45        |
| I.5.2.2. Le PAA et les nanotubes de carbone dans la littérature .....                          | 46        |
| I.6. Les copolymères à blocs et le SBM .....   | 48        |
| I.6.1. Généralités sur les copolymères à blocs.....  | 48        |
| I.6.1.1. Introduction des notions par le cas des copolymères diblocs.....                      | 48        |
| I.6.1.2. Les copolymères à blocs et les nanotubes de carbone en solution dans la littérature . | 56        |
| I.6.1.3. Les copolymères à blocs à effet de mémoire de forme thermo-induit .....               | 57        |
| I.6.1.4. Cas des copolymères triblocs .....  | 58        |

|   |           |
|---|-----------|
| I.6.2. Le SBM.....  | 60        |
| I.6.2.1. Caractéristiques du SBM.....   | 60        |
| I.6.2.2. Le SBM dans la littérature.....  | 62        |
| I.6.2.3. Le SBM et les nanotubes de carbone dans la littérature.....  | 63        |
| I.7. Bilan et problématique.....  | 64        |
| I.8. Bibliographie.....   | 66        |
| <b>II Chapitre II : Etude de la stabilisation des nanotubes de carbone par un polyélectrolyte : le poly(acide acrylique).....</b> | <b>75</b> |
| II.1. Système étudié et techniques expérimentales.....  | 76        |
| II.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites.....  | 76        |
| II.1.1.1. Composition du système.....   | 76        |
| II.1.1.2. Préparation des dispersions.....  | 79        |
| II.1.1.3. Homogénéisation ultrasonore des dispersions.....  | 79        |
| II.1.1.4. Séchage des composites.....   | 80        |
| II.1.2. Techniques expérimentales.....  | 81        |
| II.1.2.1. Spectrophotométrie UV-visible.....  | 81        |
| II.1.2.2. Microscopie à force atomique.....   | 83        |
| II.1.2.3. Mesure de résistivité dans les composites.....  | 85        |
| II.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly(acide acrylique) en solution.....                                 | 86        |
| II.2.1. Résultats.....  | 86        |
| II.2.1.1. Détermination rapide du ratio fournissant une dispersion homogène.....  | 86        |
| II.2.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage.....  | 87        |
| II.2.1.3. Influence de différents paramètres sur l'état de dispersion du système.....   | 90        |
| II.2.1.4. Dispersions plus concentrées en nanotubes de carbone.....   | 101       |
| II.2.1.5. Mesure d'angles de contact.....   | 102       |
| II.2.1.6. Mise en évidence des phénomènes d'adsorption par microscopie à force atomique.....                                      | 103       |
| II.2.1.7. Discussion.....   | 105       |
| II.2.2. Conclusion sur les dispersions PAA/MWNT.....  | 111       |
| II.3. Etude des composites PAA-MWNT/PVA.....  | 112       |
| II.3.1. Influence du pH sur les propriétés électriques des films composites.....  | 112       |
| II.3.2. Autres paramètres influençant la conductivité des films.....  | 114       |
| II.3.3. Conclusion sur les composites PAA/MWNT-PVA.....   | 115       |
| II.4. Application des concepts à l'Ethacryl® G.....   | 116       |
| II.4.1. L'Ethacryl® G.....  | 116       |
| II.4.2. Etude des dispersions Ethacryl® G/MWNT.....   | 117       |
| II.4.2.1. Détermination du ratio optimal.....   | 117       |
| II.4.2.2. Construction de la courbe d'étalonnage.....   | 118       |
| II.4.2.3. Effet du pH sur l'état de dispersion.....   | 120       |
| II.4.3. Interactions entre Ethacryl® G et nanotubes de carbone.....   | 122       |
| II.4.4. Amélioration de la concentration en nanotubes de carbone dispersés.....   | 123       |

|  |            |
|--|------------|
| II.4.5. Conclusion sur l'étude de l'Ethacryl® G .....  | 124        |
| II.5. Conclusion générale du chapitre II .....   | 124        |
| II.6. Bibliographie .....  | 126        |
| <b>III Chapitre III : Etude de la stabilisation des nanotubes de carbone par le copolymère triblocs : poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) SBM .....</b> | <b>129</b> |
| III.1. Système étudié et techniques expérimentales .....   | 130        |
| III.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites .....   | 130        |
| III.1.1.1. Composition du système .....  | 130        |
| III.1.1.2. Préparation des dispersions .....   | 132        |
| III.1.1.3. Homogénéisation ultrasonore des dispersions .....   | 133        |
| III.1.1.4. Séchage des composites .....  | 133        |
| III.1.2. Techniques expérimentales .....   | 134        |
| III.1.2.1. Microscopie à transmission électronique .....   | 134        |
| III.1.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles .....  | 136        |
| III.1.2.3. Analyse dynamique mécanique .....   | 138        |
| III.1.2.4. Traction et essais thermo mécaniques .....  | 140        |
| III.1.2.5. Diffusion dynamique de la lumière .....   | 141        |
| III.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly(styrène)-b-poly (butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) .....  | 144        |
| III.2.1. Résultats .....   | 144        |
| III.2.1.1. Effet de solvant sur le SBM en solution .....   | 144        |
| III.2.1.2. Effet de solvant sur les dispersions SBM/NTC .....  | 148        |
| III.2.1.3. Détermination de la taille du SBM et de la couche de SBM adsorbée sur les nanotubes de carbone en solution .....  | 152        |
| III.2.1.4. Le SBM comme agent dispersant des nanotubes de carbone .....  | 153        |
| III.2.2. Conclusion sur le SBM et les dispersions SBM/NTC en solution .....  | 153        |
| III.3. Etude des composites SBM/MWNT .....   | 154        |
| III.3.1. Résultats .....   | 154        |
| III.3.1.1. Influence de différents paramètres sur la morphologie du SBM dans les films composites .....  | 154        |
| III.3.1.2. Etude du renfort mécanique par les nanotubes de carbone .....   | 168        |
| III.3.1.3. Effet de la morphologie sur la conductivité .....   | 174        |
| III.3.2. Discussion .....  | 174        |
| III.3.3. Etude des propriétés thermo-mécaniques de composite SBM/nanotubes de carbone : effet à mémoire de forme .....   | 176        |
| III.3.3.1. Détails expérimentaux .....   | 176        |
| III.3.3.2. Résultats expérimentaux .....   | 177        |
| III.4. Conclusion du chapitre III .....  | 180        |
| III.5. Bibliographie .....   | 182        |
| <b>IV Conclusion Générale .....</b>  | <b>185</b> |



---

# Introduction Générale

Le besoin en matériaux innovants est de plus en plus fort depuis trois décennies et ce domaine connaît une évolution permanente. Les principales propriétés recherchées dans ces matériaux sont le renfort mécanique important et la conduction électrique. Le marché est considérable et les applications très variées. Les principaux domaines où les propriétés de renfort mécanique sont privilégiées sont les articles de sport et loisirs, l'industrie ou encore la défense tandis que les propriétés de conduction électrique sont recherchées dans l'électronique, l'aéronautique ou dans les transports. De nombreuses recherches sont menées au niveau fondamental pour comprendre les phénomènes gouvernant les propriétés des matériaux et au niveau applicatif afin d'améliorer les matériaux existants.

Cette évolution dans les matériaux vient à la fois du développement récent d'une famille de composites à partir de nanoparticules, appelée nanocomposites ainsi que des progrès importants réalisés dans la chimie des polymères. De nombreuses particules ont été testées mais les nanotubes de carbone font partie de celles qui sont le plus étudiées grâce à leurs caractéristiques très prometteuses. La recherche sur les nanotubes de carbone et les avancées importantes dans la chimie ont conduit naturellement à combiner les deux systèmes pour former des matériaux innovants à base de nanotubes de carbone.

Ce contexte et les enjeux importants ont motivé le groupe industriel Arkema, acteur majeur de la chimie mondiale, à développer la production des nanotubes de carbone à l'échelle industrielle et à participer activement à la recherche sur les nanocomposites à base de nanotubes de carbone. Un partenariat fort a ainsi été créé entre Arkema et le Centre de Recherche Paul Pascal pour développer des films et fibres composites polymère – nanotubes de carbone.

L'incorporation des nanotubes de carbone surtout à l'échelle industrielle présente toutefois de nombreuses contraintes et limitations qu'il est nécessaire d'identifier. Ainsi, une meilleure connaissance et un meilleur contrôle des propriétés des composites est indispensable pour optimiser la performance de ces matériaux et les destiner à des applications spécifiques. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, dont les objectifs principaux sont de développer des synergies entre les nanotubes de carbone et des polymères originaux pour élaborer des matériaux innovants et de comprendre les problématiques générales liées à l'interaction entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère du composite. Dans cette étude, nous nous attacherons ainsi à caractériser ces interactions en solution puis sous forme de film composite.

---

Le premier chapitre présente un état de l'art des nanocomposites avec leurs voies d'élaboration possibles et leur mise en forme. Nous verrons, ensuite, les conditions optimales pour réaliser des nanocomposites conducteurs performants puis celles pour élaborer des nanocomposites renforcés. Nous nous pencherons ensuite sur les raisons pour lesquelles les nanotubes de carbone sont des candidats idéaux pour obtenir ces propriétés dans les matériaux composites. Enfin, nous présenterons les deux polymères que nous avons choisi d'étudier dans ce travail. Tout d'abord, un polyélectrolyte le poly(acide acrylique) PAA puis un copolymère à blocs le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) SBM.

Le chapitre II est consacré à l'étude de la stabilisation des nanotubes de carbone par le poly(acide acrylique) en fonction d'un stimuli chimique, le pH. L'objet de ce chapitre est de mieux comprendre la corrélation existant entre les changements de pH, l'état de dispersion du système et les propriétés finales du composites notamment en conduction électrique. Cette étude est intéressante à la fois au niveau fondamental pour une meilleure compréhension des matériaux composites mais également au niveau applicatif pour optimiser les propriétés des matériaux, ici pour des formulations potentielles d'encre et de peintures conductrices.

Le chapitre III s'intéresse à l'incorporation des nanotubes de carbone dans le copolymère à blocs poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly (méthylméthacrylate) SBM. Les objectifs de cette partie sont d'évaluer la capacité du SBM à structurer les nanotubes de carbone et à identifier les propriétés de mémoire de forme des composites SBM/NTC et mesurer l'apport de ceux-ci sur ces propriétés. Nous souhaitons élaborer des matériaux programmés capables de générer une contrainte en réponse à des changements de température. Nous tenterons également de corréler la morphologie adoptée par le SBM dans les composites aux propriétés mécaniques des matériaux formés.

# I Chapitre I : Généralités et problématique

---

|  |    |
|--|----|
| I.1. Les nanocomposites .....  | 18 |
| I.1.1. Définition d'un nanocomposite .....   | 18 |
| I.1.2. Différentes voies d'élaboration et de formes de nanocomposites à matrice organique..... | 19 |
| I.2. La conduction électrique dans les nanocomposites.....                                     | 21 |
| I.2.1. Rappels sur la notion de percolation.....   | 22 |
| I.3. Le renfort mécanique dans les nanocomposites.....   | 24 |
| I.3.1. Rappel des principales notions en renfort mécanique .....                               | 24 |
| I.3.2. Théorie du renforcement par les fibres .....  | 24 |
| I.4. Les nanotubes de carbone.....   | 25 |
| I.4.1. Historique des nanotubes de carbone .....   | 25 |
| I.4.2. Structure des nanotubes de carbone .....  | 27 |
| I.4.3. Synthèse des nanotubes de carbone.....  | 28 |
| I.4.4. Purification des nanotubes de carbone.....  | 29 |
| I.4.5. Propriétés électriques des nanotubes de carbone.....                                    | 30 |
| I.4.6. Propriétés mécaniques liées aux nanotubes de carbone .....                              | 33 |
| I.4.7. Bilan sur les propriétés des nanotubes de carbone .....                                 | 36 |
| I.4.8. La dispersion en solution.....  | 37 |
| I.5. Les polyélectrolytes et le poly (acide acrylique).....                                    | 42 |
| I.5.1. Généralités .....   | 42 |
| I.5.2. Le poly(acide acrylique) .....  | 45 |
| I.6. Les copolymères à blocs et le SBM .....   | 48 |
| I.6.1. Généralités sur les copolymères à blocs .....   | 48 |
| I.6.2. Le SBM.....   | 60 |
| I.7. Bilan et problématique.....   | 64 |
| I.8. Bibliographie.....  | 66 |

---

Ce chapitre a pour but d'introduire le contexte général de ce travail. Il porte sur l'utilisation de polymères pour la dispersion et la mise en forme de composites à base de nanotubes de carbone dont les principales propriétés recherchées sont la conductivité électrique et le renfort mécanique.

Nous verrons en premier lieu des généralités sur les nanocomposites et les nanotubes de carbone ainsi que les problématiques liées à la mise en œuvre de ces composites. En second lieu, nous dresserons un état de l'art des principales connaissances sur les composites conducteurs puis des composites renforcés, suivi d'une présentation détaillée des polymères utilisés. Pour conclure ce chapitre, nous formulerons la problématique de ce travail de thèse.

## **I.1. Les nanocomposites**

### **I.1.1. Définition d'un nanocomposite**

Un composite est un assemblage d'au moins deux matériaux, généralement non miscibles, chacun apportant une fonctionnalité particulière. Le nouveau matériau possède alors des propriétés que les matériaux qui le constituent n'ont pas individuellement. Les éléments formant un matériau composite se composent de la charge, également appelée renfort, qui améliore la stabilité et ses performances ; et la matrice qui assure la cohésion du matériau, généralement un polymère. Lorsque la taille du renfort a une dimension de l'ordre du nanomètre, on parle de nanomatériaux ou de nanocomposites. Cette taille nanométrique apporte bien des avantages par rapport à une taille micrométrique. Elle permet, par exemple, d'améliorer les propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contraintes.

Le terme de nanocomposite est récent mais le concept ne l'est toutefois pas puisqu'il existe depuis toujours des nanocomposites dans la nature. En effet, beaucoup de matériaux sont constitués de blocs élémentaires de nature différente et de taille nanométrique et entrent donc dans cette classification, comme certaines nanostructures issues de la nature ; les os, les toiles d'araignées ainsi que les coquillages. D'autre part, certains matériaux retrouvés sur des sites archéologiques témoignent que l'idée d'améliorer un matériau en le combinant avec un autre même à l'échelle nanométrique n'est pas nouvelle. Certaines colorations de peintures mayas <sup>[José-Yacamán]</sup> sont dues aux inclusions de nanoparticules métalliques et d'oxyde dans un substrat de silicate amorphe. Le lustre de poteries de la Renaissance

italienne <sup>[Padovani]</sup> est également imputable à la présence de nanoparticules métalliques de cuivre et d'argent de 5 à 100 nm obtenues par un processus de réduction.

Un grand nombre de matériaux composites existe et une classification peut être effectuée selon la nature de la matrice du composite ou la nature du renfort incorporé dans la matrice. En considérant la classification de la matrice, nous pouvons distinguer trois grandes familles de composites.

Les composites à matrices céramiques (CMC) sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme le spatial, le nucléaire, le militaire, ainsi que le freinage (freins céramique). L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur résistance à la rupture et à la fatigue et aux chocs thermiques. L'incorporation d'un renfort dans les céramiques est une solution pour limiter les contraintes d'utilisation de ces matrices.

La seconde grande famille de composites est celle à matrices métalliques (CMM). La fabrication de ces composites est relativement complexe dans la mesure où l'on doit assurer une bonne cohésion matrice/renfort et donc incorporer le renfort lorsque la matrice est liquide ou semi-solide tout en contrôlant la température pour éviter la dégradation du renfort ou d'éventuels réaction entre la matrice et le renfort. Les CMM intéressent particulièrement l'industrie automobile, l'industrie électronique et l'industrie de loisir pour leur capacité à répondre à des exigences mécaniques spécifiques.

Enfin, les composites à matrices organiques (CMO) aussi appelés composites à matrice polymère, constituent les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle du fait de la maîtrise de leur fabrication ainsi que de leur faible coût. Ce sont des composites appartenant à la famille des CMO, qui feront l'objet d'une étude dans cette thèse

### **I.1.2. Différentes voies d'élaboration et de formes de nanocomposites à matrice organique**

Dans ce paragraphe et plus généralement dans ce travail, nous considérerons uniquement les nanocomposites à matrice organique. Quatre principaux types de propriétés peuvent être recensés pouvant caractériser ces nanocomposites : les propriétés mécaniques, les propriétés thermiques, les propriétés électriques et chimiques. Nous aborderons les différentes voies d'élaboration des nanocomposites ainsi que les différentes formes sous lesquels ils se trouvent.

### **I.1.2.1. Voies d'élaboration des composites à matrice organique**

Quelque soit la forme finale que prend le nanocomposite, il existe deux principales voies d'élaboration de ceux ci : la voie solvant et la voie fondu.

#### La voie fondu

La voie fondu consiste à incorporer les nanoparticules dans une matrice polymère portée à l'état fondu. Le composite peut alors directement être mis en forme par moulage, compression ou extrusion. Cette méthode présente donc l'avantage d'être adaptée aux développements industriels. Cependant, l'ajout de nanoparticules 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.

#### La voie solvant

La voie solvant, quant à elle, consiste à disperser les nanocharges dans une solution contenant un polymère dans un solvant, puis à contrôler l'évaporation du solvant pour conduire à la formation du composite. Bien qu'elle soit difficile à exploiter à grande échelle, elle présente plusieurs avantages. Ainsi, elle s'avère particulièrement intéressante pour des applications de types encres, peintures ou films car leur mise en œuvre est similaire. De plus, l'agitation des nanocharges dans un solvant facilite leur désagrégation et leur dispersion.

Les nanocomposites, élaborés par voie solvant ou fondu, se présentent sous différentes formes suivant les applications souhaitées. Ils peuvent être soit sous la forme d'un composite massif, de fibres ou de films. Nous verrons brièvement les caractéristiques de ces formes et leurs applications.

### **I.1.2.2. Différentes mises en forme de nanocomposites**

#### Les nanocomposites massifs

Cette forme de composite est surtout employée dans les domaines tels que l'aéronautique, l'automobile ou les biens d'équipements où des pièces de composites de grande taille sont moulés en injectant le fondu dans un moule.

### Les fibres nanocomposites

La principale application de ces fibres nanocomposites n'est plus seulement l'industrie textile. En effet, l'habillement, bien qu'encore majoritaire, est un secteur dont l'importance relative, en tant que débouché, a tendance à diminuer. Un nouveau secteur voit 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'applications basées sur l'utilisation de fils ou de fibres d'origine et de caractéristiques très diversifiées.

### Les films nanocomposites

Cette forme est aujourd'hui très employée pour des applications telles que les encres et peintures conductrices, les films transparents conducteurs, le blindage électromagnétique ou encore où des propriétés anti-statiques sont recherchées.

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent toutefois pas que de la matrice mais également de la charge incorporée. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que l'incorporation de charges nécessite de contrôler différents paramètres tels que leur état de surface, leur dispersion et leur structuration spatiale. Ce contrôle pourra notamment passer par la maîtrise de la stabilisation des charges en solution avant leur mise en forme. Nous étudierons dans la suite de ce travail ces différents aspects en élaborant les composites en voie solvant et sous forme de film afin d'obtenir des propriétés de conduction électrique ou de renfort mécanique.

## **I.2. La conduction électrique dans les nanocomposites**

La conduction électrique est une propriété très recherchée dans les composites, notamment pour des applications telles que la dissipation de charges, par exemple lors du dépôt électrostatique de peinture et dans les composites à proximité des réservoirs de carburant, ou encore dans les encres conductrices, par exemple dans les étiquettes RFID pour la traçabilité des produits. Nous verrons dans ce paragraphe quelques notions liées à la conduction électrique et les paramètres influençant celle-ci dans les nanocomposites. Nous en déduirons les propriétés indispensables à une bonne conduction électrique dans ces matériaux.

### I.2.1. Rappels sur la notion de percolation

La plus faible quantité de charge ajoutée entraînant la création d'un chemin conducteur de part et d'autre d'une matrice polymère isolante s'appelle le seuil de percolation  $p_c$ . La présence de ce seuil se traduit par une augmentation de plusieurs décades de la conductivité pour un très faible ajout de charge. Au-delà de ce seuil, la conductivité n'augmente que relativement peu avec le taux de charges (figure I-1). Le seuil de percolation dépend de plusieurs paramètres dont ceux liés aux charges tels que la nature et la morphologie (taille, forme et rapport d'aspect) et d'autres paramètres liés à la matrice tels que sa nature et sa composition. Nous détaillerons le cas des nanotubes de carbone dans la suite de ce chapitre.

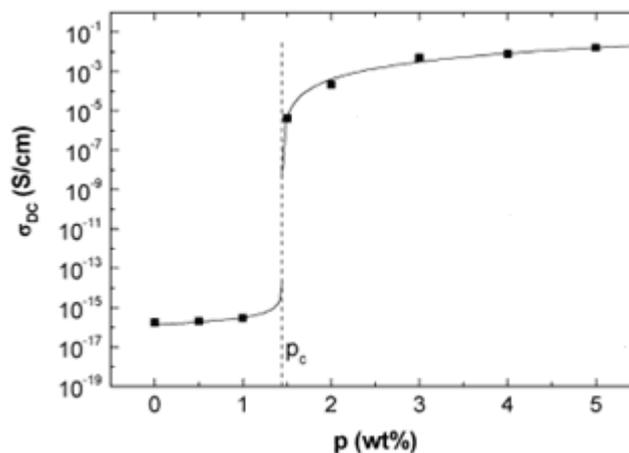


Figure I-1 : Courbe de conductivité en fonction de la concentration en nanotubes de carbone dans le polycarbonate <sup>[Pötschke]</sup>

Il est possible, près du seuil de percolation, de relier la conductivité d'un composite avec la concentration de la charge de la façon suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\phi - p_c)^t$$

- où
- $\sigma$  est la conductivité électrique du composite
  - $\sigma_0$  est un préfacteur homogène à une conductivité
  - $\Phi$  la fraction volumique de la charge
  - $p_c$  le seuil de percolation
  - $t$  l'exposant critique ou universel de la conductivité

Le seuil de percolation est très lié à la géométrie de la charge et le concept de volume exclu permet ce lien dans le cas de particules dispersées statistiquement. Ce concept est basé sur l'idée que le seuil de percolation n'est pas lié au vrai volume occupé par la particule mais lié au volume exclu de cette particule  $V_{ex}$ . Ce volume exclu est défini par Onsager *et al.* comme

le volume autour d'une particule dans lequel le centre d'une autre particule de même géométrie ne peut pas pénétrer <sup>[Onsager]</sup>.  $\langle V_{ex} \rangle$  représente le volume exclu d'un objet moyenné sur la distribution orientationnelle caractéristique des objets.

Pour une particule cylindrique de longueur  $L$  et de diamètre  $d$  et dont le volume est  $V_{NTC} = \pi L d^2$  tel que :

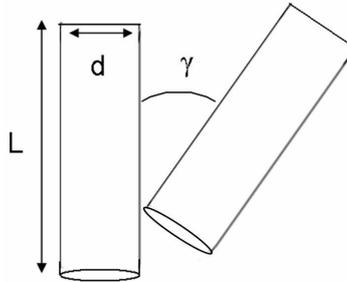


Figure I-2 : Représentation des dimensions caractéristiques  $L$  et  $d$  du cylindre et de l'angle  $\gamma$  définissant le volume exclu.

Le volume exclu est modélisé par <sup>[Bauhofer, Balberg]</sup> :

$$\langle V_{ex} \rangle = 4dL + \pi d^2 + L^2 \langle \sin(\gamma) \rangle$$

Le seuil de percolation en fraction volumique est inversement proportionnel au volume exclu et vaut alors <sup>[Bauhofer]</sup> :

$$p_c \approx \frac{V_{NTC}}{\langle V_{ex} \rangle} = \frac{\frac{\pi \cdot L}{d^3}}{\pi + 4 \frac{L}{d} + \left(\frac{L}{d}\right)^2 \langle \sin(\gamma) \rangle}$$

Le seuil de percolation diminue donc rapidement lorsque que le rapport  $L/d$ , ou rapport d'aspect, augmente. Par ailleurs, plus les charges sont orientées, plus l'angle  $\gamma$  est petit et plus son sinus le sera également. Ainsi, le seuil de percolation sera d'autant plus grand que l'orientation des charges sera importante.

Pour obtenir de bonnes propriétés de conduction avec un minimum de charges dans les nanocomposites, les charges incorporées doivent donc avoir un fort rapport d'aspect et une distribution isotrope afin d'abaisser le seuil de percolation. Les nanotubes de carbone, très conducteurs et de très grand rapport d'aspect, sont donc des particules idéales si on souhaite atteindre des seuils de percolation très bas.

## I.3. Le renfort mécanique dans les nanocomposites

### I.3.1. Rappel des principales notions en renfort mécanique

Certaines propriétés mécaniques d'un matériau peuvent être caractérisées en effectuant une mesure en traction. La figure I-3 est une courbe typique réalisée sur un composite et permet de définir :

-pour de faibles déformations dans le domaine élastique, le module d'Young  $E$ , qui correspond à la rigidité du composite et s'obtient en faisant le rapport entre la contrainte  $\sigma$  et l'allongement relatif  $\varepsilon$ . L'unité utilisée est le Pascal (Pa).

-la contrainte à la rupture ou résistance  $\sigma_r$ , qui correspond à la force de rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai de traction. L'unité employée est également le Pascal (Pa).

-l'énergie de rupture correspond à la capacité du composite à absorber de l'énergie et se calcule en prenant l'aire sous la courbe de traction normalisée par la densité du composite. L'unité souvent employée est le Joule/gramme (J/g)

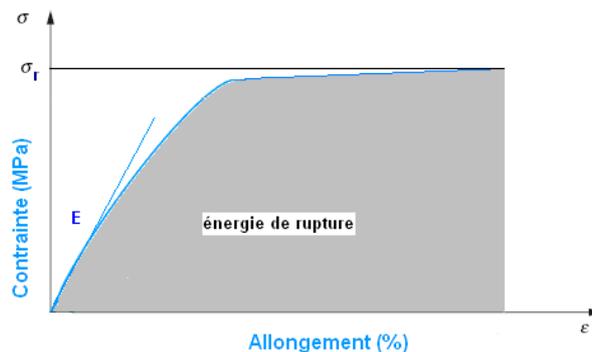


Figure I-3 : Diagramme caractéristique contrainte en fonction de l'allongement

Lors de l'apport d'une charge dans une matrice polymère, on va chercher à augmenter la rigidité du matériau, ce qui va se traduire par une augmentation du module d'Young ainsi que de la contrainte à la rupture. Mais nous verrons que des propriétés nouvelles peuvent également apparaître lorsque l'on mélange des nanocharges à des polymères, ouvrant alors un vaste champ d'application à ces matériaux.

### I.3.2. Théorie du renforcement par les fibres

Beaucoup de travaux théoriques décrivent la modélisation des propriétés mécaniques de composites renforcés par des fibres <sup>[Tucker]</sup>. Nous considérerons le modèle le plus simple basé sur la loi des mélanges et les équations de Halpin-Tsai permettant de souligner les

paramètres importants pour un renfort efficace. Ce modèle considère une matrice isotrope élastique chargée de fibres plus courtes que la longueur de la matrice et réparties de manière homogène dans celle-ci, sans pour autant être parfaitement alignées. L'adhésion entre matrice et fibre est également considérée comme parfaite. Le module d'Young du composite <sup>[Cox]</sup> s'écrit alors :

$$Y_c = \eta_0 \eta_l \phi_f Y_f + (1 - \phi_f) Y_m$$

Avec  $Y_f$  module d'Young des fibres

$Y_m$  module d'Young de la matrice

$\phi_f$  fraction volumique des fibres

$\eta_0$  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.

$\eta_l$  coefficient de longueur efficace dépendant du rapport d'aspect des fibres

Ce modèle, bien qu'assez simple, permet de se rendre compte que la rigidité du matériau dépend de la fraction volumique et du rapport d'aspect de la fibre. Pour des fibres orientées aléatoirement, l'efficacité du renfort est divisée par un facteur 6 par rapport à la situation d'alignement parfait. L'orientation des fibres est donc un paramètre important pour le renfort mécanique des matériaux.

Ce modèle suppose que la liaison matrice – fibre est parfaite, c'est-à-dire que lorsqu'une contrainte est appliquée au matériau, cette contrainte est intégralement transférée de la matrice aux fibres. Cet effet est appelé le transfert de contrainte. Ce transfert est largement conditionné par la réponse mécanique de la zone de contact entre la fibre et la matrice, autrement dit de l'interface.

Afin d'obtenir un renfort mécanique optimal, les charges au sein du composite doivent être sous la forme de fibres fortement orientées et en concentration élevée. Comme pour les propriétés électriques, les nanotubes de carbone semblent un candidat idéal pour l'élaboration de composites à haute performance mécanique. La suite de ce chapitre sera dédiée à la présentation des nanotubes de carbone.

## **I.4. Les nanotubes de carbone**

### **I.4.1. Historique des nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone ont pour la première fois été mis en évidence par TEM en 1952 et ont été décrits dans le Journal of Physical Chemistry of Russia comme de longs filaments

carbonés ayant une structure tubulaire interne [Radushkevich, Monthieux 2006]. Mais, l'article n'a été connu du monde occidental que très tard à cause de la langue de rédaction et du contexte historique de l'époque. Puis, l'étude des nanotubes de carbone a été poursuivie dans les années 1960. Ils ont d'abord été considérés comme un sous-produit d'un procédé chimique industriel pour la production de fullerènes par Bacon [Bacon]. A cette époque, ils ont été appelés filaments ou fibres de carbone. Puis, grâce aux avancées dans le développement des techniques de microscopie notamment le microscope électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy TEM), Endo [Oberlin] a pu estimer, dans les années 1970, que leur diamètre était inférieur à 100 nm. Ses observations n'ont toutefois pas beaucoup attiré l'attention, notamment pour des raisons techniques puisque les scientifiques ne disposaient pas d'outils expérimentaux permettant l'étude et la manipulation d'objets si petits. Ce contexte scientifique changea complètement dans les années 1990, ce qui explique l'engouement des scientifiques après la publication des observations au TEM à haute résolution de Iijima en 1991 [Iijima]. Cet article, dont le sujet principal sont les structures proches de celle du fullerène, domaine de recherche très actif à cette période, présente des images TEM de structures carbonées filamenteuses tubulaires (figure I-4).

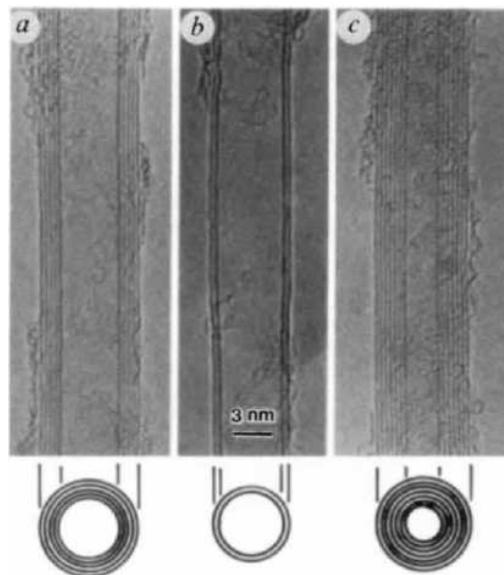


Figure I-4 : Clichés TEM a : nanotube de carbone de diamètre 6,7 nm comportant 5 feuillets de graphène, b : nanotube doubleparois de diamètre 5,5 nm, c : nanotube de carbone de diamètre comportant 7 feuillets et dont le diamètre interne est la plus petit (2,2 nm) [Iijima]

Quelques années plus tard, Bethune *et al.* et Iijima *et al.* rapportent simultanément la première fabrication de nanotubes ne possédant qu'une paroi : les nanotubes monoparoi (SWNTs) [Bethune, Iijima].

Depuis, la recherche sur les nanotubes de carbone n'a cessé de prendre de l'ampleur. D'abord sur les propriétés des nanotubes eux même, puis sur les mises en œuvre de ceux-ci, et aujourd'hui les premières applications industrielles voient le jour.

### I.4.2. Structure des nanotubes de carbone

Le carbone, un des éléments chimiques le plus abondant, n'existe à l'état naturel que sous deux formes pures : le diamant et le graphite.

Le diamant est constitué d'atomes de carbone répartis selon deux réseaux cubiques à faces centrées interpénétrés, de sorte que les atomes de carbone présentent une hybridation  $sp^3$ , ce qui leurs procurent des liaisons chimiques avec quatre carbones voisins et donc une extrême solidité (figure I-5 (a)). Le graphite est, quant à lui, constitué de plans d'atomes de carbone répartis en réseaux hexagonaux, de sorte que les atomes de carbone présentent cette fois une hybridation  $sp^2$ , c'est-à-dire qu'ils forment une liaison chimique de type  $\sigma$  avec trois atomes de carbone voisins. Ces plans sont également appelés feuillets de graphène et sont très faiblement liés entre eux, ce qui confère au graphite une texture friable (figure I-5 (b)). Notons que le feuillet de graphène peut être considéré comme une nouvelle forme stable du carbone et n'a été isolé que très récemment. Il fait actuellement l'objet de recherches très actives.

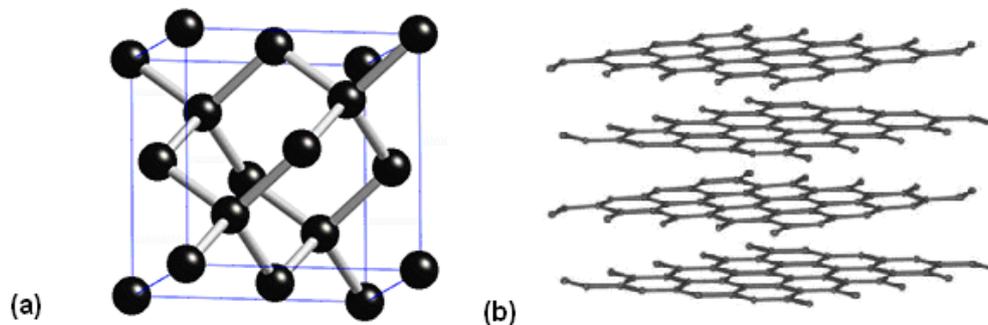


Figure I-5 : Représentation des structures atomiques (a) du diamant et (b) du graphite

Les nanotubes de carbone représentent une forme allotropique du carbone distincte du diamant et du graphite. Ils sont formés d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (figure I-6).

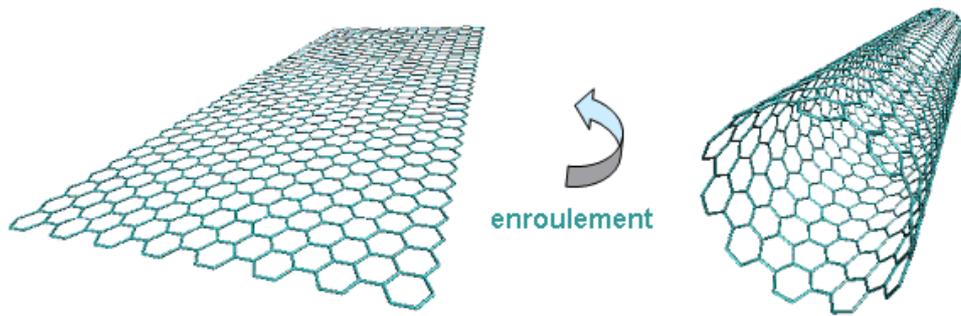


Figure I-6 : Enroulement d'un feuillet de graphène (à gauche) donnant un SWNT (à droite)

Les nanotubes de carbone ne possédant qu'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même sont des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs). Suivant leur diamètre et leur hélicité, les SWNTs peuvent avoir un comportement semi-conducteur ou métallique [Odom, Dillon]. Les SWNTs ont un diamètre généralement compris entre 0.7 et 2 nm et une longueur de l'ordre du micron. Ces nanotubes ont donc un rapport longueur sur diamètre, ou rapport d'aspect, élevé compris entre  $10^3$  et  $10^5$ . C'est en partie cette structure anisométrique qui rend l'application des nanotubes de carbone intéressante dans les domaines où le renfort mécanique est la propriété visée. Les SWNTs, après leur synthèse, ne sont pas sous forme individualisée mais sont sous forme de faisceau ou « bundle », c'est-à-dire un assemblage de dix jusqu'à cent SWNTs alignés selon un réseau hexagonal. Ils ont une densité comprise entre  $1.33 - 1.40 \text{ g.cm}^{-3}$  [Gao].

Les nanotubes de carbone possédant un empilement coaxial de feuillets de graphène sont appelés nanotubes de carbone multiparois (MWNTs). Ils possèdent un diamètre variant de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres selon les conditions de synthèse. Le diamètre interne est de l'ordre de quelques nanomètres et la distance séparant les parois entre elles, correspond environ à la distance entre deux plans de graphène dans le graphite, qui est de 3.4 Å. D'autre part, ils ont une densité de  $1.75 \text{ g.cm}^{-3}$  [Shaffer]. Ces nanotubes ont tous un caractère métallique et leur utilisation est recherchée lors de la fabrication de composites conducteurs.

### I.4.3. Synthèse des nanotubes de carbone

Il existe deux voies principales pour la synthèse de nanotubes de carbone : par sublimation du graphite ou par décomposition chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD). Cette dernière voie sera détaillée dans la suite de ce paragraphe car les nanotubes de carbone utilisés dans ce travail sont issus de cette voie de synthèse.

Le dépôt chimique en phase vapeur en présence de catalyseur (C-CVD) consiste en la décomposition catalytique de précurseurs carbonés (hydrocarbures par exemple) sur des particules catalytiques, à base de métaux de transition (Co, Fe, Ni) et de taille nanométrique, à des températures variant entre 800 et 1200°C [Che]. Ce procédé conduit à l'obtention de SWNTs et MWNTs. Selon les catalyseurs employés, il est toutefois possible de ne produire qu'un seul des deux types de nanotubes. En adaptant les catalyseurs, il est également possible de contrôler le nombre de parois et d'obtenir des nanotubes doubles ou triples parois [Flahaut, Vallés]. Bien que les nanotubes ainsi produits contiennent des défauts structuraux qui provoquent une ondulation longitudinale plus ou moins prononcée, cette méthode présente l'avantage de produire de très longs nanotubes de carbone. Un autre avantage notable du procédé C-CVD réside dans la possibilité d'un apport continu en source de carbone, ce qui autorise des productions de nanotubes à grande échelle. C'est d'ailleurs ce procédé qui est utilisé par les principaux producteurs industriels de MWNTs.

Les nanotubes de carbone Graphistrength C100® lot 6068 utilisés dans cette thèse ont été fournis par Arkema. Ils ont été synthétisés au Groupement de Recherches de Lacq par «Catalyst Chemical Vapour Deposition » ou C-CVD. Dans ce procédé de synthèse développé par Arkema, un flux d'éthylène assure l'apport continu en source de carbone grâce à la présence d'un lit fluidisé [Philippe]. Les catalyseurs sont des particules de fer déposées à la surface de billes d'alumine qui assurent le rôle de substrat (figure I-7).

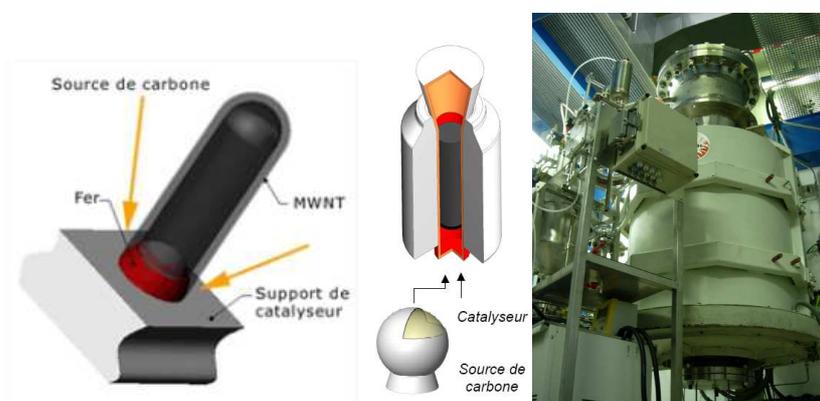


Figure I-7 : Schéma de synthèse et photo du procédé de fabrication des MWNTs Graphistrength® C100. A gauche : croissance des nanotubes sur les catalyseurs de fer déposés sur un substrat en alumine. Au milieu et à droite schéma et photo du réacteur de synthèse.

#### I.4.4. Purification des nanotubes de carbone

En fin de synthèse, les nanotubes de carbone contiennent des impuretés telles que des particules catalytiques (dans notre cas du fer), des particules de substrats (alumine...) et du

carbone amorphe. Trois principales méthodes de purification existent : la séparation physique, la voie chimique (souvent couplées) et la dégradation thermique.

La voie chimique, très largement utilisée notamment dans ce travail, consiste à éliminer les impuretés en présence d'acide comme l'acide chlorhydrique (HCl) [Zhou, Tohji], l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) [Dujardin] ou même des mélanges d'acide nitrique et d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [Liu 2004]. Cette étape est particulièrement efficace pour éliminer les impuretés mais elle peut engendrer la formation de défauts à la surface des nanotubes [Monthieux 2001].

Pour purifier les nanotubes de carbone fournis par Arkema, nous utilisons un protocole classique de purification à l'acide sulfurique en milieu aqueux pour éliminer les substrats de la poudre contenant les MWNTs. A l'issue de la purification et des lavages successifs, les particules d'alumine sont ainsi dissoutes puis éliminées. A l'issue de la purification, les MWNTs sont laissés en milieu aqueux à ~10<sub>wt</sub>% afin d'éviter une réaggrégation et une compaction difficilement réversibles des nanotubes de carbone pendant un éventuel séchage. Nous appelons ces mélanges des « pulpes » de nanotubes de carbone. Il est aussi possible de les lyophiliser pour limiter leur compaction [Maugey].

## **I.4.5. Propriétés électriques des nanotubes de carbone**

### **I.4.5.1. Propriétés de conductivité des nanotubes de carbone**

En plus de leurs propriétés mécaniques intéressantes, les nanotubes de carbone présentent également des propriétés de conduction électrique particulières. Comme nous l'avons vu précédemment leur structure en font de bons conducteurs électriques. Suivant leur chiralité, les SWNTs peuvent être soit métalliques, soit semi-métalliques ou semi-conducteurs [Hamada] et deux tiers d'entre eux, à l'issue de la synthèse, auront un comportement métallique. Les MWNTs, quant à eux, sont tous métalliques. Les nanotubes de carbone peuvent supporter une forte densité de courant de 100 MA.cm<sup>-2</sup> [Wei] et ont une résistivité de l'ordre de 10<sup>-4</sup> Ω.cm dans le cas des MWNTs, en comparaison celle du cuivre est de 10<sup>-6</sup> Ω.cm. L'avantage des nanotubes réside en fait dans leur faible densité couplée à leur grande anisométrie, qui diminue la quantité de charge à incorporer pour rendre le matériau conducteur, ce qui permet d'atteindre un très faible seuil de percolation. Ainsi, une des applications les plus prometteuses pour les nanotubes de carbone est l'apport de la conduction électrique dans les polymères en utilisant une très faible quantité de nanotubes tout en conservant les propriétés de la matrice polymère.

#### I.4.5.2. Effet des nanotubes de carbone sur la conductivité des nanocomposites

Le potentiel des nanotubes de carbone comme charge conductrice a été mis à profit dans un grand nombre de matrices polymères. Les seuils de percolation électrique les plus bas obtenus pour chacun des types de nanotubes de carbone sont les suivants : pour les composites contenant des SWNTs, il est de  $0.002_{wt}\%$  [Seoul]. Pour ceux contenant des MWNTs, les seuils vont jusqu'à  $0.0018_{wt}\%$  [Kim 2005].

L'état de l'art nous permet aussi de montrer quelles sont les caractéristiques des nanotubes de carbone qui influencent la conductivité dans les composites.

##### Tortuosité/Structure

Pour une même matrice polymère, le type de nanotubes (SWNTs ou MWNTs) ainsi que le traitement (purification ou oxydation) ne semblent pas beaucoup influencer les maxima de conductivité électrique. D'autre part, Bauhofer *et al.*, qui ont réalisé une étude exhaustive des propriétés de conduction de composites polymère - nanotubes de carbone [Bauhofer], remarquent que les MWNTs non enchevêtrés donne des conductivités bien supérieures à celles obtenues avec des MWNTs enchevêtrés. En effet, plus les nanotubes de carbone ont une tortuosité importante, plus le rapport d'aspect est diminué, ce qui donne un seuil de percolation plus élevé.

##### Rapport d'aspect

En théorie, pour des MWNTs de diamètre environ 10 nm et de longueur environ 1  $\mu\text{m}$ , soit un rapport d'aspect de 100, le seuil de percolation est de l'ordre de  $0.7_{wt}\%$ . Pour des SWNTs, de diamètre de l'ordre du nanomètre, le seuil de percolation est inférieur et est autour de  $0.1_{wt}\%$ . Expérimentalement, différents rapports d'aspect de nanotubes ont été testés et le seuil de percolation obtenu comparé. Ainsi, Bryning *et al.* [Bryning] montrent que, pour deux types de composites à matrice époxy avec des SWNTs fabriqués de deux façons différentes par le procédé HiPco (High Pressure carbon monoxide) [Nikolaev] et par ablation laser [Guo], le seuil de percolation résultant est inférieur pour les SWNTs élaborés par ablation laser que par HiPco. La différence entre ces deux types de nanotubes réside dans leur rapport d'aspect puisqu'il est de  $\sim 150$  pour les SWNTs HiPco et de  $\sim 380$  pour les SWNTs par ablation laser. De plus, Bai *et al.* trouvent un rapport huit entre les seuils de percolation des MWNTS dans une matrice époxy lorsque la longueur des MWNTs varie de 1  $\mu\text{m}$  à 50  $\mu\text{m}$  [Bai]. Ce paramètre a donc une très grande importance sur la conductivité des composites

polymère/nanotubes et il faut donc privilégier les nanotubes de carbone ayant un fort rapport d'aspect pour obtenir des composites conducteurs.

### Orientation

Dans le cas de charges sous la forme de fibres tel que les nanotubes de carbone, l'orientation est un paramètre important pour le seuil de percolation et ainsi pour la conductivité dans les matériaux composites. Nous avons vu, d'après la théorie de la percolation, que plus les nanotubes sont orientés et plus le seuil de percolation est haut. Du *et al.* montrent que pour des composites PMMA/SWNTs, il existe une orientation critique des nanotubes de carbone pour laquelle la conductivité décroît rapidement <sup>[Du]</sup>. Une distribution isotrope des nanotubes de carbone conduit ainsi à une conductivité assez proche de l'optimum.

### Dispersion

La dispersion des nanotubes dans les composites est également un paramètre influençant le seuil de percolation. Deux visions coexistent concernant l'état de dispersion des nanotubes fournissant le seuil de percolation le plus bas. La vision la plus répandue est que les nanotubes individualisés ont un rapport d'aspect plus important que les agrégats de nanotubes et donnent un seuil de percolation plus bas. La seconde vision rapporte qu'une légère agrégation diminue les seuils de percolation. Ainsi dans les travaux de Vigolo *et al.* et Schilling *et al.*, les auteurs montrent qu'à concentration suffisante en tensioactif, des interactions attractives de déplétion ont lieu entre les faisceaux, entraînant une agrégation de ceux-ci et une diminution du seuil de percolation <sup>[Schilling, Vigolo]</sup>. Bryning *et al.* et Martin *et al.* observent dans les résines époxy que les dispersions où les nanotubes de carbone se sont réagrégés présentent des seuils de percolation plus bas <sup>[Bryning, Martin]</sup>. D'autre part, Bauhofer *et al.* concluent, après avoir répertorié un grand nombre d'exemples, que les bonnes dispersions impliquant un gainage du polymère autour des nanotubes, n'engendrent pas les meilleures conductivités <sup>[Bauhofer]</sup>. Certains procédés comme la réagrégation par cisaillement empêchent d'ailleurs la formation d'une couche de polymère isolante sur le nanotube ou réduisent au moins son épaisseur.

### Influence des nanotubes modifiés chimiquement

Il est reconnu que la fonctionnalisation covalente des nanotubes de carbone interrompt la conjugaison- $\pi$  à longue portée le long des nanotubes et réduit donc la conductivité électrique des nanotubes individualisés. Pourtant, plusieurs chercheurs rapportent une amélioration de

la conductivité pour des nanotubes fonctionnalisés. En effet, Valentini *et al.* soulignent que les SWNTs fonctionnalisés par des fonctions amines favorisent la migration des charges intrinsèques dans des matrices époxy, ce qui contribue à la conductivité totale [Valentini]. Tamburri *et al.* rapportent que la fonctionnalisation des SWNTs par des groupements –OH et –COOH augmente la conductivité dans les polymères, tels que le (1,8-diaminophthalène), d'un facteur 90 et 140 respectivement. Tandis que lors de l'incorporation de nanotubes de carbone non fonctionnalisés, la conductivité n'est augmentée que d'un facteur 20 par rapport au polymère seul [Tamburri]. Il semblerait que les effets négatifs de la fonctionnalisation soient contre balancés par l'amélioration de la dispersion qu'apporte cette fonctionnalisation.

#### Effet de la matrice sur les propriétés électriques des composites

Un grand nombre de matrices polymères ont été testées à ce jour et une partie est recensée par Bauhofer *et al.* [Bauhofer]. En comparant les conductivités de matrices différentes, il semble que l'influence de la matrice ainsi que le procédé de fabrication ont plus d'influence que le type de charges incorporées.

En résumé, pour tirer au mieux partie de la conductivité des nanotubes dans un composite, il est clair que les nanotubes doivent avoir le plus grand rapport d'aspect possible. Leur dispersion doit être de bonne qualité pour éviter la formation d'agrégats au sein de la matrice polymère. Le plus souvent, cela passe par un bon recouvrement des nanotubes par un agent dispersant (tensioactif, polymère) qui aura alors tendance à créer des barrières isolantes entre les nanotubes. Il y a donc là une réelle difficulté à franchir pour atteindre de bonnes propriétés électriques et aujourd'hui encore, de nombreuses équipes se confrontent à ce problème. Un des objectifs de ce travail consiste à tenter d'apporter une solution, et nous verrons dans le chapitre II qu'il est possible de parvenir à un bon compromis entre état de dispersion et conductivité.

### **I.4.6. Propriétés mécaniques liées aux nanotubes de carbone**

#### **I.4.6.1. Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone**

La mesure des propriétés mécaniques d'un nanotube individualisé n'a pas été facile étant donnée la taille de ces objets. De nombreux calculs théoriques ont donc d'abord précédés les mesures expérimentales, estimant un module d'Young entre 0.5 et 1.5 TPa [Overney, Lu 1997]. Treacy *et al.* [Treacy] sont les premiers à avoir fait des mesures mécaniques sur des nanotubes. Ils ont mesuré l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèques sur des MWNTs produit par

arc électrique en les observant par MET. Ils ont ainsi estimé une valeur de module d'Young comprise entre 0.41 et 4.15 TPa. Falvo *et al.* <sup>[Falvo]</sup> ont montré la grande flexibilité de ces nanotubes en observant le pliage réversible de ces tubes avec un rayon de courbure d'environ 25 nm. Mais la première mesure directe a été effectuée par Wong *et al.* <sup>[Wong]</sup> en 1997. Il a utilisé un microscope à force atomique (AFM) pour mesurer la rigidité d'un MWNT produit par arc électrique fixé à la pointe. Il a ainsi obtenu un module d'Young de 1.28 TPa et une contrainte de courbure de 14 GPa.

Les mesures sur SWNTs ont pris plus de temps à cause des difficultés de manipulations. Salvetat *et al.* <sup>[Salvetat]</sup> ont réalisé la première mesure AFM sur des SWNTs et ont observé un module d'Young de ~ 1TPa pour de petits diamètres. Mais les propriétés mesurées sont celles de faisceaux de SWNTs (difficile à individualiser) ce qui entraîne une baisse des caractéristiques mécaniques.

Nous pouvons ainsi faire le récapitulatif des propriétés mécaniques de SWNTs et MWNTs selon la littérature :

| Propriétés mécaniques        | MWNTs                    | SWNTs                         |
|------------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| Module d'Young (TPa)         | 0.32 – 1.47 [Yu MF]      | 0.75 – 1 [Salvetat, Miko, Ks] |
| Allongement à la rupture (%) | 5 – 12 [Yu M, Yu MF]     |                               |
| Energie de rupture (J/g)     | 770 – 1240 [Yu M, Yu MF] |                               |

Table I-1 : Tableau récapitulatif des propriétés mécaniques individuelles des nanotubes de carbone simple et multiparois.

Les meilleures valeurs de module d'Young ont été obtenues pour des SWNTs de haute qualité et sur des MWNTs produits par arc électrique. Comme nous l'avons vu précédemment, la méthode CVD produit des MWNTs avec plus de défauts, ce qui a pour conséquence des valeurs de module d'Young plus faibles <sup>[Xie]</sup>. Les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont donc très sensibles aux types de défauts présents sur le nanotube et à leur concentration.

#### I.4.6.2. Effet des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques des nanocomposites

Nous avons vu que le rapport d'aspect, la structure en forme de fibre, la faible densité et les propriétés mécaniques des nanotubes individualisés en font des charges particulièrement attractives pour le renfort mécanique sur le plan théorique. En général, l'apport et la dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice polymère augmentent le module d'Young et la contrainte à la rupture. Cependant, les valeurs obtenues sont souvent loin de

ce que prévoit la théorie. Par exemple, Haggenueller *et al.* [Haggenueller 2003] obtiennent une valeur de module d'Young pour des fibres de poly(éthylène) chargée à 5<sub>wt</sub>% de 1.25 GPa, la théorie du renforcement par les fibres longues prédisant un module d'Young d'environ 16 GPa.

Coleman *et al.* [Coleman] ont réalisé un travail bibliographique important sur les propriétés mécaniques des composites polymère/nanotubes dans la littérature. Ils distinguent dans leur travail les propriétés mécaniques des composites suivant leurs modes d'élaboration.

### En voie solvant

Pour des films élaborés en voie solvant, des modules d'Young plus élevés sont obtenus au dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère lors d'essais thermo-mécaniques, confirmant que le renfort de matrice molle est plus facile [Shaffer]. De plus, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone sont limitées par leurs points de fragilité, sûrement dus à des défauts structuraux, entraînant la fragilité des composites [Qian]. L'étirement à chaud de films composites améliore la contrainte à la rupture, le module d'Young mais surtout de façon spectaculaire l'énergie de rupture par rapport au polymère seul. Ces résultats sont attribués à l'amélioration de l'orientation des nanotubes au sein du matériau [Ruan]. Enfin, le renforcement des élastomères par les nanotubes est du à l'enchevêtrement des nanotubes formant un réseau, qui freinent les mouvements de grande amplitude des chaînes de polymère [Dufresne].

### Dans les fibres

Les propriétés mécaniques de fibres polymère/nanotubes ont également été répertoriées par Coleman.

Les modules d'Young les plus hauts sont souvent obtenus pour un alignement des nanotubes dans l'axe de la fibre très élevé. [Haggenueller 2000].

Les fibres post-étirées fournissent des propriétés mécaniques excellentes [Miaudet] et plus le taux de nanotubes (passage de 19<sub>wt</sub>% à 27<sub>wt</sub>%) est élevé et plus la fibre se renforce [Kearns].

La nature de la matrice polymère a un rôle primordial sur le potentiel de renforcement d'une fibre [Moore].

Dans tous les cas cependant, la qualité de l'adhésion entre la matrice et les nanotubes de carbone semble critique pour le renforcement. Différentes voies ont été poursuivies pour tenter d'améliorer ce transfert de contrainte.

### Influence des nanotubes modifiés chimiquement

Cette voie consiste à greffer des groupements fonctionnels chimiques sur les nanotubes. Les groupes fonctionnels rendent les nanotubes de carbone plus compatibles avec le polymère et le solvant, ce qui permet d'améliorer leur état de dispersion et potentiellement le transfert de contrainte.

Dyke *et al.* [Dyke] rapportent la fabrication de composites à partir de poly(diméthylsiloxane) PDMS et de SWNTs fonctionnalisés. Ils observent une augmentation du module d'Young dans ces composites alors que la contrainte à la rupture reste inchangée. Les groupements fonctionnels sur les nanotubes ont été greffés pour améliorer la compatibilité avec la matrice polymère.

Liu *et al.* [Liu 2005] ont renforcé le poly(alcool vinylique) ou PVA par des SWNTs fonctionnalisés par des groupements hydroxylés afin qu'ils créent des liaisons hydrogène avec les fonctions alcools du PVA. Une augmentation de 2.4 GPa à 4.3 GPa du module est observée lors de l'ajout de 0.8<sub>wt</sub>% de SWNTs. La contrainte à la rupture est également améliorée de 74 à 107 MPa.

En conclusion, la modification chimique des nanotubes permet de rendre ceux-ci plus compatibles avec la matrice polymère ainsi qu'avec les solvants. Cette fonctionnalisation chimique améliore le transfert de contrainte des nanotubes de carbone vers la matrice et par conséquent les propriétés mécaniques des composites.

Ainsi les conditions optimales pour obtenir un bon renfort mécanique dans les composites contenant des nanotubes de carbone sont un grand rapport d'aspect des nanotubes de carbone, une orientation importante, un état de dispersion homogène au sein de la matrice et une forte adhésion entre les nanotubes de carbone et la matrice.

### **I.4.7. Bilan sur les propriétés des nanotubes de carbone**

Nous venons de démontrer que les caractéristiques remarquables des nanotubes de carbone les rendent très attractifs pour des applications de renfort mécanique et de conductivité électrique. Ces caractéristiques sont les suivantes : leur rapport d'aspect important, leur faible résistivité, leur faible densité et leur module d'Young important. Elles demeurent toutefois à l'échelle individuelle et des contraintes techniques sont à surmonter pour pouvoir les exploiter. En effet, les nanotubes de carbone se présentent, en fin de synthèse, sous la forme d'une poudre compacte désorganisée et il faut donc développer des moyens pour les incorporer dans une matrice polymère. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les matrices polymères que nous avons choisi d'étudier dans ce travail

de thèse. Nous détaillerons pour chacun des polymères les raisons de leur utilisation, leur structure et propriétés et nous présenterons un état des lieux des connaissances des interactions entre ces polymères et les nanotubes de carbone.

### I.4.8. La dispersion en solution

#### Rappel sur les interactions à l'échelle colloïdale

La stabilisation de particules colloïdales dans un milieu nécessite la connaissance des interactions qui interviennent entre ces particules, et souvent d'induire des interactions répulsives entre ces dernières. Nous présentons ici les interactions les plus couramment rencontrées.

- *Interactions attractives*

#### *Interactions de van der Waals*

Elles proviennent des interactions dipolaires entre particules. Pour la plupart des corps, il s'agit principalement d'interactions entre dipôles induits, ce que l'on appelle des interactions de London. Le potentiel d'interaction pour des particules séparées d'une distance  $D$  grande devant leur taille, a pour expression <sup>[Israelachvili 1985]</sup> :

$$U_{vdW} = -\frac{C}{D^6}$$

avec  $D$  la distance entre les particules

$C$  la constante de Hamaker

$C$  dépend de la polarisabilité des molécules et de la densité du milieu. Si  $D$  est suffisamment faible, les interactions de van der Waals peuvent être assez fortes pour maintenir le système dans un état agrégé.

#### *Interactions de pontage*

Les interactions de pontage sont attractives et proviennent de l'adsorption d'une chaîne de polymère sur deux particules. Ces phénomènes ne sont possibles que si la surface est faiblement couverte en polymère <sup>[Israelachvili 1980]</sup>. Au-delà d'une certaine concentration en polymère, les interactions répulsives de type stériques empêchent les particules d'entrer en contact, ce qui les stabilise dans le solvant.

### *Interactions de déplétion*

Lorsque des petites particules sont mises en présence de plus grosses particules, elles définissent autour de ces dernières une zone de volume exclu, c'est-à-dire un volume dans lequel leur centre de gravité ne peut pénétrer en raison d'interactions stériques. Ces particules peuvent être solides mais aussi être des micelles de tensioactif ou des pelotes de polymère. Lorsque les grosses particules sont suffisamment éloignées les unes des autres, les petits colloïdes induisent autour de celles-ci une pression osmotique uniforme. Dès lors que les grosses particules sont suffisamment proches pour qu'il y ait recouvrement des zones de volume exclu, les petites particules n'ont plus la possibilité de se glisser entre les gros colloïdes et la pression osmotique s'exerçant sur ces derniers n'est alors plus uniforme. Il apparaît alors une interaction attractive, dite de déplétion, entre les grosses particules. L'importance de la pression osmotique va dépendre de la concentration en petites particules, ce qui explique que des effets d'agrégation peuvent alors lieu lorsque la concentration augmente.

- *Interactions répulsives*

#### *Répulsion stérique*

Elle est due à la modification de la surface des particules par des chaînes de polymères greffées ou adsorbées. Si le polymère est en bon solvant, les chaînes gonflent et occupent un certain volume autour de la particule. L'efficacité de la répulsion va dépendre du solvant employé et de la quantité de polymère recouvrant la surface [Israelachvili 1985]. Pour des particules sphériques de rayon  $r$  et séparés d'une distance  $D$ , le potentiel d'interaction va être infini pour  $D = 2r$  et nul pour  $D > 2r$ .

#### *Répulsion électrostatique*

Lorsque des particules colloïdales sont chargées par exemple, à cause de l'adsorption de molécules chargées à leur surface, la couche de charges adsorbées va induire une certaine distribution des espèces ioniques en solution près de la surface de la particule. Cette distribution est appelée couche diffuse. Les interactions entre les particules chargées résultent du recouvrement de leurs couches diffuses lors du rapprochement des surfaces. Pour des particules séparées par une distance  $D$ , et dans le cadre de certaines approximations, le potentiel d'interaction électrostatique s'écrit [Israelachvili 1985] :

$$U_E = B \exp(-D.\kappa)$$

avec  $B$  le facteur dépendant de la taille, de la géométrie et de la charge des particules  
 $\kappa^{-1}$  la longueur de Debye décrivant la portée de la répulsion électrostatique

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot k_B T}{e^2 I}}$$

avec  $\varepsilon$  la permittivité diélectrique du solvant  
 $e$  la charge d'un électron  
 $I$  la force ionique du système

La force ionique se définit comme la demi-somme des concentrations en ions présents en solution multipliées par leur charge au carré :

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

avec  $c_i$  la concentration en ions  $i$   
 $z_i$  la charge de l'ion  $i$

### La dispersion des nanotubes de carbone en solution

Pour pouvoir disperser les nanotubes de carbone en solution, il faut tout d'abord « casser » les agrégats présents dans la poudre de nanotubes de carbone à l'issue de la synthèse et donc aller à l'encontre des interactions qui existent entre deux nanotubes, les interactions de van der Waals. Ces interactions se manifestent dans le cas des SWNTs en fin de synthèse lorsqu'ils forment des faisceaux et dans le cas des MWNTs lorsqu'ils sont enchevêtrés de façon compacte. Baughman *et al.* [Baughman] ont montré que le regroupement en faisceaux entraîne une diminution des propriétés mécaniques et électriques comparé aux résultats théoriques calculés. La valeur de l'énergie de cohésion vaut 40 000  $k_B T$  pour deux SWNTs parallèles d'environ 1  $\mu\text{m}$  de longueur [Girifalco, Szleifer]. La figure I-8 représente le potentiel d'interaction de deux SWNTs parallèles en fonction de la distance entre ces tubes. Lorsque les nanotubes sont à une distance comprise entre 0 et 2.5 nm, ce potentiel chute fortement indiquant une forte attraction entre eux. Cette interaction attractive n'est toutefois que de courte portée et atteint des valeurs en dessous de  $k_B T$  sur seulement 2.5 nm de séparation (figure I-8). Il faut donc, pour isoler et stabiliser les nanotubes de carbone, une répulsion relativement faible mais à portée et amplitude suffisante [Shvartzman-Cohen 2004].

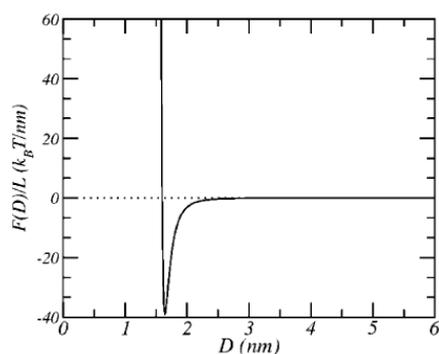


Figure I-8 : Interaction par unité de longueur entre deux SWNTs en fonction de la distance entre les deux tubes <sup>[Ghirifaco, Shvartzman-Cohen 2004]</sup>.

Les dispositifs permettant d'aller à l'encontre de ces interactions sont, en plus de l'utilisation d'un agent dispersant, l'agitation magnétique, le mélangeage, le reflux, mais aussi de façon répandue les ultrasons, sous forme de bain ou de sonde.

Les ultrasons à haute puissance délivrés par les sondes à ultrasons fournissent des dispersions métastables de nanotubes ou de mélange nanotubes/polymère dans différents solvants. Il faut toutefois noter que les ultrasons utilisés pendant une longue durée ou à forte puissance raccourcissent les nanotubes de carbone et donc leur rapport d'aspect. Badaire *et al.* mettent en évidence en 2004 la fragmentation des SWNTs par les ultrasons par des mesures statistiques de longueurs effectuées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) sur des SWNTs dispersés en milieu aqueux par du Sodium Dodecyl Sulfate. Les auteurs montrent que cette dégradation est d'autant plus importante que la puissance ou le temps d'application des ultrasons sont élevés. Ils remarquent qu'il est préférable d'employer de fortes puissances d'ultrasons pour individualiser les SWNTs initialement en faisceaux <sup>[Badaire]</sup>. Plus récemment, Lucas *et al.* montrent que, dans le cas des MWNTs, c'est l'énergie acoustique fournie qui est prépondérante dans le mécanisme de scission observé lors du passage aux ultrasons <sup>[Lucas]</sup>.

Une fois les nanotubes de carbone désenchevêtrés ou les agrégats cassés, plusieurs méthodes de dispersion peuvent être envisagées pour les disperser efficacement en solution. La plus évidente consiste à disperser directement les nanotubes dans un solvant. Une méthode <sup>[Pénicaud]</sup>, développée récemment, consiste à faire réagir des nanotubes avec un sel réducteur, chargeant les nanotubes en surface et les rendant soluble dans un solvant. Cette « dissolution douce » ne modifie pas les nanotubes de carbone comme lors de l'usage des ultrasons ou lors de la fonctionnalisation covalente mais elle nécessite toutefois un milieu non oxydant et une absence complète d'humidité. Les parois des nanotubes peuvent également être modifiées pour les fonctionnaliser et donc augmenter leur dispersion dans le milieu, en réalisant ce qu'on appelle une fonctionnalisation covalente des nanotubes de

carbone <sup>[Chen 1998]</sup>. Enfin, une autre méthode fait intervenir un agent dispersant pour aider la dispersion des nanotubes de carbone dans le solvant. Cette méthode s'appelle la fonctionnalisation non covalente et elle est employée dans l'ensemble de cette étude pour sa simplicité de mise en œuvre. L'agent dispersant peut être par exemple, un polymère, qui va jouer le rôle d'agent amphiphile pour disperser les nanotubes de carbone. Différents types de polymères ont été étudiés dans la littérature, tels que les homopolymères dont les polyélectrolytes et les copolymères à blocs.

Le polyélectrolyte étudié dans ce travail est le poly(acide acrylique). Il présente plusieurs intérêts pour son utilisation à l'échelle industrielle. Tout d'abord, la raison principale est que ce polyélectrolyte est sensible au pH, ce qui le rend particulièrement intéressant pour atteindre nos objectifs, c'est-à-dire un contrôle de son interaction avec les nanotubes pour la fabrication de composites conducteurs. De plus, ce système est compatible avec la formulation de peintures conductrices. Enfin, il est disponible commercialement, en grande quantité, pour un faible coût, ce qui n'est qu'un avantage supplémentaire mais n'est pas la réelle motivation. Une bibliographie de ce polymère sera détaillée à la fin de ce chapitre. L'étude de son interaction avec les nanotubes de carbone fera l'objet du chapitre II de ce travail.

Nous avons également étudié un copolymère à blocs, le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-poly(méthylméthacrylate) (SBM). Le choix de son étude est motivé par ses propriétés mécaniques intéressantes et son effet dispersant des nanotubes de carbone. L'étude bibliographique de ce copolymère triblocs figurera à la fin de ce chapitre et l'étude de l'interaction de ce copolymère à blocs avec les nanotubes de carbone fera l'objet du chapitre III de cette thèse.

Dans les deux études, nous irons jusqu'à la formation de composites et leur caractérisation.

## I.5. Les polyélectrolytes et le poly(acide acrylique)

Dans cette partie, nous allons d'abord aborder les généralités sur les polyélectrolytes nécessaires pour l'interprétation des résultats du chapitre II. Puis, le polyélectrolyte choisi dans cette étude, le poly(acide acrylique) PAA, sera présenté ainsi que la bibliographie liée au polyélectrolyte seul, puis celle rapportant son interaction avec les nanotubes de carbone.

### I.5.1. Généralités

#### I.5.1.1. Généralités sur les polyélectrolytes

On définit un polyélectrolyte comme un polymère possédant des groupes dissociables en solvant polaire. Il possède ainsi des charges sur ses monomères, compensés par des contre-ions de charge opposée. De nombreuses interactions existent dans le système du fait de la densité de charges présente le long de la chaîne polymère. En effet, en plus des interactions classiques de polymère à courte portée telles les interactions de volume exclu ou de van der Waals s'ajoutent des interactions à plus longue portée, les interactions électrostatiques. Celles-ci peuvent en outre être partiellement écrantées par la présence d'ions en solution ou par les chaînes elles-mêmes lorsqu'elles sont en concentration assez élevée. Leur description est donc assez complexe, mais plusieurs caractéristiques en ressortent, qui sont décrites ci-après.

#### Conformation des chaînes et effet du taux de charge

Deux cas principaux peuvent être distingués : des chaînes faiblement ou fortement chargées. En effet on peut définir pour un polyélectrolyte un paramètre  $f$  appelé taux de charges, qui correspond au pourcentage de monomères chargés. Ainsi la conformation des chaînes de polyélectrolyte sera directement dépendante de ce paramètre. Schématiquement, un polyélectrolyte de faible taux de charge aura tendance à se replier sur lui-même, la chaîne restant assez flexible en solution. Lorsque  $f$  augmente, la rigidité de la chaîne augmente aussi à cause des répulsions électrostatiques entre monomères. Cependant la charge réelle du polymère ne peut augmenter au-delà d'un certain seuil, à cause de la présence des contre-ions qui ont tendance à s'adsorber le long de la chaîne. Ce mécanisme a été proposé par Manning<sup>[Manning]</sup> et concerne une chaîne portant une fraction  $f$  de charges avec  $a$  la distance inter-monomères (figure I-9). La condensation des contre-ions pour  $f$  élevé diminue la charge effective du polymère.

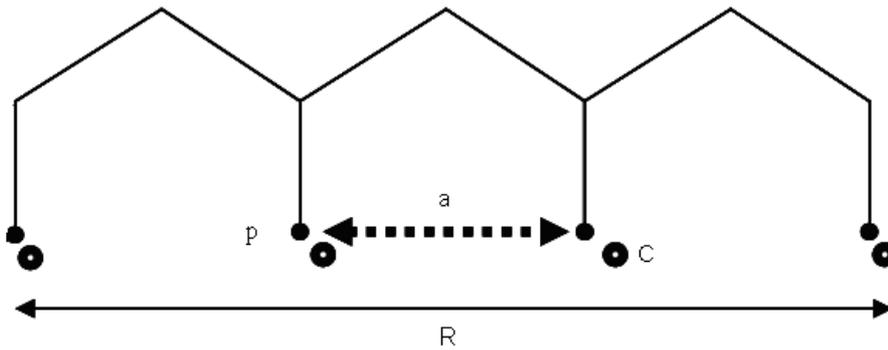


Figure I-9 : Représentation schématique d'une chaîne de polyélectrolyte et définition de ses paramètres : P : polyion chargé ; C : contre-ion ; a : distance inter-monomères ; R : longueur de la chaîne de polyélectrolyte

Le seuil de cette condensation  $f_{Manning}$  fait intervenir la longueur de Bjerrum  $l_B$  défini par :

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon \cdot k_B T}$$

avec  $e$  une charge élémentaire  
 $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu  
 $k_B$  la constante de Boltzmann  
 $T$  la température.

Et le seuil de condensation de Manning est défini par :

$$f_{Manning} = \frac{a}{l_B}$$

En pratique, il a été montré que la structure du polyélectrolyte dépend de  $f$  en dessous du seuil de Manning mais plus au-delà <sup>[Nishida, Essafi]</sup>.

### Ecrantage des interactions électrostatiques intra-chaînes

Les ions libres en solution créent de l'écrantage électrostatique. La longueur d'écran  $\kappa^{-1}$  ou longueur de Debye, correspondant à l'échelle sensible à l'écrantage électrostatique s'écrit :

$$\kappa^{-1} = (4\pi l_B I)^{-\frac{1}{2}}$$

avec  $I$  la force ionique de la solution.  
 $l_B$  la longueur de Bjerrum

Un ajout de sel dans la solution peut donc diminuer de façon drastique cette longueur et ainsi induire la perte de rigidité de la chaîne qui pourra prendre une configuration de polymère neutre à grande échelle.

### Interactions inter-chaînes

Après le taux de charge et la salinité, un troisième paramètre influant sur la conformation des chaînes est la concentration  $c$  en chaînes elles-mêmes, qui va jouer sur les interactions entre les chaînes dans la solution. Les chaînes étant chargées, une augmentation de leur concentration induit à la fois des interactions électrostatiques entre chaînes, et aussi stériques lorsqu'il y a interpénétration des chaînes à partir du régime semi-dilué. Lorsque la concentration est inférieure à la concentration limite du régime semi-dilué  $c^*$ , l'influence électrostatique est déjà présente du fait de sa longue portée et un certain ordre peut déjà exister à cette concentration [De Gennes]. Dans le cas où la concentration en chaînes est supérieure à  $c^*$ , on peut envisager que cet ordre soit maintenu ou que les chaînes s'interpénètrent. Ce régime est décrit par Pfeuty *et al.* [Pfeuty].

#### **I.5.1.2. Adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface**

La littérature donne beaucoup d'exemples de l'adsorption de polyélectrolytes sur des particules de différentes natures et de tailles variable tels que l'oxyde de titane [Liufu], l'alumine [Santhiya] ou du carbonate de calcium [Chen 2004]. Dans la plupart des études, ce type de particules se charge soit positivement, soit négativement, lorsque le pH est modifié. Ainsi, l'adsorption ou l'absence d'adsorption des polyélectrolytes peut être raisonnablement expliquée par des interactions électrostatiques attractives ou répulsives entre le polyélectrolyte et la surface de la particule. Le cas des nanotubes de carbone est différent puisque ces particules, une fois purifiées, peuvent être considérées comme neutres malgré la présence de quelques groupements carboxyliques. Nous considérerons donc dans cette étude le cas de l'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface neutre.

#### Adsorption sur une surface non chargée

Les interactions entre un polyélectrolyte faible et une surface non chargée ont été étudiées théoriquement par Evers *et al.* [Evers]. Les auteurs ont calculé le taux d'adsorption d'un polyacide faible sur une surface non chargée lorsque le pH est modifié. En prenant en compte l'entropie de conformation, la contribution électrostatique et les interactions avec la surface, les auteurs ont montré que l'adsorption est importante à bas pH et elle devient proche de zéro lorsque le pH est augmenté. Les répulsions électrostatiques entre les chaînes de polymère sont trop fortes, à haut pH, pour permettre leur adsorption à la surface, qui supposerait leur rapprochement.

L'adsorption variable des polyélectrolytes en fonction du pH prévue théoriquement nous montre qu'il est possible de jouer sur le pH des solutions pour modifier l'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone. Cette propriété nous offre donc l'opportunité de contrôler l'état de dispersion du système PAA – nanotubes de carbone en fonction du pH et d'aller vers des composites conducteurs.

## I.5.2. Le poly(acide acrylique)

Le polyélectrolyte choisi pour notre étude est le poly(acide acrylique) (PAA). Il s'agit d'un polyélectrolyte qui se charge négativement en solution et possédant un squelette hydrophobe (voir figure I-10).

### I.5.2.1. Caractéristiques du PAA

Le choix de ce polyélectrolyte est motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, la raison principale est qu'il est constitué de groupements carboxyliques -COOH, sensibles au pH de la solution avec un pKa proche de 5 et d'une chaîne carbonée hydrophobe (figure I-10). Il est alors possible de jouer sur la densité de charges le long de la chaîne de polymère en jouant sur le pH de la solution et ainsi le rendre plus ou moins hydrophile. De plus, il est intéressant pour son utilisation potentielle dans les formulations aqueuses d'encre et de peintures conductrices, car il est soluble dans l'eau. Enfin et de façon secondaire, il s'agit d'un polymère de grande consommation, il est donc aisément disponible. Il est d'ailleurs principalement utilisé dans l'industrie pour sa grande capacité à absorber. Sa production est très bien maîtrisée, issue de la polymérisation de l'acide acrylique et son coût de revient est très faible, ce qui rend son utilisation à l'échelle industrielle possible.

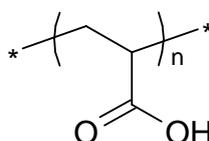


Figure I-10 : Structure chimique du motif de répétition, ou monomère, du poly(acide acrylique)

Les caractéristiques du PAA en solution sont bien connues puisqu'elles ont fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi, à faible pH, les groupements carboxyliques du PAA sont protonés dans l'eau et le polymère adopte une conformation de pelote due à de fortes liaisons hydrogènes intramoléculaires. A haut pH cette fois, la densité de charge négative le long de la chaîne de PAA est forte entraînant une conformation plus étendue liée aux répulsions électrostatiques entre les charges négatives (figure I-11).

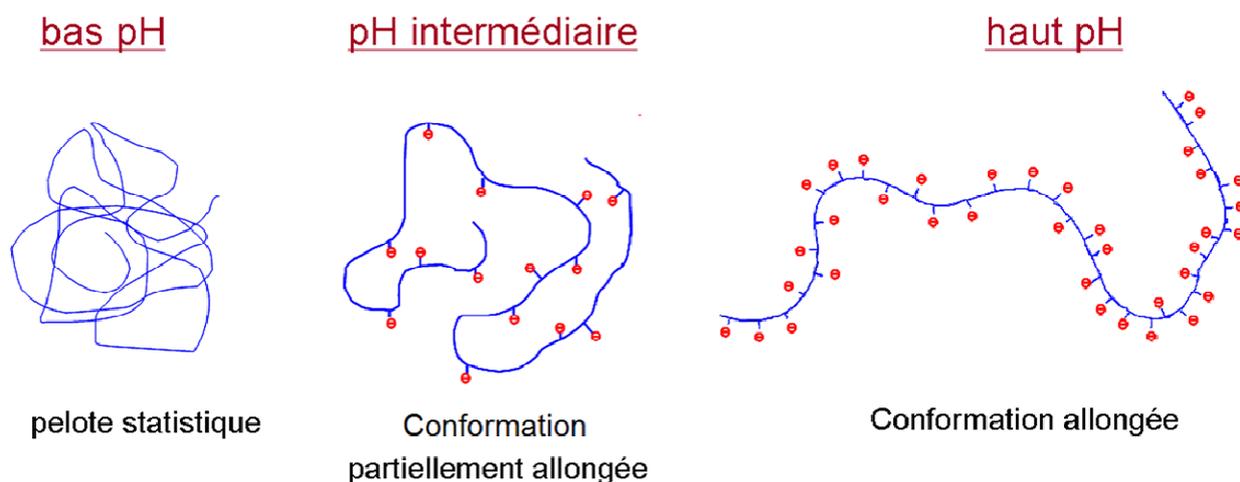


Figure I-11 : Représentation schématique des conformations du PAA en fonction du pH  
Les signes négatifs (tirets inscrits dans un cercle) représentent les groupement carboxyliques déprotonés.

### I.5.2.2. Le PAA et les nanotubes de carbone dans la littérature

Nous tâcherons dans ce paragraphe de résumer les principales informations contenues dans les articles traitant de la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone par le PAA afin de faire le bilan des connaissances actuelles.

#### Nature des interactions entre nanotubes de carbone et PAA

Quelques articles étudient le mécanisme d'interaction entre le PAA et les nanotubes de carbone en solution.

Tout d'abord, Liu *et al.* montrent par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier que la structure graphitique des MWNTs n'est pas changée par l'enrobage des MWNTs par le PAA. Ainsi, il n'y a pas de formation de liaison chimique covalente entre le PAA et les MWNTs [Liu 2004].

Une forte interaction entre le PAA et les nanotubes de carbone est rapportée par le même groupe qui démontre, par spectrophotométrie UV-visible, que le pic du complexe PAA/MWNT est à une longueur d'onde différente de celui des MWNTs seuls.

Enfin, Hou *et al.* démontrent par le biais de la méthode de la somme des dérivés de l'isotherme que l'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone diminue l'énergie de surface ainsi que l'hétérogénéité de celle-ci [Hou].

Ces études montrent que les interactions entre PAA et nanotubes de carbone sont de type non covalent et fortes.

### Comportement des suspensions de PAA et nanotubes de carbone en fonction du pH

Peu d'attention a, jusqu'à aujourd'hui, été accordée aux effets de pH sur l'efficacité de dispersion du PAA. Ainsi, bien qu'il y ait peu d'articles à ce sujet, plusieurs points de vue existent.

En effet, Liu *et al.* ont récemment rapporté que les dispersions PAA – nanotubes de carbone multiparois ne sont stables que dans une gamme de pH comprise entre 3 et 8 [Liu 2004]. Ce comportement a également été observé par Tran *et al.* pour les nanotubes de carbone simpleparoi. En effet, les auteurs observent une agrégation des SWNTs pour des pH au dessus de 6, de façon assez surprenante. Ils expliquent cette agrégation par la diminution de l'adsorption du PAA à haut pH à cause de la formation de complexes entre le PAA et le cobalt, catalyseur présent dans la poudre de SWNTs après synthèse [Tran].

Grunlan *et al.* ont rapporté différents résultats d'une même étude. Dans cette étude, les dispersions PAA - SWNTs montrent une meilleure stabilité à haut pH en comparaison des bas pH. Ils en déduisent, à partir de mesures rhéologiques pour des pH supérieurs à 6, une meilleure exfoliation des SWNTs des faisceaux et un meilleur état de dispersion. Dans leur premier article, Grunlan *et al.* suggèrent que la conformation étendue du polymère et la densité de charges du PAA à haut pH augmentent les interactions entre le PAA et les MWNTs, entraînant un meilleur état de dispersion [Grunlan 2006]. Cependant, des images en cryo-TEM, publiées plus récemment par ce même groupe, montrent des SWNTs plus exfoliés à bas pH plutôt qu'à haut pH, ce qui modifie la précédente interprétation [Grunlan 2008].

### Conductivité des composites PAA – nanotubes de carbone

Une seule étude, à notre connaissance, rapporte l'élaboration de composites PAA - nanotubes de carbone.

Grunlan *et al.* obtiennent un seuil de percolation plus élevé à bas pH, pH = 2.9, à cause du phénomène d'agrégation observé, qui requiert plus de SWNTs pour obtenir un réseau conducteur [Grunlan 2006]. Le seuil de percolation à haut pH, pH = 9, est à un ordre de grandeur plus faible. Les auteurs observent toutefois une meilleure conductivité électrique pour les composites formés à bas pH qu'ils expliquent par de meilleurs contacts entre les nanotubes de carbone. A pH basique, ils interprètent la baisse de conductivité par l'adsorption du PAA sur les nanotubes qui créent une barrière isolante entre eux.

Ces différentes publications et conclusions, parfois contradictoires, montrent la difficulté de compréhension des effets de pH et des phénomènes exacts impliqués dans les mécanismes d'adsorption du PAA et de son efficacité à stabiliser les nanotubes de carbone dans l'eau. Il en résulte donc des incertitudes concernant l'interprétation de la conductivité résultante.

Nous espérons ainsi dans ce travail contrôler la dispersion des nanotubes de carbone et les propriétés de conduction des composites résultants. Toutefois, le PAA reste isotrope et nous n'attendons pas de structuration particulière de celui-ci, car il ne possède pas de propriétés intrinsèques d'auto-assemblages comme les tensioactifs réputés très efficaces pour la dispersion des colloïdes.

Aussi avons-nous souhaité employer des polymères différents pour explorer la possibilité de structurer les nanotubes avec des polymères présentant un caractère amphiphile plus marqué. Nous souhaitons ainsi favoriser la dispersion des nanotubes de carbone grâce aux propriétés d'auto-assemblages et former des phases organisées dans lesquelles les nanotubes de carbone sont éventuellement susceptibles de se structurer en réponse à l'ordre du milieu hôte. Nous nous sommes donc naturellement tournés vers les copolymères à blocs, qui sont utilisés dans ce travail dans cette optique.

## **I.6. Les copolymères à blocs et le SBM**

Dans cette partie, nous allons d'abord aborder des généralités sur les copolymères à blocs nécessaires pour l'interprétation des résultats qui seront énoncés au chapitre III. Puis, le copolymère à blocs choisi dans cette étude, le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) (SBM), sera présenté ainsi que la bibliographie liée au copolymère seul puis celle rapportant son interaction avec les nanotubes de carbone.

### **I.6.1. Généralités sur les copolymères à blocs**

Les copolymères à blocs sont des macromolécules constituées de plusieurs chaînes de polymère de nature chimique différente, liées de façon covalente. Les copolymères diblocs, qui correspondent à l'assemblage de deux chaînes A et B, constituent l'architecture la plus simple pour les copolymères à blocs. Il existe toutefois aujourd'hui des copolymères plus complexes ayant un grand nombre de blocs différents sur une même chaîne.

#### **I.6.1.1. Introduction des notions par le cas des copolymères diblocs**

##### Rappel sur la thermodynamique de mélange de polymères

La thermodynamique du mélange de deux entités A et B est contrôlée par l'énergie libre de mélange  $\Delta G$  du système. Elle est constituée de deux contributions :

-la contribution enthalpique  $\Delta H$ , traduisant le coût énergétique d'un contact entre deux espèces chimiques, qui est donc relié au paramètre de Flory-Huggins

-la contribution entropique de mélange  $\Delta S$ , traduisant le gain énergétique configurationnel lors du mélange pour chacune des espèces

Lorsque PA et PB sont des homopolymères de fraction volumique dans le mélange  $f_A$  et  $f_B$ , de degré de polymérisation  $N_A$  et  $N_B$ , le modèle statistique de Flory-Huggins s'écrit alors :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = k_B T \chi \cdot f_A f_B + k_B T \left( \frac{1}{N_A} f_A \ln f_A + \frac{1}{N_B} f_B \ln f_B \right)$$

Deux composés se mélangeront spontanément, si  $\Delta G < 0$ . Par contre lorsque  $\Delta G > 0$ , l'état stable du système est la séparation de phase. D'après l'expression précédente, la séparation de phase sera favorisée lors d'une augmentation de la taille des polymères et de l'incompatibilité chimique  $\chi$  tandis que l'état miscible sera favorisé par une augmentation de la température. Ainsi, le terme  $\chi N$  avec  $N = N_A + N_B$  permet de caractériser le pouvoir de ségrégation d'un mélange d'homopolymère et de déterminer le diagramme de phase du système, représentant le pouvoir de ségrégation  $\chi N$  en fonction de la fraction volumique d'un des blocs  $f$ .

### Thermodynamique des copolymères diblocs AB

Les propriétés particulières des copolymères à blocs reposent sur leur capacité à s'organiser à l'échelle nanoscopique. Ce phénomène est appelé « microséparation de phases » qui est provoqué par l'incompatibilité chimique entre les différents blocs, due à une liaison covalente entre ceux-ci qui empêche toute séparation macroscopique. Cette incompatibilité chimique entre les blocs PA et PB peut être décrite par le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$ . Ce paramètre d'interaction est décrit par Flory-Huggins dans un modèle réseau par :



Figure I-12 : A gauche représentation schématique d'un copolymère diblocs AB, à droite expression du paramètre d'interaction entre les deux blocs A et AB

avec  $Z$  le nombre de monomères plus proches voisins

$\epsilon_{AB}, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}$  les énergies d'interaction entre monomère A-B, A-A et B-B

Lorsqu'un copolymère à blocs effectue une séparation de microphases, différentes structures peuvent être obtenues. La nature de ces structures est fonction de l'architecture et de la composition du copolymère. Pour les copolymères diblocs, les morphologies les plus

couramment obtenues (figure I-13) sont des structures lamellaires (L), gyroides cubiques bicontinues (G), hexagonales cylindriques (C) et sphériques cubiques centrées (S) [Lodge 2005]. Et pour ces trois dernières, le bloc minoritaire constituera la phase dispersée dans une matrice du bloc majoritaire.

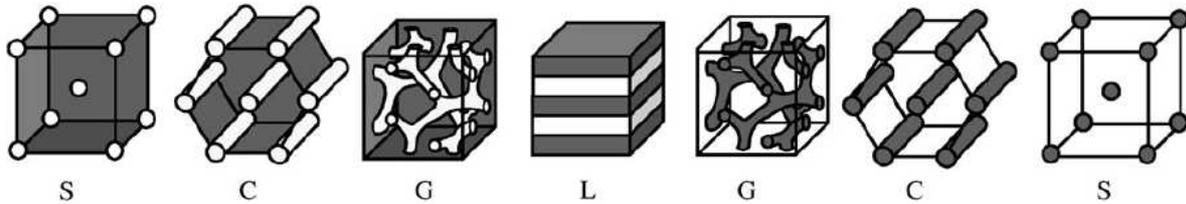


Figure I-13 : Représentation schématique des morphologies formées par un copolymère diblocs AB. Les domaines blanc et gris représentent respectivement les blocs A et B [Lodge 2005]

Lorsque le paramètre d'interaction entre les blocs A et B,  $\chi_{AB}$ , est positif, c'est-à-dire lorsque A et B présentent des interactions répulsives, la ségrégation des domaines A et B réduit l'enthalpie  $\Delta H$  du système. Cependant cette séparation de phase s'accompagne d'une perte d'entropie du système, due à la localisation du point de jonction des blocs à l'interface et à l'étirement des chaînes de manière à respecter l'uniformité de la densité. L'entropie des copolymères à blocs est inversement proportionnelle à  $N$  le nombre total de monomères sur une chaîne de copolymère diblocs A-B :  $\Delta S \propto N^{-1}$ . Le produit  $\chi N$  contrôle donc l'état de ségrégation du système (figure I-14).

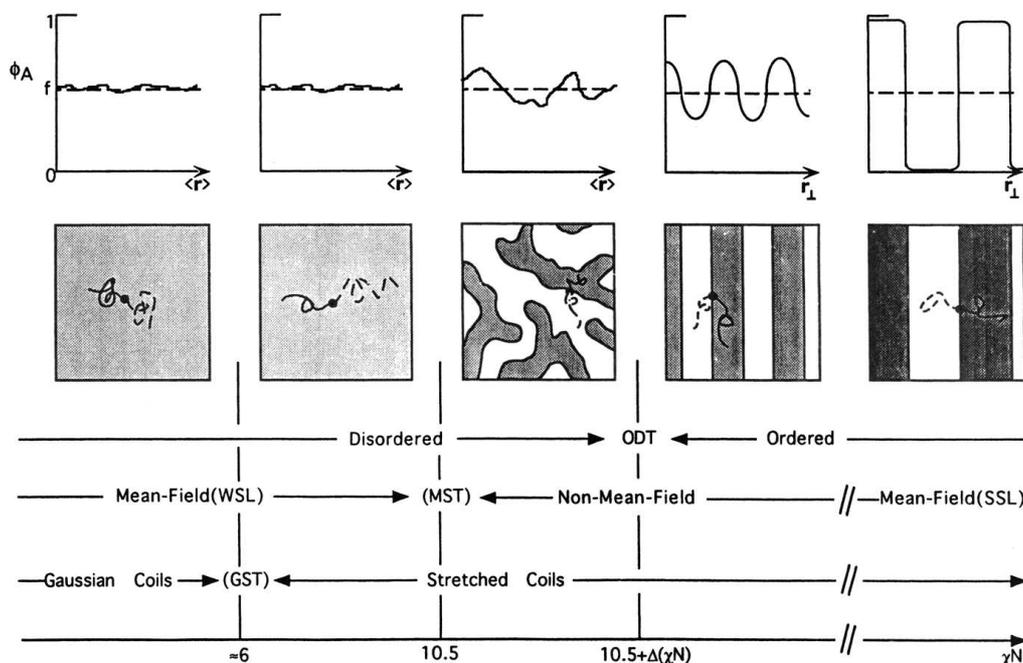


Figure I-14 : Représentation schématique des différents régimes décrivant l'organisation des copolymères à blocs en fonction du pouvoir de ségrégation  $\chi N$ .  $\Phi_A$  représente l'amplitude des fluctuations locales de composition [Rosedale].

Si  $\chi N$  est petit ( $\chi N \ll 10$ ), l'effet entropique l'emporte et le mélange est favorisé : le système est dans l'état désordonné.

Si  $\chi N \sim 10$ , le système est dit faiblement ségrégué, le profil de concentration est sinusoïdal et les chaînes conservent une statistique gaussienne.

Si  $\chi N$  augmente encore, une transition de phase s'opère qui conduit à un état ordonné du système. Au-delà de cette transition ordre-désordre (ODT) représentée par  $\chi N_{ODT}$  et lorsque  $\chi N$  est augmenté, les chaînes s'étirent et les interfaces entre les domaines A et B sont de plus en plus étroites.

Si  $\chi N \gg 10$ , le régime de ségrégation forte du système est atteint, les microdomaines ordonnés sont alors parfaitement définis.

### Le régime de ségrégation faible et forte

Différentes théories thermodynamiques ont été développées de manière à prédire les morphologies obtenues en fonction du type de copolymère, de sa composition et de sa masse molaire. Les théories de limite de ségrégation faible établie par Helfand <sup>[Helfand]</sup> et de ségrégation forte établie par Leibler <sup>[Leibler]</sup> ont été plus récemment unifiées par Matsen *et al.* <sup>[Matsen 1996]</sup>. Cette approche permet de prédire les plages de stabilité de la phase ordonnée et des phases classiques, mais surtout des phases complexes découvertes expérimentalement comme la phase gyroïde cubique bicontinue  $Q_{Ia\bar{3}d}$  et la phase lamelles perforées (figure I-15).

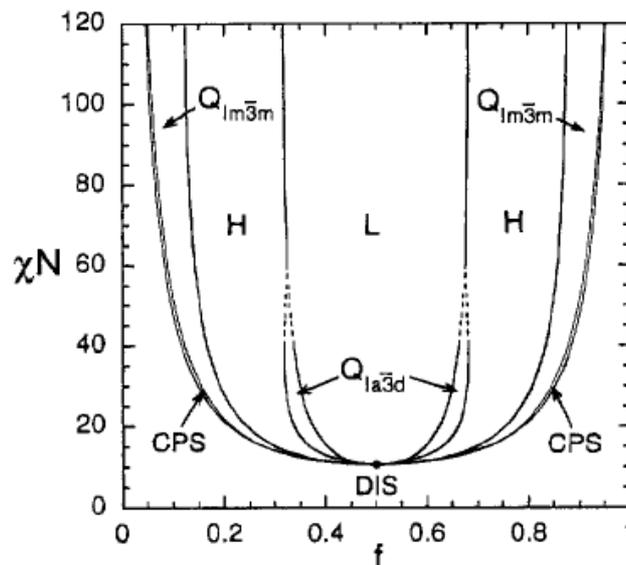


Figure I-15 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère diblocs avec DIS : phase désordonnée,

CPS : close-packed spheres , H : phases hexagonales cylindriques, L : phases lamellaire,  $Q_{Im\bar{3}m}$  :

phases sphériques cubiques centrées,  $Q_{Ia\bar{3}d}$  : phase gyroïde cubique bicontinue <sup>[Matsen 1994]</sup>

avec  $f$  fraction de segments sur une chaîne de copolymère diblocs A-B, qui sont de type A.

$$f = N_A / N$$

Dans le cas d'un copolymère diblocs, lorsque  $\chi N < \chi N_{ODT} = 10,495$ , l'état du système est désordonné (noté DIS). Comme l'illustre la figure I-16, pour des valeurs de  $\chi N$  plus élevées donc pour des degrés d'incompatibilité entre les blocs du copolymère supérieurs, différentes microstructures ordonnées sont possibles en fonction de la composition du copolymère à blocs. Lorsque le copolymère est symétrique c'est-à-dire pour  $f = 0,5$ , l'interface entre les blocs est plane et la phase est lamellaire ( $L$ ). Alors que pour des diblocs asymétriques, la taille d'un des blocs étant supérieure à l'autre, le bloc le plus long doit s'étirer pour assurer une densité identique en tout point du mélange. Lorsque cet étirement devient trop difficile, le gain d'entropie pour le bloc long est réalisé en courbant l'interface séparant les deux blocs. L'adoption de cette configuration se fait donc au détriment de l'entropie du bloc le plus court. La courbure est fonction de la composition du copolymère et du degré d'incompatibilité entre ses blocs. De cette façon, les diblocs asymétriques pourront former soit des phases hexagonales cylindriques ( $H$ ), soit des phases sphériques cubiques centrées ( $Q_{Im\bar{3}m}$ ). Une phase complexe gyroïde cubique bicontinue ( $Q_{Ia\bar{3}d}$ ) a aussi été identifiée entre les phases lamellaires et hexagonales cylindriques jusqu'à  $\chi N \sim 60$ .

#### Influence du solvant sur la microséparation de phase

Nous venons de voir qu'un certain nombre de paramètres gouvernent la transition ordre-désordre, c'est-à-dire la structuration des copolymères diblocs. Pour cela, le paramètre  $\chi N$  peut être modifié, soit en ayant à disposition un grand nombre de copolymères de natures différentes, ce qui demande un long travail de synthèse, soit en modifiant la température, ce qui ne permet que de se focaliser sur un domaine réduit du diagramme de phase, du fait de la faible variation de  $\chi$  avec la température <sup>[Sakamoto]</sup> :

$$\chi = \frac{34}{T} - 0.02$$

Mais il est également possible de faire varier des paramètres expérimentaux tels que la concentration ou la qualité de solvant pour avoir accès à la transition ordre-désordre et à des possibilités de structurations extrêmement larges.

Dans ce paragraphe, nous allons considérer des copolymères diblocs en bon solvant : soit un solvant neutre pour les deux blocs, c'est-à-dire ayant une affinité équivalente pour chaque bloc, soit un solvant sélectif d'un des blocs.

- *Rappel sur le paramètre de solubilité des solvants*

L'affinité d'un polymère  $P$  pour un solvant  $S$  peut être décrite par le paramètre d'interaction de Flory donné par la relation :

$$\chi_{PS} = 0.34 + \frac{V_S}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2$$

Avec  $V_S$  est le volume du solvant

$T$  la température

$\delta_P, \delta_S$  les paramètres de solubilité des espèces  $P$  et  $S$

La solubilité d'un polymère dans un solvant donné sera donc d'autant plus grande que leurs paramètres de solubilité seront proches. Les valeurs des paramètres de solubilité pour les solvants sont issues du Polymer Handbook <sup>[Handbook of Polymer]</sup>. Elles sont déterminées à partir des énergies de vaporisation et leurs valeurs sont donc bien définies. En ce qui concerne les valeurs de paramètres de solubilités des polymères, il existe de nombreuses méthodes de détermination, de nombreuses méthodes de calculs et les valeurs données dépendent de ces méthodes. Nous prendrons les valeurs des paramètres de solubilité des polymères qui sont habituellement utilisées dans la littérature.

- *Solution de copolymère diblocs en bon solvant non sélectif*

Hong *et al.* ont mené les premiers travaux théoriques sur les solutions de copolymère à blocs en solvant non sélectif et l'hypothèse, dite d'approximation de dilution, considère une répartition uniforme du solvant dans les microdomaines ordonnés <sup>[Hong]</sup>. Cette hypothèse suggère que le diagramme de phase des copolymères en solution (figure I-16) peut être obtenu à partir de celui des fondus en remplaçant  $\chi N$  par  $\Phi \chi N$  avec  $\Phi$  la fraction volumique en copolymère <sup>[Whitmore]</sup>.

Cette approximation n'est valable que dans le cas de solutions diluées. En solution en régime semi-dilué et proche de la transition ordre-désordre, l'effet du gonflement du solvant ne peut être négligé. Ce gonflement donne à la solution une structure particulière en blocs à l'intérieur desquels le terme de volume exclu est élevé. Il en résulte que la probabilité de contact entre deux monomères incompatibles est réduite. Ce qui revient à remplacer  $\chi N$  par le terme  $\Phi^{1,6} \chi N$  <sup>[de la Cruz]</sup>. La concentration à laquelle se produit la transition varie avec la taille du copolymère tel que  $\Phi_{ODT} \sim N^{0,62}$ . De plus, Fredrickson *et al.* prévoient que la concentration et la composition du copolymère ne sont pas homogènes dans les microphases ordonnées, bien que le solvant soit neutre. Les auteurs rapportent que le solvant a tendance à s'accumuler à l'interface entre les microdomaines pour diminuer les interactions défavorables entre les blocs et relâcher l'étirement des chaînes <sup>[Fredrickson 1987]</sup>.

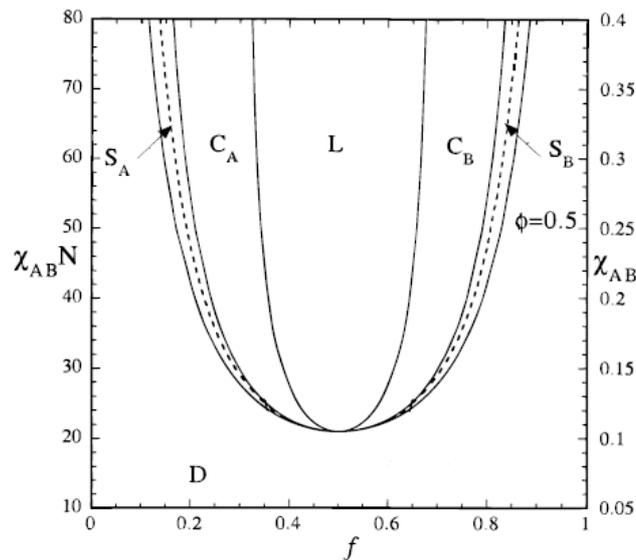


Figure I-16 : Diagramme de phase de solutions de copolymère diblocs dans un solvant neutre dans l'approximation de dilution, soit avec  $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0,4$  et à une fraction volumique de copolymère de  $\Phi = 0,5$  constant [Huang]

$\chi_{AS}$  et  $\chi_{BS}$  représentent respectivement l'affinité du bloc A pour le solvant S et l'affinité du bloc B pour le solvant S.  $\chi_{AS} = \chi_{BS} = 0,4$  nous indique que nous sommes en présence d'un bon solvant et neutre pour les blocs.

- Solution de copolymère diblocs en bon solvant sélectif

L'hypothèse d'un solvant neutre pour les copolymères à blocs est difficilement réalisable. Il faut donc considérer l'effet de sélectivité du solvant sur la transition ordre-désordre et sur la structuration des copolymères à blocs.

Lodge *et al.* ont mis en évidence, par le biais de la diffraction des neutrons, la répartition non uniforme d'un solvant légèrement sélectif dans les solutions de copolymères. Le solvant est localisé à proximité du bloc avec lequel il a le plus d'affinité et le gonfle sélectivement, ce qui se traduit par une augmentation de la fraction volumique effective de ce bloc [Lodge 1997].

Plus tard, ce même groupe réalise une étude théorique sur le comportement des solutions de diblocs en fonction de la sélectivité du solvant, de la concentration, de la composition du copolymère et de la masse moléculaire [Huang]. L'effet de solvant se remarque par le décalage du diagramme de phase horizontalement par rapport à celui du fondu du fait de la dissymétrie introduite dans le copolymère par le solvant (figure I-17), ce qui revient à

modifier  $f$  avec  $f = \frac{N_A}{N_A + N_B}$ . Ainsi, les structures cylindriques de A,  $C_A$  et sphères de A,  $S_A$

sont toujours présentes pour  $f$  compris entre 0,5 et 0,56, bien que le bloc A soit plus long que

le bloc B. Ceci s'explique par l'affinité plus grande du solvant pour le bloc B, ce qui revient à minimiser  $f$ .

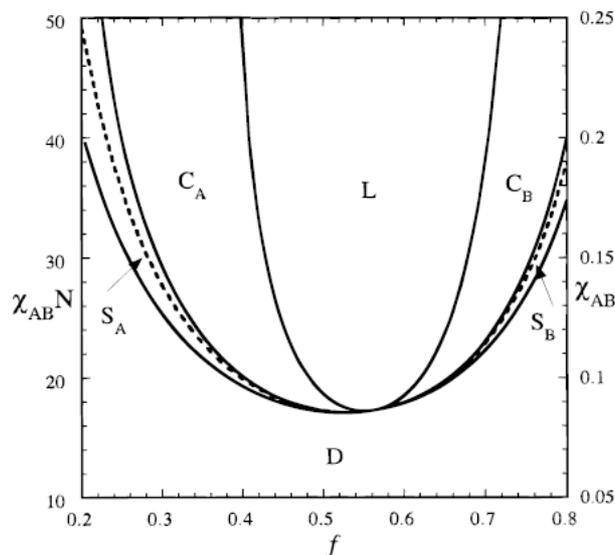


Figure I-17 : Diagramme de phase de solutions de copolymère dilocs, de degré de polymérisation  $N = 200$ , de paramètres d'interactions entre le solvant et les blocs A et B  $\chi_{AS} = 0,5$ ,  $\chi_{BS} = 0,4$  et à une fraction volumique de copolymère de  $\Phi = 0,5$  [Huang]

### Influence de la cinétique d'évaporation sur la structuration

La vitesse d'évaporation du solvant est un paramètre déterminant dans l'auto-organisation des copolymères à blocs par voie solvant comme le démontre Kim *et al.* [Kim 1998].

Kim *et al.* ont tenté d'expliquer le développement de la morphologie cylindrique dans des gouttes de poly(styrène)-poly(butadiène)-poly(styrène) PS-PB-PS en fonction de la vitesse d'évaporation du solvant. Lorsque cette évaporation est rapide, la microstructure obtenue est typique d'une séparation de microphase pour laquelle l'ordre à grande échelle n'a pas pu s'établir. Une vitesse d'évaporation intermédiaire génère des cylindres de poly(styrène) PS arrangés hexagonalement dans une matrice de poly(butadiène) PB et dont l'axe principal est perpendiculaire au plan du film. Enfin lorsque l'évaporation est très lente, les cylindres sont tous alignés dans le plan du film. Un post traitement réalisé grâce à un recuit de l'échantillon, dans le cas d'une microstructure obtenue par séchage lent et caractérisée par des domaines où les cylindres sont verticaux et des domaines où ils sont dans le plan, permet de convertir cette morphologie en une structure où tous les cylindres sont dans le plan. Comme une élévation de la température ou de la concentration en solvant augmentent la capacité du polymère à diffuser dans le système, cette relativement haute diffusivité donne suffisamment de temps au système pour que le film puisse adopter l'état le plus stable d'un point de vue thermodynamique. Par conséquent, si moins de temps est accordé à ce même système pour

atteindre son équilibre, celui-ci se retrouve effectivement dans un état bloqué correspondant à une microstructure métastable.

Il en ressort que les différentes morphologies observées sont fonction de l'intervalle de temps pendant lequel la quantité de solvant reste au sein du film. Pour une forte concentration en solvant, la diffusivité du polymère dans le mélange est meilleure. L'état le plus stable d'un point de vue thermodynamique sera donc adopté lorsque cette diffusivité sera maintenue pendant suffisamment longtemps. Si cette période est restreinte à un laps de temps plus court, la structure du système peut aussi se retrouver figée dans un état métastable.

### **I.6.1.2. Les copolymères à blocs et les nanotubes de carbone en solution dans la littérature**

Quelques articles traitent des interactions entre les copolymères à blocs et les nanotubes de carbone en solution et plus particulièrement de la compétition entre les effets de sélectivité du solvant et l'interaction entre le copolymère et les nanotubes de carbone dans le mécanisme de stabilisation.

Shartzman-Cohen *et al.* et Shin *et al.* montrent que les copolymères à blocs en solution aqueuse sont très efficaces pour disperser les nanotubes de carbone grâce à leur caractère amphiphile très marqué [Shartzman-Cohen, Shin].

Slurazenko *et al.* observent que lors de la dispersion de MWNTs par le copolymère diblocs poly(styrène)-b-poly(isoprène), le maximum de stabilité de la dispersion est observé pour des diblocs de poids moléculaire suffisamment important pour induire de la répulsion stérique, ainsi que lorsque le bloc en bon solvant est le bloc le plus long [Sluzarenko]. Ils en concluent alors que les effets de solvant sont dominants par rapport aux interactions entre le copolymère à blocs et les nanotubes de carbone.

D'autre part, Brosse *et al.* observent dans leur étude sur des solutions de SBM/MWNT que le bloc en mauvais solvant doit être long pour stabiliser les nanotubes de carbone [Brosse]. Bien que la conclusion sur l'affinité du bloc le plus long diffère avec Slurazenko *et al.* [Sluzarenko], Brosse *et al.* déduisent tout de même que les effets de solvants sont également dominants.

Toutefois, Lu *et al.* ne parviennent pas à disperser les MWNTs par le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(styrène) ou SBS à 70<sub>wt</sub>% de PB dans le THF, non solvant du PB. Ainsi, bien que le PB soit le bloc majoritaire et soit en mauvais solvant, les MWNTs ne sont pas stabilisés [Lu].

L'étude de la littérature montre une grande richesse de comportements possibles mais pour des systèmes étudiés très différents (type de copolymère, nature du solvant). Cette diversité de comportement présente un intérêt sur le plan technologique puisqu'il révèle un large

spectre d'approches pour structurer les nanotubes de carbone. Mais elle montre aussi la difficulté de compréhension des phénomènes exacts impliqués dans la stabilisation des nanotubes de carbone par les copolymères à blocs. Nous tâcherons dans ce travail d'apporter de nouveaux faits expérimentaux pour contribuer à l'éclaircissement de ces phénomènes.

### I.6.1.3. Les copolymères à blocs à effet de mémoire de forme thermo-induit

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.

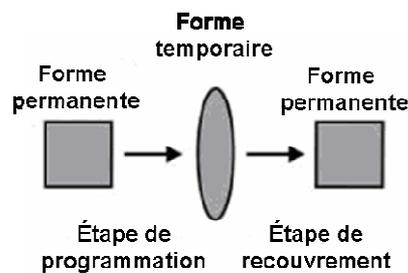


Figure I-18 : Représentation schématique d'un effet à mémoire de forme thermo-induit. Le passage de la forme permanente à la forme temporaire passe par l'étape de programmation. Le chauffage de la forme temporaire au dessus d'une certaine température provoque le retour à la forme permanente [Lendlein a]

Les copolymères à blocs à mémoire de forme thermo-induit ont habituellement une architecture particulière qui inclue au moins deux phases bien distinctes. La première phase est le domaine qui comprend la plus haute transition de température, que l'on nommera  $T_{perm}$ , et qui va stabiliser la forme permanente par des « mailles ». La seconde phase possède une autre température de transition  $T_{trans}$  servant cette fois de « rupture ». Au dessus de  $T_{trans}$ , les chaînes formant cette phase sont alors flexibles et facilement déformables, tandis qu'au dessous de cette température, les chaînes sont figées : ce qui permet de fixer une forme temporaire au matériau. Ces températures de transitions peuvent être soit des températures de transition vitreuse ou des températures de fusion [Lendlein a, Gall, Mohr]. De façon générale, le comportement thermomécanique des polymères à mémoire de forme dépend de différents facteurs: la structure chimique, le poids moléculaire, le taux de réticulation, et le type de domaine : amorphe et/ou cristallin [Lendlein a, Gall, Tobushi, Lendlein b].

Comparativement à d'autres matériaux à mémoire de forme, les copolymères à blocs peuvent être contrôlés de façon plus rationnelle en jouant sur la nature et la taille des blocs, notamment pour former des « microphases » avec des fonctions différentes comme expliqué plus haut. Ce sont de ce point de vue des systèmes potentiellement intéressants pour des effets à mémoire de forme originaux.

Bien que ces concepts aient été encore peu étudiés, des études montrent des effets à mémoire de forme sur des copolymères à blocs. La température de déclenchement de ces effets varie avec le type de copolymère. Ainsi, par exemple le poly(2-méthyl-2-oxazoline)-b-poly(tetrahydrofurane) a une température de déclenchement  $T_{trans}$  qui correspond à la température de fusion des domaines cristallins du second bloc et le toluène-2,4-diisocyanate-b-poly(oxyde de propylène) a une température  $T_{trans}$  correspondant à la température de transition vitreuse  $T_g$  du second bloc [Kim 1996, Lendlein a]. Malheureusement, les taux de recouvrement sont généralement associés à de faibles contraintes générées de seulement quelques MPa, en partie du au faible module d'Young des copolymères à blocs utilisés [Lendlein a, Kornbluh, Lendlein b]. Cette contrainte générée dépend à la fois de l'énergie emmagasinée par le matériau lors de la pré-déformation, de son aptitude à fixer ces contraintes et bien entendu de son module d'Young.

#### **I.6.1.4. Cas des copolymères triblocs**

Les copolymères triblocs ouvrent, par rapport aux copolymères diblocs, des perspectives accrues de structuration et donc de nouvelles applications. Le nombre de paramètres contrôlant la structuration passent ainsi de trois :  $\chi_{AB}$ ,  $N$  et  $f$ , à six pour les copolymères triblocs ABC :  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $\chi_{AC}$ ,  $N$ ,  $f_A$  et  $f_B$ . Alors que seulement cinq structures ont été identifiées pour les copolymères AB et ABA, une vingtaine de morphologies ont été prédites ou observées expérimentalement (figure I-19). Ces différentes morphologies résultent non seulement de la différence de fraction volumique de chacun des blocs mais aussi de la dissymétrie des paramètres d'interactions :  $\chi_{AB}$ ,  $\chi_{BC}$ ,  $\chi_{AC}$ . En effet, le copolymère à blocs va, en fonction des rapports des paramètres d'interaction, chercher à adopter la géométrie qui présente les interfaces les moins coûteuses en énergie.

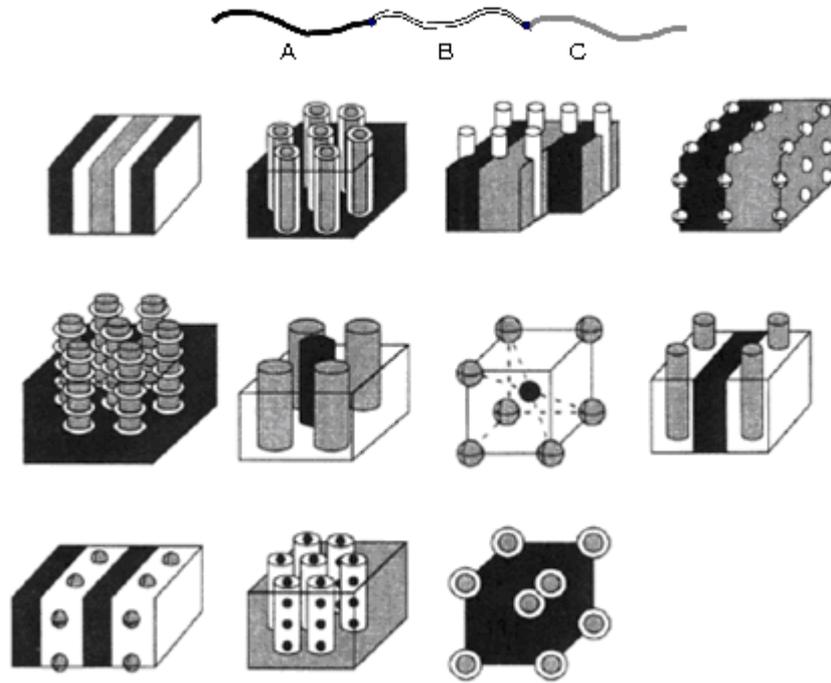


Figure I-19 : Représentation schématique des morphologies observées pour un copolymère triblocs ABC<sup>[Zheng]</sup>

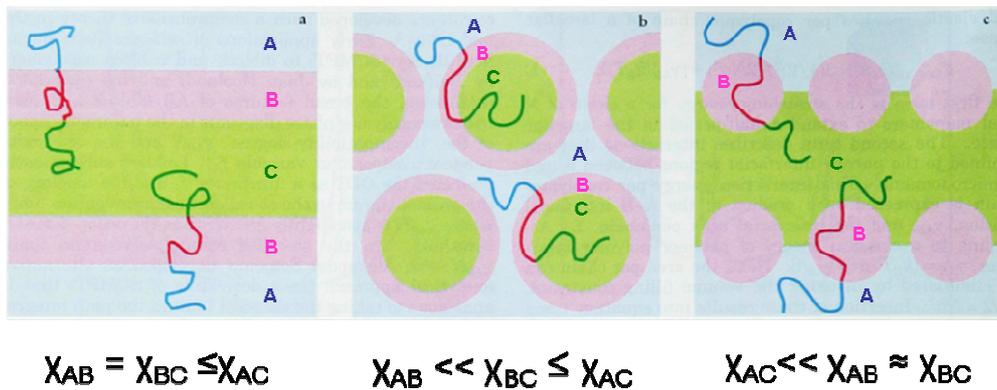


Figure I-20 : Représentation schématique des effets de courbures dans un copolymère triblocs ABC de composition symétrique  $f_A=f_B=f_C$ , dus aux inégalités des paramètres d'interaction<sup>[Bates]</sup>

Bates *et al.* illustrent, dans la figure I-20, cette particularité des copolymères triblocs ABC, en partant d'une molécule symétrique et en y appliquant trois cas<sup>[Bates]</sup>. Dans le premier cas  $\chi_{AC}$  est grand et  $\chi_{AB} = \chi_{BC}$ , les interfaces sont planes et la structure est lamellaire. Dans le deuxième cas  $\chi_{AC}$  est grand et  $\chi_{AB} \ll \chi_{BC}$ , cette fois la morphologie adoptée est de type « core-shell », et permet de privilégier les interfaces A/B par rapport aux interfaces B/C. Dans le troisième et dernier cas,  $\chi_{AC}$  est petit par rapport aux autres paramètres d'interface et ce sont donc les interfaces A/C qui sont privilégiées. La structure de la molécule de copolymère impose toutefois l'existence d'interfaces A/B et B/C. Les paramètres de ces

interfaces étant identiques, la molécule adopte ainsi une morphologie complexe pour satisfaire les contraintes. Cette morphologie est appelée « cylindres entre lamelles ».

Nous allons étudier plus en détails, dans la suite de ce chapitre, un copolymère triblocs de type ABC, qui est le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) SBM.

## I.6.2. Le SBM

Le copolymère triblocs choisi pour notre étude est le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) (SBM). Nous allons déterminer ses caractéristiques, les raisons de son utilisation dans cette étude et les travaux dans la littérature y faisant référence.

### I.6.2.1. Caractéristiques du SBM

Le choix de l'utilisation du SBM dans cette étude est motivé par plusieurs raisons. Tout d'abord, ce copolymère triblocs est connu pour ses bonnes propriétés mécaniques. D'autre part, nous avons vu que pour obtenir un bon renfort mécanique dans les composites, il faut aligner au mieux les nanotubes de carbone dans la matrice polymère. Or, ce copolymère triblocs adopte des nanostructurations dues à l'incompatibilité chimique entre ses blocs. Nous souhaitons dans ce travail explorer ces propriétés d'organisation pour se servir du SBM comme d'un agent structurant, qui va d'abord disperser les nanotubes de carbone mais également les orienter. Il aura donc un double emploi, celui d'agent dispersant et d'agent structurant.

Le SBM est constitué du poly(styrène) PS dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est autour de  $96^\circ\text{C}$ , du poly(butadiène) PB qui se trouve sous sa forme vitreuse à température ambiante puisque sa  $T_g$  est autour de  $-86^\circ\text{C}$ , enfin du poly(méthylméthacrylate) PMMA dont la  $T_g$  est aux alentours de  $144^\circ\text{C}$  (figure I-21).

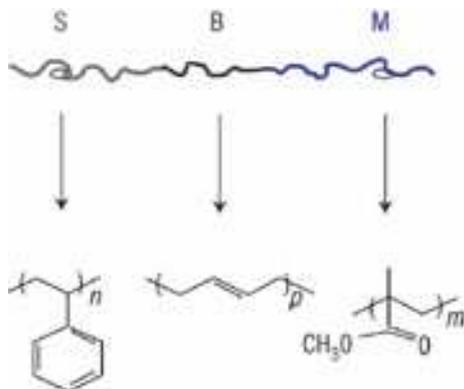


Figure I-21 : Représentation schématique de la structure du SBM, de gauche à droite respectivement : le bloc poly(styrène) PS, le bloc poly(butadiène) PB et le bloc poly(méthylméthacrylate) PMMA.

Dans ce travail, les copolymères SBM seront désignés par l'expression suivante :

$$S_x^n B_y M_z$$

avec  $x$ ,  $y$  et  $z$  sont les fractions massiques de chacun des blocs

$n$  la masse molaire du bloc PS.

Les paramètres de solubilité des blocs du SBM et des solvants, qui seront considérés dans la suite de ce travail, sont répertoriés dans le tableau suivant [Handbook of Polymer].

| Produit   | Blocs du SBM |         |           | Solvants          |     |            |                |
|---|--------------|---------|-----------|-------------------|-----|------------|----------------|
|   | bloc PS      | bloc PB | bloc PMMA | CHCl <sub>3</sub> | DCM | Acétone(A) | Cyclohexane(C) |
| $\delta$ (cal.cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup> | 9.1          | 8.3     | 9.3       | 9.3               | 8.8 | 9.9        | 8.3            |

Table I-2 : Tableau des paramètres de solubilités des blocs du SBM et des solvants employés dans ce travail

Nous pouvons donc, grâce à ses paramètres de solubilités, déterminer les affinités de chaque solvant pour les blocs du SBM et ainsi tenter de prévoir les morphologies résultantes en solution et en film. Ainsi, le chloroforme (CHCl<sub>3</sub>) est un bon solvant du bloc PMMA, son paramètre de solubilité étant proche de ce bloc. Le dichlorométhane (DCM), quant à lui, est un bon solvant de tous les blocs, car l'écart de son paramètre de solubilité avec ceux des blocs est identique (autour de 4-5). L'acétone (A) a un paramètre de solubilité plus proche du PMMA donc il est un bon solvant de celui-ci. Par contre, il est mauvais solvant du PS et encore plus du PB. Enfin, le cyclohexane est un bon solvant du PB, en appliquant le même raisonnement mais mauvais solvant du PS et encore plus du PMMA. Le mélange de l'acétone et du cyclohexane dans les mêmes proportions est alors un mauvais solvant du bloc PS.

### Synthèse du SBM

Ces copolymères à blocs sont synthétisés par polymérisation anionique au groupement de recherche de Lacq (Arkema). Cette synthèse repose sur l'utilisation d'un ligand spécifique et d'une technique de polymérisation anionique ultra-rapide, qui se fait bloc par bloc en commençant par le PS majoritairement de type 1,4, puis le PB et enfin le PMMA, majoritairement syndiotactique.

En fin de synthèse, le produit final est un mélange de copolymère triblocs et de sous-produits. En effet, à chaque étape de couplage, la désactivation du polymère vivant peut conduire à la formation, dans un premier temps, d'homopolymère PS, puis après la deuxième étape de couplage au diblocs PS-b-PB.

## Purification du SBM

Le SBM après synthèse n'est pas pur et contient une fraction importante de diblocs PS-b-PB et d'homopolymère PS. Une méthode de purification du SBM a été mise au point par C. Fleury pour séparer le copolymère triblocs des sous-produits de la synthèse. Elle consiste à utiliser un mélange de solvants dans lesquels le bloc PMMA est insoluble, le mélange cyclohexane : heptane 60 : 40 [Fleury] et à ainsi effectuer une séparation par centrifugation entre le diblocs SB et le triblocs SBM grâce au bloc PMMA insoluble.

### I.6.2.2. Le SBM dans la littérature

Les premières études des copolymères à blocs SBM ont été rapportées par Stadler *et al.* [Beckman, Auschra, Stadler 1995]. Ils ont été les premiers à synthétiser ce copolymère et à réaliser une étude expérimentale, puis théorique, des morphologies à l'équilibre. La structure de ces systèmes est gouvernée par les fortes répulsions du bloc PB central avec les blocs PS et PMMA. En effet les paramètres d'interactions entre les différents blocs sont de  $\chi_{SB} = 0.045$ ,  $\chi_{MB} = 0.071$ ,  $\chi_{SM} = 0.0044$  [Stadler 1999]. Le paramètre d'interaction est moins élevé pour les PS et PMMA, ce qui va favoriser la formation d'interface entre eux.

En 2000, Abetz *et al.* ont mis au point un diagramme de phase répertoriant toutes les morphologies connues du SBM (figure I-22).

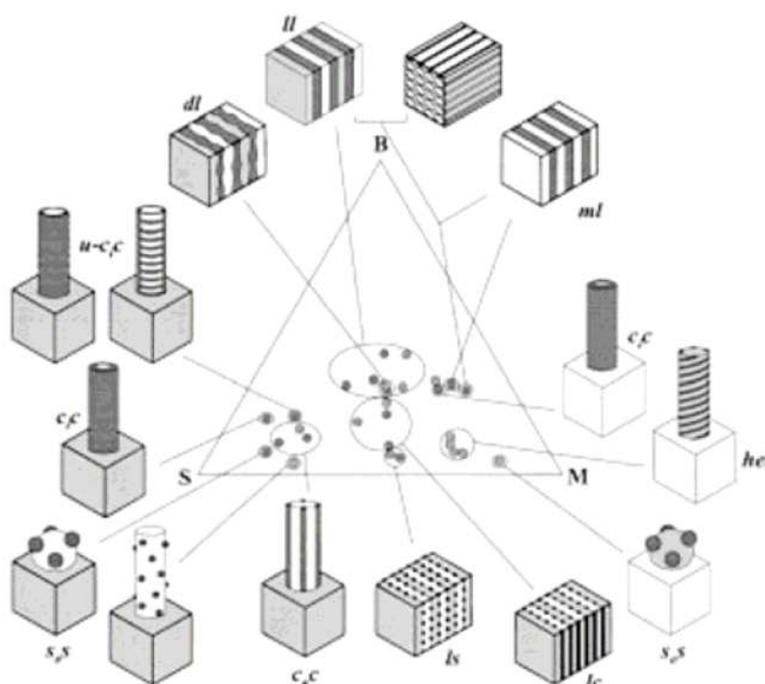


Figure I-22 : Schéma des différentes morphologies connues pour les copolymères triblocs SBM [Abetz]

Lorsque la composition est relativement symétrique (au centre du diagramme ternaire), les morphologies sont lamellaires (*dl*, *ll*, *ml*). Si la symétrie des blocs PS et PMMA est respectée mais que le bloc PB est court, les domaines PS et PMMA restent sous forme de lamelles et le PB s'organise sous formes de nodules (*ls*) ou de cylindres (*lc*) entre deux lamelles de façon à perturber le moins possible les interactions favorables entre le PS et le PMMA. Lorsque l'on introduit une dissymétrie dans l'architecture du copolymère, il y a apparition d'une matrice représentant la phase continue du matériau. En faisant varier la longueur des deux autres blocs de la phase dispersée, des morphologies type « framboise » (*S<sub>0</sub>S*), « hélicoïdale » (*hel*) ou « cylindre sur cylindre » (*c/c*) lorsque le bloc PB est assez grand pour enrober le cylindre de PS ou de PMMA, apparaissent <sup>[Abetz]</sup>.

La dissymétrie des copolymères triblocs SBM en solvant peu sélectif a également été étudiée dans la thèse de C. Fleury <sup>[Fleury]</sup>. Elle réalise des analyses structurales de différentes morphologies obtenues avec des films de SBM par évaporation. Ainsi, suivant la dissymétrie du copolymère de départ, elle parvient à identifier des morphologies hélicoïdales, de type core-shell ou cubique centré. Enfin, elle montre aussi qu'il est possible d'induire des transitions de courbure en modifiant l'affinité du solvant pour les différents blocs.

Enfin, il existe quelques articles consacrés à l'étude de l'influence du solvant sur la morphologie finale adoptée par le copolymère SBM. Brinkmann *et al.* ont démontré qu'à partir du même SBM et suivant le solvant utilisé, chloroforme, toluène ou un mélange benzène : cyclohexane, la morphologie, après séchage du film, était respectivement soit lamellaire, soit sans ordre à grande échelle, soit hexagonale. Ces observations sont confirmées par des images TEM et des analyses de spectres de rayons X aux petits angles (SAXS) <sup>[Brinkmann]</sup>. Yamaguchi *et al.* jouent également sur la sélectivité du solvant pour le PB afin d'obtenir un degré de liberté supplémentaire et changer la morphologie du copolymère <sup>[Yamaguchi]</sup>.

### **I.6.2.3. Le SBM et les nanotubes de carbone dans la littérature**

Une seule étude, à notre connaissance, existe portant sur les mélanges de nanotubes de carbone - SBM. Il s'agit du travail de thèse de A.C. Brosse, qui a pour but d'étudier les dispersions en voie solvant et en voie fondu des nanotubes de carbone dans le SBM puis les composites en vue de les incorporer dans une matrice PA-6 <sup>[Brosse]</sup>. Cette étude porte sur un SBM assez dissymétrique : le  $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$  et les solvants employés dans cette étude sont l'acétone (ayant une affinité pour le bloc PMMA) et le chloroforme (ayant une affinité, selon Brosse *et al.*, pour tous les blocs).

En solution, le SBM adopte différentes morphologies suivant le solvant employé. En effet, dans l'acétone il forme des micelles avec un cœur de PS/PB et dans le chloroforme, les micelles sont de plus grande taille (plus gonflées). De plus, Brosse *et al.* remarquent que la stabilisation des nanotubes de carbone est meilleure dans l'acétone, solvant le plus sélectif du bloc PMMA majoritaire, que dans un mélange acétone/chloroforme et nulle avec du chloroforme pur, ce que les auteurs justifient par l'affinité du chloroforme pour tous les blocs. D'autre part, ils déduisent, en faisant varier la taille des trois blocs, que le bloc en mauvais solvant doit être long afin de stabiliser les nanotubes de carbone en solution. Enfin, ils démontrent que les nanotubes de carbone sont stabilisés en solution par la formation d'une couche de copolymère à leur surface, qui correspondrait aux blocs PS et /ou PB

En film, le SBM adopte une structure « core-shell » avec un cœur PS, une écorce PB et une matrice PMMA, lorsque le film est issu de dispersions dans l'acétone. Tandis que lorsque le film est issu d'une dispersion dans le chloroforme, le SBM adopte une morphologie cylindrique avec des cylindres à cœur PS et à l'extérieur le PB et en matrice le PMMA. D'autre part, ils remarquent que la présence de nanotubes de carbone dans les films issus de dispersions dans l'acétone ne modifie que très peu la structuration du SBM. Les analyses dynamiques mécaniques de ces mêmes films ne montrent qu'une faible augmentation du module en présence de nanotubes de carbone par rapport au copolymère seul. Enfin, ils mesurent des seuils de percolation pour des films élaborés en voie solvant inférieurs 1<sub>wt</sub>%, ce qui est meilleur que pour des films élaborés par voie fondu.

## I.7. Bilan et problématique

Nous venons de voir que l'élaboration de composites conducteurs performants à base de nanotubes de carbone est délicate. En effet, les propriétés de conduction sont optimales pour des charges très bien dispersées. Or, l'étude de la littérature montre que les meilleures dispersions ne fournissent pas les meilleurs composites conducteurs du fait d'un trop bon gainage par le polymère autour des nanotubes de carbone. Un compromis délicat est nécessaire pour assurer à la fois une bonne dispersion et la conduction. Dans le chapitre II, nous présenterons l'étude de la dispersion des nanotubes de carbone multiparois par un polyélectrolyte, le poly(acide acrylique). Le PAA voit sa conformation fortement modifiée lorsque le pH de la solution change. Nous pensons que ces modifications risquent de changer la manière dont le polymère va interagir avec les nanotubes, et de fait, l'état de dispersion. Le pH peut donc se révéler être un levier d'action pour aller vers des composites conducteurs électriques. Nous avons vu que des études de ce système ont abouties à des

conclusions parfois contradictoires. Nous essaierons d'apporter des éléments de réponse supplémentaires en essayant de mieux comprendre la stabilité de ce système en solution aqueuse, en faisant varier trois paramètres, la concentration en polyélectrolyte, la concentration en nanotubes de carbone et le pH. Nous étendrons également cette étude à un système très similaire constitué d'un polymère un peu plus complexe que le PAA, l'Ethacryl® G, et de nanotubes de carbone.

D'autre part, cette étude bibliographique nous montre que les composites les plus performants sur le plan du renfort mécanique contiennent des nanotubes de carbone orientés et dispersés de façon homogène. De plus, une forte adhésion entre la matrice et les nanotubes de carbone doit exister. Dans le chapitre III, nous souhaitons explorer la capacité du poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) à s'auto-organiser pour structurer les nanotubes de carbone et explorer ses interactions avec les nanotubes de carbone. Nous étudierons également les effets des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques, mais aussi sur la conductivité électrique des composites formés. Ce travail bibliographique a permis de mettre en évidence l'influence du solvant sur la structuration du SBM. Notre objectif est de jouer sur la sélectivité du solvant afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans la stabilisation des nanotubes de carbone par les copolymères à blocs en déterminant l'effet prédominant. Nous jouerons également sur les effets de solvant pour démontrer l'effet structurant du SBM. Enfin, nous étudierons l'effet des nanotubes de carbone sur les propriétés à mémoire de forme des composites SBM/nanotubes de carbone et essaierons de déterminer les mécanismes de blocage et de déclenchement impliqués dans ces effets.

## I.8. Bibliographie

- Abetz V., Goldacker T. "Formation of superlattices via blending of block copolymers" *Macromolecular Rapid Communications* 21, no. 1 (2000) 16-34
- Auschra C., Stadler R. "New ordered morphologies in ABC triblock copolymers." *Macromolecules* 26, no. 9 (1993) 2171-2174
- Bacon R., Bowman J.C. "Production and properties of graphite whiskers" *Bull Amer Phys Soc*, 2 (1957) 131
- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering" *Langmuir* 20, no. 24 (2004) 10367-10370
- Bai J. B., 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 Part A: Applied Science and Manufacturing* 34, no. 8 (2003) 689-694
- Balberg I., Anderson C. H., Alexander S., Wagner N. "Excluded volume and its relation to the onset of percolation" *Physical Review B* 30, no. 7 (1984) 3933
- Bates F.S., Rosedale J.H., Fredrickson G.H. "Fluctuation effects in a symmetric diblock copolymer near the order--disorder transition" *The Journal of Chemical Physics* 92, no. 10 (1990) 6255-6270
- Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. "Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications" *Science* 297, no. 5582 (2002) 787-792
- Bauhofer W., Kovacs J.Z. "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites" *Composites Science and Technology* 69, no. 10 (2009) 1486-1498
- Beckmann J., Auschra C., Stadler R. "A new lamellar multiphase morphology in a polystyrene-block-polybutadiene-block-poly(methylmethacrylate) triblock copolymer." *Macromolecular Rapid Communications* 15, no. 1 (1994) 67-72
- Bethune D.S., Kiang C.H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R. "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls" *Nature* 363, no. 6430 (1993) 605-607
- Brinkmann S., Stadler R., Thomas E.L. "New Structural Motif in Hexagonally Ordered Cylindrical Ternary (ABC) Block Copolymer Microdomains" *Macromolecules* 31, no. 19 (1998) 6566-6572
- Brosse A.C. "Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymers triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques" Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2009)
- Bryning M.B., Islam M.F., Kikkawa J.M., Yodh A.G. "Very Low Conductivity Threshold in Bulk Isotropic Single-Walled Carbon Nanotube-Epoxy Composites." *Advanced Materials* 17, no. 9 (2005) 1186-1191
- Che G., Lakshmi B.B., Martin C.R., Fisher E.R., Ruoff R.S. "Chemical Vapor Deposition Based Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers Using a Template Method." *Chemistry of*

- Materials* 10, no. 1 (1998) 260-267
- Chen J., Hamon M.A., Hu H., Chen Y., Rao A.M., Eklund P. C. "Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes." *Science* 282, (1998) 95-98
- Chen J., He T., Wu W., Cao D., Yun J., Tan C.K. "Adsorption of sodium salt of poly(acrylic) acid (PAANa) on nano-sized CaCO<sub>3</sub> and dispersion of nano-sized CaCO<sub>3</sub> in water." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 232, no. 2-3 (2004) 163-168
- Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gunko Y.K. "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites." *Carbon* 44, no. 9 (2006) 1624-1652
- Cox H.L., "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials." *British Journal of Applied Physics* 3, no. 3 (1952) 72-79.
- De Gennes P.G., P. Pincus, R. M. Velasco, Brochard F. "Remarks on polyelectrolyte conformation" *J. Phys.* 51 (1976) 503
- Dillon A.C., Yudasaka M., Dresselhaus M.S. "Employing Raman spectroscopy to qualitatively evaluate the purity of carbon single-wall nanotube materials." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4, no. 7 (2004) 691-703
- Du F., Fischer J.E., Winey K.I. "Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites." *Physical Review B* 72, no. 12 (2005) 121404
- Dufresne A., Paillet M., Putaux J.L., Canet R., Carmona F., Delhaes P. "Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites." *Journal of Materials Science* 37, no. 18 (2002) 3915-3923
- Dujardin E., Ebbesen T.W., Krishnan A., Treacy M.M.J. "Purification of Single-Shell Nanotubes." *Advanced Materials* 10, no. 8 (1998) 611-613
- Dyke C.A., Tour J.M. "Covalent Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Materials Applications." *The Journal of Physical Chemistry A* 108, no. 51 (2004) 11151-11159
- Evers, O. A, G. J. Fleer, J. M. H. M. Scheutjens, et J. Lyklema. "Adsorption of weak polyelectrolytes from aqueous solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 111, no. 2 (1986) 446-454
- Essafi W., Lafuma F., Williams C.E. "Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes." *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems* 9, no. 2 (1999) 261-266
- Falvo M. R., Clary G. J., Taylor R. M., Chi V., Brooks F. P., Washburn S., Superfine R. "Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain." *Nature* 389, no. 6651 (1997) 582-584
- Flahaut E., Bacsá R., Peigney A., Laurent C. "Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes." *Chemical Communications*, no. 12 (2003) 1442-1443
- Fleury C., "Structuration et Rhéologie des solutions de copolymères triblocs SBM : smectiques frustrés d'intérêt industriel" Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2001
- Fredrickson G.H., Helfand E. "Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers." *The Journal of Chemical Physics* 87, no. 1 (1987) 697-705
- Gall K., Yakacki C.M., Liu Y., Shandas R., Willett N., Anseth K.S., "Thermomechanics of the shape memory effect in polymers for biomedical applications." *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* 73, no. 3 (2005) 339-348

- Gao J., Itkis M.E., Yu A., Bekyarova E., Zhao B., Haddon R.C., "Continuous spinning of a single-walled carbon nanotube-nylon composite fiber." *Journal of the American Chemical Society* 127, no. 11 (2005) 3847-3854.
- Girifalco L.A., Hodak M., Lee R.S. "Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential." *Physical Review B* 62, no. 19 (2000) 13104
- Grunlan J.C., Liu L., Kim Y.S. "Tunable Single-Walled Carbon Nanotube Microstructure in the Liquid and Solid States Using Poly(acrylic acid)." *Nano Letters* 6, no. 5 (2006) 911-915
- Grunlan J.C., Liu L., Regev O. "Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water." *Journal of Colloid and Interface Science* 317, no. 1 (2008) 346-349
- Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E. "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization." *Chemical Physics Letters* 243, no. 1-2 (1995) 49-54
- Handbook of Polymer 3<sup>rd</sup> ed. Brandrup J., Immergut E.H., Eds Wiley & Sons : New York 1989; Chapter VI, p 411.
- Hamada N., "Electronic band structure of carbon nanotubes: toward the three-dimensional system." *Materials Science and Engineering B* 19, no. 1-2 (1993) 181-184
- Haggenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I. "Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods." *Chemical Physics Letters* 330, no. 3-4 (2000) 219-225
- Haggenmueller R., Zhou W., Fischer J.E., Winey K.I. "Production and Characterization of Polymer Nanocomposites with Highly Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (2003) 105-110
- Helfand E., Wasserman Z.R. "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation." *Macromolecules* 9, no. 6 (1976) 879-888
- Hong K.M., Noolandi J. "Theory of phase equilibria in systems containing block copolymers." *Macromolecules* 16, no. 7 (1983) 1083-1093.
- Hou Q.F., Lu X.C., Lu Z.J., Liu X.D. "Changes in surface heterogeneity of multi-walled carbon nanotubes due to adsorption of poly(acrylic acid) by derivative isotherm summation method." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 264, no. 1-3 (2005) 219-223
- Huang C.I, Lodge T.P. "Self-Consistent Calculations of Block Copolymer Solution Phase Behavior." *Macromolecules* 31, no. 11 (1998) 3556-3565
- Iijima S. "Helical microtubules of graphitic carbon." *Nature* 354, no. 6348 (1991) 56-58
- Israelachvili J.N., Tandon R.K., White L.R., "Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous polyethylene oxide solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 78, no. 2 (1980) 430-443
- Israelachvili J.N. "Intermolecular and surface forces" *Acad. Press. Inc.*, London (1985)
- Jose-Yacamán M., Rendon L., Arenas J., Puche M.C.S. "Maya Blue Paint: An Ancient Nanostructured Material." *Science* 273, no. 5272 (1996) 223-225
- Kearns J.C., Shambaugh R.L. "Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes." *Journal of Applied Polymer Science* 86, no. 8 (2002) 2079-2084

- Kim B.K., Lee S.Y., Xu M. "Polyurethanes having shape memory effects." *Polymer* 37, no. 26 (1996) 5781-5793
- Kim G.; Libera M. "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene- Polybutadiene Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* 31, no. 8 (1998) 2569-77
- Kim Y.J., An K.J., Suh K.S., Choi H.D., Kwon J.H., Chung Y.C., Kim W.N., Lee A.K., Choi J.I., Yoon H.G. "Hybridization of oxidized MWNT and silver powder in polyurethane matrix for electromagnetic interference shielding application." *Electromagnetic Compatibility, IEEE Transactions on* 47, no. 4 (2005) 872-879
- Kis A., Csanyi G., Salvétat J.P., Lee T.N., Couteau E., Kulik A.J., Benoit W., Brugger J., Forro L. "Reinforcement of single-walled carbon nanotube bundles by intertube bridging." *Nat Mater* 3, no. 3 (2004) 153-157
- Kornbluh R., Pelrine R., Pei Q., Heydt R., Stanford S., Oh S. "Electroelastomers: Applications of dielectric elastomer transducers for actuation, generation and smart structures," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, (2002)
- Leibler L. "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers." *Macromolecules* 13, no. 6 (1980) 1602-1617
- Lendlein A. (a), Kelch S. "Shape-memory polymers." *Angewandte Chemie - International Edition* 41, no. 12 (2002) 2035-2057
- Lendlein A. (b), Langer R. "Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications." *Science* 296, no. 5573 (2002) 1673-1676
- Liu I.Y.P., Shen L., Chow S.Y., Zhang W.D. "Morphology and Mechanical Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes Reinforced Nylon-6 Composites." *Macromolecules* 37, no. 19 (2004) 7214-7222
- Liu L., Barber A.H., Nuriel S., Wagner H.D. "Mechanical Properties of Functionalized Single-Walled Carbon-Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites." *Advanced Functional Materials* 15, no. 6 (2005) 975-980
- Liu A., Watanabe T., Honma I., Wang J., Zhou H. "Effect of solution pH and ionic strength on the stability of poly(acrylic acid)-encapsulated multiwalled carbon nanotubes aqueous dispersion and its application for NADH sensor." *Biosensors and Bioelectronics* 22, no. 5 (2006) 694-699
- Liufu S., Xiao H., Li Y. "Adsorption of poly(acrylic acid) onto the surface of titanium dioxide and the colloidal stability of aqueous suspension." *Journal of Colloid and Interface Science* 281, no. 1 (2005) 155-163
- Lodge T.P., Hamersky M.W., Hanley K.J., Huang J.I. "Solvent Distribution in Weakly-Ordered Block Copolymer Solutions." *Macromolecules* 30, no. 20 (1997) 6139-6149
- Lodge T.P., Bang J., Li Z., Hillmyer M.A., Talmon Y. "Strategies for controlling intra- and intermicellar packing in block copolymer solutions: illustrating the flexibility of the self-assembly toolbox." *Faraday Discussions* 128 (2005) 1-12 discussion 87-101
- Lu J.P. "Elastic properties of single and multilayered nanotubes." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58, no. 11 (1997) 1649-1652
- Lu L., Zhou Z., Zhang Y., Wang S., Zhang Y. "Reinforcement of styrene-butadiene-styrene tri-block

- copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing." *Carbon* 45, no. 13 (2007) 2621-2627
- Lucas A., Zakri C., Maugey M., Pasquali M., van der Schoot P., Poulin P., "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication." *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 48 (2009) 20599-20605
- Manning G.S. "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions I. Colligative Properties." *The Journal of Chemical Physics* 51, no. 3 (1969) 924-933
- Martin C. A., Sandler J.K.W., Shaffer M.S.P., Schwarz M.K., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H. "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites." *Composites Science and Technology* 64, no. 15 (2004) 2309-2316
- Matsen M.W., Schick M. "Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt." *Physical Review Letters* 72, no. 16 (1994) 2660
- Matsen M.W., Bates F. S. "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* 29, no. 4 (1996) 1091-1098
- Maugey M., Neri W., Zakri C., Derré A., Pénicaud A., Noé L. "Substantial improvement of nanotube processability by freeze-drying." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, no. 8 (2007) 2633-2639
- Miaudet, P., Badaire S., Maugey M., Derre A., Pichot V., Launois P. "Hot-Drawing of Single and Multiwall Carbon Nanotube Fibers for High Toughness and Alignment." *Nano Letters* 5, no. 11 (2005) 2212-2215
- Miko Cs., Milas M., Seo J. W., Couteau E., Barisic N., Gaal R., Forro L. "Effect of electron irradiation on the electrical properties of fibers of aligned single-walled carbon nanotubes." *Applied Physics Letters* 83, no. 22 (2003) 4622-4624
- Mohr, R., Kratz K., Weigel T., Lucka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A. "Initiation of shape-memory effect by inductive heating of magnetic nanoparticles in thermoplastic polymers." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103, no. 10 (2006) 3540-3545
- Monthieux M., Smith B. W., Burteaux B., Claye A., Fischer J. E., Luzzi D. E. "Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing: an electron microscopy investigation." *Carbon* 39, no. 8 (2001) 1251-1272
- Monthieux M., Kuznetsov V.L., "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *Carbon* 44, no. 9 (2006) 1621-1623
- Moore E.M., Ortiz D.L., Marla V.T., Shambaugh R.L., Grady B.P., "Enhancing the strength of polypropylene fibers with carbon nanotubes." *Journal of Applied Polymer Science* 93, no. 6 (2004) 2926-2933
- Nikolaev P., Bronikowski M.J., R. Bradley K., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A. "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide." *Chemical Physics Letters* 313, no. 1-2 (1999) 91-97
- Nishida K., Kaji K., Kanaya T. "Charge Density Dependence of Correlation Length Due to Electrostatic Repulsion in Polyelectrolyte Solutions." *Macromolecules* 28, no. 7 (1995) 2472-2475

- Oberlin A., Endo M., Koyama T. "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", *Journal of Crystal Growth*, 32 (1976) 3, 335
- Odom T.W., Huang J.-L., Kim P., Ouyang M., Lieber C.M. "Scanning tunneling microscopy and spectroscopy studies of single wall carbon nanotubes." *Journal of Materials Research* 13, no. 9 (1998) 2380-2388
- Onsager L. "The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles." *Annals of the New York Academy of Sciences* 51, no. Molecular Interaction (1949) 627-659
- Overney G., Zhong W., Tomanek D. "Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules." *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters* 27, no. 1 (1993) 93-96
- Padovani S., Sada C., Mazzoldi P., Brunetti B., Sgamellotti I.B.A., Giulivi A., D'Acapito F., Battaglin G. "Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment." *Journal of Applied Physics* 93, no. 12 (2003) 10058-10063
- Pénicaud A., Poulin P., Derré A., Anglaret E., Petit P. "Spontaneous Dissolution of a Single-Wall Carbon Nanotube Salt" *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 8-9
- Pfeuty P. "Conformations des polyélectrolytes-ordre dans les solutions de polyélectrolytes" *Journal De Physique*, 39 (1978) 149
- Philippe R., Morançais A., Corrias M., Caussat B., Kihn Y., Kalck P., "Catalytic production of carbon nanotubes by fluidized-bed CVD." *Chemical Vapor Deposition* 13, no. 9 (2007) 447-457
- Pötschke P., Dudkin S.M., Alig I. "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate--multiwalled carbon nanotube composites." *Polymer* 44, no. 17 (2003) 5023-5030
- Qian D., Dickey E.C., Andrews R., Rantell T. "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites." *Applied Physics Letters* 76, no. 20 (2000) 2868-2870
- Radushkevich L.V., Lukyanovich V.M. "O Strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte" *Zurn Fisic Chim* 26, (1952) 88-95
- Rosedale J.H., Bates F.S, Almdal K., Mortensen K., Wignall G.D. "Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* 28, no. 5 (1995) 1429-1443
- Ruan S. L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X. "Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes." *Polymer* 44, no. 19 (2003) 5643-5654
- Sakamoto N., Hashimoto T. "Order-Disorder Transition of Low Molecular Weight Polystyrene-block-Polyisoprene. 1. SAXS Analysis of Two Characteristic Temperatures." *Macromolecules* 28, no. 20 (1995) 6825-6834
- Salvetat J.P. , Briggs G.A.D., Bonard J.M., Bacsá R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forro L. "Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes." *Physical Review Letters* 82, no. 5 (1999) 944
- Santhiya D., Subramanian S., Natarajan K.A., Malghan S.G. "Surface Chemical Studies on the Competitive Adsorption of Poly(acrylic acid) and Poly(vinyl alcohol) onto Alumina." *Journal of Colloid and Interface Science* 216, no. 1 (1999) 143-153
- Schilling T., Jungblut S., Miller M.A. "Depletion-Induced Percolation in Networks of Nanorods." *Physical Review Letters* 98, no. 10 (2007) 108303-4
- Seoul C., Kim Y.T., Baek C.K. "Electrospinning of poly(vinylidene fluoride)/dimethylformamide

- solutions with carbon nanotubes." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41, no. 13 (2003) 1572-1577
- Shaffer M.S.P., Windle A.H. "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites." *Advanced Materials* 11, no. 11 (1999) 937-941
- Shin H., Min B.G., Jeong W., Park C. "Amphiphilic Block Copolymer Micelles: New Dispersant for Single Wall Carbon Nanotubes." *Macromolecular Rapid Communications* 26, no. 18 (2005) 1451-1457
- Shvartzman-Cohen R., Levi-Kalisman Y., Nativ-Roth E., Yerushalmi-Rozen R. "Generic Approach for Dispersing Single-Walled Carbon Nanotubes: The Strength of a Weak Interaction." *Langmuir* 20, no. 15 (2004) 6085-6088
- Shvartzman-Cohen R., Nativ-Roth E., Baskaran E., Levi-Kalisman Y., Szeleifer I., Yerushalmi-Rozen R. "Selective Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Presence of Polymers: the Role of Molecular and Colloidal Length Scales." *Journal of the American Chemical Society* 126, no. 45 (2004) 14850-14857
- Sluzarenko N., Heurtefeu B., Maugey M., Zakri C., Poulin P., Lecommandoux S. "Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites." *Carbon* 44, no. 15 (2006) 3207-3212
- Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U., Voight-Martin I., Leibler L. "Morphology and Thermodynamics of Symmetric Poly(A-block-B-block-C) Triblock Copolymers." *Macromolecules* 28, no. 9 (1995) 3080-3097
- Stadler R., Goldacker T., Abetz V. "A new way to the "knitting pattern" via blending of ABC triblock copolymers." *Macromolecular Rapid Communications* 20, no. 8 (1999) 415-418
- Szeleifer I., Yerushalmi-Rozen R. "Polymers and carbon nanotubes--dimensionality, interactions and nanotechnology." *Polymer* 46, no. 19 (2005) 7803-7818
- Tamburri E., Orlanducci S., Terranova M.L., Valentini F., Palleschi G., Curulli A., Brunetti F., Passeri D., Alippi A., Rossi M. "Modulation of electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites." *Carbon* 43, no. 6 (2005) 1213-1221
- Tobushi H., Hara H., Yamada E., Hayashi S., "Thermomechanical properties in a thin film of shape memory polymer of polyurethane series." *Smart Materials and Structures* 5, no. 4 (1996) 483-491
- Tohji K., Goto T., Takahashi H., Shinoda Y., Shimizu N., Jeyadevan B., Matsuoka I. "Purifying single-walled nanotubes." *Nature* 383, no. 6602 (1996) 679
- Tran N.H., Milev A.S., Wilson M.A., Bartlett J.R., Kannangara G.S.K. "Mechanism of carbon nanotube dispersion and precipitation during treatment with poly(acrylic acid)." *Surface and Interface Analysis* 40, no. 9 (2008) 1294-1298
- Treacy, M.M.J., Ebbesen T.W., Gibson J. M. "Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes." *Nature* 381, no. 6584 (1996) 678-680
- Tucker C.L., Liang E. "Stiffness predictions for unidirectional short-fiber composites: Review and evaluation." *Composites Science and Technology* 59, no. 5 (1999) 655-671
- Vallés C., Pérez-Mendoza M., Martínez M.T., Maser W.K., Benito A.M. "CVD production of double-

- wall and triple-wall carbon nanotubes." *Diamond and Related Materials* 16, no. 4-7 (2009) 1087-1090
- Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J.M. "Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy." *Carbon* 42, no. 2 (2004) 323-329
- Vigolo B., Coulon C., Maugey M., Zakri C., Poulin P. "An Experimental Approach to the Percolation of Sticky Nanotubes." *Science* 309, (2005) 920-923
- Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M., "Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes." *Applied Physics Letters* 79, no. 8 (2001) 1172-1174.
- Whitmore M. D., Noolandi J. "Self-consistent theory of block copolymer blends: Neutral solvent." *The Journal of Chemical Physics* 93, no. 4 (1990) 2946-2955
- Wong E.W., Sheehan P.E., Lieber C.M. "Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes." *Science* 277, no. 5334 (1997) 1971-1975.
- Xie S., Li W., Pan Z., Chang B., Sun L. "Mechanical and physical properties on carbon nanotube." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, no. 7 (2000) 1153-1158
- Yamaguchi D., Cloitre M., Panine P., Leibler L. "Phase behavior and viscoelastic properties of thermoplastic elastomer gels based on ABC triblock copolymers." *Macromolecules* 38, no. 18 (2005) 7798-7806
- Yu M.F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S. "Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties." *Physical Review Letters* 84, no. 24 (2000) 5552
- Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load." *Science* 287, no. 5453 (2000) 637-640
- Zheng W., Wang Z.G. "Morphology of ABC Triblock Copolymers." *Macromolecules* 28, no. 21 (1995) 7215-7223
- Zhou W., Ooi Y.H., Russo R., Papanek P., Luzzi D.E., Fischer J.E., Bronikowski M.J., Willis P.A., Smalley R.E. "Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO." *Chemical Physics Letters* 350, no. 1-2 (2001) 6-



## **II Chapitre II : Etude de la stabilisation des nanotubes de carbone par un polyélectrolyte : le poly(acide acrylique)**

---

|   |     |
|---|-----|
| II.1. Système étudié et techniques expérimentales.....  | 76  |
| II.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites .....                       | 76  |
| II.1.2. Techniques expérimentales .....   | 81  |
| II.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly (acide acrylique) en solution ..... | 86  |
| II.2.1. Résultats.....  | 86  |
| II.2.2. Conclusion sur les dispersions PAA/MWNT .....   | 111 |
| II.3. Etude des composites PAA-MWNT/PVA .....   | 112 |
| II.3.1. Influence du pH sur les propriétés électriques des films composites .....                   | 112 |
| II.3.2. Autres paramètres influençant la conductivité des films .....                               | 114 |
| II.3.3. Conclusion sur les composites PAA/MWNT-PVA.....   | 115 |
| II.4. Application des concepts à l'Ethacryl® G .....  | 116 |
| II.4.1. L'Ethacryl® G .....   | 116 |
| II.4.2. Etude des dispersions Ethacryl® G/MWNT .....  | 117 |
| II.4.3. Interactions entre Ethacryl® G et nanotubes de carbone .....                                | 122 |
| II.4.4. Amélioration de la concentration en nanotubes de carbone dispersés .....                    | 123 |
| II.4.5. Conclusion sur l'étude de l'Ethacryl® G.....  | 124 |
| II.5. Conclusion générale du chapitre II.....   | 124 |
| II.6. Bibliographie.....  | 126 |

---

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'interaction entre le polyélectrolyte, dont nous venons de décrire les caractéristiques, le poly(acide acrylique) et les nanotubes de carbone, en solution puis sous la forme de films composites. Pour obtenir les formulations les plus adaptées aux applications d'encre et de peintures conductrices, nous allons identifier et étudier l'influence de différents paramètres.

Les nanotubes de carbone peuvent avoir une influence par leur nature (multiparois, monoparois), par leur concentration au sein du composite (taux de charge), par leurs dimensions (taille, diamètre, rapport d'aspect), par leur état de surface (fonctionnalisés ou non) et par leur orientation. Le poly(acide acrylique) peut avoir une influence par sa masse moléculaire, sa concentration dans le composite, ainsi que par la conformation de ses chaînes en fonction du pH.

Dans ce chapitre, après avoir détaillé les techniques expérimentales, nous étudierons l'influence des différents paramètres sur l'état de dispersion en solution, puis l'effet sur les composites issus de ces dispersions.

## **II.1. Système étudié et techniques expérimentales**

Ce paragraphe nous permet de détailler les différents protocoles expérimentaux utilisés pour réaliser les dispersions et les composites et également de répertorier l'ensemble des techniques de caractérisation employées dans cette étude.

### **II.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites**

#### **II.1.1.1. Composition du système**

Les nanotubes de carbone Graphistrength® C100 lot 6068

- *Protocole de purification*

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

« pulpes » de nanotubes de carbone. Il est aussi possible de les lyophiliser pour limiter leur compaction [Maugey].

- *Taux d'impuretés après purification*

Les analyses thermogravimétriques, effectuées dans le travail de thèse de A. Lucas [Lucas Thèse], sur les nanotubes de carbone Graphistrength® C100 lot 6068 (figure II-1) montrent que le protocole de purification employé est efficace, puisque les taux d'impuretés, après purification, sont de l'ordre de 3<sub>wt</sub>%. Ce taux d'impuretés est attribué au fer resté encapsulé dans les nanotubes de carbone.

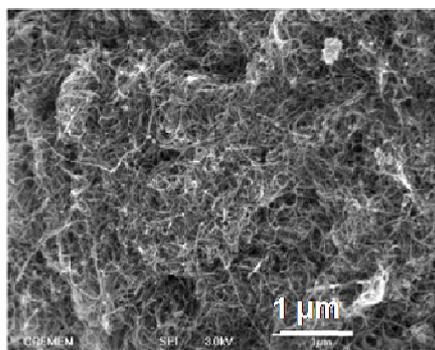


Figure II-1 : Cliché de microscopie optique à balayage (MEB) de MWNTs Arkema lot 6068 après purification par acide sulfurique [Lucas Thèse]

- *Groupements chimiques à la surface des MWNTs purifiés*

Nous avons mesuré, sur les nanotubes de carbone Graphistrength® C100 lot 6068, le nombre de groupements carboxyliques par le biais d'une titration acido-basique sélective des fonctions carboxyliques et décrite dans la littérature [Hu]. Ce dosage consiste à neutraliser les fonctions carboxyliques à la surface des nanotubes de carbone par le bicarbonate de sodium et à doser par retour l'excès de cette base par une solution d'acide chlorhydrique. En suivant ce protocole, nous avons déterminé une fraction massique de groupements carboxyliques inférieure à 0.17<sub>wt</sub>%, ou, en convertissant, une teneur de 0.15 mmol de groupements COOH par gramme de MWNTs.

Nous pouvons comparer ces valeurs au travail de A. Lucas qui a utilisé le dosage de Boehm [Lucas Thèse]. Ce dosage consiste à neutraliser les fonctions de surface acides à l'aide de bases à force croissante et de doser par retour l'excès de base par une solution d'acide chlorhydrique. Les bases utilisées sont NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et permettent d'identifier et de quantifier respectivement les fonctions acides carboxyliques, lactones, phénol et carbonyle.

Les résultats obtenus par la méthode de Boehm sont à interpréter avec prudence à cause du manque de précision dans les concentrations des solutions servant aux dosages, les taux de

fonctions acides à la surface des nanotubes de carbone étant relativement faibles par rapport aux taux de fonctions acides dosées généralement sur des carbones activés par la méthode de Boehm. De plus, les billes d'alumine présentent probablement des fonctions hydroxyles à leurs surfaces, qui sont titrées par ce dosage.

Cette méthode permet de déduire que sur les MWNTs Arkema lot 6068, il y a :

Dosage des fonctions acides de surface (mmol.g<sup>-1</sup>)

| MWNTs Lot Arkema | Acides carboxyliques | lactones | phénols | carbonyles | total |
|------------------|----------------------|----------|---------|------------|-------|
| 6068             | 0.63                 | 0.73     | 0.51    | 0.95       | 2.82  |

Table II-1 : Tableau récapitulatif des fonctions acides de surface (mmol.g<sup>-1</sup>) sur les MWNTS Arkema lot 6068 <sup>[Lucas Thèse]</sup>

Les valeurs obtenues par les deux dosages sont du même ordre de grandeur, ce qui nous permet d'affirmer que la quantité de groupements carboxyliques présents à la surface des MWNTs est très faible. Ainsi, les nanotubes de carbone purifiés et utilisés dans cette étude peuvent être considérés comme des particules neutres ou très faiblement chargées quelles que soient les conditions de pH <sup>[Tsang, Bartholome]</sup>.

### Le poly(acide acrylique)

Le poly(acide acrylique) qui sera majoritairement employé dans ce travail est un polyélectrolyte issu de chez Aldrich et dont la masse moléculaire en poids est de 450 000 g.mol<sup>-1</sup> (figure II-2).

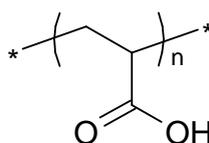


Figure II-2 : Structure chimique du monomère du poly(acide acrylique)

Masse moléculaire moyenne en poids du monomère = 72 g.mol<sup>-1</sup>

Un monomère de PAA correspond à deux liaisons C-C d'une longueur de 1.53 Å. En tenant compte des angles des carbones tetragonaux de 109°, la longueur d'un monomère est égale à 2.48 Å. Le nombre moyen de motif par chaîne ou degré de polymérisation est de 6250 soit une longueur moyenne par chaîne d'environ 800 nm.

Lors de l'étude de l'influence du poids moléculaire sur l'état de dispersion, plusieurs poids moléculaires différents ont été testés :

|     | Masses moléculaires en poids (g.mol <sup>-1</sup> ) |
|-----|---|
| PAA | 450 000   |
|     | 2 000   |
|     | 1 079 000   |

Table II-2 : Type de poly(acide acrylique) employés

### Le poly(vinyle alcool)

Le poly(vinyle alcool) est utilisé dans cette étude comme agent filmifiant pour élaborer des composites PAA/MWNT, l'objectif étant d'étudier le comportement du système PAA/MWNT dans des formulations de films. Nous avons privilégié ici un PVA de haute masse moléculaire et à fort taux d'hydrolyse. Le PVA utilisé présente une masse molaire moyenne de 195 000 g.mol<sup>-1</sup> et un taux d'hydrolyse d'environ 98%. Il est fourni par la société Seppic sous la dénomination Mowiol 56-98 (figure II-3).

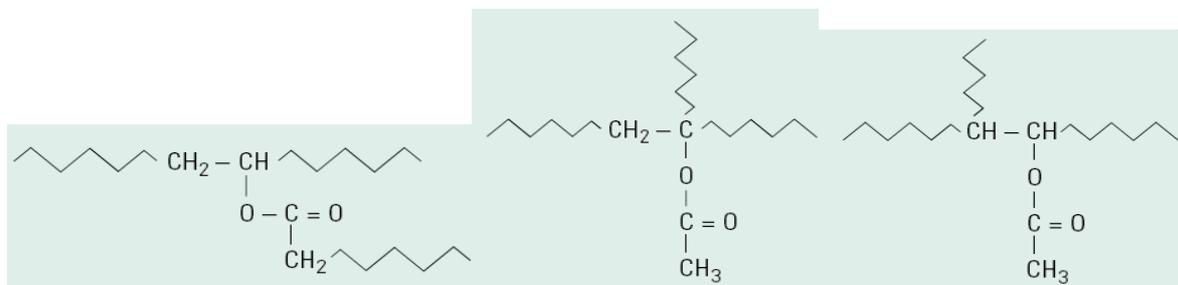


Figure II-3 : Différentes formes de structures branchées de PVA [Mowiol].

#### II.1.1.2. Préparation des dispersions

Les suspensions de PAA/MWNTs sont élaborées de la manière suivante. Une solution de PAA à une concentration donnée et à un pH donné est tout d'abord préparée. Le pH est ajusté par l'ajout d'une solution à 0,01 M d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de soude. Cette solution dont le pH est ajusté, est ensuite ajoutée dans un pilulier à la « pulpe » de nanotubes de carbone purifiés.

#### II.1.1.3. Homogénéisation ultrasonore des dispersions

Les ultrasons sont appliqués aux dispersions en plongeant directement la microsonde dans la dispersion. Le générateur d'ultrasons employé est un Branson « Digital Sonifier S-450D » de puissance maximale  $P_{US} = 400$  W, équipé d'une microsonde en alliage à base de titane de diamètre 3 mm (figure II-4). L'amplitude de vibration est fixée à 30% de l'amplitude de vibration maximale (228  $\mu$ m) ce qui correspond à une puissance de  $P_{US} \approx 20$  W pour les conditions données. Les ultrasons ne sont pas appliqués de manière continue mais sous

forme de pulsations à des intervalles de 0.5 s d'application pour 0.2 s d'arrêt. Un bain de glace est utilisé pour réfrigérer les dispersions pendant l'application des ultrasons.

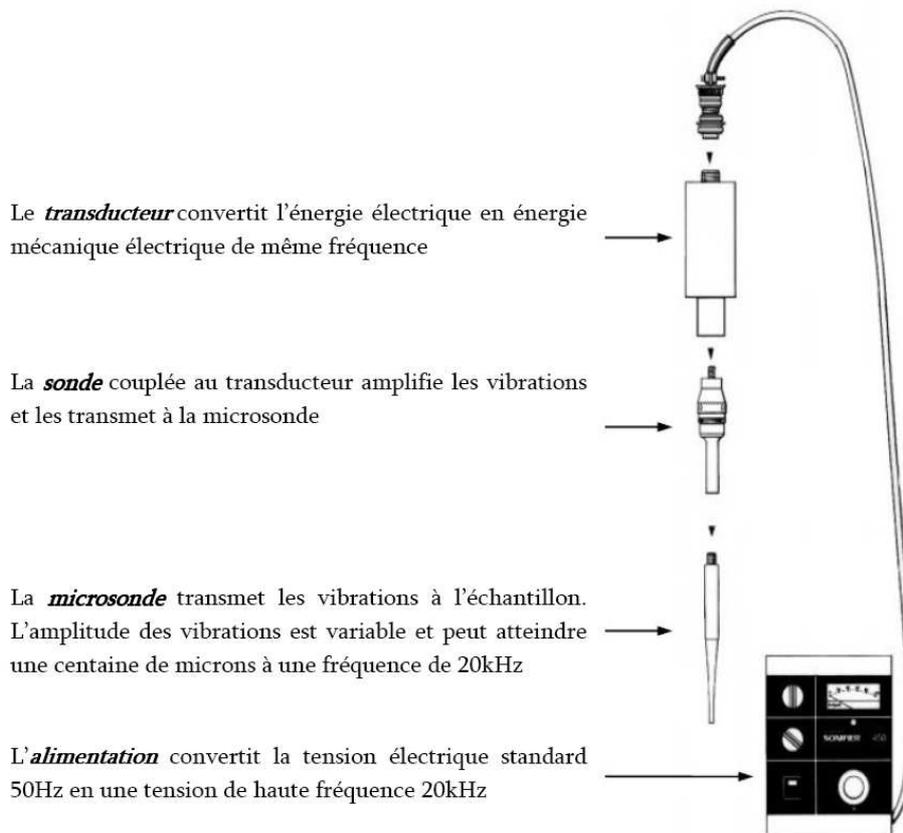


Figure II-4 : Schéma du montage expérimental d'homogénéisation des dispersions par les ultrasons.

#### II.1.1.4. Séchage des composites

Les composites finaux sont formés à partir des dispersions PAA-MWNT à un pH et à une concentration en MWNTs et PAA fixés et qui sont ensuite mélangées à des solutions de PVA. Nous avons choisi d'utiliser le PVA pour sa grande solubilité dans l'eau et surtout pour ses bonnes propriétés de filmification. En effet, les dispersions de PAA-MWNTs ne forment pas de film. Il a été vérifié par microscopie optique et par spectrophotométrie UV-visible que l'ajout de PVA aux dispersions PAA-MWNTs ne déstabilisait pas ces dispersions.

L'élaboration de composites, contenant 66% de nanotubes de carbone au final, est effectuée en mélangeant 1.5 g de dispersions PAA/MWNT contenant 0.3<sub>wt</sub>% de nanotubes et 0.09<sub>wt</sub>% de PAA avec 0.5 g d'une solution de PVA à 0.2<sub>wt</sub>%.

Ces suspensions sont séchées sur une surface en verre non traitée pendant 48 heures à température ambiante et à pression atmosphérique. Les composites ont une épaisseur de 40  $\mu\text{m}$  environ et ont une surface de 4  $\text{cm}^2$ . Ces films contiennent alors des taux de 66<sub>wt</sub>% en nanotubes de carbone, 22<sub>wt</sub>% en PVA et 14<sub>wt</sub>% en PAA.

## II.1.2. Techniques expérimentales

### II.1.2.1. Spectrophotométrie UV-visible

#### Principe et composition de l'appareil

Cette méthode est utilisée dans ce travail pour quantifier la concentration en nanotubes de carbone dans les dispersions de poly(acide acrylique) et de nanotubes de carbone dans l'eau. Elle permet d'obtenir des spectres sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance, en fonction des longueurs d'onde repérées en abscisse, en nanomètres. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution :

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

avec  $A$  l'absorbance, paramètre optique sans dimension

$l$  l'épaisseur de la solution traversée (cm)

$c$  la concentration molaire ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$\epsilon_{\lambda}$  le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde  $\lambda$  à laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )

Cette loi est vérifiée dans les conditions suivantes :

- la lumière utilisée doit être monochromatique
- les concentrations doivent être faibles
- la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène
- le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques
- le soluté ne doit pas donner des associations variables avec le solvant

Un spectrophotomètre est constitué d'une source lumineuse comportant deux lampes : une lampe au deutérium pour le proche UV et une lampe au tungstène pour la partie s'étendant vers le visible. Le faisceau émis par ces lampes rencontre un système dispersif. Les radiations sont dispersées par un réseau plan ou concave qui fait partie d'un montage appelé monochromateur. Enfin, l'appareil comporte un détecteur, qui converti en un signal électrique l'intensité de la radiation lumineuse qui l'atteint. Sa sensibilité dépend de la longueur d'onde.

### Préparation des échantillons

Les expériences ont été effectuées sur un spectrophotomètre UNICAM UV4 5000 E opérant à des longueurs d'onde entre 180 et 900 nm. Les mesures sont réalisées dans une cuve d'épaisseur 0.2 mm en quartz. Pour enregistrer les spectres d'absorbance décrits dans ce travail, des aliquots de 0,1 mL ont été prélevés à différents intervalles de temps pendant le processus de passage aux ultrasons et ont été dilués 20 fois afin de pouvoir enregistrer des spectres avec une absorbance comprise entre 0 et 2. Les solutions utilisées pour diluer ces prélèvements sont des solutions aqueuses de PAA ajustées à la concentration de la dispersion d'origine afin de prévenir toute désorption du polymère. Une fois la dilution effectuée, la suspension est centrifugée pendant 15 minutes à 3 500 tours par minute afin d'éliminer les éventuels agrégats présents dans la suspension. Le surnageant est ensuite prélevé et les spectres sont alors enregistrés. Ce protocole expérimental nous assure de mesurer, par spectrophotomètre UV-visible, la quantité de nanotubes de carbone individuellement dispersés. En effet, les nanotubes sous forme d'agrégats sédimentent rapidement pendant la centrifugation. Nous avons, d'autre part, vérifié que le PAA n'absorbait pas dans les gammes de longueurs d'onde étudiées (figure II-7) garantissant que l'absorbance mesurée est uniquement due aux nanotubes de carbone.

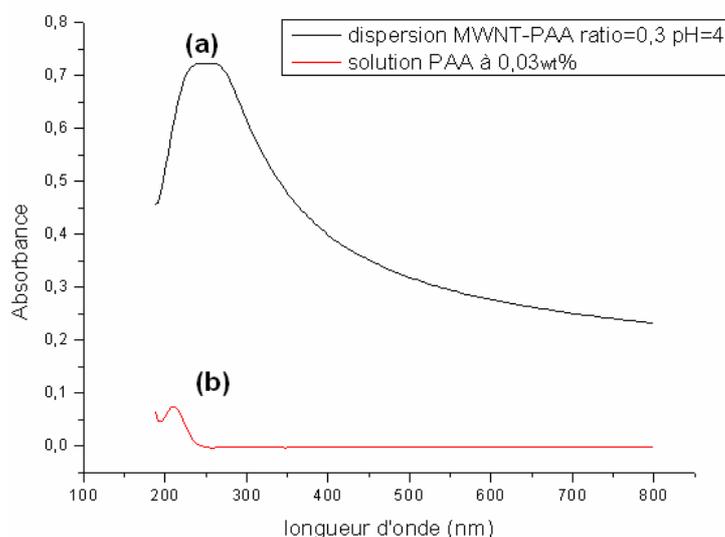


Figure II-7 : Spectres UV-visible de (a) une suspension à 0,1<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone et à 0,03<sub>wt</sub>% de poly(acide acrylique) dans l'eau (b) une solution à 0,03<sub>wt</sub>% de PAA

Le spectre (a) sur la figure présente un important pic d'absorbance à 273 nm qui est attribué aux nanotubes de carbone multiparois <sup>[Liu]</sup>. Nous nous servirons de ce pic à 273 nm pour comparer qualitativement puis quantitativement les suspensions PAA-MWNTs.

### II.1.2.2. Microscopie à force atomique

#### Principe et composition de la microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique ou « Atomic Force Microscopy » AFM est une microscopie à sonde locale, inventée par Binnig, Quate et Gerber en 1986 <sup>[Binnig]</sup>. Cette technique permet d'imager la structure des surfaces à l'échelle moléculaire. Cette technique est basée sur la mesure des forces d'interactions, attractives ou répulsives (van der Waals, électrostatique, magnétique) existant entre une pointe et la surface à analyser. La pointe est fixée à l'extrémité d'un levier flexible très sensible (figure II-8), et doit être la plus fine possible afin que l'interaction soit locale. Elle se déplace au voisinage ou au contact de la surface de l'échantillon. L'ensemble levier-pointe est appelé « cantilever ». Le levier permet d'amplifier les mouvements de la pointe. Une photodiode sensible à la position mesure la déflexion d'un faisceau laser se réfléchissant sur la surface libre du levier, celui-ci agissant comme bras de levier optique <sup>[Janot]</sup>. La photodiode est divisée en quatre quadrants afin de détecter les déplacements latéraux et transversaux du levier.

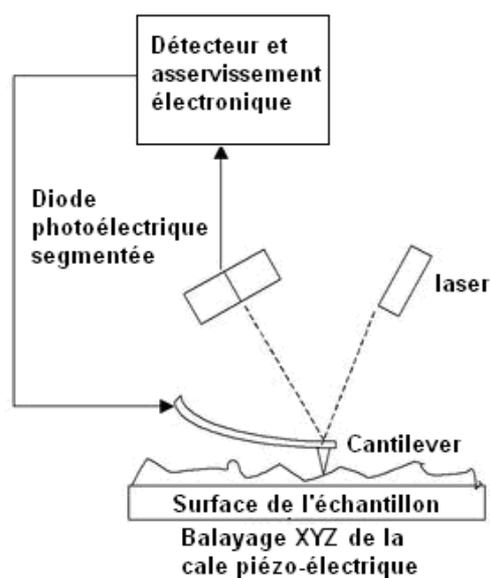


Figure II-8 : Schéma simplifié de fonctionnement d'un microscope à force atomique

La force  $F$  (N) s'exerçant sur la pointe est représentée par l'équation de la loi de Hooke :

$$F = k \times \Delta z$$

avec  $k$  la constante de raideur du ressort ( $\text{N.m}^{-1}$ )

$\Delta z$  la déflexion du levier (m)

Elle s'obtient en mesurant directement la déflexion  $\Delta z$  du levier. Cette déflexion  $\Delta z$  est elle-même mesurée à l'aide d'un faisceau laser qui arrive sur la face supérieure du levier, où il est réfléchi vers la photodiode à quatre quadrants. Ainsi, toute déflexion du levier induit une

déviations du faisceau laser qui sera détectée par la photodiode. Précisons que l'échantillon étudié est placé sur une cale piézo-électrique permettant de le déplacer suivant les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Ainsi, en évaluant en tout point la déflexion du laser, il est possible de constituer une cartographie de haute résolution des forces s'exerçant entre les atomes de la pointe et ceux de la surface. La représentation en code couleur de ces forces permet d'obtenir une image de la surface. Pour obtenir une image de la surface étudiée, deux modes distincts sont envisageables : le mode « contact » et le mode « tapping ».

Le mode « tapping » consiste à exciter le levier à une fréquence proche de sa fréquence de résonance (entre 280 et 500 Hz suivant les ressorts). Le levier se met alors à osciller et la pointe entre en contact avec la surface à la fréquence de l'oscillation. L'interaction entre la pointe et l'échantillon modifie l'amplitude des oscillations du ressort. Ces modifications sont enregistrées par l'asservissement, ce qui permet d'obtenir une image de la surface. Le contact intermittent entre la pointe et la surface limite le risque de dégradation ou de destruction des objets étudiés. Ce mode est toutefois difficile à employer en cellule liquide, puisque les oscillations vont provoquer des bruitages autour de la pointe entraînant une difficulté à enregistrer une image de la surface.

Le mode contact, utilisé dans cette étude, consiste à mettre la pointe en contact avec la surface et à déplacer la cale piézo-électrique dans les directions  $x$  et  $y$  de façon à balayer la surface. Un système d'asservissement commande le déplacement vertical (suivant  $z$ ) de la cale afin de maintenir la déflexion du ressort constante et donc de la force appliquée constante. La topographie de la surface est ainsi obtenue. Une autre méthode, dans ce mode, consiste à déplacer la pointe à une certaine hauteur fixée et constante en enregistrant la déflexion du ressort.

### Préparation des échantillons

L'appareil utilisé dans ce travail est le Digital Instruments nanoscope IIIa multimode. Pour obtenir des images de notre système, nous avons travaillé en cellule liquide standard pour se rapprocher au mieux des conditions en dispersion. La cellule est scellée par un anneau en silicone O-ring. De plus, nous avons choisi de travailler sur une surface HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), matériau qui imite au mieux la surface des nanotubes de carbone multiparois (mis à part le rayon de courbure des tubes) tout en nous affranchissant des problèmes liés à l'emploi de papier de nanotubes de carbone ou « buckypaper ». En effet, l'utilisation des papiers de nanotubes de carbone pose des problèmes d'absorption de solution et de rugosité, ce qui rend la détermination de l'adsorption du PAA trop difficile. L'HOPG est utilisé juste après son clivage, garantissant l'absence d'impuretés à chaque début d'expérience.

### II.1.2.3. Mesure de résistivité dans les composites

#### Principe de la mesure

Nous cherchons dans ce travail à rendre les composites conducteurs donc à minimiser le plus possible leur résistivité.

Deux résistivités différentes peuvent être mesurées sur un film composite : une résistivité surfacique et une résistivité volumique dans une direction perpendiculaire au film. Nous allons définir ces deux résistivités, en précisant que nous ferons dans ce chapitre principalement des mesures de résistivité surfacique.

La **résistivité volumique**  $\rho$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) par la relation (Figure) :

$$\rho = R \frac{S}{e}$$

avec  $R$  la résistance du film de composite ( $\Omega$ )

$S$  la section du film ( $\text{cm}^2$ )

$e$  l'épaisseur (cm)

La conductivité ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) est l'inverse de la résistivité :

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La **résistivité surfacique**  $\rho$  ( $\Omega \square$ )

$$\rho = R \frac{L}{d}$$

avec  $L$  la largeur du film (cm)

$d$  la distance entre les électrodes (cm)

Cette mesure s'affranchit de l'épaisseur du film de composite, mais l'épaisseur doit toutefois être identique entre les échantillons pour pouvoir comparer les mesures entre elles.

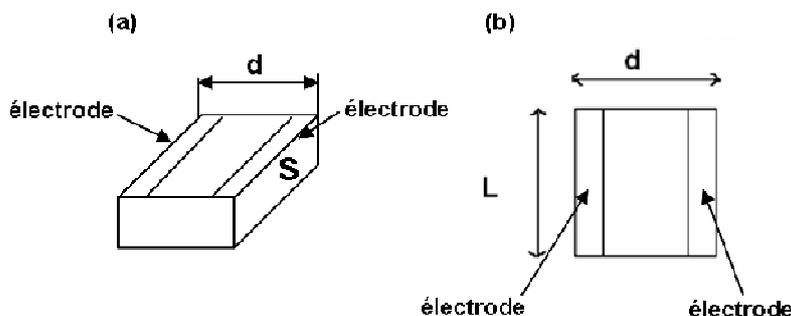


Figure II-9 : Schémas représentatifs des mesures de résistivités (a) volumique et (b) surfacique

### Préparation des échantillons

La laque d'argent est déposée à la surface du film en rectangle de 3 mm de largeur et de 9 mm de longueur, séparés par une distance  $d$  de 6 mm (figure II-9). Les dépôts de laque d'argent sont séchés pendant 24 heures. Les mesures de résistivité sont effectuées en appliquant une tension continue entre deux électrodes reliées à un conductimètre Keithley 2000. La limite haute de détection de l'appareil est de 100 M $\Omega$  de résistance.

Nous n'effectuons pas de mesures normées de résistivité car nous considérons que les lignes de champ hors de l'espace entre les électrodes peuvent être négligées et qu'ainsi la résistivité de surface mesurée est une approximation suffisante pour valider nos concepts. De plus, la procédure employée est identique dans chaque cas, ce qui nous autorise à comparer les mesures entre elles.

## **II.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly(acide acrylique) en solution**

L'objet de ce paragraphe est l'étude de dispersions de nanotubes de carbone par le PAA en faisant varier trois paramètres : le pH et les concentrations en nanotubes de carbone et en polyélectrolyte. Pour réaliser cette étude, nous commencerons par déterminer les conditions optimales de dispersion du système PAA-MWNT, puis nous verrons l'ensemble des paramètres influençant son état de dispersion. Enfin, nous définirons les conditions optimales de dispersion et nous discuterons les mécanismes d'adsorption et de stabilisation du PAA sur les nanotubes de carbone.

### **II.2.1. Résultats**

#### **II.2.1.1. Détermination rapide du ratio fournissant une dispersion homogène**

Les dispersions de nanotubes de carbone MWNTs et de poly(acide acrylique) PAA dans l'eau ont tout d'abord été préparées en fixant la concentration en MWNTs à 0.1<sub>wt</sub>%, le pH autour de 5 et en faisant varier la concentration en PAA. Toutes les dispersions ont subi un passage aux ultrasons selon le mode opératoire décrit précédemment, donc un temps de passage identique pour chacune d'elles. Il est connu que les ultrasons affectent la taille des nanotubes de carbone [Ahir, Badaire 2004, Hennrich Hilding, Lucas 2009] ainsi que celle des chaînes de polymère [Schmid, Melville, Nguyen].

Des études précédentes ont permis de déterminer les meilleures conditions de dispersion par le biais d'observations macroscopiques et par microscopie optique [Vigolo]. La qualité de la dispersion est déterminée en vérifiant l'absence d'agrégats visibles dont le diamètre est supérieur à la résolution du microscope optique, typiquement un micromètre.

Nous avons estimé le ratio massique optimal, soit le ratio de la concentration massique en PAA sur celle des MWNTs permettant d'obtenir les meilleures qualités de dispersion, autour de 0.3 avec un temps d'ultrasons appliqué à la dispersion de 120 minutes environ. La valeur de ce ratio est la même pour un pH de 9, avec toutefois une quantité d'agrégats très importantes dans la dispersion à ce pH.

La plupart des agents dispersants, employés pour stabiliser les nanotubes de carbone tels que les tensioactifs [Vigolo] ou les biopolymères [Badaire 2005], nécessitent d'incorporer une quantité au moins égale à la quantité de nanotubes de carbone. Pour les tensioactifs, la concentration en solution doit être supérieure à la concentration micellaire critique ou cmc, c'est-à-dire la concentration à partir de laquelle des micelles sont présentes en solution. Ici, nous incorporons seulement 0.03<sub>wt</sub>% de PAA pour disperser 0.1<sub>wt</sub>% de MWNTs. Nous pouvons conclure, d'après ce ratio, que le PAA est un bon dispersant des nanotubes de carbone.

### II.2.1.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Les observations macroscopiques et microscopiques ne sont que qualitatives et ne permettent donc pas de différencier finement deux dispersions entre elles. Nous avons donc eu besoin de recourir à une technique capable de quantifier la concentration exacte en nanotubes de carbone dispersés. La spectrophotométrie UV-visible s'est avérée une technique fiable pour déterminer la concentration en nanotubes de carbone dispersés par des tensioactifs [Attal, Grossiord, Yu]. Nous avons utilisé cette technique pour l'étude de notre système et établi une courbe d'étalonnage à pH = 5. L'absorbance du PAA a d'abord été enregistrée pour vérifier l'absence de pic le long de la gamme de longueurs d'onde testées (voir Figure II-7).

Pour établir la droite d'étalonnage, une dispersion « mère » de concentration en PAA de 0.03<sub>wt</sub>% et de concentration 0.1<sub>wt</sub>% en MWNTs, ayant subi un temps de passage aux ultrasons de 120 minutes, est diluée en cascade par une solution de PAA à la concentration de 0.03<sub>wt</sub>% et au pH = 5 (figure II-10). Avant chaque mesure, nous centrifugeons les dispersions diluées.

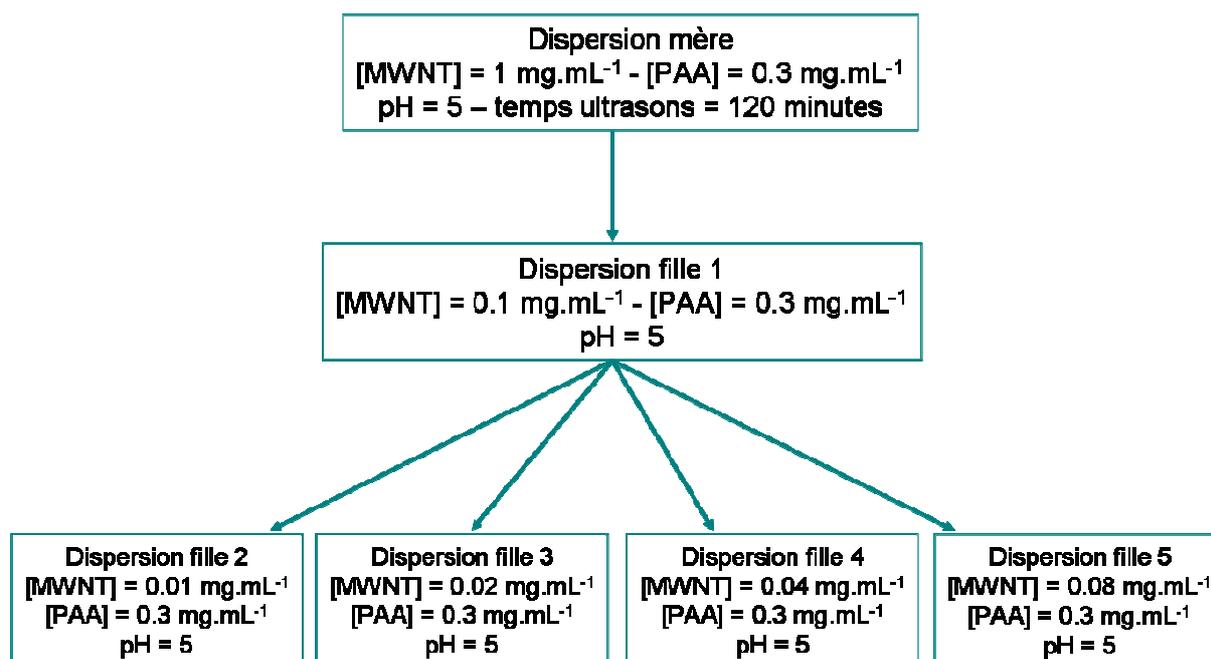


Figure II-10 : Schéma de dilution d'une dispersion PAA/MWNT de ratio = 0.3 pour établir la courbe d'étalonnage.

Or à l'issue de l'homogénéisation ultrasonore, il est visible, même à pH = 5, qu'une petite fraction de MWNTs n'est pas dispersée. Afin de déterminer les concentrations exactes des dispersions filles, il faut déterminer par extrait sec la masse de MWNTs réellement dispersés dans la dispersion mère. L'extrait sec nous fournit la valeur de la masse résiduelle après séchage à l'étuve donc après évaporation de l'eau. Cette masse représente en fait la somme de la masse de MWNTs dans le surnageant et de celle du polyélectrolyte PAA, qui se décompose elle-même en la somme de la masse de PAA adsorbé sur les MWNTs et celle du PAA libre en solution.

Afin de connaître la masse réelle de MWNTs sans celle du polymère, des manipulations et un calcul sont effectués sur la dispersion mère. Tout d'abord, un extrait sec du surnageant de la dispersion mère est obtenu. Celui ci donne la masse de MWNTs dispersés, celle du PAA adsorbé sur les MWNTs et celle du PAA en solution. Puis, une filtration du surnageant est effectuée à l'aide d'une seringue munie d'un filtre, dont la porosité de la membrane est suffisamment petite pour retenir les MWNTs enrobés de polymère. Cette filtration permet de séparer le complexe MWNT-PAA du PAA en solution. Il est alors possible à partir des deux valeurs obtenues de déduire la masse qui représente le complexe PAA-MWNT sans celle du PAA en solution. Enfin, connaissant les masses de MWNTs et de PAA initialement introduites dans la dispersion mère, les masses de PAA adsorbé sur les MWNTs et celle des MWNTs dispersés sont alors déduites. Ainsi, nous en concluons que 94% des nanotubes de carbone initialement introduits sont effectivement dispersés dans la suspension mère et 17% du PAA est adsorbé sur les nanotubes de carbone. Ces données peuvent être converties en

mg de PAA par m<sup>2</sup> de nanotubes de carbone en utilisant la densité des nanotubes de carbone multiparois de 1.75 g.cm<sup>-3</sup> [Shaffer]. Ainsi 1.1 mg de PAA sont adsorbés sur 1 m<sup>2</sup> de nanotubes de carbone multiparois. Badaire *et al.* utilisent 2.2 mg d'ADN dénaturé par mètre carré de fagot de nanotubes de carbone simple paroi [Badaire Thèse]. La quantité de PAA adsorbée sur les nanotubes de carbone est donc une valeur dans la norme pour un agent dispersant des nanotubes de carbone.

Il est donc désormais possible de procéder à une correction des concentrations.

|  | Concentrations en MWNTs (mg.mL <sup>-1</sup> ) |       |       |       |       |
|--|--|-------|-------|-------|-------|
| Concentrations théoriques de la dilution | 0.01   | 0.02  | 0.04  | 0.08  | 0.1   |
| Concentrations réelles après dilution    | 0.009  | 0.019 | 0.037 | 0.075 | 0.094 |

Table II-3 : Tableau récapitulatif des corrections de concentrations après calcul de la quantité de nanotubes de carbone réellement dispersée après 120 minutes d'ultrasons

Une fois cette correction de dilution effectuée, nous pouvons représenter les spectres UV-visible des surnageants des cinq dispersions filles en précisant les concentrations recalculées (Figure II-11).

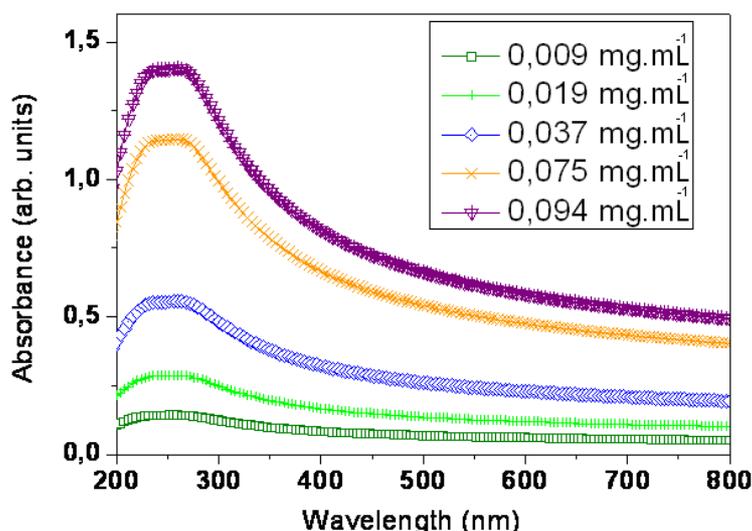


Figure II-11 : Spectres UV-visible donnant l'absorbance des dispersions filles diluées 20 fois en fonction de la longueur d'onde afin d'établir la courbe d'étalonnage

Les spectres de la figure II-11 présentent un maximum à 273 nm et plus la dilution est importante, plus l'absorbance mesurée est faible. Les concentrations indiquées dans la légende de la figure II-10 représentent les concentrations réelles des MWNTs dispersés.

La droite d'étalonnage est déduite des spectres de la figure II-11 en reportant les valeurs d'absorbance à 273 nm de chaque spectre sur un graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en MWNTs réellement dispersés (figure II-12).

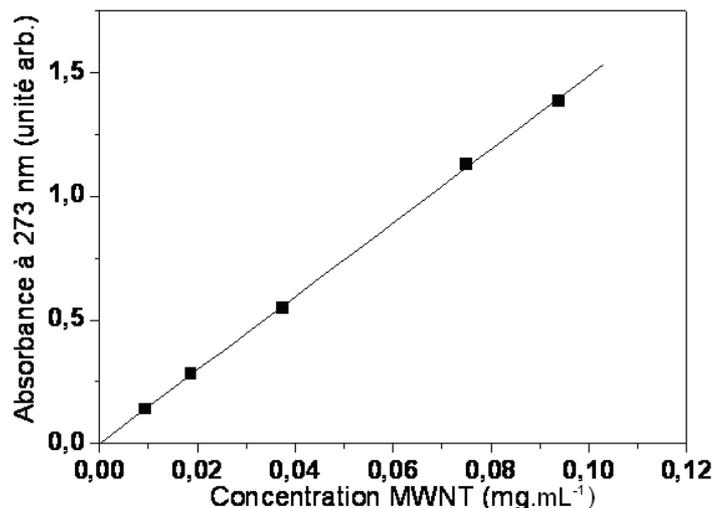


Figure II-12 : Courbe d'étalonnage représentant l'absorbance à 273 nm en fonction de la concentration en MWNT dans les solutions filles en mg.mL<sup>-1</sup>.

Les points reportés forment une droite passant par l'origine, ce qui satisfait la loi de Beer-Lambert (paragraphe II.1.1.2.1.). Cette droite permet ainsi de déterminer la concentration de MWNTs individuellement dispersés.

L'équation de droite permettant de faire la conversion absorbance – concentration en MWNTs en mg.mL<sup>-1</sup> est la suivante :

$$Y = 14.87X$$

Le dosage des fonctions carboxyliques (détaillé dans le paragraphe II.1.1.1.) nous a montré que très peu de fonctions sensibles au pH étaient à la surface des MWNTs. Nous en déduisons donc que les propriétés d'absorbance des MWNTs sont indépendantes du pH. C'est la raison pour laquelle cette droite d'étalonnage sera utilisée dans la suite de ce travail pour quantifier la concentration en MWNTs quelque soit le pH de la dispersion.

### II.2.1.3. Influence de différents paramètres sur l'état de dispersion du système

L'objectif de ce paragraphe est de caractériser de façon complète les dispersions de PAA-MWNT en faisant varier différents paramètres. Nous verrons ainsi l'influence du temps d'ultrasons et des concentrations en nanotubes de carbone et en polyélectrolyte, celle du pH et de la masse moléculaire du PAA, sur l'état de dispersion du système PAA-MWNT.

#### Effet du temps d'ultrasons, de la concentration en polyélectrolyte et en nanotubes de carbone

L'influence du temps de passage aux ultrasons est étudiée par spectrophotométrie UV-visible à deux pHs : 5 et 9 et pour des ratios PAA/MWNT différents. Nous représentons

directement sur les graphiques de ce paragraphe la concentration en MWNTs en  $\text{mg.mL}^{-1}$  en fonction du temps de passage aux ultrasons en minutes en utilisant la courbe d'étalonnage établie au-dessus.

Toutes les courbes des figures II-15 et II-16 présentent la même tendance, c'est-à-dire un accroissement de la quantité en nanotubes de carbone dispersés avec l'augmentation du temps de passage aux ultrasons. Après un certain temps, variant de 50 à 150 minutes en fonction du ratio PAA/MWNT, la concentration n'augmente plus que très légèrement.

A  $\text{pH} = 9$  (figure II-13), les ratios PAA/MWNT égaux à 1, 5 et 0.5 ne sont pas optimaux car la concentration maximale en nanotubes de carbone dispersés est de  $0.2 \text{ mg.mL}^{-1}$  seulement, tandis que la concentration en nanotubes de carbone initialement introduite est de  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  après 120 minutes d'ultrasons. Les trois courbes de ratio 0.2, 0.3 et 0.4 montrent une concentration en nanotubes de carbone plus élevée et donc un meilleur état de dispersion. Nous retrouvons à ce  $\text{pH}$  le ratio optimal de 0.3, en bon accord avec les observations en microscopie optique. Bien que le ratio 0.3 soit celui qui permette d'obtenir la concentration en nanotubes de carbone dispersés la plus élevée, la concentration atteinte est de  $0.4 \text{ mg.mL}^{-1}$  après 180 minutes de passage aux ultrasons. Cela représente seulement moins de la moitié des nanotubes de carbone initialement introduits.

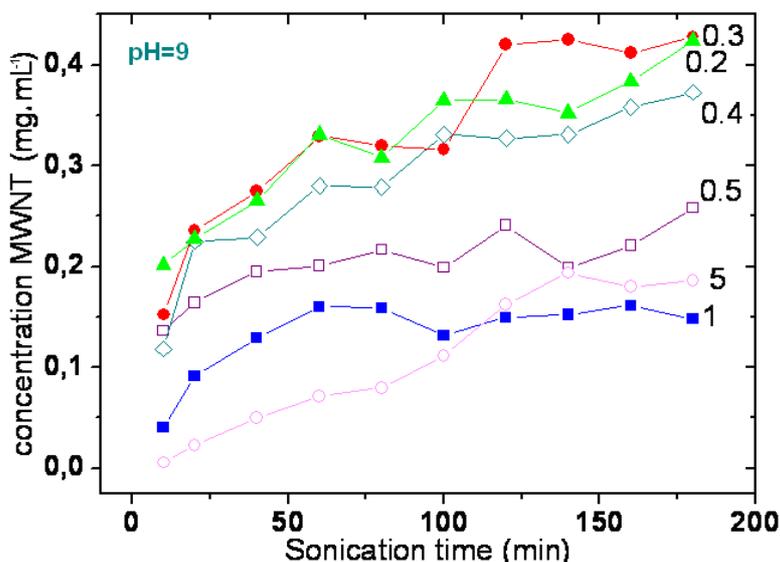


Figure II-13 : Graphique représentant la concentration en MWNTs en  $\text{mg.mL}^{-1}$  en fonction du temps de passage aux ultrasons pour des dispersions de ratio 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1 et 5 à  $\text{pH} = 9$

A  $\text{pH} 5$  (figure II-14), l'ordre dans les ratios est le même qu'au  $\text{pH}$  précédent et le ratio optimal PAA/MWNT est encore de 0.3. Par contre les courbes des ratios 0.3, 0.2 et 1 sont plus proches les unes des autres que pour le  $\text{pH} 9$ . Cela signifie que le pouvoir dispersant du PAA à  $\text{pH} 5$  est plus important qu'à  $\text{pH} 9$  et qu'il est moins sensible aux ratios PAA/MWNT. Quel que soit le ratio, la quantité de nanotubes de carbone dispersée est bien supérieure à

pH 5 qu'à pH 9. Une concentration optimale de presque  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  est atteinte pour le ratio PAA/MWNT de 0.3 après 150 minutes d'ultrasons. Ainsi, pratiquement la totalité des nanotubes de carbone initialement introduits est dispersée à pH 5.

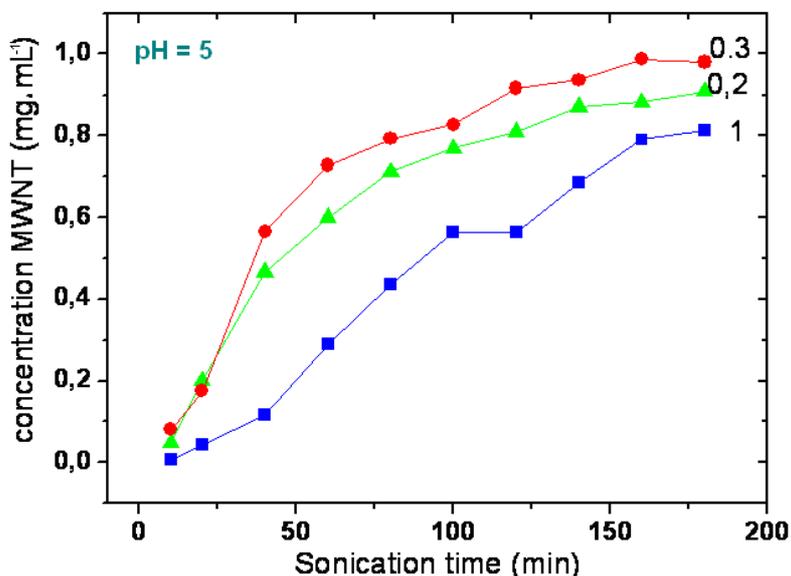


Figure II-14 : Graphique représentant la concentration en MWNTs en  $\text{mg.mL}^{-1}$  en fonction du temps de passage aux ultrasons pour des dispersions de ratios 0.2, 0.3 et 1 à pH = 5

Ces données permettent donc de servir de référence pour l'optimisation du temps de passage aux ultrasons pour le reste de l'étude. Nous avons confirmé dans ce paragraphe que le ratio PAA/MWNT optimal est de 0.3 et qu'il est invariable à pH 5 et à pH 9.

#### Effet du pH sur l'état de dispersion

Nous allons maintenant étudier l'effet du pH sur l'état de dispersion du système PAA-MWNT en fixant les concentrations en nanotube de carbone à  $1 \text{ mg.mL}^{-1}$  et en PAA à  $0.3 \text{ mg.mL}^{-1}$ , ce qui correspond aux concentrations du ratio optimal de 0.3. Parce que les ultrasons ont un effet connu sur les longueurs des nanotubes de carbone et des chaînes de polymères, nous appliquons une valeur fixe de temps d'ultrasons de 100 minutes sur l'ensemble des dispersions, pour pouvoir les comparer aux différents pHs.



Figure II-15 : Clichés de dispersions de ratio PAA/MWNTs de 0.3 avec une durée de passage aux ultrasons de 100 minutes à différents pH 2, 4, 5, 7 et 9.

Les observations macroscopiques (figure II-15) et microscopiques des dispersions montrent que le pH a un effet important sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone stabilisés par le PAA. La différenciation de la qualité de l'état de dispersion entre pH 4 et pH 7 est rendue très difficile en microscopie optique par l'absence d'agrégats visibles dans les dispersions et c'est la raison pour laquelle nous utilisons la spectrophotométrie UV-visible. L'allure des spectres UV-visible (figure II-16) confirme également cette grande dépendance de l'état de dispersion au pH. De haut en bas, les spectres représentent les pH : 5, 6, 7, 4, 9 et 2.

A pH 2, la qualité de la dispersion est très mauvaise. Il y a sédimentation complète de la suspension sous la forme d'agrégats floconneux, et ce après quelques minutes.

A pH 9, cette fois, bien que l'observation directe soit moins évidente qu'à pH 2, l'état de dispersion n'est pas non plus satisfaisant. Beaucoup d'agrégats sont présents dans la dispersion. Contrairement au pH 2, ils ne sédimentent pas rapidement. La présence de ces agrégats est confirmée par le spectre UV-visible à pH 9 (figure II-16 cercle vide) puisque l'absorbance mesurée est faible, ce qui implique que les nanotubes sous forme d'agrégats ont été éliminés par centrifugation avant la mesure par spectrophotométrie.

Pour les dispersions dont le pH est compris entre 4 et 7, les spectres d'absorbance permettent de quantifier les différences entre ces dispersions. Nous sommes capable alors de déterminer le pH optimal fournissant l'absorbance, donc la concentration en nanotubes dispersés la plus élevée. Ce pH optimal semble être situé autour de 5 bien que les valeurs d'absorbance correspondant aux dispersions à pH 6 et 7 soient assez proches de celle de 5.

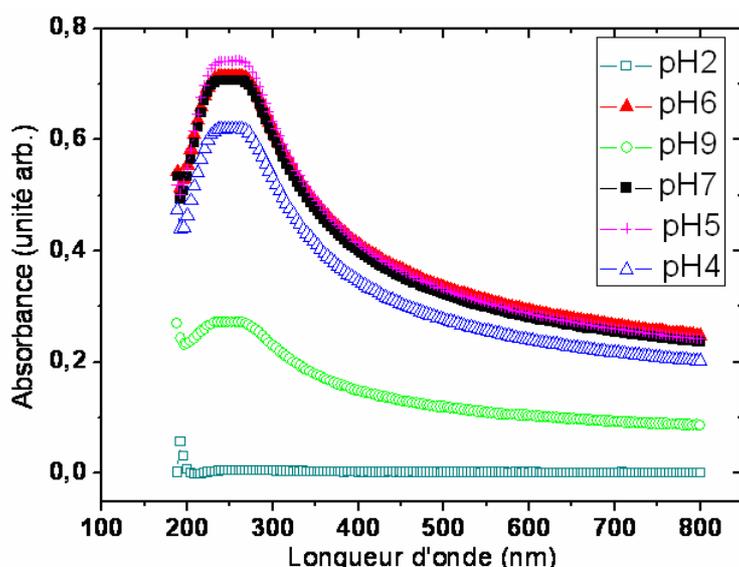


Figure II-16 : Spectres UV-visible représentant l'absorbance de dispersions de ratio PAA/MWNT = 0.3 à différents pH en fonction de la longueur d'onde

Nous concluons qu'il existe une gamme de pH intermédiaire pour laquelle le PAA joue de façon optimale son rôle d'agent dispersant.

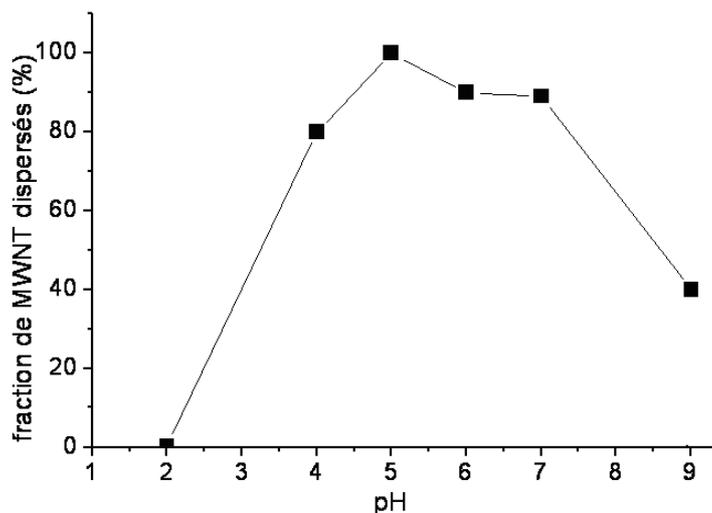


Figure II-17 : Fraction de MWNTs effectivement dispersés par le PAA en fonction du pH

Cet optimum est mis en valeur si nous représentons la fraction de MWNTs dispersés en pourcentage en fonction du pH (figure II-17).

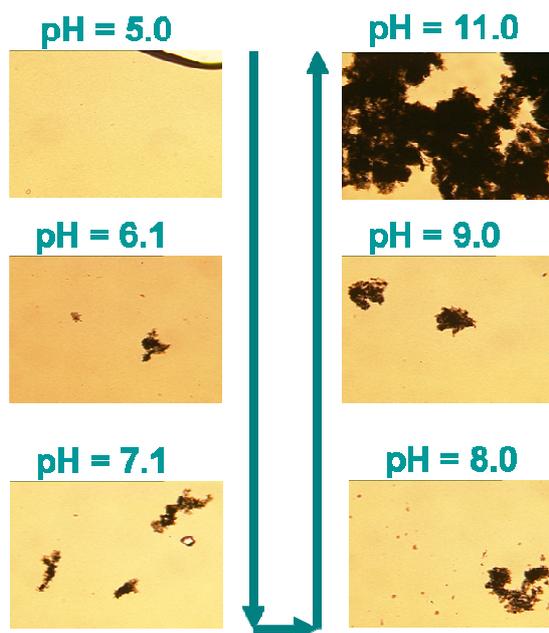


Figure II-18 : Clichés de microscopie optique rapportant l'évolution de l'état de dispersion d'une dispersion PAA-MWNT de ratio 0.3 en augmentant le pH de la solution de 5 à 11.

L'effet du pH est également visible lorsque le pH est augmenté de 5 à 11 et puis diminué de 11 à 2. La figure II-17 montre l'évolution de l'état de dispersion d'une suspension PAA/MWNT de ratio 0.3 observée par microscopie optique. Le pH est progressivement augmenté par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium à  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$  (1 unité pH environ par ajout) et la dispersion est observée en microscopie optique après chaque ajout. A pH 5,

la dispersion est exempte de tout agrégat visible. Au fur et à mesure de l'ajout d'une solution de soude de concentration  $0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ , des agrégats apparaissent pour aboutir à de gros amas d'agrégats à pH 11.

Lorsque le pH est diminué de 10 à 2 (figure II-19), il n'y a pas de re-dispersion. Les agrégats présents au départ ne se désagrègent que très légèrement autour de pH 5, puis une sédimentation a lieu à pH 2. Le cliché de microscopie optique de la dispersion à pH 2 est exempt de tout agrégat car il y a sédimentation complète de la dispersion.

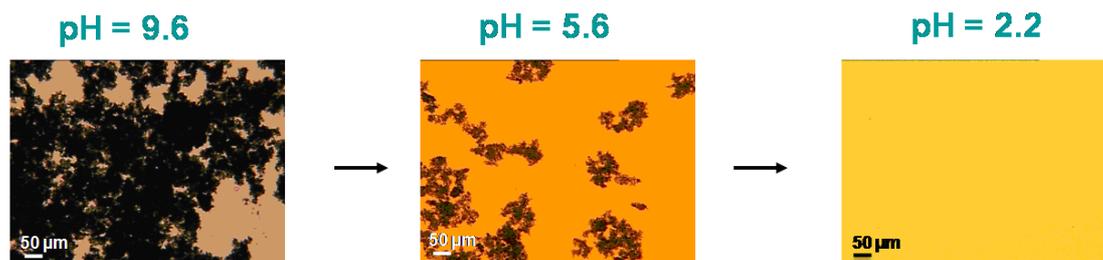


Figure II-19 : Clichés de microscopie optique présentant l'évolution de l'état de dispersion d'une suspension PAA-MWNT de ratio 0.3 en diminuant le pH de 10 à 2.

#### Effet de la masse moléculaire du poly(acide acrylique) sur l'état de dispersion

A l'exception de cette partie, le PAA utilisé dans tout ce chapitre est de poids moléculaire  $450\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Dans ce paragraphe uniquement, nous avons testé trois masses moléculaires différentes afin de déterminer leur effet sur l'état de dispersion du système PAA/MWNT. Les dispersions préparées contiennent une concentration identique en nanotubes de carbone et en polyélectrolyte respectant le ratio PAA/MWNT = 0.3. Les deux seuls paramètres qui varient suivant les dispersions sont la masse moléculaire du PAA et le pH de la dispersion.

- Comparaison des masses moléculaires de PAA de  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$

Les spectres d'absorbance de dispersions de nanotubes de carbone par le PAA de masses moléculaires  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et de  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont comparés à différents pHs : 4, 5 et 9. D'après la figure II-20, nous remarquons que quelque soit le pH considéré les absorbances mesurées pour la masse moléculaire  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont toujours inférieures à celles enregistrées avec la masse moléculaire  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

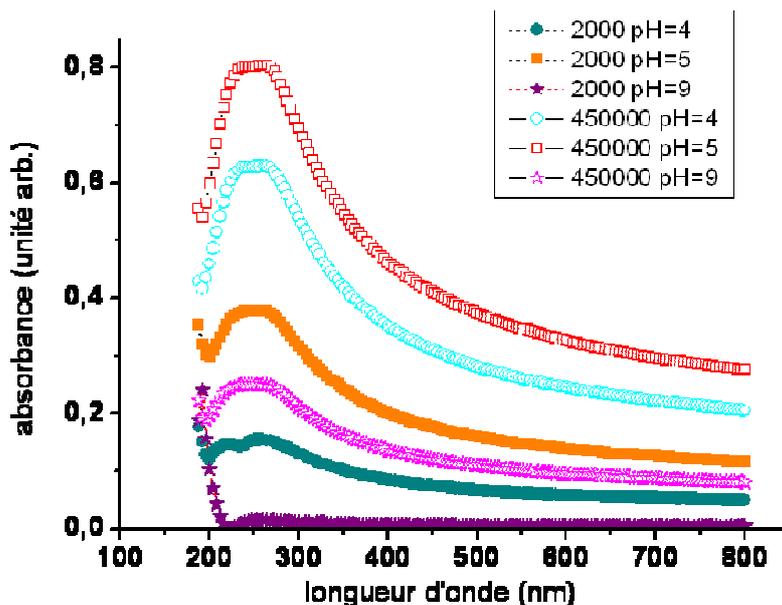


Figure II-20 : Comparaison de spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) de dispersions PAA-MWNT à pHs 4, 5 et 9 avec 2 masses moléculaires différentes  $2000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

Le PAA de masse moléculaire  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  est plus efficace à disperser les nanotubes de carbone par rapport au PAA de masse moléculaire  $2000\text{ g.mol}^{-1}$  dans les gammes de concentrations étudiées.

\* Comparaison des masses moléculaires de PAA de  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$

Les spectres d'absorbance de dispersions de nanotubes de carbone par le PAA de masses moléculaires  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et de  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont comparés aux pHs : 4, 5 et 9. D'après la figure II-21, nous remarquons que, quelque soit le pH considéré, les absorbances mesurées pour la masse moléculaire  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont toujours inférieures à celles enregistrées pour la masse moléculaire  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$ .

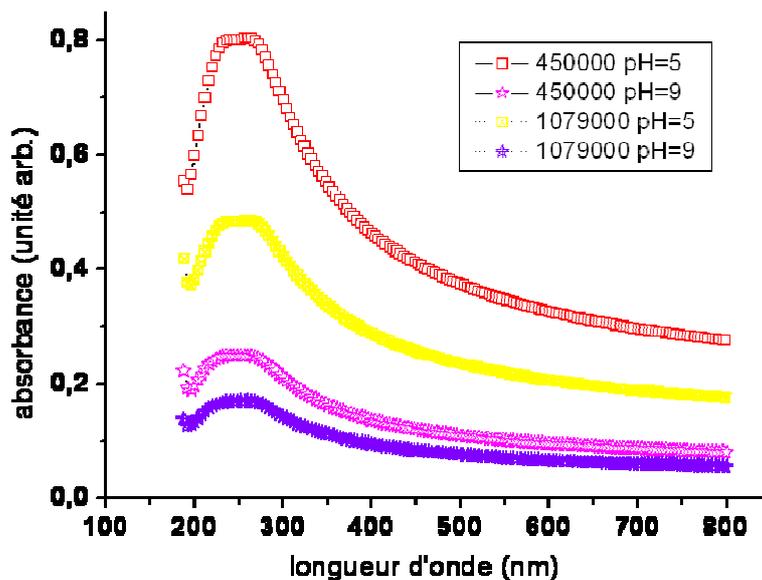


Figure II-21 : Comparaison de spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) de dispersions PAA-MWNT à pHs 4, 5 et 9 avec deux masses moléculaires différentes  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$

Le PAA de masse moléculaire  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  est plus efficace à disperser les nanotubes de carbone pour les concentrations considérés par rapport au PAA de masse moléculaire  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  toujours dans les proportions étudiées.

- Comparaison des masses moléculaires de PAA de  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$

Les spectres d'absorbance de PAA de masses moléculaires  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et de  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont comparés aux pHs : 5 et 9. Les absorbances obtenues pour la masse moléculaire  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  sont supérieures à celles de la masse moléculaire  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$  quelque soit le pH considéré (figure II-22). Ainsi les poids moléculaires élevés fournissent de meilleures dispersions que les faibles poids moléculaires dans les proportions étudiées.

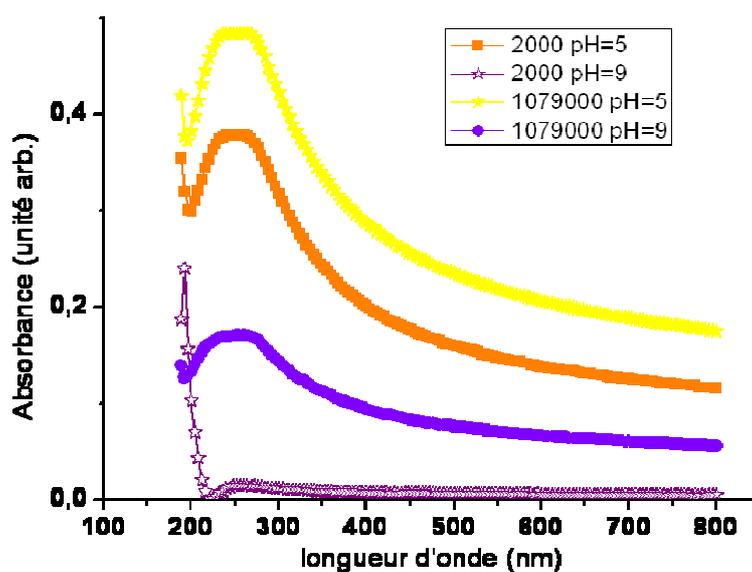


Figure II-22 : Comparaison de spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde (nm) de dispersions PAA-MWNT à pHs 5 et 9 avec deux masses moléculaires différentes  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  et  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$

Le changement de masse moléculaire influence ainsi fortement l'état de dispersion des suspensions PAA/MWNT.

### Effet de l'ajout de sel dans la dispersion

Nous avons mesuré l'effet de l'ajout de sel à une dispersion de ratio PAA/MWNT = 0.3 à pH = 9 par spectrophotométrie UV-visible. Deux protocoles différents ont été appliqués : le premier protocole nous permet de mesurer l'effet de sel sur l'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone, le second protocole de mesurer l'effet de sel après l'interaction du PAA avec les nanotubes de carbone.

Le protocole n°1 consiste à ajouter une concentration de sel de 0, 0.5 ou 5 g.L<sup>-1</sup> à trois dispersions différentes avant le passage aux ultrasons. Des prélèvements de chacune de ces dispersions et des centrifugations sont effectués avant les mesures des spectres UV-visible.

Le protocole n°2 consiste à ajouter le sel après avoir dispersé les nanotubes de carbone par le PAA avec l'aide des ultrasons. Trois dispersions sont obtenues de concentrations en sel de 0, 0.5 et 5 g.L<sup>-1</sup>. Des prélèvements de chacune de ces dispersions et des centrifugations sont également effectués avant les mesures de spectres UV-visible.

- *Influence du sel sur l'adsorption du PAA*

Nous suivons ici le protocole n°1. Nous remarquons, d'après la figure II-23, que l'ajout de 0.5 g.L<sup>-1</sup> de NaCl ne modifie pas l'absorbance de la dispersion. Par contre à 5 g.L<sup>-1</sup> de NaCl dans la dispersion, il y a une augmentation de l'absorbance donc de la quantité de nanotubes de carbone dispersés dans la suspension. Nous en déduisons donc que le sel améliore l'adsorption du PAA à pH 9.

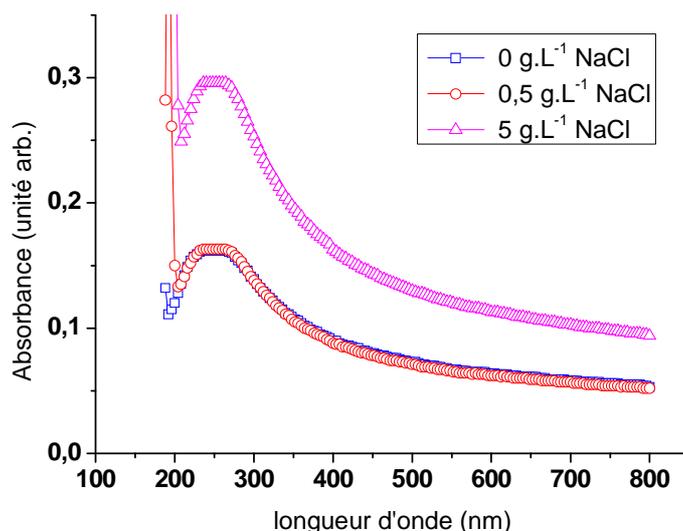


Figure II-23 : Spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une dispersion PAA/MWNT préparée à pH = 9 selon le protocole n°1 et contenant 0, 0.5 ou 1.5 g.L<sup>-1</sup> de chlorure de sodium NaCl.

- Influence du sel après interaction du PAA avec les nanotubes de carbone

Nous regardons dans ce paragraphe l'effet du sel après formation des dispersions de nanotubes de carbone par le PAA par le biais du protocole n°2. Nous remarquons, d'après la figure II-24, que l'ajout de sel a beaucoup moins d'impact dans ce cas que dans le précédent. Toutefois, une légère diminution de l'absorbance est observée avec l'ajout de sel aux deux concentrations de 0.5 et 5 g.L<sup>-1</sup> à pH 9.

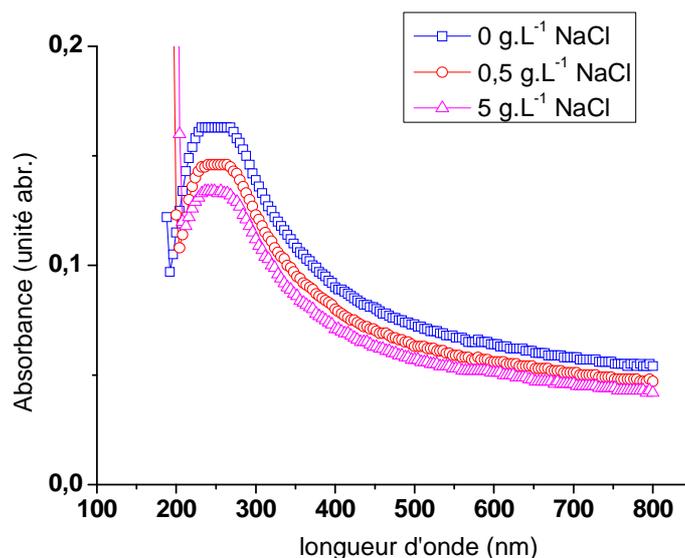


Figure II-24 : Spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde de dispersions PAA/MWNT préparées à pH = 9 selon le protocole n°2 et contenant 0, 0.5 ou 1.5 g.L<sup>-1</sup> de chlorure de sodium NaCl.

### II.2.1.4. Dispensions plus concentrées en nanotubes de carbone

Nous avons souhaité augmenter les quantités de nanotubes de carbone dispersés par le PAA. Pour cela, nous avons conservé le ratio optimal PAA/MWNT de 0.3 tout en augmentant la concentration en nanotubes à 0.3<sub>wt</sub>% puis à 0.6<sub>wt</sub>%.

Ratio PAA/MWNT = 0.3 avec 0.3<sub>wt</sub>% de MWNT à pH = 5

Pour réaliser les mesures de spectrophotométrie UV-visible, les prélèvements de la dispersion de concentration en MWNTs de 0.3<sub>wt</sub>% et de concentration en PAA de 0.06<sub>wt</sub>% sont dilués par un facteur 60 par une solution de PAA à 0.06<sub>wt</sub>% à pH = 5. Nous obtenons après 180 minutes d'ultrasons une valeur d'absorbance de 1 (figure II-25), ce qui signifie que la totalité des nanotubes de carbone introduits au départ sont dispersés.

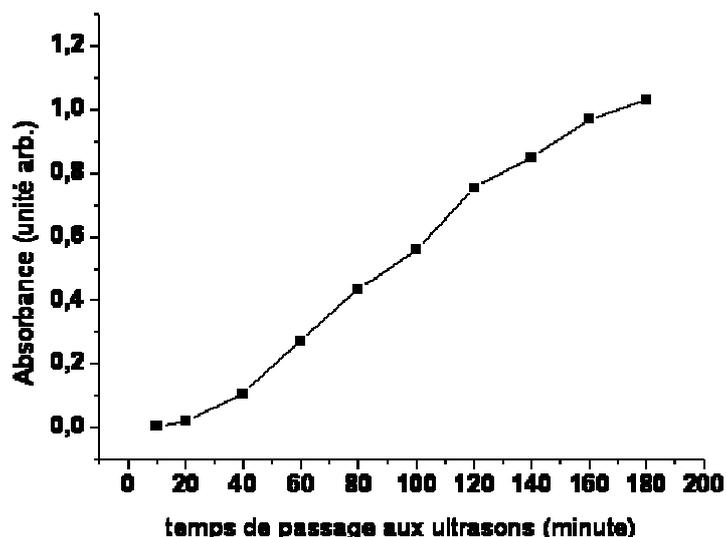


Figure II-25 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps de passage aux ultrasons d'une dispersion de ratio PAA/MWNT = 0.3 avec 0.3<sub>wt</sub>% de MWNT.

Nous en déduisons qu'en conservant le ratio 0.3, nous parvenons à disperser 0.3<sub>wt</sub>% de MWNTs après 180 minutes d'ultrasons. Nous parvenons donc à augmenter la quantité en nanotubes de carbone dispersés.

Ratio PAA/MWNT = 0.3 avec 0.6<sub>wt</sub>% de MWNT à pH=5

Les prélèvements de la dispersion de concentration en MWNTs de 0.6<sub>wt</sub>% et de concentration en PAA de 0.18<sub>wt</sub>% sont dilués par un facteur 120 par une solution de PAA à 0.18<sub>wt</sub>% à pH = 5. Nous obtenons après 180 minutes d'ultrasons une valeur d'absorbance de

0.099 (figure II-26), ce qui correspond à une concentration en MWNTs de 0.84 mg/ml. Cette concentration est très loin des 6 mg.mL<sup>-1</sup> introduits au départ.

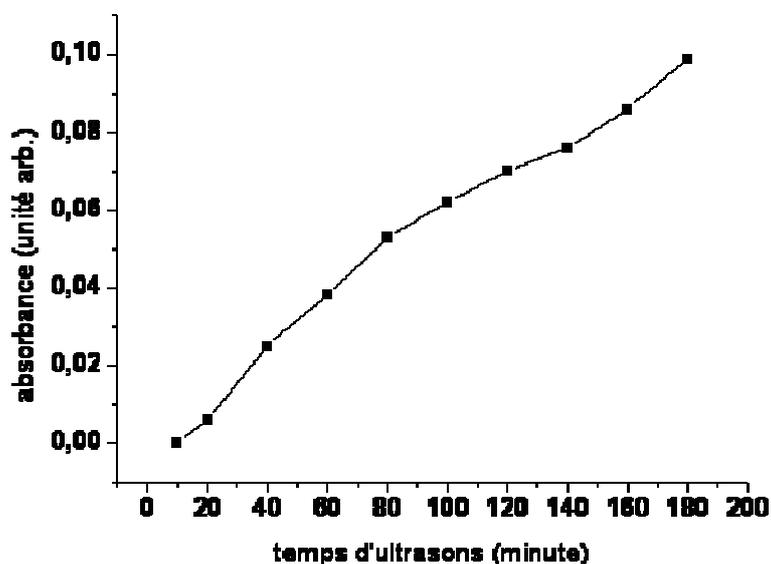


Figure II-26 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps de passage aux ultrasons d'une dispersion de ratio PAA/MWNT = 0.3 avec 0.6<sub>vwt</sub>% de MWNT.

Nous en déduisons que très peu de MWNTs sont dispersés après 180 minutes d'ultrasons et que le ratio 0.3 n'est plus optimal pour une concentration en MWNTs de 0.6<sub>vwt</sub>%.

La technique de spectrophotométrie UV-visible nous permet de décrire de manière qualitative et quantitative l'état de dispersion des suspensions PAA/MWNT. Toutefois, elle ne nous renseigne pas sur les mécanismes d'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone. Deux techniques expérimentales sont ainsi choisies pour mettre en évidence cette adsorption : les mesures d'angle de contact et la microscopie à force atomique.

#### II.2.1.5. Mesure d'angles de contact

Nous souhaitons mettre en évidence la différence d'affinité de solutions de PAA à différents pHs pour les nanotubes de carbone. Pour cela nous mettons en œuvre une méthode qui consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte de solution déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Cette mesure s'appelle la mesure d'angle de contact et rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface que l'on nomme aussi la mouillabilité. Lorsque le mouillage est parfait, l'angle de contact devient nul et donc l'étalement est maximum.

Pour effectuer ces mesures, les surfaces choisies doivent être homogènes et planes. L'utilisation de papier de nanotube de carbone est rendue difficile par l'inhomogénéité de la surface. Nous choisissons de remplacer celui-ci par une surface de graphite, dont la structure chimique est similaire aux nanotubes de carbone.

Nous mesurons ainsi les angles de contact d'une solution de poly(acide acrylique) à 0.03<sub>wt</sub>% à deux pHs : pH = 5 et pH = 9 sur du graphite. Les angles sont mesurés sur un cliché pris par une caméra lors du contact de la solution avec le graphite avec l'aide d'un logiciel de traitement d'image.

|               | graphite |        |
|---------------|----------|--------|
|               | pH = 5   | pH = 9 |
| eau           | 66.03    | 66.10  |
| PAA à 0.03wt% | 50.03    | 55.81  |

Table II-4 : Tableau récapitulatif des angles de contact mesurés pour de l'eau et une solution de PAA à 0.03<sub>wt</sub>% aux pHs 5 et 9.

Les solutions de PAA à 0.03<sub>wt</sub>% ont un angle de contact sur le graphite inférieur à celle de l'eau. D'autre part, les angles de contact de la solution de PAA à 0.03<sub>wt</sub>% à pH = 5 sont inférieurs aux angles de la solution de PAA à la même concentration mais à pH = 9. Ainsi, l'affinité de la solution de PAA à pH = 5 semble supérieure pour le graphite que la solution de PAA à pH = 9.

#### II.2.1.6. Mise en évidence des phénomènes d'adsorption par microscopie à force atomique

Les mesures d'angle de contact nous suggèrent des éléments de réponses sur les interactions ayant lieu entre les nanotubes de carbone et le PAA sans nous en apporter de preuves directes.

Afin de mieux comprendre pourquoi le PAA est moins efficace à stabiliser les nanotubes de carbone aux pHs inférieurs à 4 et supérieurs à 8, nous avons réalisé des caractérisations à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe techniques expérimentales de ce chapitre, nous nous plaçons en cellule liquide en présence de HOPG, matériau imitant au mieux les nanotubes de carbone.

Quatre solutions différentes sont introduites l'une après l'autre dans la cellule liquide et les images de la surface de graphite en présence de ces quatre solutions sont enregistrées 5 heures après l'introduction des solutions, pour s'assurer que le système est à l'équilibre (figure II-27).

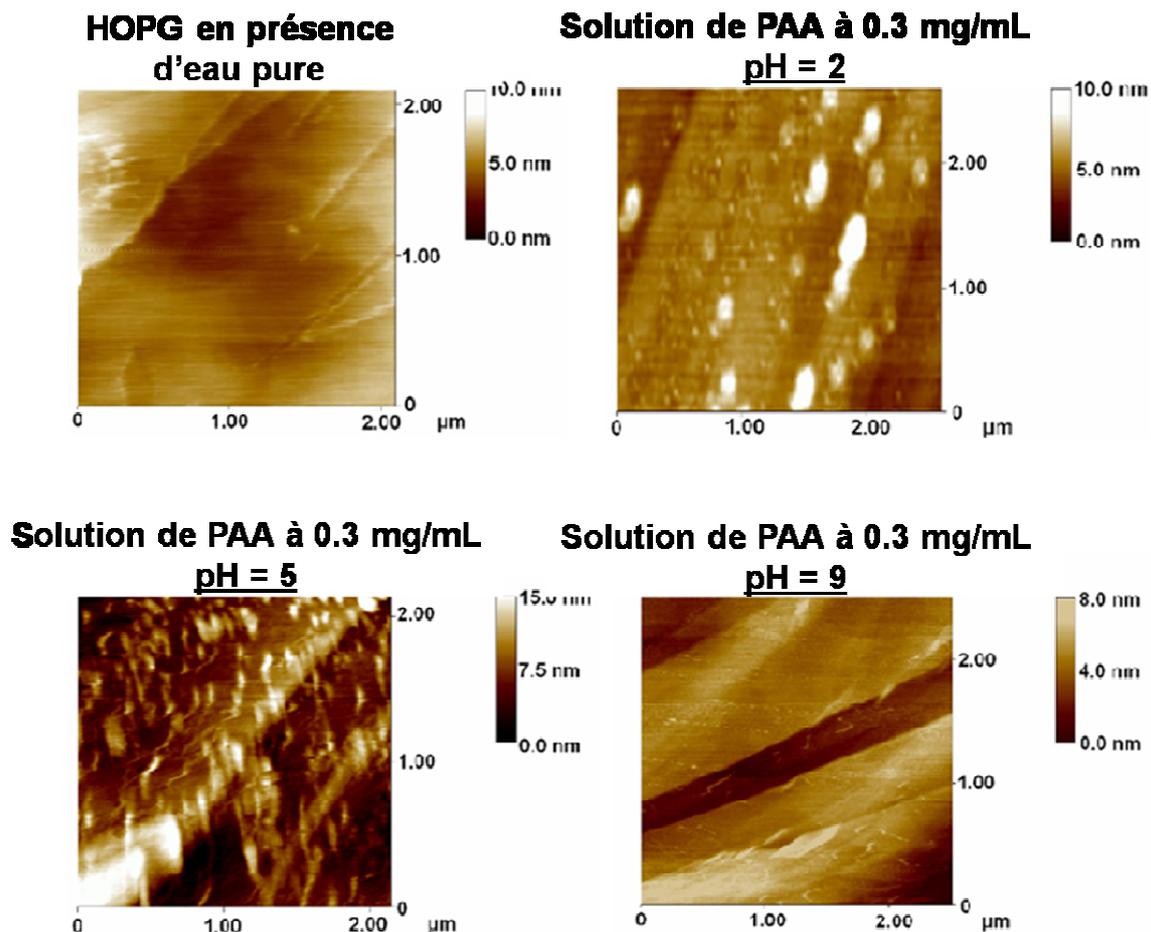


Figure II-27 : Images AFM en cellule liquide de surface de HOPG clivé mise en présence successivement d'eau pure puis de trois solutions de PAA à  $0.3 \text{ mg.mL}^{-1}$  aux pHs 2, 5 et 9.

#### HOPG en contact avec de l'eau pure

L'image AFM d'une surface HOPG en contact d'eau pure (figure II-27) présente les marches caractéristiques de ce type de matériau. La surface est propre grâce au clivage préalable de la surface.

#### HOPG en contact d'une solution de PAA à 0.03wt% à pH = 2

L'image AFM d'une surface HOPG en contact avec une solution de PAA à  $0.3 \text{ mg.mL}^{-1}$  à pH = 2 (figure II-27) présente une surface recouverte de points blancs de taille variable. La taille de ces points brillants varie de 60 nm pour les plus petits visibles à 500 nm pour les plus gros. Ces points blancs peuvent être attribués à du PAA adsorbé sur la surface du graphite, qui adopte une conformation sous forme de pelotes et même d'agrégats de pelotes dans le cas des points les plus gros.

#### HOPG en contact d'une solution de PAA à 0.03<sub>wt</sub>% à pH = 5

Au contact d'une solution de PAA à 0.3 mg.mL<sup>-1</sup> à pH = 2, la surface d'HOPG semble couverte de chaînes de PAA adsorbées mais ayant une conformation différente de celle adoptée au pH = 2 (figure II-27). L'image AFM montre une conformation beaucoup plus allongée, plus caractéristique de chaînes de polymères partiellement chargées. La longueur moyenne des chaînes sur ce cliché est d'environ 200 nm.

#### HOPG en contact d'une solution de PAA à 0.03<sub>wt</sub>% à pH = 9

Enfin, l'image AFM d'une surface HOPG en contact d'une solution de PAA à 0.3 mg.mL<sup>-1</sup> à pH = 9 présente cette fois une surface presque exempte de toute espèce adsorbée (figure II-27). Si nous comparons les images AFM d'une surface HOPG en contact avec de l'eau pure et d'une surface HOPG en contact d'une solution de PAA à pH = 9, nous constatons qu'elles sont très similaires. Ceci indique que les chaînes de PAA semblent ne s'adsorber que très peu sur le graphite à haut pH.

### **II.2.1.7. Discussion**

Nous venons de voir que de nombreux paramètres influencent l'état de dispersion du système PAA/MWNT. Dans cette discussion, nous tenterons de corrélérer les différents effets et paramètres étudiés et proposerons un scénario du mécanisme de dispersion du PAA en fonction du pH.

#### Phénomène de déplétion à hautes concentrations

Nous avons vu qu'à taux de nanotubes de carbone fixé 0.1<sub>wt</sub>% de MWNT, une augmentation de la concentration en PAA a tendance à dégrader la qualité de la dispersion (diminution de l'absorbance sur les figures II-13 et II-14), ce qui nous amène à définir le ratio 0.3 comme optimal dans les conditions étudiées. On peut se demander pourquoi la dispersion n'est pas meilleure lorsque l'on augmente la quantité d'agent dispersant. Nous réalisons une expérience supplémentaire. En partant cette fois-ci, d'une dispersion optimale de ratio 0.3 à pH = 5, nous ajoutons du PAA dans la dispersion de façon à augmenter ce ratio jusqu'à 1, puis jusqu'à 5. Les absorbances des trois dispersions réalisées (ratio 0.3, 1 et 5) sont comparées sur la figure II-28.

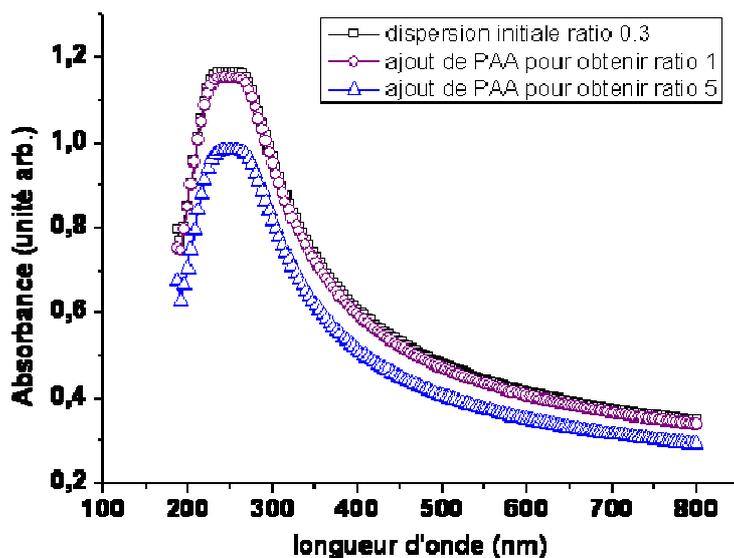


Figure II-28 : Spectres UV-visible donnant l'évolution de l'absorbance lors de l'ajout de PAA a une dispersion initiale à pH = 5 de ratio PAA/MWNT 0.3 avec 0.1<sub>wt</sub>% de MWNTs.

Une diminution de l'absorbance est observée, très légère pour le ratio 1, et plus forte pour le ratio 5, confirmant ainsi l'effet décrit. Trois mécanismes peuvent expliquer cette diminution de la qualité de la dispersion. Nous pouvons penser à du pontage des nanotubes par le polymère, hypothèse vite éliminable car ce mécanisme se produit plutôt pour de faibles concentrations en polymère et aurait déjà eu lieu pour le ratio 0.3 et 1 (voir chapitre I 1.4.8.). Le deuxième mécanisme possible pourrait être lié à de l'écrantage électrostatique lié à l'augmentation de la force ionique de la solution, qui se produit inévitablement lorsque l'on ajoute du PAA et de fait des contre-ions Na<sup>+</sup>. L'écrantage diminuerait ainsi les répulsions électrostatiques entre les nanotubes recouverts de PAA, provoquant une ré-agrégation partielle. Examinons cette hypothèse. Calculons tout d'abord la force ionique de la solution dans le cas du ratio 5 en utilisant la formule au chapitre I 1.5.1.1.. Pour le PAA de masse moléculaire 450 000 g.mol<sup>-1</sup>, le degré de polymérisation est égal à 6250. Cependant à haut pH, la condensation de Manning intervient afin d'assurer une distance de 7.2 Å entre charges et la taille du monomère est d'environ 2.5 Å, la condensation de Manning intervient alors pour un taux de charge de 0.35 ; le nombre de contre-ions peut ainsi être ramené à 2083 pour une chaîne. La concentration en contre-ions pour le ratio 5 est alors de 4.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>, ce qui engendre une force ionique d'environ 2.10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>.

Comparons cette force ionique à celle induite lorsque nous avons ajouté 5 g.L<sup>-1</sup> de sel dans une solution de ratio 0.3, et pour laquelle, rappelons le, seule une très faible déstabilisation de la dispersion est observée (figure II-24). Dans le cas de l'ajout de sel, la force ionique générée est de 4.10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup>. Cette force ionique est donc très supérieure à celle générée

par l'ajout de PAA pour monter au ratio 5. La très faible force ionique liée à l'ajout de polymère ne peut donc pas expliquer la déstabilisation de la dispersion observée sur la figure II-28.

Une hypothèse reste pour expliquer la déstabilisation, la déplétion. Ainsi que décrit au chapitre I, ce mécanisme se produit en présence d'une concentration suffisante en petits colloïdes qui induisent la floculation de plus gros : ici, les pelotes de PAA en solution peuvent jouer le rôle de petits colloïdes induisant la floculation des nanotubes. Ce mécanisme a déjà été observé auparavant sur d'autres systèmes, notamment à base de tensioactifs [Vigolo].

### Effet du poids moléculaire

- *PAA de faible poids moléculaire*

Nous avons montré que la dispersion des nanotubes de carbone par un PAA de masse moléculaire  $2\,000\text{ g.mol}^{-1}$  est moins efficace que par un PAA de masse moléculaire  $450\,000\text{ g.mol}^{-1}$  dans les conditions utilisées pour cette étude. La diminution d'absorbance observée démontre la présence d'agrégats, éliminés par la légère centrifugation. Ce phénomène est décrit par Das *et al.* dans leur étude de l'interaction du PAA avec des particules d'alumine. Les auteurs montrent que le poids moléculaire du polymère a un effet sur l'état de dispersion et ils déterminent des gammes de poids moléculaires où les dispersions d'alumine et de PAA floculent ou sont stabilisées [Das]. Dans le cas du PAA de masse moléculaire de  $2000\text{ g.mol}^{-1}$ , ils énoncent l'existence d'une concentration en dessous de laquelle le polymère entraîne la floculation de la dispersion à cause de la trop faible portée des répulsions électrostatiques pour contrer les interactions de van der Waals. De plus, ils affirment que la dispersion grâce à la répulsion électrostatique apparaît à partir d'un certain nombre de chaînes de polymère par particule d'alumine et ce nombre est propre à chaque poids moléculaire de PAA. Nous pouvons conclure que chaque ratio PAA/MWNT n'est valable que pour un poids moléculaire de PAA donné et que dans le cas du PAA à  $2000\text{ g.mol}^{-1}$ , il aurait fallu un nombre de chaînes de PAA plus important sur les nanotubes de carbone donc une concentration plus élevée dans la dispersion que dans le cas du PAA de poids moléculaire plus important. Le PAA de poids moléculaire  $2000\text{ g.mol}^{-1}$  n'est sans doute pas une masse moléculaire optimale pour disperser les nanotubes de carbone tout en maintenant une faible concentration d'agent dispersant.

- *PAA de poids moléculaire élevé*

Nous avons montré que la dispersion des nanotubes de carbone par un PAA de masse moléculaire  $1\,079\,000\text{ g.mol}^{-1}$  est moins efficace que par un PAA de masse moléculaire

450 000 g.mol<sup>-1</sup>. Cette diminution d'efficacité de dispersion pour les hauts poids moléculaires peut s'expliquer par un phénomène connu des macromolécules, le pontage [Das, Spalla]. Une même chaîne de PAA de poids moléculaire 1 079 000 g.mol<sup>-1</sup> vient interagir avec un grand nombre de nanotubes de carbone, entraînant la formation d'agrégats éliminés lors de la centrifugation, d'où une plus faible absorbance. Pour des poids moléculaires très grands, Das *et al.* remarquent aussi qu'une concentration limite existe, tout comme dans le cas des faibles poids moléculaires, en dessous de laquelle la dispersion floccule par manque de chaînes polymères à la surface des particules pour assurer des répulsions électrostatiques suffisante à la dispersion : les particules s'agrègent. Cependant, cette concentration est bien inférieure pour des polymères de hauts poids moléculaires comparé à des poids moléculaires plus petits [Das]. De plus, ils affirment que le mécanisme de floculation n'est plus seulement dû à une absence de répulsions électrostatiques dans leur système mais également à des phénomènes de pontage entre plusieurs particules d'alumine et une seule chaîne de PAA.

Un compromis est ainsi nécessaire entre une masse moléculaire trop faible, qui n'empêche pas l'effet des interactions de van der Waals entre les nanotubes de carbone ou qui nécessiterait une concentration plus élevée en polyélectrolyte pour stabiliser les nanotubes de carbone, et une masse moléculaire trop importante, qui crée du pontage entre les nanotubes et donc des agrégats. Le poids moléculaire intermédiaire semble donc adapté pour optimiser l'état de dispersion dans le système PAA-MWNT.

#### Proposition de scénario des interactions entre le PAA et les nanotubes de carbone en fonction du pH

A chaque extrémité de l'échelle, la qualité de la dispersion est très mauvaise et l'état de dispersion du système PAA/MWNT dépend fortement du pH. Une précédente étude menée par Liu *et al.* confirme cette gamme de pH optimale entre 3 et 8 [Liu]. La présente étude complète l'étude de Liu *et al.* en ajoutant des données quantitatives permettant une différenciation fine de l'état de dispersion entre les pHs 4 et 7 avec un optimum à 5. Nous avons vu dans le chapitre I, que le PAA adopte des conformations différentes suivant le pH. Ceci suggère que le polyélectrolyte s'adsorbe différemment sur les nanotubes de carbone selon le pH. Nous pouvons alors tenter de corrélérer l'état de dispersion aux conformations du PAA en fonction du pH. En considérant que le comportement du graphite est similaire au comportement de la surface de nanotube de carbone multiparois et prenant en compte l'ensemble des informations obtenues par les expériences menées sur le système

PAA/MWNT, nous proposons un scénario pour expliquer la stabilité colloïdale des suspensions nanotubes de carbone et PAA dans l'eau en fonction du pH.

A bas pH, les chaînes de PAA sont sous forme de pelotes non chargées, structurées par les liaisons hydrogènes et visibles, ainsi que des agrégats de pelotes, sur les clichés d'AFM pris à pH 2 sur le graphite. Le squelette hydrophobe du polyélectrolyte vient s'adsorber sur les nanotubes de carbone. Cependant, l'absence de charges le long de la chaîne de polymère ne permet pas de répulsion électrostatique entre les nanotubes de carbones recouverts de PAA. Les forces attractives de van der Waals font effet et des agrégats floconneux se forment et sédimentent. Ces observations sont cohérentes avec de précédentes observations en cryo-TEM [Grunlan 2008].

A pH intermédiaire, soit à proximité du pKa du polyélectrolyte, les chaînes de PAA sont partiellement et négativement chargées. Ceci entraîne une élongation de la conformation du polymère. Les images AFM confirment une forte adsorption du PAA sur le graphite à ce pH. L'adsorption d'espèces négativement chargées induit de la répulsion électrostatique contre balançant les interactions de van der Waals. Le système est stable et bien dispersé à ce pH. Enfin, à plus haut pH, les chaînes de PAA sont fortement déprotonées donc très hydrophiles. Les spectres UV-visible et les observations macroscopiques et microscopiques nous indiquent une très faible dispersion des MWNTs à ces pHs. De plus, les images AFM nous montrent que les chaînes du polyélectrolyte ne s'adsorbent pas sur le graphite. Ces observations coïncident avec les calculs théoriques de Evers *et al.* [Evers], qui prédisent un taux d'adsorption d'un polyacide faible sur une surface non chargée proche de zéro lorsque le pH est augmenté. Les nanotubes de carbone, n'étant quasiment pas recouverts de polymère, et soumis aux interactions de van der Waals forment des agrégats compacts entre eux. Ces fortes interactions permettent de former un assemblage de nanotubes de carbone dans la suspension, ressemblant à un gel capable de soutenir son propre poids. Cette texture des agrégats est différente de celle observée à pH = 2 et la sédimentation et également plus lente. Ces interactions sont schématisées et représentées sur la figure II-29. Ces résultats sont également décrits dans un article [Saint-Aubin].

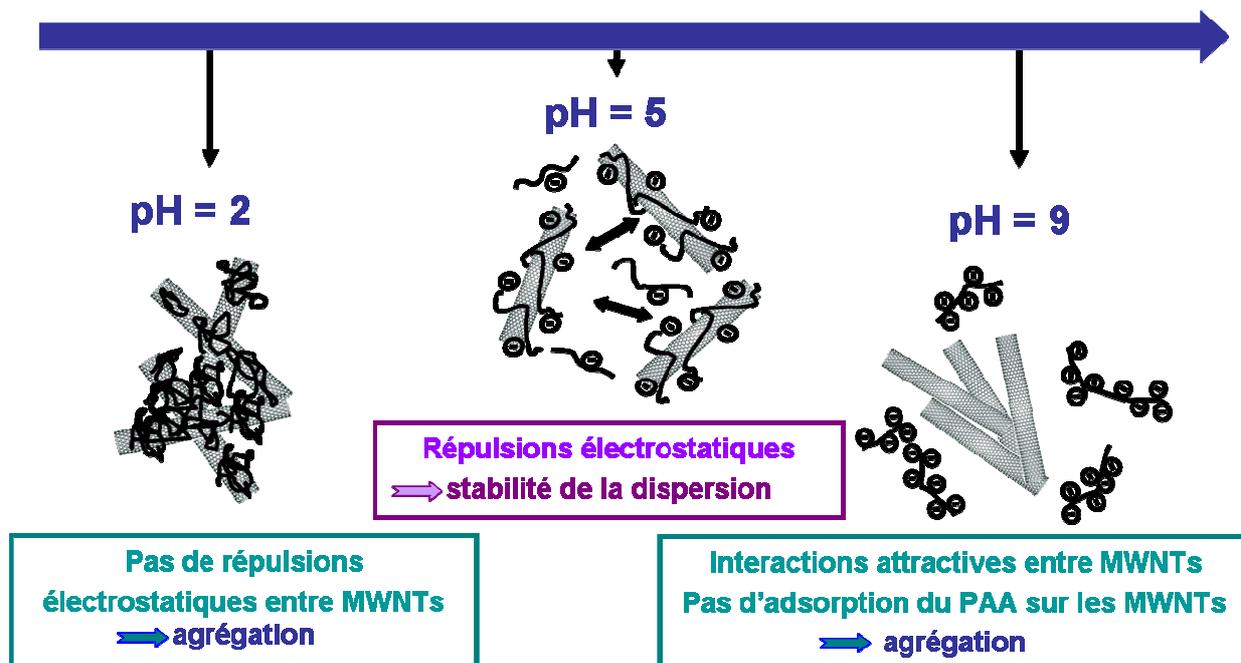


Figure II-29 : Représentation schématique des interactions entre les MWNTs et les chaînes de PAA lorsque le pH varie.

#### Effet de sel

- Sur l'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone

Nous avons constaté expérimentalement une augmentation de l'absorbance en ajoutant du sel au moment de l'élaboration de la dispersion PAA/MWNT à pH = 9. Nous proposons une explication pour justifier cette augmentation d'absorbance. L'ajout de sel apporte des ions sodium  $\text{Na}^+$ , qui vont écranter les charges négatives présentes dans le système. Ces charges négatives sont très nombreuses à pH = 9 le long de la chaîne de PAA. Les chaînes de polymère sont rendues alors moins hydrophiles par la diminution de la portée des charges négatives. Cet effet est similaire à ce qui observé pour une surface chargée négativement en présence d'un sel monovalent <sup>[Israelachvili]</sup>. Une diminution du potentiel est mesurée lors de l'introduction du sel. La surface des nanotubes de carbone, légèrement recouverte de PAA à pH 9, est alors moins chargée, les chaînes se repoussent moins à l'interface. L'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone est alors facilitée.

- Sur le système PAA/MWNT

Nous avons constaté expérimentalement une légère diminution de l'absorbance en ajoutant du sel à une dispersion PAA/MWNT à pH = 9 après sa formation, c'est-à-dire une fois le PAA adsorbé sur les nanotubes de carbone. Nous pensons que les ions  $\text{Na}^+$  vont venir à proximité des chaînes de PAA qui sont adsorbées (peu nombreuses à ce pH) et donc

diminuer l'intensité des répulsions électrostatiques entre les nanotubes de carbone. Les conditions de dispersions vont ressembler à celle du pH = 2 et des agrégats de nanotubes enrobés de PAA vont apparaître. Ceux-ci seront éliminés par centrifugation d'où la diminution de l'absorbance mesurée.

Nous concluons de ces expériences que les effets du pH sur le système PAA/MWNT peuvent donc être modifiés par l'ajout de sel. De plus, en fonction du moment où le sel est ajouté dans l'élaboration des dispersions, les effets sont inversés.

### **II.2.2. Conclusion sur les dispersions PAA/MWNT**

L'utilisation du poly(acide acrylique) comme agent dispersant des nanotubes de carbone a un fort potentiel. En effet, nous avons montré que la quantité de PAA nécessaire pour disperser les nanotubes de carbone était très faible, bien inférieure aux quantités employées avec les tensioactifs usuels. De plus, nous avons déterminé le ratio PAA/MWNT optimal permettant d'obtenir une dispersion homogène sans agrégats et dispersant la quasi-totalité des nanotubes de carbone introduits au départ.

L'étude des dispersions de PAA/MWNT dans l'eau, à différents pHs, nous a permis de mettre en évidence les paramètres influençant l'état de dispersion du système. Nous avons prouvé l'existence d'un plateau autour de 100 minutes d'ultrasons, sur les courbes présentant l'absorbance en fonction du temps de passage aux ultrasons, montrant que l'absorbance n'évolue presque plus au-delà. Ainsi, le temps de passage aux ultrasons a une influence importante sur l'état de dispersion entre 0 et 100 minutes de passage aux ultrasons. Le second paramètre déterminant est le pH. Nous avons, grâce à la spectrophotométrie UV-visible, déterminé une gamme de pH pour laquelle l'état de dispersion est optimal, cette gamme est comprise entre 4 et 7 avec un optimum autour de 5. Le poids moléculaire du PAA employé a également une forte influence sur la quantité de nanotubes de carbone dispersés. Nous avons montré qu'un poids moléculaire de  $450\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  est un bon compromis.

Enfin, cette étude nous a permis de comprendre les mécanismes liés à l'adsorption du polymère sur les nanotubes de carbone en fonction du pH. Ce comportement variable du PAA avec le pH offre donc une opportunité unique de faire varier l'état de la dispersion et d'en mesurer les effets sur la conductivité de composites réalisés à partir de ces dispersions.

## II.3. Etude des composites PAA-MWNT/PVA

Nous fabriquons des films composites PAA-MWNT/PVA en suivant la méthode décrite dans ce chapitre au paragraphe II.1.4.

### II.3.1. Influence du pH sur les propriétés électriques des films composites

Nous allons étudier l'influence du pH de la dispersion PAA/MWNT sur les propriétés de conduction des composites formés. Nous avons vérifié, au préalable et par microscopie optique, que l'ajout de PVA aux dispersions PAA/MWNTs ne modifiait pas l'état de dispersion du système. De plus, bien que le PVA puisse créer des barrières isolantes autour des nanotubes de carbone, il a déjà été montré que ces barrières sont suffisamment petites pour que les composites à fort taux de nanotubes soient conducteurs [Bartholome, Badaire Thèse]. Nous réalisons les mesures de résistivité surfacique. Tous les films composites fabriqués contiennent au minimum 14<sub>wt</sub>% de MWNTs. Dans tous les cas, nous nous situons au-delà du seuil de percolation théorique. Cependant, nous allons voir que ceci n'est pas la garantie d'une conductivité électrique. Le pH de la dispersion de départ joue un rôle prépondérant.

#### Composites formés à partir d'une dispersion PAA/MWNT à pH = 2

Les composites, formés à partir des dispersions PAA/MWNT fixés à pH = 2, ont un aspect inhomogène car ils contiennent beaucoup d'agrégats tout comme la dispersion de départ. Ces composites sont conducteurs quelles que soient les concentrations en nanotubes de carbone, de PAA et de PVA. En effet, nous avons vu que le PAA est adsorbé sur les nanotubes de carbone mais sous forme de pelote. Les chaînes étant peu déployées les nanotubes sont proches les uns des autres favorisant le passage des électrons d'un nanotube à un autre. Les valeurs de résistivité mesurées sont cependant peu reproductibles d'un film à un autre témoignant de l'inhomogénéité de films à pH 2.

#### Composites formés à partir d'une dispersion PAA/MWNT à pH = 5

Les composites, formés à partir des dispersions PAA/MWNT de pH = 5, ont un aspect très homogène car ils sont issus de suspensions de très bonne qualité. Les nanotubes de carbone sont recouverts de PAA, dont les chaînes sont plus étirées qu'à pH 2. L'enrobage du PAA crée une barrière isolante autour de chaque nanotube de carbone. Ainsi, nous ne mesurons aucune conductivité sur ces composites, quelque soient les concentrations en

nanotubes de carbone. La limite inférieure de notre appareil est de  $7 \cdot 10^{-3} \mu\text{S}\square$ , ce qui signifie que la conductivité est en dessous de cette valeur.

#### Composites formés à partir d'une dispersion PAA/MWNT à pH = 7

Les composites, formés à partir de dispersions PAA/MWNT de pH = 7, ont un aspect très homogène car ils sont aussi issus de suspensions comportant un bon état de dispersion. Contrairement aux composites formés à pH = 5, ils sont conducteurs car c'est à ce pH que les chaînes commencent à devenir très chargées et donc à privilégier les interactions avec le solvant plutôt qu'avec les nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone ne sont donc plus autant recouverts de PAA par comparaison avec le pH 5 et des contacts nanotube-nanotube sont donc possibles.

#### Composites formés à partir d'une dispersion PAA/MWNT à pH = 9

Les composites, formés à partir de dispersions PAA/MWNT de pH = 9, ont un aspect très inhomogène car ils sont issus de suspensions comportant un très grand nombre d'agrégats. Le PAA n'étant pas adsorbé sur les nanotubes de carbone, les nanotubes se regroupent sous forme d'agrégats compacts favorisant la conduction électrique au niveau de ces agrégats.

Ainsi, il est possible de jouer sur les propriétés de conduction des composites formés à partir du système PAA/MWNT simplement en modifiant le pH de la dispersion PAA/MWNT de départ. Ce contrôle de la conductivité via le pH reste valable même pour des films contenant 66<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone, lorsque le pH des dispersions de départ est modifié (figure II-30). Ainsi, bien que le taux de MWNTs dans les films soit très élevé et bien supérieur au seuil de percolation théorique des MWNTs, les films très homogènes élaborés à partir de dispersions PAA/MWNT à pH = 5, n'ont pas de conductivité détectable. A pH = 9, les films sont inhomogènes et contiennent de nombreux agrégats. La conductivité surfacique mesurée est de  $223 \mu\text{S}\square$ . Enfin, lorsque nous faisons un compromis entre la stabilité de la dispersion et l'adsorption du PAA sur les nanotubes de carbone, nous sommes capable de former des composites qui sont à la fois homogènes et conducteurs. En effet, à pH = 7, la conductivité surfacique mesurée est d'environ  $6 \mu\text{S}\square$ .

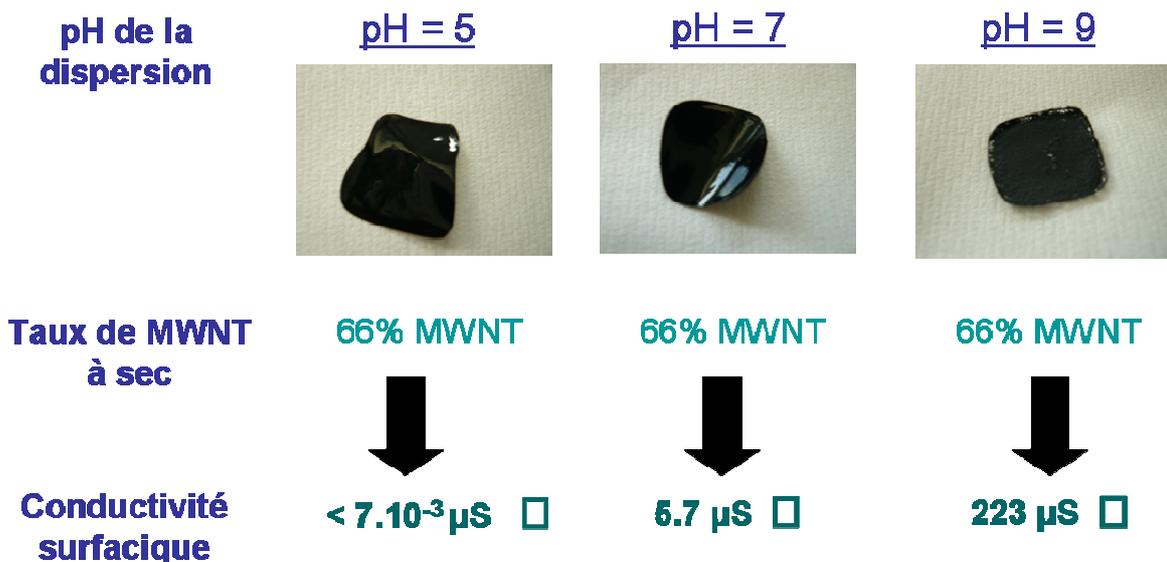


Figure II-30 : Clichés de films composites élaborés à partir de dispersion PAA/MWNT à pH 5, 7 et 9 et de PVA, contenant après séchage 66<sub>wt</sub>% de MWNTs.

### II.3.2. Autres paramètres influençant la conductivité des films

Un grand nombre de films ont été élaborés afin d'approcher des concentrations en nanotubes de carbone proches du seuil de percolation mais également des concentrations très élevées. En procédant ainsi, nous avons remarqué l'influence d'autres paramètres sur la conductivité des films composites PAA/MWNT-PVA.

#### Influence de la concentration en PVA

Les concentrations des solutions de PVA, qui permettent de former des composites conducteurs avec les dispersions fixées aux pH 2, 7 et 9, doivent être comprises entre 0.066<sub>wt</sub>% et 0.20<sub>wt</sub>%. En dessous de 0.066<sub>wt</sub> %, les films composites ne sont pas manipulables car ils adhèrent au support en verre. Au-delà de 0.20<sub>wt</sub>%, la conductivité du film est inférieure à  $7.10^{-3} \mu S \square$  quelque soit le pH de la dispersion de PAA-MWNT de départ.

#### Ratio PAA/PVA

Lorsque le ratio massique PAA/PVA est compris entre 0.17 et 0.30, il y a une séparation de phase entre le PVA et le PAA, qui se produit aussi bien en l'absence qu'en présence des nanotubes de carbone (figure II-31). Cette séparation de phase n'est pas un obstacle à la conduction mais la qualité des films est très médiocre du fait de la séparation de phase entre les deux polymères.

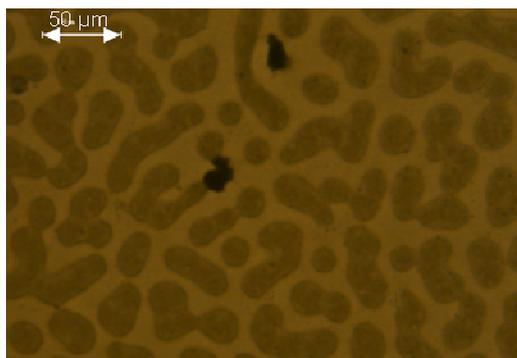


Figure II-31 : Cliché de microscopie optique d'un film composite contenant 3<sub>wt</sub>% de MWNT, 15<sub>wt</sub>% de PAA et 82<sub>wt</sub>% de PVA où se produit une séparation de phase où le PVA constitue la matrice.

### II.3.3. Conclusion sur les composites PAA/MWNT-PVA

Nous avons dans cette partie utilisé la capacité du PAA à changer de conformation de chaîne en fonction du pH pour réaliser des composites conducteurs et homogènes. En effet, cette propriété nous a permis d'obtenir des dispersions homogènes tout en évitant la création de gaines de polymère autour des nanotubes de carbone, qui compromet la conduction, comme nous l'avons vu à pH = 5. Ainsi, il est possible de jouer sur le pH de la dispersion de départ pour faire varier les propriétés de conductivité électrique dans les composites finaux. Nous avons donc montré dans cette étude que ce ne sont pas les meilleures dispersions qui fournissent les meilleures conductivités.

Il nous semble donc avoir démontré que l'utilisation de polymères stimulables, tels qu'ici le PAA avec le pH, peuvent être d'un grand intérêt pour réaliser un contrôle très fin de la dispersion et du gainage des nanotubes. Ceci dans le but de mener à des composites conducteurs, terrain sur lequel les particularités des nanotubes de carbone sont encore loin d'être exploitées. Un mécanisme similaire pourrait être envisagé pour les polybases faibles et ainsi la sélection entre polyacides et polybases pourrait être prise en considération pour l'application souhaitée. La combinaison des deux caractéristiques pourrait même être envisagée.

## II.4. Application des concepts à l'Ethacryl® G

L'objectif de cette étude complémentaire est d'appliquer les concepts énoncés et validés lors de l'étude du système PAA/MWNT tout en cherchant à améliorer l'état de dispersion le long de l'échelle de pH. Nous avons donc cherché un polymère ayant une structure similaire au PAA tout en apportant un élément de structure différent dans le but d'améliorer l'efficacité de dispersion. Ainsi, nous avons étendu l'étude précédente à celle d'un copolymère en brosse commercial, produit par Coatex, utilisé à l'origine pour réduire la masse d'eau dans les dispersions et qui s'est montré un agent dispersant remarquable pour les particules de gypse. Son efficacité comme agent dispersant des nanotubes de carbone est testée dans le paragraphe qui suit.

### II.4.1. L'Ethacryl® G

Sa structure est celle d'un polymère en peigne, « comb-branched polymer », qui contient sur sa chaîne principale des groupements carboxyliques, similaire au PAA. Par contre, en plus de la structure commune avec le PAA, l'Ethacryl® G possède des ramifications, qui sont constituées de polyéthers d'oxydes d'éthylène et de propylène et en bout de ramification, des fonctions alcools (figure II-32). Ce polymère est amphiphile. En effet, l'hydrophilicité est apportée par ces fonctions alcools et les groupements carboxyliques le long de la chaîne principale tandis que le caractère hydrophobe du polymère est dû au squelette de la chaîne principale ainsi qu'aux ramifications elles mêmes. Le poids moléculaire moyen de l'Ethacryl G employé est de  $45\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

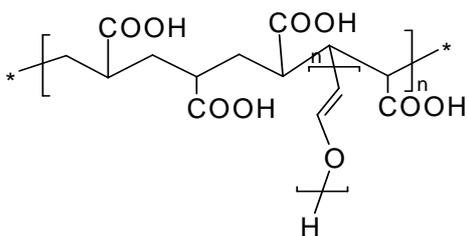


Figure II-32 : Structure chimique du motif de répétition, ou monomère, de l'Ethacryl G

L'efficacité de ce copolymère en brosse en tant qu'agent dispersant est expliquée par le fabricant comme la combinaison de deux types de répulsions <sup>[Coatex]</sup>. La première répulsion est de type électrostatique qui a lieu sur le squelette du copolymère composé de groupements carboxyliques chargés négativement. La deuxième répulsion est de type stérique car les ramifications composées d'oxydes d'éthylène et de propylène se déploient en solution grâce à la fonction alcool en bout de chaînes et donc occupe un volume tout

autour des particules empêchant leur interpénétration. L'Ethacryl G est décrit comme un dispersant efficace pour les pigments organiques et inorganiques, le noir de carbone et les colorants pour des applications dans les peintures et les encres [Schwartz].

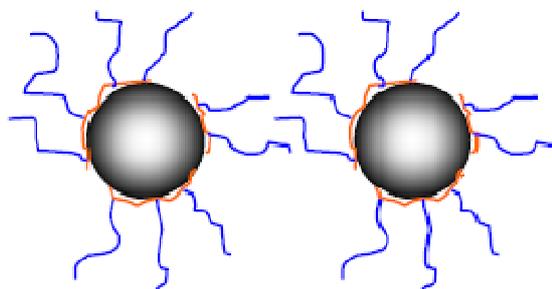


Figure II-33 : Représentation schématique de pigments stabilisés par l'Ethacryl G selon le fabricant Coatex.

Nous pensons donc améliorer le mécanisme de stabilisation des nanotubes de carbone par le PAA en ajoutant un nouveau type de répulsion au système. En effet, nous avons vu que l'efficacité du PAA comme agent dispersant résidait dans la présence des groupements carboxyliques capables d'étirer la chaîne de PAA adsorbée sur les nanotubes de carbone et de les stabiliser par des répulsions électrostatiques. L'intérêt de l'utilisation de l'Ethacryl® est de conserver ce mécanisme de répulsion électrostatique car il possède la même chaîne principale que le PAA et d'y ajouter un second mécanisme de répulsion : la répulsion stérique, apportée par les ramifications. L'objectif est de combiner ces deux types de répulsions afin d'étendre la gamme de pH où les nanotubes de carbone sont stabilisés par le PAA.

#### II.4.2. Etude des dispersions Ethacryl® G/MWNT

Pour cette étude, nous utilisons les mêmes techniques de caractérisation et les mêmes protocoles expérimentaux que lors de l'étude de la stabilisation des nanotubes de carbone par le PAA. Nous avons pour ce système déterminé le ratio pour lequel l'état de dispersion est homogène, établi la droite d'étalonnage et étudié l'effet du pH sur le système.

##### II.4.2.1. Détermination du ratio optimal

Les dispersions de nanotubes de carbone multiparois Arkema lot 6068 et d'Ethacryl® G ou EG dans l'eau ont tout d'abord été préparées en fixant la concentration en MWNTs à 1<sub>wt</sub>% et le pH autour de 5, comme lors de l'étude du PAA et en faisant varier la concentration en EG. Les dispersions subissent un temps de passage aux ultrasons selon le mode opératoire

décrit dans le paragraphe système étudié et techniques expérimentales de ce chapitre et la qualité de la dispersion est vérifiée en microscopie optique.

Nous avons estimé le ratio massique optimal, soit le ratio de la concentration massique en Ethacryl® G sur celle des MWNTs, autour de 0.8 avec un temps de passage aux ultrasons de 60 minutes.

#### II.4.2.2. Construction de la courbe d'étalonnage

Le schéma de dilution appliqué au PAA est réutilisé ici afin d'établir la droite d'étalonnage à pH = 5 pour ce nouveau système. L'absorbance de l'Ethacryl® G seul a été mesurée dans la gamme de longueur d'onde étudiée et il apparaît que comme le PAA, l'Ethacryl® G n'absorbe pas.

Pour construire cette droite, une dispersion mère de concentration en EG de 0.8<sub>wt</sub>% et en MWNT de 1<sub>wt</sub>% ayant subi un temps de passage de 60 minutes aux ultrasons est diluée en cascade selon le schéma représenté en figure II-34 par une solution à 0.8<sub>wt</sub>% d'EG à pH = 5.

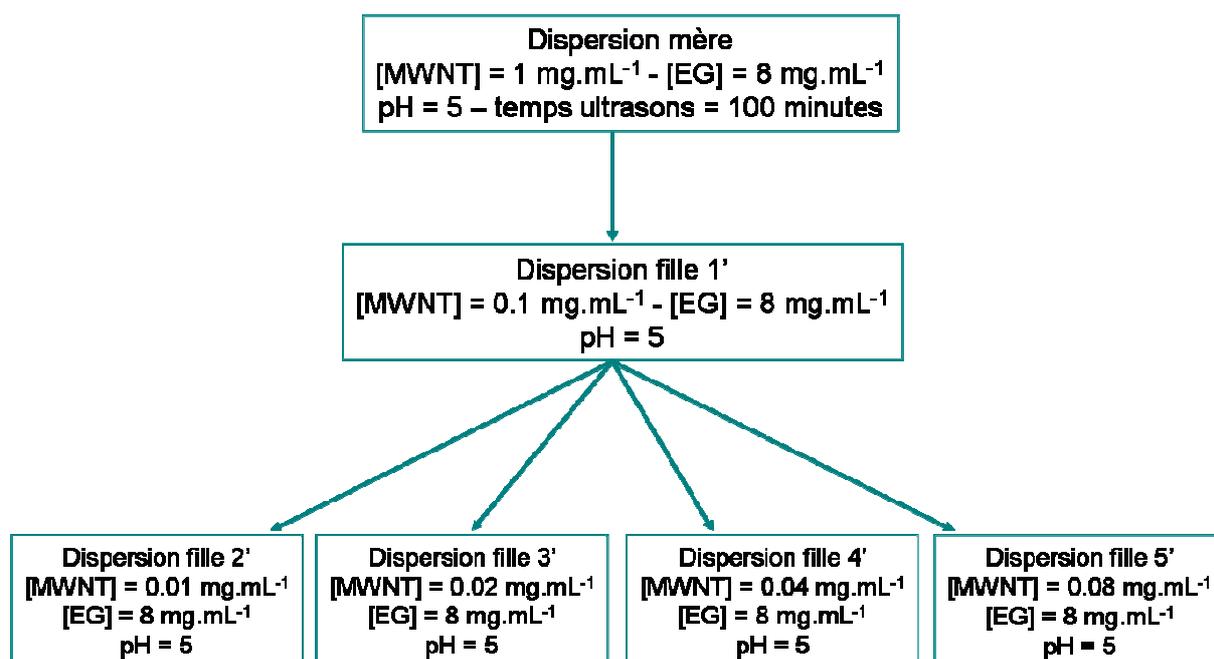


Figure II-34 : Schéma de dilution d'une dispersion PAA/MWNT de ratio = 0.3 pour établir la courbe d'étalonnage.

Nous effectuons comme dans le cas de l'étude du PAA une correction de concentration dans les dispersions filles en faisant un extrait sec de la dispersion mère. Ce protocole est détaillé au paragraphe II.1.2.1. Nous déduisons de ces extraits secs que 46,3% des nanotubes de carbone initialement introduits sont réellement dispersés dans la suspension mère et 5,0 % de l'EG est adsorbé sur les nanotubes de carbone. Ces données peuvent être converties en

mg d'EG par m<sup>2</sup> de nanotubes de carbone en utilisant la densité des nanotubes de carbone multiparois de 1.75 g.cm<sup>-3</sup> [Schaffer]. Ainsi 7.6 mg d'EG sont adsorbés sur 1 m<sup>2</sup> de nanotubes de carbone multiparois, ce qui semble bien supérieur aux valeurs de la littérature et notamment de celle de Badaire et al. [Badaire Thèse] et au PAA. Il faut toutefois noter que la masse moléculaire de l'EG est bien inférieure au PAA utilisé.

Les concentrations sont donc corrigées en conséquence.

|  | Concentrations en MWNTs (mg.mL <sup>-1</sup> ) |        |        |        |        |
|--|--|--------|--------|--------|--------|
| Concentrations théoriques de la dilution | 0.01   | 0.02   | 0.04   | 0.08   | 0.1    |
| Concentrations réelles après dilution    | 0.0046   | 0.0093 | 0.0185 | 0.0370 | 0.0463 |

Table II-5 : Tableau récapitulatif des corrections de concentrations après calcul de la quantité de nanotubes de carbone réellement dispersée après 60 minutes d'ultrasons

Les spectres UV-visible des surnageants des cinq dispersions filles sont représentés en tenant compte des corrections de dilution (figure II-35).

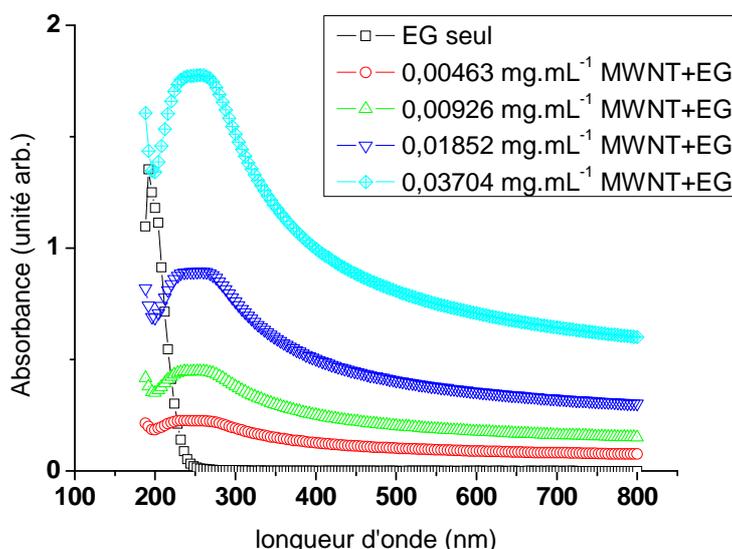


Figure II-35 : Spectres UV-visible donnant l'absorbance des dispersions filles diluées 20 fois en fonction de la longueur d'onde afin d'établir la courbe d'étalonnage

Les spectres présentent un maximum à 273 nm et les absorbances correspondant à ces maximums sont reportées sur un graphique donnant l'absorbance en fonction de la concentration en MWNTs réellement dispersés (figure II-36).

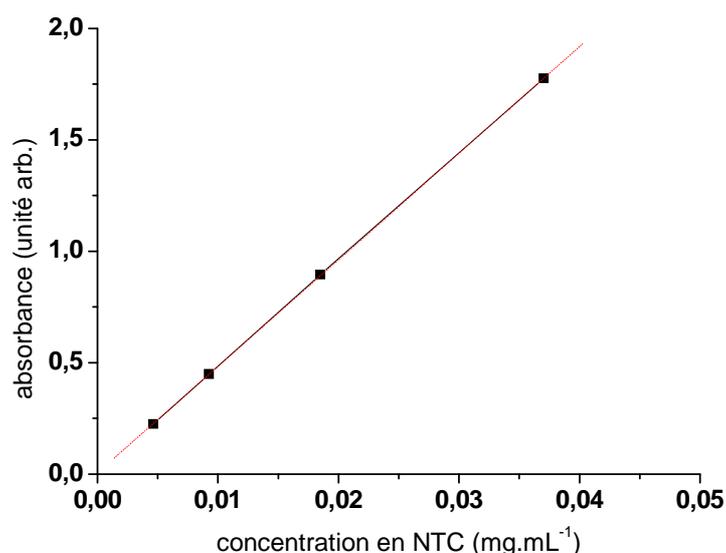


Figure II-36 : Courbe d'étalonnage des dispersions EG/MWNT

Les points forment une droite passant par l'origine, ce qui satisfait la loi de Beer-Lambert et nous permet ainsi de pouvoir relier l'absorbance des dispersions à la concentration en nanotubes de carbone en mg.mL<sup>-1</sup>.

L'équation de droite est la suivante :

$$Y = 48.01X$$

Nous pouvons comme dans le cas du PAA quantifier la concentration en nanotubes de carbone réellement dispersés par l'Ethacryl® G.

#### II.4.2.3. Effet du pH sur l'état de dispersion

L'effet du pH est étudié sur les suspensions EG/MWNT en fixant les concentrations en EG à 8 mg.mL<sup>-1</sup> et en MWNT à 1 mg.mL<sup>-1</sup>, ce qui correspond aux concentrations du ratio optimal de 0.8. Les observations microscopiques des dispersions à différents pHs montrent un effet important du pH sur l'état de dispersion des suspensions EG/MWNT (figure II-37).

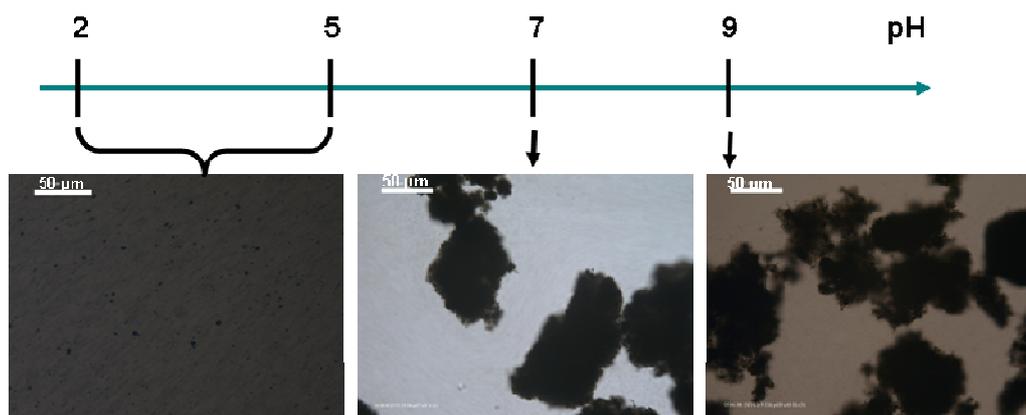


Figure II-37 : Clichés de microscopie optique de l'état de dispersion de suspensions ratio EG/MWNTs de 0.8 en fonction du pH pour une durée de passage aux ultrasons de 60 minutes.

Les spectres UV-visible de ces dispersions confirment également cette forte influence du pH sur l'état de dispersion (figure II-38).

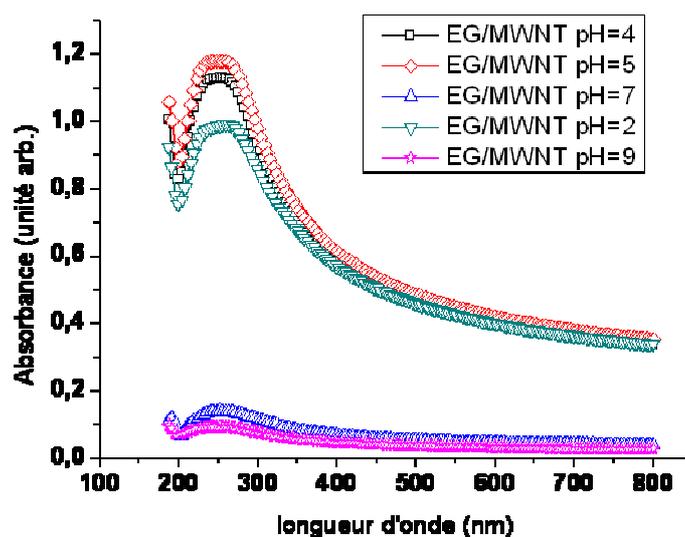


Figure II-38 : Spectres UV-visible représentant l'absorbance de dispersions de ratio EG/MWNT = 0.8 à différents pHs en fonction de la longueur d'onde

Contrairement aux dispersions PAA/MWNT, à pH 2, la dispersion EG/MWNT reflète une absorbance très élevée qui montre que l'état de dispersion à ce pH est bon. Il existe une gamme de pH comprise entre 2 et 5 où l'absorbance est élevée. Cette gamme comprend un optimum à pH = 5 similaire au PAA.

A pH = 7, la dispersion contient beaucoup d'agréats et l'absorbance mesurée est très faible. Enfin, à pH = 9, la dispersion contient également beaucoup d'agréats et l'absorbance à ce pH est quasiment nulle.

### II.4.3. Interactions entre Ethacryl® G et nanotubes de carbone

En regroupant les informations fournies par les observations macroscopiques, microscopiques et par la spectrophotométrie UV-visible, nous proposons un scénario pour expliquer l'état de dispersion des dispersions Ethacryl® G/nanotubes de carbone en fonction du pH (figure II-39).

A pH compris entre 2 et 5, les chaînes d'EG sont adsorbées autour des nanotubes de carbone mais les groupements carboxyliques sont protonés. Il n'y a donc pas de répulsion électrostatique entre les nanotubes de carbone enrobés d'Ethacryl® G. Toutefois, l'état de dispersion est bon car les ramifications non ioniques apportent une répulsion nouvelle par rapport au PAA, qui est la répulsion stérique. L'Ethacryl® G est donc un agent dispersant efficace à pH 2, contrairement au PAA.

A pH = 5, autour du pKa des groupements carboxyliques, l'absorbance mesurée donc la concentration en MWNTs dispersée est la plus élevée. A ce pH, les groupements carboxyliques le long du squelette sont à la fois protonés et déprotonés, il y a donc une répulsion électrostatique qui vient s'ajouter à la répulsion stérique toujours présente. La concentration en nanotubes de carbone est donc élevée du fait du couplage de ces deux types de répulsion.

A pH au delà de 7, cette fois la totalité des groupements carboxyliques sont protonés rendant la chaîne très hydrophile et rigide. Les ramifications ajoutent une rigidité supplémentaire à l'Ethacryl® G par rapport au PAA. Ainsi, le fait que le copolymère ne s'adsorbe plus intervient plus tôt sur l'échelle de pH par rapport au PAA. Les nanotubes de carbone ne sont donc pas recouverts de copolymère et subissent les effets des interactions de van der Waals et forment ainsi des agrégats.

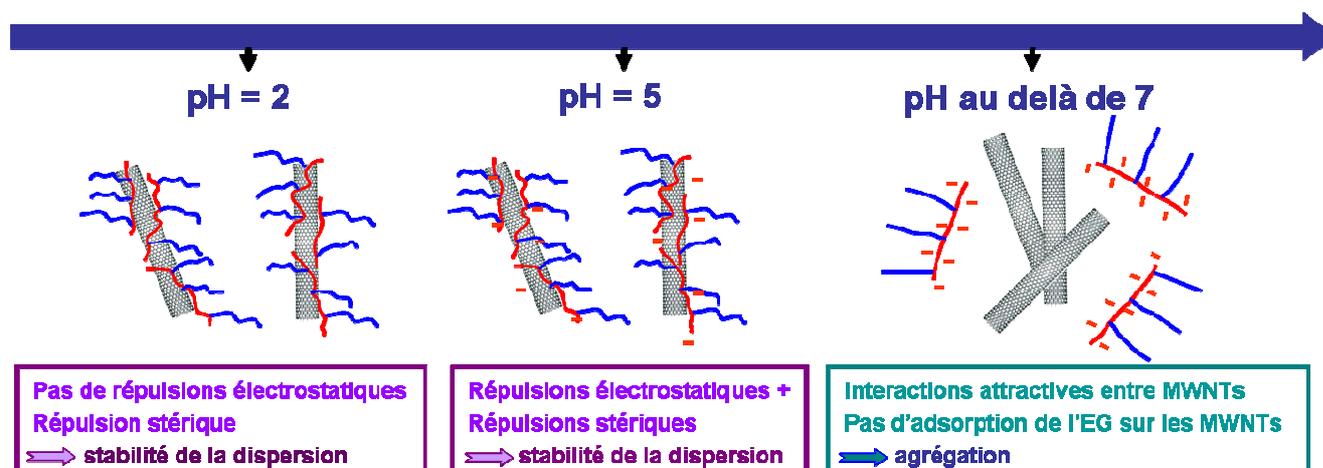


Figure II-39 : Représentation schématique des interactions entre les MWNTs et les chaînes d'Ethacryl® lors que le pH varie

#### II.4.4. Amélioration de la concentration en nanotubes de carbone dispersés

Le ratio optimal EG/MWNT a été déterminé à 0.8 avec des concentrations en nanotubes de carbone de 1<sub>wt</sub>% et en Ethacryl® G de 0.8<sub>wt</sub>%. Notre objectif dans ce travail est à la fois de trouver un bon agent dispersant des nanotubes de carbone mais également de disperser la quantité la plus élevée possible en nanotubes de carbone. Nous conservons donc le ratio déterminé tout en augmentant les concentrations de chaque composant.

Les spectres UV-visible de dispersions EG/MWNT à pH 5 de même ratio mais de concentrations différentes ont été enregistrés (figure II-40). Le ratio fournit de bons résultats et nous obtenons un maximum pour 2.5<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone dans les dispersions. Au-delà de cette concentration, les dispersions ne sont plus homogènes et des agrégats apparaissent.

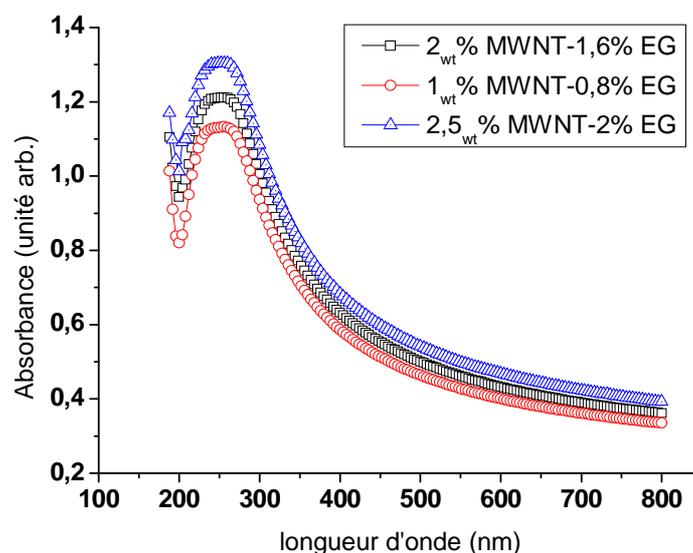


Figure II-40 : Spectres UV-visible de dispersions EG/MWNT de ratio 0.8 à pH 5 mais de concentrations différentes suivant les spectres : carré : MWNT 2.0<sub>wt</sub>%-EG 1.6<sub>wt</sub>% ; rond : MWNT 1<sub>wt</sub>%-EG 0.8<sub>wt</sub>% ; triangle : MWNT 2.5<sub>wt</sub>%-EG 2.0<sub>wt</sub>%

L'Ethacryl® G est un bon dispersant des nanotubes de carbone et le ratio EG/MWNT de 0.8 est valable jusqu'à une concentration en MWNT de 2.5<sub>wt</sub>%. Nous avons donc avec ce système amélioré la concentration maximale en nanotubes dispersés par rapport au système utilisant le PAA.

#### **II.4.5. Conclusion sur l'étude de l'Ethacryl® G**

L'utilisation de l'Ethacryl® G comme agent dispersant des nanotubes de carbone est complémentaire de l'étude du poly(acide acrylique) et apporte des améliorations par rapport à l'utilisation du poly(acide acrylique). En effet, nous avons montré un mécanisme de stabilisation des nanotubes de carbone par l'Ethacryl® G plus complexe que celui du PAA puisqu'au pH optimal, la stabilité de la dispersion est due à la combinaison des effets de répulsions stériques et électrostatiques. De plus, grâce à l'apport de ces répulsions stériques par rapport au système PAA, la gamme de pH de stabilité des dispersions EGMWNT est déplacée de 2 à 5 au lieu de 4 à 7 pour le PAA. L'Ethacryl® G est donc utilisable comme agent dispersant en milieu acide. Enfin, l'Ethacryl® G présente l'avantage de disperser une plus grande quantité de nanotubes de carbone, même si une plus grande quantité d'Ethacryl® G doit être utilisée par rapport au PAA. La concentration maximale atteinte est de 2.5<sub>wt</sub>% au lieu de 0.3<sub>wt</sub>%. Des films composites ont été réalisés avec un mélange de dispersion Ethacryl® G/MWNT et de solution de PVA mais les composites obtenus ne sont pas homogènes. Cette étude est préliminaire et il faudrait poursuivre l'élaboration de ces composites en testant d'autres bases de peintures ou d'encre comme par exemple des latex.

### **II.5. Conclusion générale du chapitre II**

Dans ce travail de recherche sur les interactions entre les nanotubes de carbone et le poly(acide acrylique), nous avons réalisé une étude quantitative par mesure UV-visible, qui nous a permis de définir les conditions optimales pour obtenir un bon état de dispersion. Un ratio optimal a ainsi pu être déterminé révélant une quantité très faible de polyélectrolyte nécessaire pour disperser les nanotubes de carbone. Le poly(acide acrylique) est donc un agent dispersant efficace des nanotubes de carbone. Les paramètres influençant l'état de dispersion en solution ont également été mis en évidence. Parmi ces paramètres, le pH a un rôle déterminant. En effet, les meilleures conditions de dispersion ont été trouvées à pH 5, valeur proche du pKa du polyélectrolyte. A ce pH, le polymère est suffisamment protoné afin de conserver une hydrophobicité suffisante pour s'adsorber sur les nanotubes de carbone. Il est également suffisamment chargé pour induire des répulsions électrostatiques entre les nanotubes de carbone pour les disperser. En dehors de la gamme optimale de pH déterminée entre 4 et 7, le poly(acide acrylique) n'est pas efficace pour disperser les nanotubes de carbone. A pH inférieur à 4, les chaînes de PAA sont protonées et sous forme de pelote, il n'y a donc pas de répulsions électrostatiques possibles pour stabiliser la

suspension. A pH supérieur à 7, le PAA est très chargé et très hydrophile. Il reste en solution plutôt que de s'adsorber sur les nanotubes de carbone.

Nous avons voulu, dans cette étude, utiliser cette capacité du PAA à changer de conformation en fonction du pH pour modifier les propriétés de conduction électrique de composites. Les conditions optimales pour obtenir des films composites homogènes et conducteurs ont été déterminées en jouant sur le pH de la dispersion PAA/MWNT de départ. Nous avons ainsi mis en évidence qu'un compromis délicat était nécessaire entre la stabilité de la dispersion et l'adsorption du polyelectrolyte afin d'obtenir à la fois un composite homogène et conducteur. Les résultats de cette étude peuvent être d'un intérêt direct pour la formulation d'encres et de peintures conductrices et pour les matériaux composites fonctionnels à base de dispersion de nanotube stabilisés par le PAA. Nous pouvons même penser à la réalisation d'un système s'auto-déclenchant par variation de pH lors de l'évaporation. Ceci permettrait de modifier l'état de dispersion du système et ainsi de passer d'un système isolant à un système conducteur. Les études de ces systèmes ne sont qu'à un stade préliminaire.

Nous avons souhaité compléter ce travail en étendant les concepts déduits de l'étude des nanotubes de carbone stabilisés par le poly(acide acrylique) en appliquant ceux-ci à un autre polymère tout en essayant d'étendre le domaine de stabilité en pH par rapport au PAA. L'Ethacryl G apporte des améliorations par rapport à l'utilisation du PAA car il permet de stabiliser les nanotubes de carbone en solutions acides, dans une gamme comprise entre les pHs 2 et 5.

## II.6. Bibliographie

- Ahir S.V., Huang Y.Y., Terentjev E.M. "Polymers with aligned carbon nanotubes: Active composite materials." *Polymer* 49, no. 18 (2008) 3841-3854
- Attal S., Thiruvengadathan R., Regev O. "Determination of the Concentration of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions Using UV-Visible Absorption Spectroscopy." *Analytical Chemistry* 78, no. 23 (2006) 8098-8104
- Badaire S., Pichot V., Zakri C., Poulin P., Launois P., Vavro J. "Correlation of properties with preferred orientation in coagulated and stretch-aligned single-wall carbon nanotubes." *Journal of Applied Physics* 96, no. 12 (2004) 7509-7513
- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering." *Langmuir* 20, no. 24 (2004) 10367-10370
- Badaire S., Zakri C., Maugey M., Derré A., Barisci J. N., Wallace G. "Liquid Crystals of DNA-Stabilized Carbon Nanotubes." *Advanced Materials* 17, no. 13 (2005) 1673-1676
- Badaire S. "Etude de suspensions et de fibres de nanotubes de carbone" Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2005.
- Bartholome C., Miaudet P., Derré A., Maugey M., Roubeau O., Zakri C. "Influence of surface functionalization on the thermal and electrical properties of nanotube-PVA composites." *Composites Science and Technology* 68, no. 12 (2008) 2568-2573
- Binnig G., Quate C.F., Gerber C. "Atomic Force Microscope." *Physical Review Letters* 56, no. 9 (1986) 930
- Coatex – site commun avec Arkema : [ww.arkema.com](http://ww.arkema.com)
- Das K.K., Somasundaran P., "Flocculation-dispersion characteristics of alumina using a wide molecular weight range of polyacrylic acids." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 223, no. 1-3 (2003) 17-25
- Evers O.A., Fleer G.J., Scheutjens J.M.H.M., Lyklema J. "Adsorption of weak polyelectrolytes from aqueous solution." *Journal of Colloid and Interface Science* 111, no. 2 (1986) 446-454
- Grossiord N., van der Schoot P, Meuldijk J, Koning C.E. "Determination of the Surface Coverage of Exfoliated Carbon Nanotubes by Surfactant Molecules in Aqueous Solution." *Langmuir* 23, no. 7 (2007) 3646-3653
- Grunlan J.C., Liu L., Regev O. "Weak polyelectrolyte control of carbon nanotube dispersion in water." *Journal of Colloid and Interface Science* 317, no. 1 (2008) 346-349
- Henrich F., Krupke R., Arnold K., Stutz J.R.A., Lebedkin S., Koch T. "The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry B* 111, no. 8 (2007) 1932-1937
- Hilding J., Grulke E.A., Zhang Z.G, Lockwood F. "Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids." *Journal of Dispersion Science and Technology* 24, no. 1 (2003) 1
- Hu H., Bhowmik P., Zhao B., Hamon M.A., Itkis M.E., Haddon R.C., "Determination of the acidic sites of purified single-walled carbon nanotubes by acid-base titration." *Chemical Physics Letters*

- 345, no. 1-2 (2001) 25-28
- Israelachvili J.N. "Intermolecular and surface forces" *Acad. Press. Inc.*, London (1985)
- Jandt K.D. "Atomic force microscopy of biomaterials surfaces and interfaces." *Surface Science* 491, no. 3 (2001) 303-332
- Liu A., Watanabe T., Honma I., Wang J., Zhou H. "Effect of solution pH and ionic strength on the stability of poly(acrylic acid)-encapsulated multiwalled carbon nanotubes aqueous dispersion and its application for NADH sensor." *Biosensors and Bioelectronics* 22, no. 5 (2006) 694-699
- Lucas A. "Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone" *Thèse Université de Bordeaux I* (2007)
- Lucas A., Zakri C., Maugey M., Pasquali M., van der Schoot P., Poulin P. "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication." *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 48 (2009) 20599-20605
- Maugey M., Neri W., Zakri C., Derré A., Pénicaud A., Noé L. "Substantial improvement of nanotube processability by freeze-drying." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, no. 8 (2007) 2633-2639
- Melville H.W., Murray J.R. "The ultrasonic degradation of polymers" *Transactions of the Faraday Society*, 46, 996; 1950
- Mowiol, brochure Clariant GmbH
- Nguyen T.Q., Liang Q.Z., Kausch H.H. "Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation: a comparative study." *Polymer* 38, no. 15 (1997) 3783-3793
- Saint-Aubin K., Poulin P., Saadaoui H., Maugey M., Zakri C. "Dispersion and Film-Forming Properties of Poly(acrylic acid)-Stabilized Carbon Nanotubes." *Langmuir* 25, no. 22 (2009) 13206-13211
- Schmid G., Rommel O., *Z.Physik. Chem. A*, 185, 97; 1939
- Schwartz – publication commerciale disponible chez Coatex
- Shaffer M.S.P., Windle A.H. "Fabrication and Characterization of Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composites." *Advanced Materials* 11, no. 11 (1999) 937-941
- Spalla O., Cabane B., "Growth of colloidal aggregates through polymer bridging." *Colloid & Polymer Science* 271, no. 4 (1993) 357-371
- Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.F., Green M.L.H. "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes." *Nature* 372, no. 6502 (1994) 159-162
- Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Paillet R., Journet C. "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes." *Science* 290, no. 5495 (2000) 1331-1334
- Yu J., Grossiord N., Koning C.O., Loos J. "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution." *Carbon* 45, no. 3 (2007) 618-623



# III Chapitre III : Etude de la stabilisation des nanotubes de carbone par le copolymère triblocs : poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) SBM

---

|   |     |
|---|-----|
| III.1. Système étudié et techniques expérimentales.....   | 130 |
| III.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites .....  | 130 |
| III.1.2. Techniques expérimentales .....  | 134 |
| III.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly(styrène)-b-poly<br>(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate)..... | 144 |
| III.2.1. Résultats.....   | 144 |
| III.2.2. Conclusion sur le SBM et les dispersions SBM/NTC en solution .....   | 153 |
| III.3. Etude des composites SBM/MWNT .....  | 154 |
| III.3.1. Résultats.....   | 154 |
| III.3.2. Discussion .....   | 174 |
| III.3.3. Etude des propriétés thermo-mécaniques de composite SBM / nanotubes de<br>carbone : effet à mémoire de forme .....     | 176 |
| III.4. Conclusion du chapitre III.....  | 180 |
| III.5. Bibliographie.....   | 182 |

---

L'objectif de cette partie est double puisque nous souhaitons utiliser le SBM comme agent dispersant des nanotubes de carbone mais également comme matrice dans les films composites. Nous avons vu au chapitre I que les nanotubes de carbone doivent être concentrés, orientés et dispersés de façon homogène au sein de la matrice polymère pour apporter un renfort optimum. Or, le SBM, composé de trois blocs liés de façon covalente entre eux, a la propriété de s'auto-organiser. Nous pensons donc que cette propriété permettra d'orienter les nanotubes de carbone dans la matrice et d'aboutir à la formation de composites structurés et renforcés. Ce chapitre présentera l'étude de l'interaction entre le copolymère triblocs, le SBM, et les nanotubes de carbone d'abord en solution puis sous forme de films composites, ainsi que l'influence de différents paramètres sur l'état de dispersion et sur les composites. Enfin, l'effet des nanotubes de carbone sur les propriétés à mémoire de forme du SBM sera également discuté.

### **III.1. Système étudié et techniques expérimentales**

Ce paragraphe a pour but de répertorier l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés dans ce travail. L'ensemble des protocoles expérimentaux y est également détaillé.

#### **III.1.1. Système étudié et élaboration des dispersions et des composites**

##### **III.1.1.1. Composition du système**

###### Les nanotubes de carbone utilisés

- *Les nanotubes de carbone multiparois Arkema Graphistrength® C 100 lot 6068*

Dans cette partie, les nanotubes de carbone multiparois utilisés sont identiques au deuxième chapitre. Ces nanotubes sont purifiés et mis sous forme de pulpe dans l'eau. Afin de pouvoir les employer en solvant organique et d'éviter leur compaction, ils sont lyophilisés <sup>[Maugey]</sup>.

- *Les nanotubes de carbone simpleparoi Elicarb de Thomas Swan*

Les nanotubes de carbone simpleparoi K 3772 ELICARB Thomas Swan sont constitués très majoritairement de nanotube de carbone simpleparoi et dans une faible proportion de nanotubes de carbone de 2, 3 jusqu'à 4 parois. Ils sont produits par CVD et contiennent du fer et de l'oxyde de magnésium. Ces nanotubes de carbone sont purifiés par le fournisseur par

une solution d'acide chlorhydrique à 80°C, puis lavés avec de l'eau purifiée pour revenir à pH neutre. Après purification, ils sont stockés sous forme de pulpe à 6<sub>wt</sub>%. Le taux d'impuretés est de 2.77<sub>wt</sub>% dont 1.86<sub>wt</sub>% sont du fer et 0.019<sub>wt</sub>% du magnésium. Le diamètre moyen des NTCs a été estimé par le fabricant à 2 nm.

Le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) ou SBM

- Structure du SBM employé

Le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) ou SBM (figure III-1) employé dans ce travail est le SBM A123 élaboré par Arkema sur le site de Lacq.

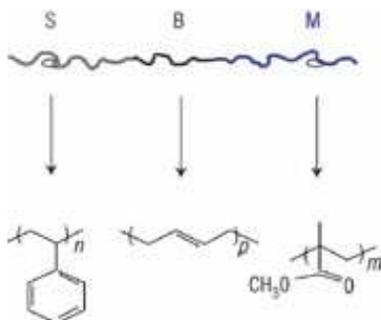
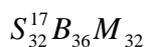


Figure III-1 : Structure chimique du copolymère triblocs poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate), SBM

Après synthèse, le mélange obtenu contient environ 70<sub>wt</sub>% de copolymère triblocs SBM, 30<sub>wt</sub>% de diblocs SB et une faible fraction massique d'homopolymère PS. Le SBM employé dans cette étude est purifié. Le copolymère triblocs SBM A 123 est relativement symétrique puisqu'il contient en fraction massique 32<sub>wt</sub>% de PS, 36<sub>wt</sub>% de PB 32<sub>wt</sub>% de PMMA et de masse moléculaire totale comprise entre 59 000 et 69 000 g.mol<sup>-1</sup>. Nous pouvons désigner ce copolymère de la façon suivante :



En faisant la conversion en fraction molaire, le bloc PB représente 51%, le bloc PS 24% et le bloc PMMA 25%. Le bloc PB est donc le bloc majoritaire dans le SBM A 123 en fraction massique et molaire.

Ce copolymère est une succession de trois blocs amorphes, chacun caractérisé par une température de transition vitreuse  $T_g$  (table III-1). Ainsi les températures de transition vitreuse du SBM sont autour de -86°C pour le poly(butadiène) PB qui se trouve donc sous sa forme caoutchoutique à température ambiante, autour de 96°C pour le poly(styrène) PS, et enfin aux alentours de 144°C pour le poly(méthylméthacrylate) PMMA.

|         | $T_g, ^\circ\text{C}$ , by DMA<br>(1 Hz, 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ) |
|---------|--|
| S block | 96   |
| B block | -81  |
| M block | 144  |

Table III-1 : Températures de transition vitreuse  $T_g$  du SBM déterminées par analyse dynamique mécanique par Corté et al. <sup>[Corté]</sup>

Les paramètres d'interaction des blocs du SBM entre eux valent <sup>[Stadler]</sup> :  $\chi_{SB} = 0.045$  ;  $\chi_{BM} = 0.071$  ;  $\chi_{SM} = 0.0044$ . Nous pouvons en déduire un classement des paramètres d'interaction dans l'ordre croissant d'incompatibilité :  $\chi_{SM} \ll \chi_{SB} < \chi_{BM}$ . Ainsi, les blocs PS et PMMA sont les moins incompatibles tandis que les blocs PB et PMMA sont les plus incompatibles.

Les masses moléculaires moyennes en poids des monomères sont  $M_S = 104.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $M_B = 54.09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $M_{MMA} = 100.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  et nous prenons une masse moléculaire totale du copolymère égale à  $60\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

- *Protocole de purification*

Ce copolymère triblocs est utilisé purifié dans ce travail, c'est-à-dire que les sous produits des deux réactions de polymérisation anionique sont éliminés selon le protocole de purification utilisé par C. Fleury <sup>[Fleury]</sup>.

Un mélange de solvant sélectif du diblocs SB est utilisé. Il s'agit du mélange cyclohexane/n-heptane 60/40, qui est bon solvant du PS et du PB et mauvais solvant du PMMA d'après l'utilisation des paramètres de solubilité détaillé au chapitre I. La purification s'effectue en incorporant 200 g de mélange de solvant à 20 g de SBM brut et en portant ce mélange à  $90^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Une centrifugation est ensuite effectuée pour faciliter l'extraction du surnageant contenant le diblocs SB du précipité contenant le SBM dont le bloc PMMA est insoluble. Ces deux étapes sont reproduites trois fois pour optimiser l'extraction. Le contrôle de la purification est réalisé par RMN et par chromatographie à exclusion stérique au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques par Nicolas Guidolin.

### III.1.1.2. Préparation des dispersions

Les nanotubes de carbone lyophilisés sont tout d'abord dispersés dans le solvant organique seul et passés aux ultrasons pendant une heure à 20 W et une fréquence de 20 kHz. Puis le copolymère à blocs purifié est incorporé dans la suspension et l'ensemble est une nouvelle fois passé aux ultrasons pendant la même durée. La qualité de la dispersion est parallèlement contrôlée par microscopie optique.

### III.1.1.3. Homogénéisation ultrasonore des dispersions

L'homogénéisation ultrasonore diffère légèrement du chapitre précédent puisqu'elle est effectuée sur un appareil différent. Le générateur d'ultrasons employé est le Branson « digital Sonifier® units S-250D » de puissance maximale  $P_{US} = 400 \text{ W}$  équipé d'une microsonde en alliage à base de titane et de diamètre 3 mm. L'amplitude de vibration est fixée à 30% de l'amplitude de vibration maximale (228 $\mu\text{m}$ ) ce qui correspond à une puissance de  $P_{US} \approx 20 \text{ W}$  pour les conditions données. Les ultrasons ne sont pas appliqués de manière continue mais sous forme de pulsations à des intervalles de 0.5 s d'application pour 0.2 s d'arrêt. Un bain de glace est utilisé pour réfrigérer les dispersions pendant l'application des ultrasons.

### III.1.1.4. Séchage des composites

Les composites sont formés à partir de dispersions SBM/NTC dans différents solvants organiques. Les dispersions sont déposées sur un moule en téflon (figure III-2).



Figure III-2 : Cliché de film SBM/NTC sur le moule en téflon après séchage

Différents modes de séchage ont été testés et l'influence de ces différents modes sera étudiée plus en détail dans ce chapitre.

Les différents modes sont :

- séchage à l'air : séchage des films composites sur le moule en téflon sans enceinte (figure III-2)
- séchage en enceinte close : séchage des films composites sur le moule en téflon dans l'enceinte semi-close (figure III-3)
- séchage en enceinte close en présence de solvant : séchage des films composites sur le moule en téflon dans l'enceinte semi-close avec un dépôt de solvant dans le fond de l'enceinte. L'atmosphère est dans ce cas riche en solvant, ce qui ralentit le séchage du film.

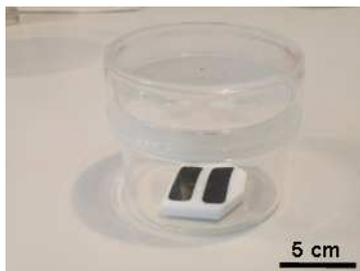


Figure III-3 : Cliché d'une enceinte close utilisée pour le séchage des films composites SBM/NTC

Ces trois méthodes vont nous permettre de tester trois vitesses d'évaporation différentes et ainsi de mesurer l'influence de la vitesse d'évaporation sur la morphologie adoptée par le SBM.

### III.1.2. Techniques expérimentales

#### III.1.2.1. Microscopie à transmission électronique

##### Principe et composition de l'appareil

La microscopie à transmission électronique ou TEM est une technique très utilisée pour l'observation des copolymères à blocs, car elle permet l'observation directe des structures. Elle consiste à placer une coupe très fine d'un échantillon sous un faisceau d'électrons. Ce sont les effets d'interactions des électrons avec la matière de l'échantillon qui vont fournir une image électronique, traduite par la suite en image optique.

Un microscope à transmission électronique est constitué d'un canon à électrons, de lentilles magnétiques et d'un système de détecteurs d'électrons. Ces éléments sont placés sous vide.

##### Préparation des échantillons

Le microscope à transmission électronique utilisé est un Hitachi 120kV équipé d'une caméra numérique très haute résolution. Cet équipement est mis à disposition par la plateforme de microscopie électronique de Bordeaux II.

- *Observation de film*

L'observation de film composite en TEM nécessite des échantillons de très faible épaisseur. Pour cela, des coupes très fines d'échantillon sont réalisées grâce à un ultramicrotome muni d'un couteau de diamant. La présence d'élastomère, le poly (butadiène), rend le matériau trop souple pour pouvoir le couper à température ambiante, il faut alors réaliser la coupe à froid autour de -100°C. Une fois réalisées, ces coupes sont déposées sur une membrane butvar ou

formvar 1%. D'autre part, le contraste électronique entre les trois blocs de polymères n'est pas suffisant pour pouvoir les distinguer sur une image. Nous augmentons donc ce contraste en exposant les coupes à des vapeurs de tetroxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$  pendant 30 minutes. Les vapeurs vont permettre de fixer sélectivement des atomes de forte densité sur les doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$ . Ainsi, le poly(butadiène) contenant une double liaison sur son monomère, apparaîtra noir ; le poly(styrène) contenant un cycle benzénique apparaîtra gris et enfin le poly(méthylméthacrylate) blanc car il ne possède pas de double liaison (figure III-4).

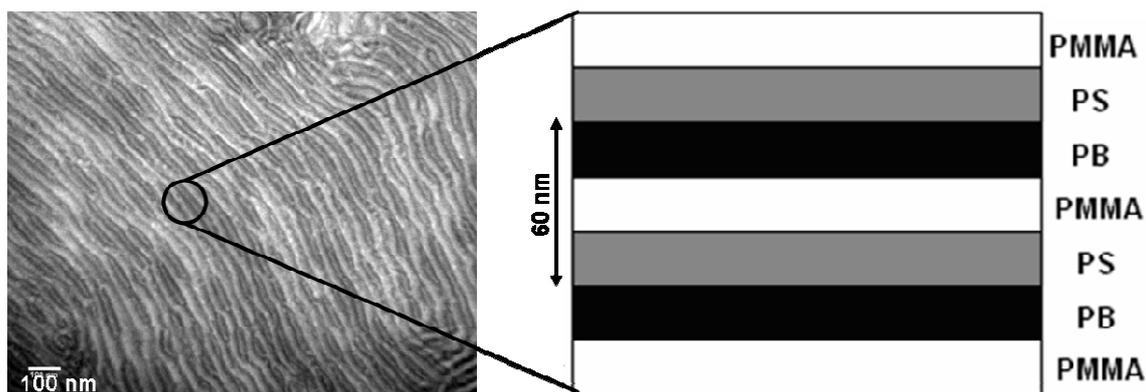


Figure III-4 : Exemple de cliché TEM d'une coupe ultrafine d'un film de copolymère triblocs SBM obtenu après marquage au tetroxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$ .

- *Observation de dispersions SBM/CNTs*

Une petite goutte de dispersion est déposée sur une grille en nickel, 200 mesh contenant une membrane en carbone. Le solvant s'évaporant quasi-instantanément, le système n'a pas le temps de se réorganiser. Nous supposons donc que l'organisation du SBM et des NTCs dans la dispersion est conservée et que c'est cette organisation que nous observons sur la grille de microscopie.

#### Effet de la coloration sur les nanotubes de carbone

Nous avons vérifié au préalable que les nanotubes de carbone ne sont pas colorés par le tetroxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$ .

En effet, sur les figures III-5 et III-6, nous ne voyons pas de différence entre les nanotubes mono ou multiparois soumis ou pas aux vapeurs d'  $\text{OsO}_4$ .

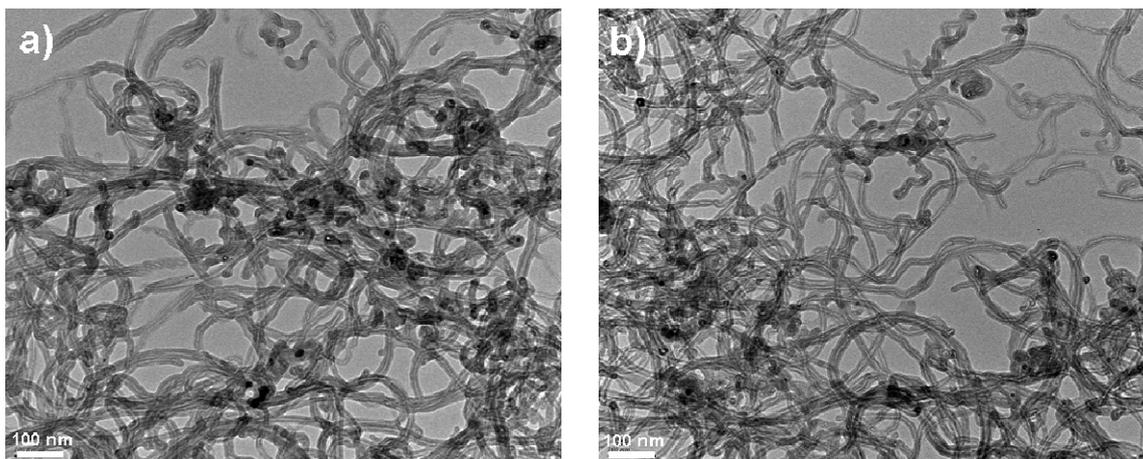


Figure III-5 : Clichés TEM d'une dispersion de MWNTs dans le DCM a) colorés pendant 30 min par l' $\text{OsO}_4$  b) sans coloration à l' $\text{OsO}_4$

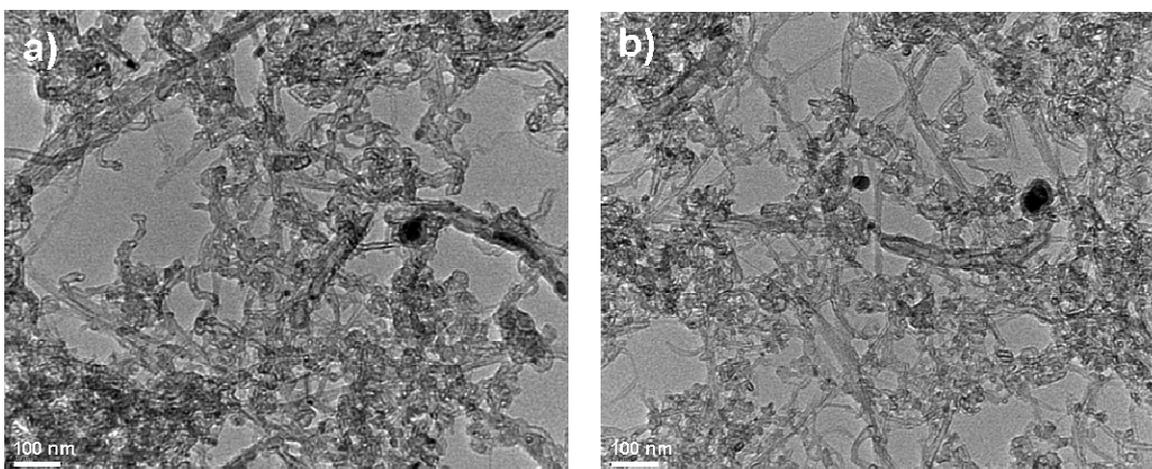


Figure III-6 : Clichés TEM d'une dispersion de SWNTs dans le DCM a) colorés pendant 30 min par l' $\text{OsO}_4$  b) sans coloration à l' $\text{OsO}_4$

### III.1.2.2. Diffusion des rayons X aux petits angles

#### Appareillage utilisé

Nous avons vu que les copolymères à blocs ont la propriété de former des structures périodiques sur de longues distances. Les mesures de diffractions des rayons X sont adaptées pour déterminer la périodicité des structures, le facteur de structure, et pour définir la géométrie des unités structurales, le facteur de forme. Elles permettent également d'avoir accès à l'anisotropie de l'échantillon, sa cristallinité ou encore à la variation du pas caractéristique de l'échantillon. La diffraction des rayons X aux petits angles ou SAXS est donc un outil puissant pour l'étude des copolymères.

Le principe de la diffraction des rayons X est d'irradier l'échantillon par un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  et de mesurer la répartition spatiale de la diffusion produite dans

l'échantillon. La direction incidente et repérée par le vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et la direction du rayonnement diffusé, par le vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ . Le paramètre physique pertinent est le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  égal à la différence des vecteurs d'onde  $(\vec{k}_d - \vec{k}_i)$ . Par construction

géométrique, le vecteur d'onde  $\vec{q}$  a pour module  $|q| = \frac{4\pi \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda}$  avec  $|k_d| = |k_i| = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

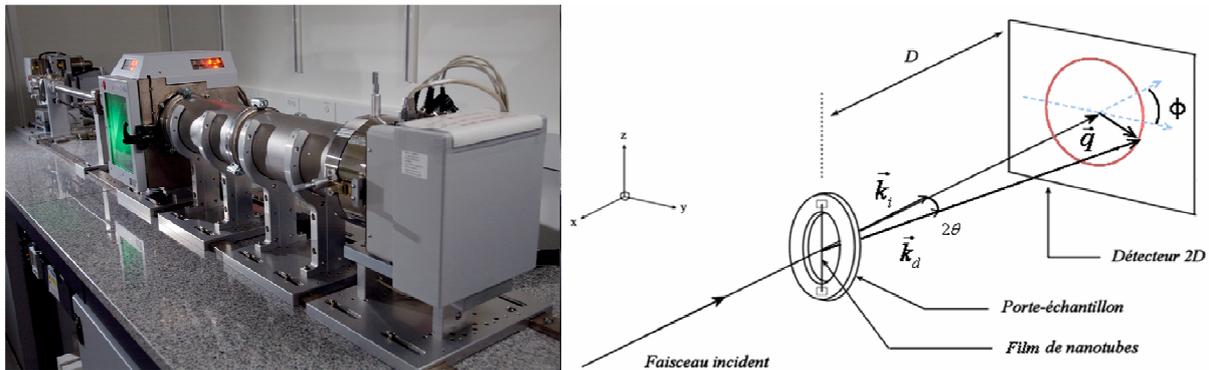


Figure III-7 : Photo et schéma de principe d'un montage de diffraction des rayons X aux petits angles

Les photons incidents, dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angstrom, 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  $\rho(r)$ .

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

avec  $A_0$  intensité diffusée par un électron

$r$  vecteur définissant la position de l'élément diffusant (origine arbitrairement définie)

L'intensité diffusée qui est mesurée expérimentalement est une moyenne quadratique de l'amplitude complexe  $A$  :

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

La longueur d'onde utilisée dans notre montage est celle de la raie  $K\alpha$  du cuivre, à 1.54 Å. Le montage permet de balayer une gamme de vecteurs d'onde entre 0.01 et 2 Å<sup>-1</sup>.

L'appareil utilisé est le nanostar fabriqué par la société Brüker.

### III.1.2.3. Analyse dynamique mécanique

#### Principe et composition de l'appareil

L'analyse mécanique dynamique ou DMA permet de déterminer les propriétés mécaniques, qualitatives et quantitatives d'un échantillon soumis à une sollicitation cyclique donnée en fonction de la température, du temps et de la fréquence (figure III-8). Il est également possible de déduire des propriétés caractéristiques telle que la température de transition vitreuse. Cette technique est utilisée dans ce travail pour :

- déterminer le module de cisaillement  $G^*$ .
- obtenir des informations sur la structure du copolymère

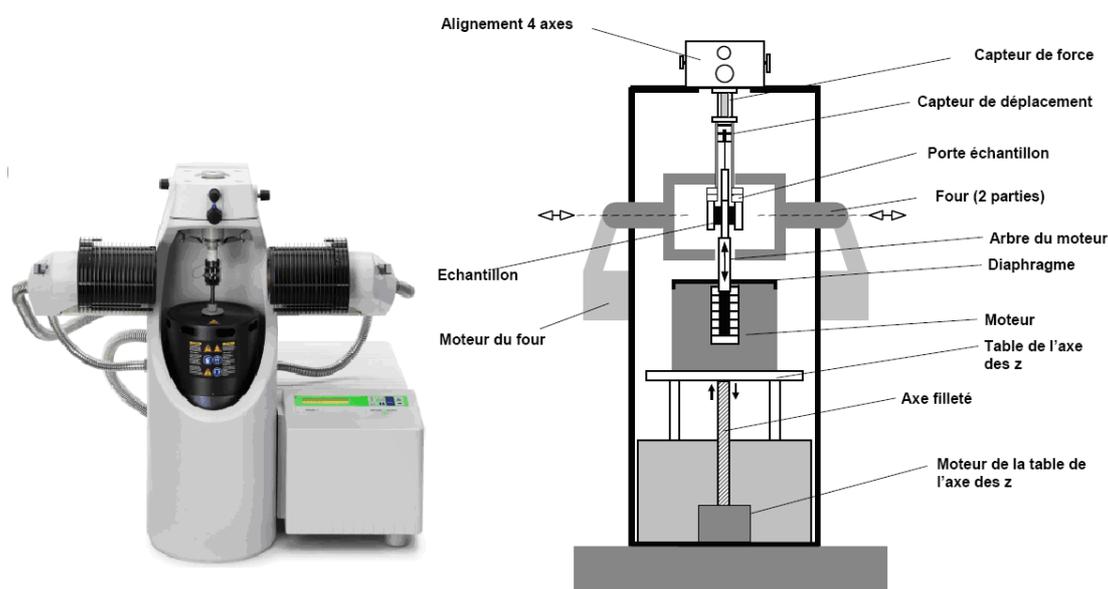


Figure III-8 : Photo et schéma de principe d'un appareil d'analyse mécanique dynamique (DMA)

Dans une mesure DMA, l'échantillon est soumis à une force dynamique  $F$ , à une fréquence donnée. L'échantillon répond à cette sollicitation par une déformation dynamique,  $x$ . Cette déformation de même fréquence que celle de la force, présente un certain retard. Ce dernier est représenté par le décalage  $\varphi$ . Les amplitudes de la force,  $F_a$ , et de la déformation,  $x_a$ , ainsi que le décalage de phase permettent de déterminer le module complexe, compte tenu d'un facteur géométrique.

En fonction du mode de sollicitation, il est possible d'obtenir le module de cisaillement  $G^*$ , ou le module d'élasticité  $E^*$ . Ces deux modules sont composés du module de conservation ( $G'$  ou  $E'$ ) et du module de perte ( $G''$  et  $E''$ ). Les composantes du module dépendent de la température  $T$  et de la fréquence  $f$

$$G^*(T, \omega) = G'(T, \omega) + iG''(T, \omega)$$

$$E^*(T, \omega) = E'(T, \omega) + iE''(T, \omega)$$

avec  $\omega$  la vitesse angulaire  $\omega = 2\pi f$

$T$  la température

Le module de conservation caractérise le comportement élastique du matériau. Il correspond à la composante pour laquelle la déformation est en phase avec la force périodique appliquée. La composante visqueuse correspond à un décalage de phase entre la force et la déformation de  $\pi/2$ . Cette composante correspond au module de perte, ce dernier étant une mesure de l'énergie mécanique dissipée, c'est-à-dire transformée en chaleur. Le décalage de phase est exprimé dans les équations précédentes.

Dans le cas de matériaux isotrope et de petites contraintes, la relation entre  $E'$  le module de conservation en traction et  $G'$  le module de cisaillement est décrite par l'expression :

$$G_0 = \frac{E_0}{2(1 + \mu)}$$

avec  $\mu$  le coefficient de Poisson (rapport de la contrainte transverse à la contrainte longitudinale) il vaut environ 0.3 au plateau caoutchoutique

De manière générale,  $G' < E'$ .

### Préparation des échantillons

L'appareil utilisé est un DMA 861<sup>e</sup> de la société Mettler Toledo. Les films sont empilés sous forme de disque de 3 mm de diamètre et des feuilles d'aluminium sont intercalées afin d'apporter de l'épaisseur à l'échantillon et de la rigidité. L'empilement contient alors 6 films composites et 5 feuilles d'aluminium réalisé à l'emporte pièce. Les échantillons sont sollicités en mode cisaillement avec le mord adapté (figure III-9). Ce type de sollicitation est adapté aux élastomères, adhésifs et colles et permet de déterminer le modules de cisaillement  $G^*$  composé des module de conservation  $G'$  et de perte  $G''$ .



Figure III-9 : Mord de cisaillement de l'appareil d'analyse dynamique mécanique

### III.1.2.4. Traction et essais thermo mécaniques

#### Principe et composition de l'appareil

Les propriétés mécaniques des fibres sont déduites de tests de traction classiques réalisés sur un appareil commercial ZWICK BTC-FR2.STN.D09.



Figure III-10 : Photo de l'appareil de traction

Le test consiste à étirer un film de longueur initiale  $l_0 = 1.5$  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. La contrainte est déduite en normalisant la force par la section. Celle-ci est calculée en chaque point de la courbe par extrapolation à partir de la section finale du film. 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 du film. 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 au moins trois échantillons.

Des essais thermo-mécaniques ont également été effectués sur les films composites. Il s'agit de l'appareil ZWICK/ROELL BTC-FR2.STN.D09 muni d'un four de référence BW91300501 permettant d'étudier l'influence de la température sur les matériaux, notamment les effets à mémoire de forme et de température (figure III-11) (détaillés au paragraphe III.1.3.3.).



Figure III-11 : Photo de l'appareil des essais de thermo-mécanique

### Préparation des échantillons

Pour les deux types d'essais effectués, de traction et d'essai thermo-mécanique, les échantillons sont préparés de façon identique. Les films sont découpés en lamelles à l'aide d'un scalpel et sont collés sur des éprouvettes en papier afin d'éviter tout phénomène de glissement dans les mâchoires de fixation lors de la traction (figure III-12).

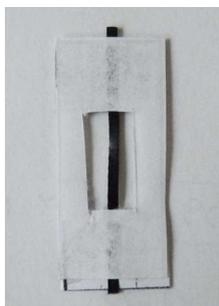


Figure III-12 : Cliché d'une éprouvette de traction

### **III.1.2.5. Diffusion dynamique de la lumière**

#### Principe et composition de l'appareil

Cette technique est couramment utilisée pour caractériser les systèmes colloïdaux. Récemment, Badaire *et al.* ont démontré l'utilité de cette technique pour obtenir des informations relatives aux dimensions de SWNTs HiPCO [Badaire 2004] et Lucas *et al.* pour celles des MWNTs [Lucas].

Cette technique de diffusion dynamique de la lumière repose sur la diffusion élastique de la lumière. Lorsqu'une molécule est soumise à un faisceau de lumière, elle est irradiée par une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $f = c / \lambda$ . Le champ électrique

correspondant va déformer le nuage électronique des atomes et le barycentre des charges négatives oscille ainsi par rapport au noyau à la même fréquence  $f$ . Cette molécule devient ainsi un dipôle électrostatique rayonnant (figure III-13).

La Figure III-14 schématise une expérience de diffusion de la lumière. Dans une telle expérience, un faisceau laser incident de longueur d'onde  $\lambda$ , de vecteur d'onde  $k_i$  et de polarisation  $n_i$  irradie l'échantillon. Les particules colloïdales ou les nanotubes de carbone, du fait de leurs tailles, sont soumis au mouvement Brownien. Par conséquent le champ électrique de vecteur d'onde  $k_f$  diffusé par les particules fluctue au cours du temps, et c'est l'analyse de ces fluctuations temporelles à l'aide d'un détecteur (photomultiplicateur) et d'un autocorrélateur qui permet de quantifier les propriétés dynamiques des particules en suspension, et notamment leurs coefficients de diffusion. Selon la forme des particules et en adoptant des modèles appropriés il est alors possible d'en déduire leurs dimensions [Broersma 1960, Broersma 1981, Badaire 2004, Shetty]

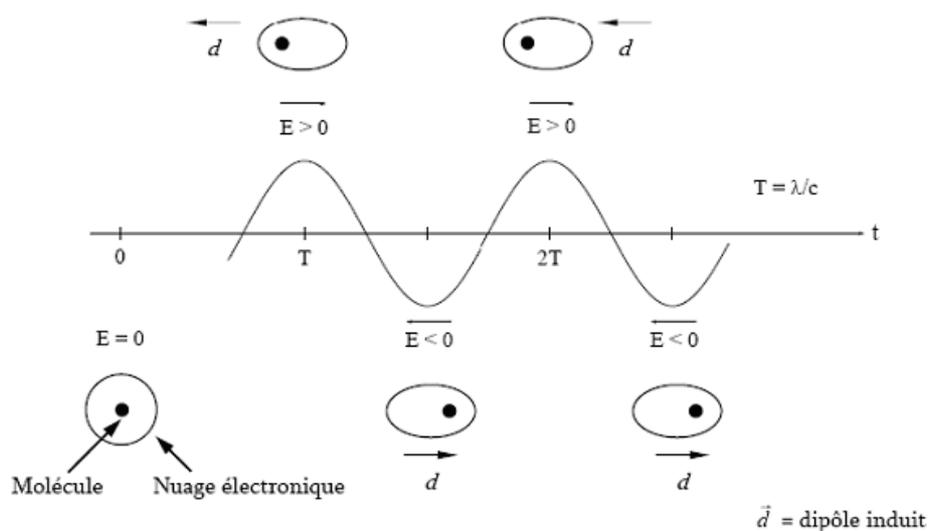


Figure III-13 : Lorsqu'une onde électromagnétique de longueur d'onde  $\lambda$  irradie une molécule, le nuage électronique se déforme à la même fréquence. Le dipôle alors induit est de direction opposée au champ incident et oscille à une fréquence  $f = c/\lambda$ .

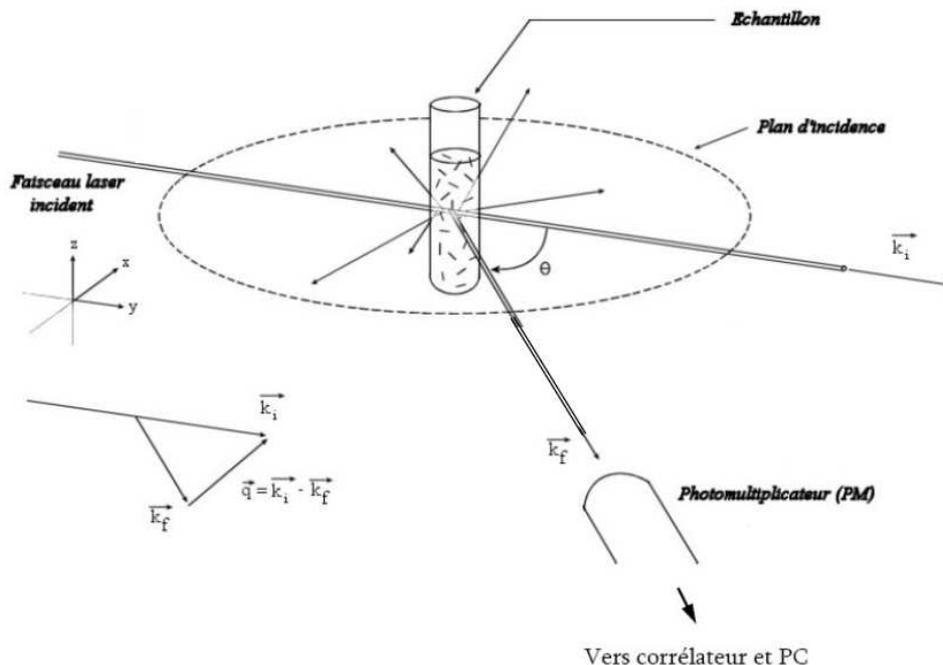


Figure III-14 : Représentation schématique du montage de diffusion dynamique de la lumière.

Les expériences ont été effectuées à l'aide d'un laser Excelsior 532-200-CDRH de Spectra-Physics opérant dans le vert à 532,1 nm et de puissance maximale  $P = 200$  mW muni d'un corrélateur digital Brookhaven BI-9000 AT.

### Préparation des échantillons

Pour évaluer la diffusion de particules en solution, il est essentiel de les considérer indépendantes les unes des autres. Ainsi, les solutions sont fortement diluées de sorte à atténuer l'effet des interactions entre les objets suspendus. De plus, il faut laisser sédimenter les gros agrégats dans les dispersions afin qu'ils ne perturbent pas le signal de diffusion. Selon le facteur de forme des particules, nous choisirons des modèles différents pour définir les coefficients de diffusion qui nous permettront de remonter aux dimensions des objets en solution. Le copolymère en solution est analysé avec le modèle des sphères tandis que les nanotubes de carbone MWNTs Arkema purifiés lot 6068 avec celui des bâtonnets. Les échantillons sont caractérisés aux angles de diffusion  $\theta = [30^\circ; 40^\circ; 60^\circ; 80^\circ; 100^\circ; 120^\circ; 130^\circ]$ . La puissance du laser est réduite à  $\sim 70$  mW pendant les mesures car si l'intensité absorbée par les nanotubes de carbone est trop forte, le tube et son environnement s'échauffent trop. Ce qui crée des effets de convection et de lentilles qui perturbent les mesures.

## III.2. Etude des dispersions de nanotubes de carbone par le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate)

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier les dispersions de nanotubes de carbone stabilisés par le poly(styrène)-b-poly(butadiène)-b-poly(méthylméthacrylate) SBM en fonction des différents solvants employés. Nous verrons dans ce paragraphe les effets de ces solvants sur la morphologie du SBM puis sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone par le SBM.

### III.2.1. Résultats

#### III.2.1.1. Effet de solvant sur le SBM en solution

Nous avons vu au chapitre I que les solvants ont des affinités différentes pour les différents blocs du copolymère étudié. L'objectif de ce paragraphe est d'observer qualitativement l'effet d'un changement de sélectivité de solvant pour les blocs sur la morphologie du copolymère étudié en solution. Les trois solvants étudiés dans ce travail sont : le chloroforme ou  $\text{CHCl}_3$ , sélectif du PMMA ; le dichlorométhane ou DCM, un peu plus sélectif du PS; et enfin un mélange acétone/cyclohexane 50/50, sélectif du PMMA et du PB. Ces morphologies en solution sont observées par microscopie à transmission électronique

#### Morphologie du SBM en solution dans le chloroforme

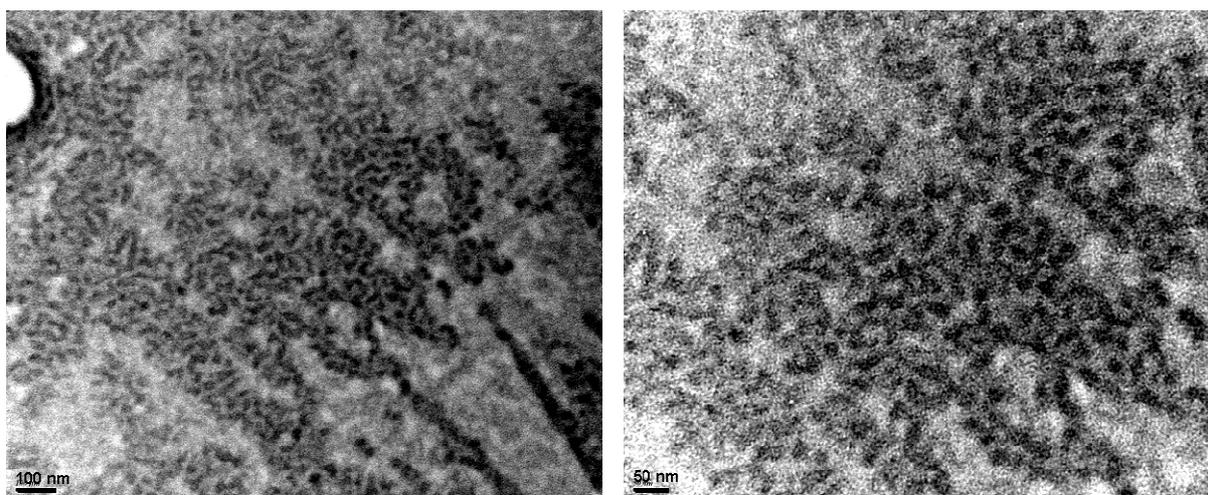


Figure III-15 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une solution de SBM à 0.5<sub>wt</sub>% dans le  $\text{CHCl}_3$  avec un temps de coloration par l' $\text{OsO}_4$  de 30 min.

La morphologie adoptée par le SBM à 0.5<sub>wt</sub>% dans le chloroforme est visible sur la figure III-15. Nous remarquons la présence de structures plus ou moins sphériques et noires, entourés de zones grises et/ou blanches. Les zones noires correspondent au bloc PB puis autour se trouvent les blocs PS (en gris) et PMMA (en blanc). Ces observations sont cohérentes avec les paramètres de solubilité car le chloroforme a une sélectivité particulière pour le bloc PMMA, qui va donc préférentiellement se trouver en contact avec le solvant tandis que les autres blocs vont plutôt chercher à minimiser leur contact avec le CHCl<sub>3</sub>. Le PB va donc vraisemblablement s'enfermer sous forme de micelles, dont le cœur visible sur les clichés a un diamètre d'environ 20 nm.

Cette structure de micelles est confirmée par les travaux de Brosse *et al.* [Brosse]. Ils identifient des structures similaires en déposant une goutte de dispersion de S<sub>14</sub><sup>11</sup>B<sub>19</sub>M<sub>67</sub> dans l'acétone sur une grille de carbone. L'acétone étant sélectif du bloc PMMA et mauvais solvant des blocs PS et PB, ce bloc se trouve à l'extérieur comme indiqué sur le schéma en haut à gauche de la figure III-16. Ils estiment également le diamètre des cœurs de micelles à 20 nm.

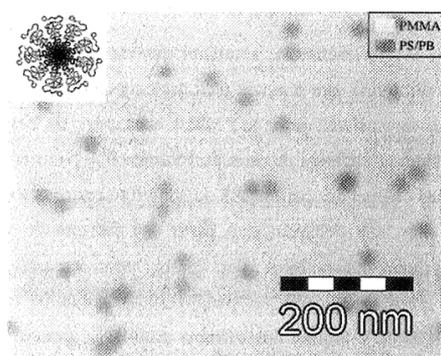


Figure III-16 : Cliché TEM d'une solution S<sub>14</sub><sup>11</sup>B<sub>19</sub>M<sub>67</sub> dans l'acétone marquée à l'OsO<sub>4</sub> et déposée sur une grille de carbone à trous [Brosse]

De façon schématique, nous pouvons représenter la morphologie du SBM dans le chloroforme de la façon suivante :

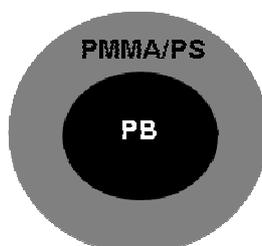


Figure III-17 : Représentation schématique de la morphologie du SBM en solution dans le chloroforme

Les blocs PS (gris) et PMMA (blanc) étant difficiles à différencier, nous choisissons de les représenter dans la même phase.

### Morphologie du SBM en solution dans le dichlorométhane

En passant dans le dichlorométhane, nous pouvons remarquer que la morphologie du SBM change (figure III-18). Cette fois il semble plutôt que le PMMA, en blanc, soit enfermé dans des domaines de PS et/ou PB difficiles à différencier. Cette morphologie est à nouveau en cohérence avec la sélectivité du solvant puisque le dichlorométhane est un bon solvant du bloc PS. Le PMMA et le PB sont en mauvais solvant d'où la minimisation de la surface de contact de ces blocs. Le diamètre moyen des domaines allongés de PMMA est de 40 nm et de PB de 20 nm, ce qui est cohérent aux dimensions déterminées dans le chloroforme. Le paramètre d'interaction entre les blocs PS et PB étant moins élevé que celui entre les blocs PB et PMMA  $\chi_{SB} < \chi_{BM}$ , le bloc PB reste dans la phase continue de PS au lieu de celle du PMMA.

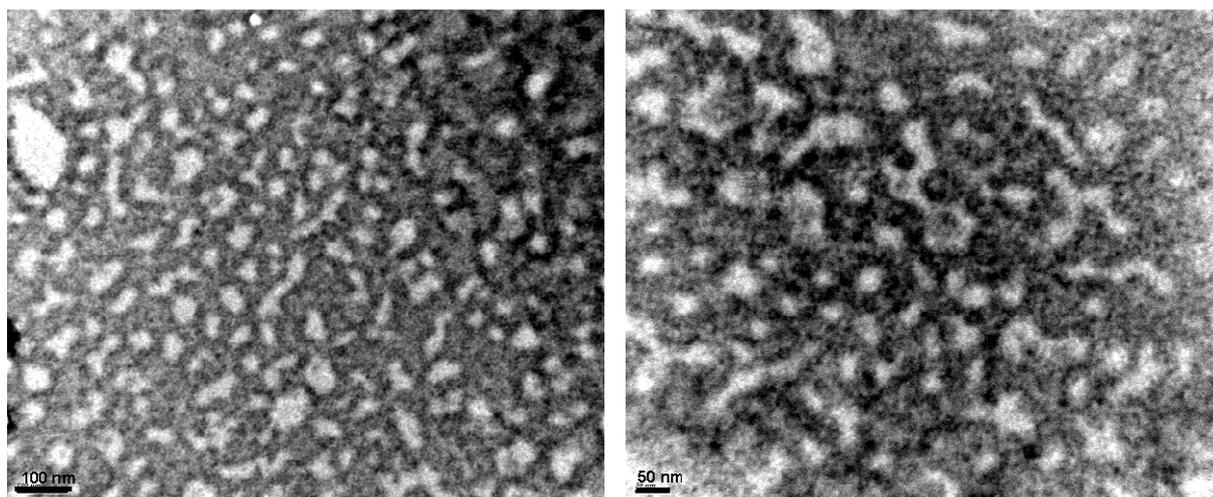


Figure III-18 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une solution de SBM à 0.5<sub>wt</sub>% dans le DCM avec un temps de coloration par l'O<sub>s</sub>O<sub>4</sub> de 30 min.

De façon schématique, nous représentons la structure adoptée par le SBM dans le dichlorométhane.

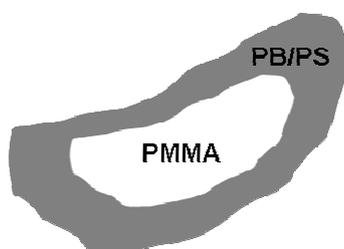


Figure III-19 : Représentation schématique de la morphologie du SBM en solution dans le dichlorométhane

Morphologie du SBM dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

Le type de structuration observé est assez complexe dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 puisque que nous observons un cœur de PMMA et/ou PS, entouré par le bloc PB. Ces structurations ont un diamètre moyen de 100 nm. Ici, l'acétone est un bon solvant du PMMA et le cyclohexane du PB. Le PS, en gris, se retrouve donc en mauvais solvant ici. L'existence de zones mixtes PS/PMMA est en accord avec les valeurs de paramètres d'interactions des blocs du SBM, puisque ce sont les blocs PS et PMMA qui sont le moins incompatibles. Sur ces clichés figure III-20, il faut noter qu'un grand nombre de trous dans la membrane de carbone sont présents. Ils ont un diamètre au moins égal à 300 nm. Le mélange de solvant présente des pressions de vapeur saturante différentes, l'acétone s'évapore en premier. Le cyclohexane va ainsi être majoritaire pendant l'évaporation.

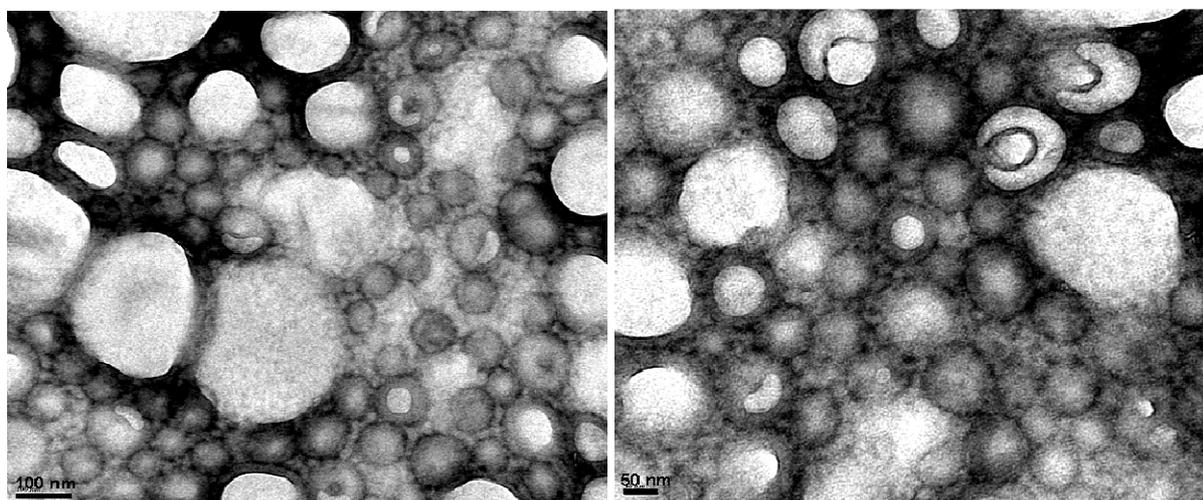


Figure III-20 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une solution de SBM à 0.5<sub>wt</sub>% dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 avec un temps de coloration par l'OsO<sub>4</sub> de 30 min.

Nous proposons ainsi une schématisation de la structuration telle que la figure III-21 le montre.

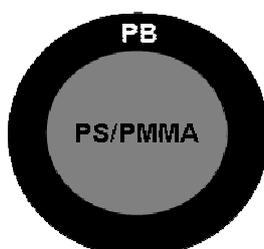


Figure III-21 : Représentation schématique de la morphologie du SBM en solution dans le dichlorométhane

### Bilan sur les morphologies adoptées par le SBM en solution en fonction du solvant

Bien que le copolymère triblocs employé dans cette étude ait une composition relativement symétrique, nous observons des structures en solution révélant une dissymétrie. En effet, en solution comme le démontre Lodge *et al.*, le solvant gonfle le bloc pour lequel il a le plus d'affinité et augmente ainsi la fraction volumique effective de celui-ci en solution [Lodge]. Ainsi, les morphologies adoptées par le SBM en solution sont influencées par la sélectivité du solvant pour ces blocs et nous notons une grande invariabilité dans les morphologies adoptées par le copolymère en solution lorsque le solvant varie. Nous pouvons maintenant nous demander comment ceci va se répercuter sur l'interaction du copolymère à blocs avec les nanotubes de carbone.

#### III.2.1.2. Effet de solvant sur les dispersions SBM/NTC

Nous avons observé en TEM des dépôts de gouttes de dispersions SBM/NTC afin de déterminer quel bloc du SBM est en interaction avec les nanotubes de carbone et d'évaluer l'influence de ces nanotubes de carbone sur les morphologies du SBM en solution. Les deux types de nanotubes de carbone ont été observés par cette technique.

#### Dispersion SBM/CNTs dans le chloroforme

- *Nanotubes de carbone multiparois*

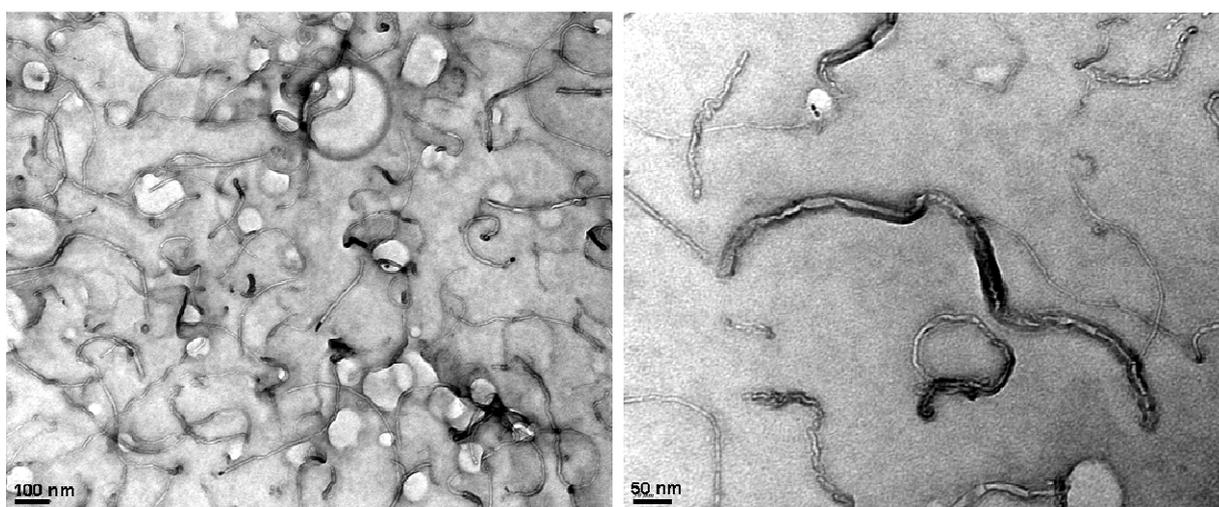


Figure III-22 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une dispersion SBM à 0.2<sub>wt%</sub> et MWNT à 0.025<sub>wt%</sub> dans le CHCl<sub>3</sub> avec un temps de coloration de 30 min par l'OsO<sub>4</sub>

Sur ces clichés (figure III-22) de dispersions de nanotubes de carbone multiparois par le SBM dans le chloroforme, nous remarquons régulièrement une gangue noire autour des nanotubes

de carbone, ce qui signifie que les blocs PB et/ou PS sont adsorbés sur les parois des nanotubes de carbone (voir le cliché d'échelle 50 nm).

- *Nanotubes de carbone monoparoi*

La dispersion des nanotubes monoparoi par le SBM dans le chloroforme n'est pas possible. La dispersion contient de nombreux agrégats et sédimente très rapidement. Cet effet étonnant peut provenir de différences entre les nanotubes de carbone mono et multiparois. La première différence est la taille des nanotubes de carbone. En effet, le diamètre moyen des simpleparoi est de 2 nm et la longueur moyenne atteint le micromètre. Les multiparois ont un diamètre moyen de 12 nm et une longueur de 500 nm <sup>[Lucas]</sup>. La surface des nanotubes de carbone peut aussi être de nature différente (présence de groupements chimiques différents). On peut penser que ces différences puissent conduire à des changements de conformation d'adsorption du copolymère triblocs. Des différences d'adsorption, rapportées par Richard *et al.* dans leurs essais d'adsorption de tensioactif et de doubles chaînes lipidiques sur les nanotubes de carbone dans l'eau, vont dans ce sens <sup>[Richard]</sup>. De plus, Nativ-Roth *et al.* rapportent des différences d'efficacité de dispersion de copolymères diblocs entre les SWNTs et les MWNTs. Les auteurs interprètent ce résultat par la différence de diamètre entre les nanotubes <sup>[Nativ-Roth]</sup>. Toutefois, ces tentatives d'explications ne restent que des spéculations et il serait intéressant d'approfondir cette question.

#### Dispersions SBM/CNTs dans le dichlorométhane

Contrairement au cas du chloroforme, nous sommes parvenus à disperser les deux types de nanotubes employés dans le dichlorométhane.

Sur les clichés (figure III-23) de dispersions de nanotubes multiparois (à gauche) et simpleparoi (à droite) par le SBM dans le dichlorométhane, la zone à proximité des nanotubes de carbone est noire et/ou grise. Dans les deux cas et bien que les observations soient assez difficiles, il semble que comme dans le cas du  $\text{CHCl}_3$ , les nanotubes SWNTs et MWNTs soient plutôt entourés d'une gaine noire. Les blocs PB/PS seraient donc adsorbés préférentiellement sur les nanotubes.

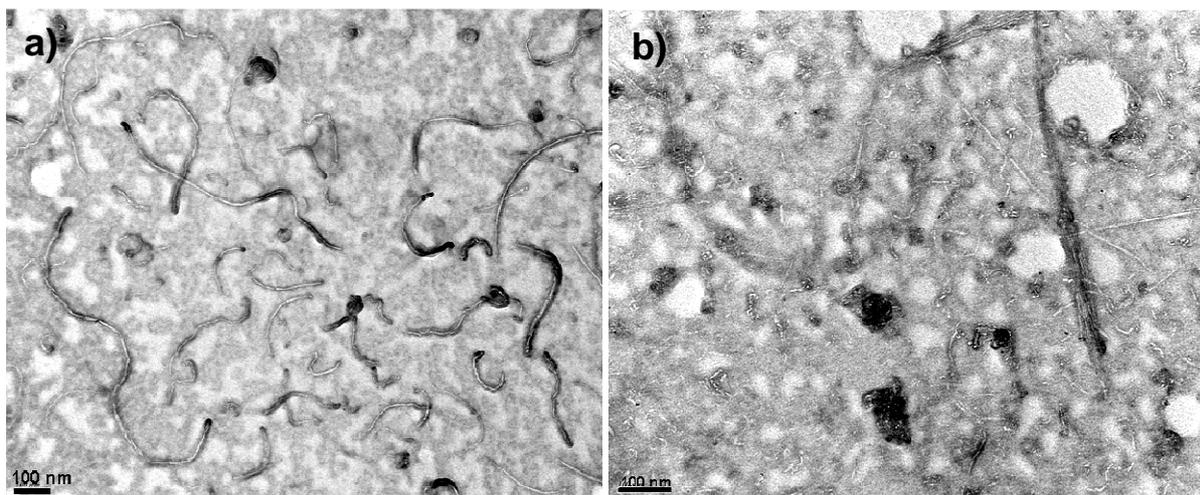


Figure III-23 : Clichés TEM en dépôt de goutte a) d'une dispersion SBM à 0.2<sub>wt</sub>% et MWNT à 0.025<sub>wt</sub>% b) d'une dispersion SBM à 0.5<sub>wt</sub>% et SWNT à 0.025<sub>wt</sub>% dans le DCM avec un temps de coloration de 30 min par l'OsO<sub>4</sub>

#### Dispersion SBM/CNTs dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

- Nanotubes de carbone multiparois

Sur les clichés TEM de la figure III-24, nous pouvons voir des nanotubes de carbone multiparois entourés d'une couche noire comme dans le cas précédent. Ceux sont les blocs PS et/ou PB qui semblent à nouveau adsorbés sur les MWNTs.

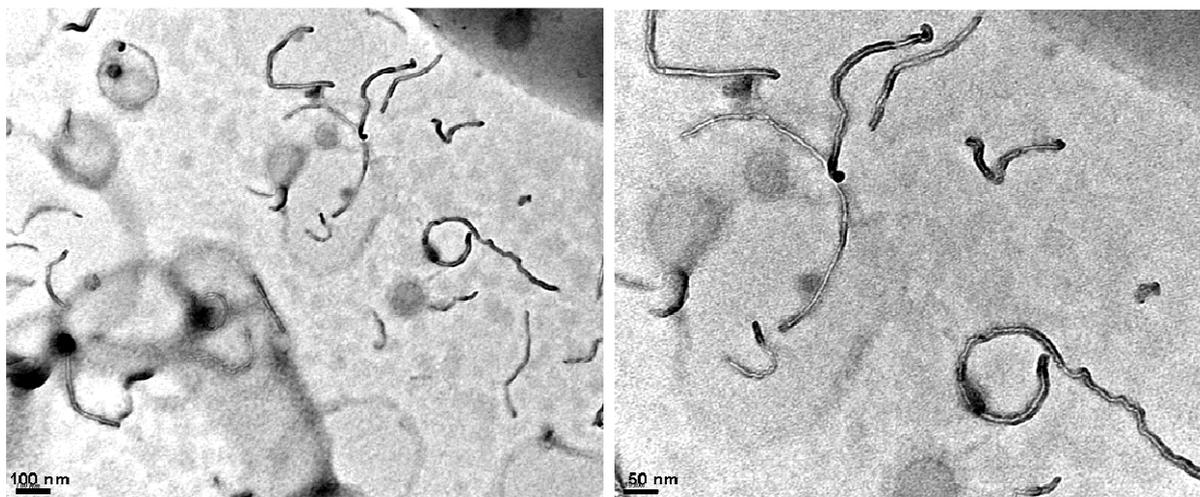


Figure III-24 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une dispersion SBM à 0.2<sub>wt</sub>% et MWNT à 0.025<sub>wt</sub>% dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 avec un temps de coloration de 30 min par l'OsO<sub>4</sub>

- *Nanotubes de carbone monoparoi*

Les clichés ci-dessous (figure III-25) montrent le dépôt d'une dispersion plus concentrée en SBM que celle de la figure III-24, ce qui explique la densité d'objets plus importante. De plus, les nanotubes de carbone monoparoi sont plus petits, donc sont plus difficile à distinguer. Toutefois, nous observons sur la figure III-25 une zone d'agrégat de nanotubes, beaucoup plus foncées. Ceci impliquerait que les blocs PS/PB entourent également les nanotubes de carbone simpleparoi.

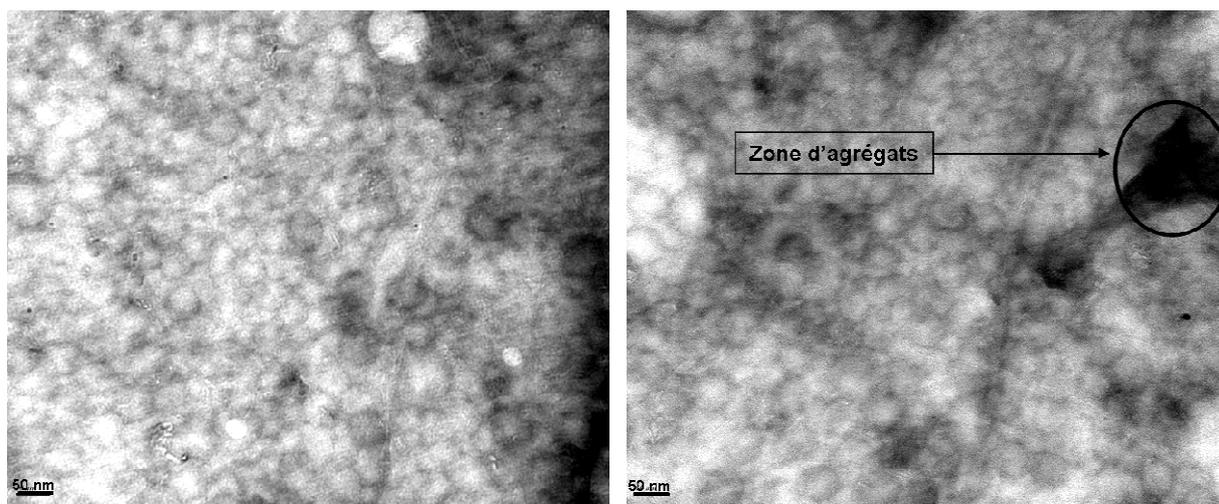


Figure III-25 : Clichés TEM en dépôt de goutte d'une dispersion SBM à 0.5<sub>wt</sub>% et MWNT à 0.025<sub>wt</sub>% dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 avec un temps de coloration de 30 min par l'O<sub>4</sub>

#### Bilan sur les dispersions de SBM/NTC en solution en fonction du solvant

Malgré la difficulté d'observation des clichés TEM, il semble que les blocs à proximité des nanotubes de carbone (multi et monoparoi) soient les blocs PB et/ou PS quel que soit le solvant employé. Les clichés TEM ne nous permettent pas de faire la distinction entre les deux blocs PS et PB. Ainsi même lorsque le bloc PB est en bon solvant comme en présence de dichlorométhane, ce bloc semble être adsorbé sur les nanotubes de carbone.

Le tableau ci-dessous nous permet de faire un bilan sur la sélectivité des solvants et de le corréliser aux types de nanotubes de carbone que nous parvenons à disperser dans ces solvants (table III-3).

|  | <b>CHCl<sub>3</sub></b> | <b>DCM</b>     | <b>A/C 50/50</b> | <b>Acétone</b>  | <b>Cyclohexane</b> |
|--|-------------------------|----------------|------------------|-----------------|--------------------|
| <b>solvant sélectif pour le(s) bloc(s)</b> | PMMA                    | PS             | PB/PMMA          | PMMA            | PB                 |
| <b>type de NTCs dispersés</b>              | MWNTs                   | MWNTs<br>SWNTs | MWNTs<br>SWNTs   | SBM non soluble | SBM non soluble    |

Table III-3 : Tableau récapitulatif de la sélectivité des solvants employés pour les blocs du SBM et le type de nanotubes de carbone, SWNTs et/ou MWNTs, dispersés dans ces solvants

Les SWNTs sont dispersés uniquement dans le cas où le PS et/ou PB se trouvent en bon solvant, c'est-à-dire lorsque le PMMA est en mauvais solvant. Or nous avons vu que ce sont les blocs PS et/ PB qui sont adsorbés sur les nanotubes de carbone. Il semble alors plus aisé pour le SBM de disperser les SWNTs, plus longs que les MWNTs, dans une phase continue de PS/PB.

### III.2.1.3. Détermination de la taille du SBM et de la couche de SBM adsorbée sur les nanotubes de carbone en solution

#### Taille des micelles de SBM en solution

Nous avons pu estimer la taille du SBM en solution par des mesures en diffusion de la lumière. Bien que d'après les clichés TEM figure III-18 les zones de PMMA ne sont pas complètement sphériques, nous choisissons d'utiliser le modèle des sphères pour déterminer la taille du SBM en solution. Le rayon hydrodynamique du SBM dans le DCM est de 175 nm. Cette taille semble confirmer l'hypothèse de micelles allongées, avec un cœur PMMA, en cohérence avec les observations TEM précédentes.

#### Estimation de la couche de SBM adsorbée sur les NTCs

L'épaisseur de la couche de SBM adsorbée sur les MWNTs est déterminée en diffusion de la lumière. Parce que les nanotubes de carbone ont une forte anisométrie, nous employons dans ce cas le modèle des bâtonnets <sup>[Badaire 2004]</sup>. La détermination des deux coefficients de diffusion associés aux mouvements de translations parallèle et perpendiculaire à l'axe du bâtonnet nous permet de remonter au diamètre comprenant le diamètre du nanotube de carbone ainsi que l'épaisseur de la couche adsorbée et à la longueur du complexe SBM/MWNT en solution. Nous déduisons une valeur du diamètre du complexe SBM/MWNT en solution de 100 nm. En tenant compte du diamètre des MWNTs valant 12 nm, nous pouvons estimer l'épaisseur de la couche adsorbée de polymère sur les MWNTs à environ 45 nm. Cette dimension reste en bon accord avec celle du pas caractéristique de la phase

lamellaire de 70 nm. Cette expérience nous a également fourni une estimation de la valeur de la longueur du complexe SBM/MWNT, qui est de 300 nm.

#### III.2.1.4. Le SBM comme agent dispersant des nanotubes de carbone

Nous avons testé le pouvoir dispersant du SBM sur les nanotubes de carbone. Ce pouvoir dispersant a été couplé avec l'observation des films composites formés à partir de ces dispersions afin qu'ils soient les plus homogènes possibles. En effet, nous avons contrôlé en microscopie optique tout d'abord l'état de dispersion en solution, puis l'homogénéité des films quand cela était possible. Nous avons pu disperser jusqu'à 0.1<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone en solution par 2<sub>wt</sub>% de SBM sans agrégats visibles en microscopie optique. Pour des concentrations supérieures en SBM, les solutions sont très visqueuses et pour des concentrations supérieures en nanotubes de carbone, des agrégats sont présents en solution et seront donc présents dans les composites. La très forte viscosité des solutions de SBM empêche une application homogène des ultrasons aux dispersions, il faut donc éviter une concentration trop importante en SBM.

Un test est effectué pour savoir si la présence des agrégats de nanotubes à plus forte concentration en nanotubes est due à des effets de déplétion. A une dispersion homogène de SBM/MWNT, nous avons ajouté une quantité importante de SBM dilué en solution. La dispersion résultante ne contient pas d'agrégat, ce qui permet d'éliminer l'hypothèse de la déplétion.

Ainsi à une concentration fixe en SBM, correspond une concentration en MWNTs optimale. Au-delà, le SBM ne plus semble plus être en quantité suffisante pour s'adsorber sur la totalité des MWNTs, ce qui entraîne l'agrégation des nanotubes non recouverts soumis aux interactions de van der Waals.

#### III.2.2. Conclusion sur le SBM et les dispersions SBM/NTC en solution

Les différents solvants testés ont des affinités différentes pour les blocs du copolymère triblocs et modifient la structure qu'adopte le SBM en solution. Cette différence de structure en solution semble également modifier la capacité de dispersion du SBM pour certains types de nanotubes de carbone. Le SBM est un bon agent dispersant des nanotubes de carbone et s'adsorbe sur ceux-ci par l'intermédiaire d'une couche constituée du bloc PB et/ou PS quelque soit le solvant employé. Il semble ainsi que ce soit l'interaction entre les nanotubes de carbone et le copolymère qui domine lors de la stabilisation des nanotubes de carbone par le SBM. Ce résultat diffère des travaux de Brosse *et al.* <sup>[Brosse]</sup> et Sluzarenko *et al.* <sup>[Sluzarenko]</sup>

pour qui ce sont les interactions du polymère avec le solvant qui dominent la stabilisation des nanotubes de carbone. Ainsi bien que les conclusions de ces auteurs soient différentes quant à la taille du bloc en bon/mauvais solvant, ils en concluent que les effets de solvant dominent l'interaction entre les nanotubes de carbone et le copolymère à blocs dans le mécanisme de stabilisation des nanotubes de carbone. Nos résultats montrent donc qu'une grande richesse de comportements est possible. Il nous a paru intéressant de plus d'examiner les conséquences de ces interactions sur les propriétés de composites SBM/nanotubes de carbone.

### **III.3. Etude des composites SBM/MWNT**

Le SBM est un copolymère triblocs dont les propriétés mécaniques sont connues pour être intéressantes. Nous souhaitons nous servir de ce copolymère non seulement comme d'un agent dispersant des nanotubes de carbone comme nous l'avons démontré juste au dessus, mais également comme agent auto-assemblé afin d'élaborer des composites structurés. Dans ce paragraphe, nous étudierons différents paramètres influençant la morphologie du SBM une fois le composite formé. Puis, nous testerons les propriétés mécaniques de films de SBM seul et de films composites SBM/NTC afin d'évaluer l'apport des nanotubes de carbone. Enfin, nous évaluerons les propriétés thermomécaniques des films SBM et SBM/NTC.

#### **III.3.1. Résultats**

A partir des dispersions précédentes, nous réalisons des films composites par évaporation du solvant.

##### **III.3.1.1. Influence de différents paramètres sur la morphologie du SBM dans les films composites**

###### Effet du solvant sur la structuration finale du SBM dans les composites

Nous réalisons tout d'abord des films de SBM après évaporation du solvant puis des cryocoupes pour pouvoir observer de fines coupes de ces films en microscopie à transmission ou TEM.

- Film de SBM à partir d'une dispersion à 5<sub>w</sub>t% de SBM dans le chloroforme

La figure III-26 présente une coupe d'un film de SBM qui a été évaporé lentement sous enceinte fermée puis recuit à 100°C. Nous pouvons remarquer que le SBM s'organise selon une phase lamellaire. Cette phase lamellaire présente des monodomains de l'ordre de quelques micromètres carrés de dimension. Le pas caractéristique de la phase lamellaire, mesurable sur les clichés figure III-26, correspond à la largeur des trois blocs PS, PB et PMMA est de 60 nm environ.

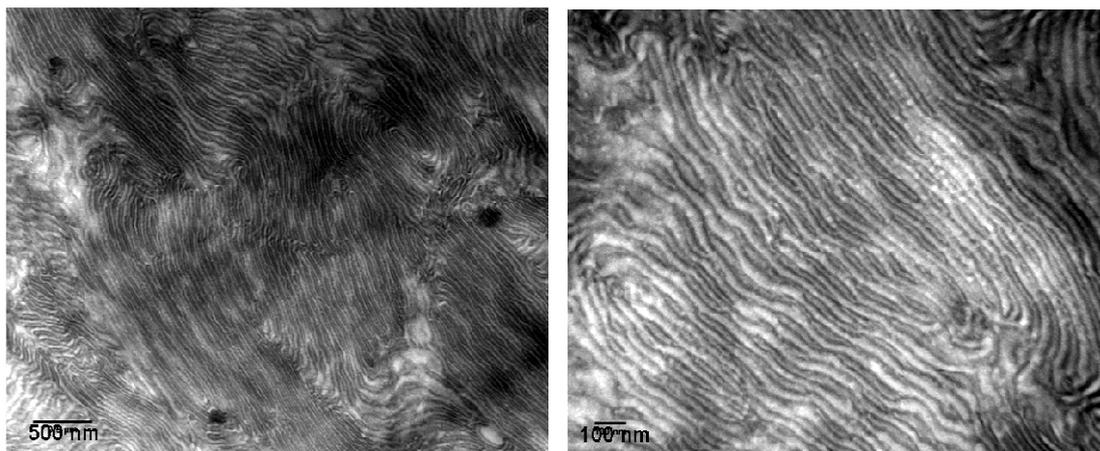


Figure III-26 : Clichés TEM d'un film de SBM évaporé à partir d'une solution de SBM à 5<sub>w</sub>t% dans le CHCl<sub>3</sub> avec un temps de coloration de 30 min par l'O<sub>s</sub>O<sub>4</sub>

Ce film est caractérisé par SAXS afin de confirmer les observations TEM. Une représentation de  $I \cdot q^2$  en fonction du vecteur d'onde permet de mieux faire ressortir les pics caractéristiques du système (figure III-27).

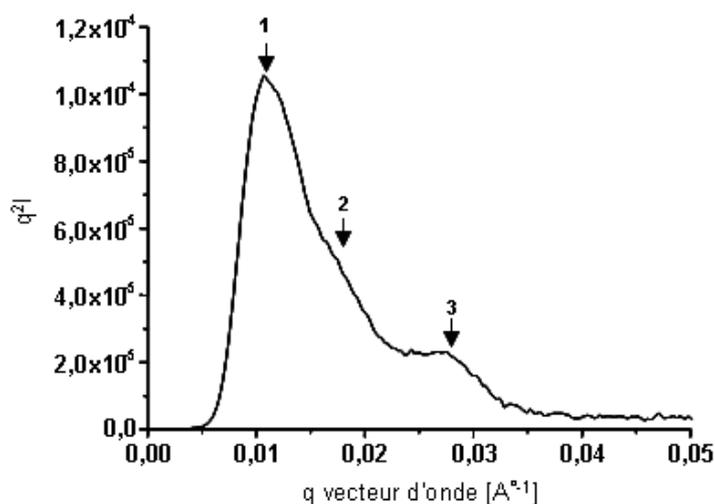


Figure III-27 : Spectre de diffraction du film SBM évaporé d'une solution à 5<sub>w</sub>t% de SBM dans le CHCl<sub>3</sub>

Trois pics plus ou moins marqués apparaissent. Ils correspondent aux trois premiers ordres d'une phase lamellaire, distants l'un de l'autre d'un nombre entier. La période caractéristique de la phase lamellaire  $d_0$  est déterminée à l'aide de ces trois pics en reportant les vecteurs d'onde en fonction du nombre entier  $n$ . La position du premier pic n'est pas déterminable avec précision car le premier pic est en partie coupé par le piège du faisceau direct.

| ordre des pics                       | $n = 2$ | $n = 3$ |
|--------------------------------------|---------|---------|
| vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 0,017   | 0,026   |

Table III-4 : Correspondance entre les vecteurs d'onde  $q$  et l'ordre  $n$  des pics de la phase lamellaire du composite formé à partir d'une dispersion dans le chloroforme

La distance caractéristique de la phase lamellaire vaut 69.6 nm, ce qui est en bon accord avec nos observations TEM.

- Film de SBM à partir d'une dispersion à 2<sub>wt</sub>% de SBM dans le dichlorométhane

La figure III-28 présente une coupe d'un film de SBM qui a été évaporé lentement sous enceinte fermée puis recuit à 100°C. Nous pouvons remarquer que le SBM s'organise selon une phase lamellaire dont l'organisation s'effectue sur quelques nanomètres carrés. Le pas caractéristique de la phase lamellaire est estimé à 60 nm environ.

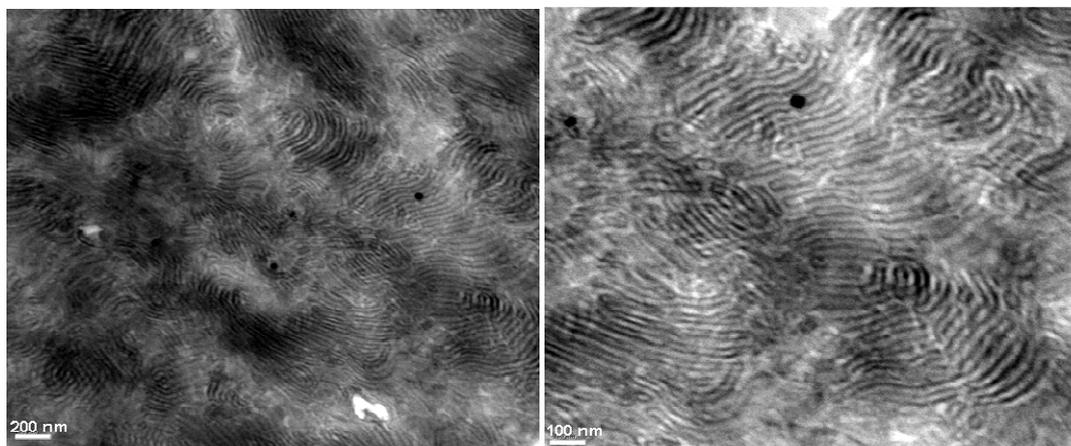


Figure III-28 : Clichés TEM d'un film de SBM évaporé à partir d'une solution de SBM à 2<sub>wt</sub>% dans le DCM avec un temps de coloration de 30 min par l'OsO<sub>4</sub>

De même, nous représentons  $I.q^2$  en fonction du vecteur d'onde afin de mieux faire ressortir les pics caractéristiques de la structure. Trois pics caractéristiques sont visibles sur le spectre figure III-30, et se situent aux mêmes vecteurs d'onde qu'à la figure III-27. Ces pics caractéristiques révèlent la présence d'un ordre lamellaire dans ce film et comme précédemment, la position du premier pic n'est pas déterminable avec précision.

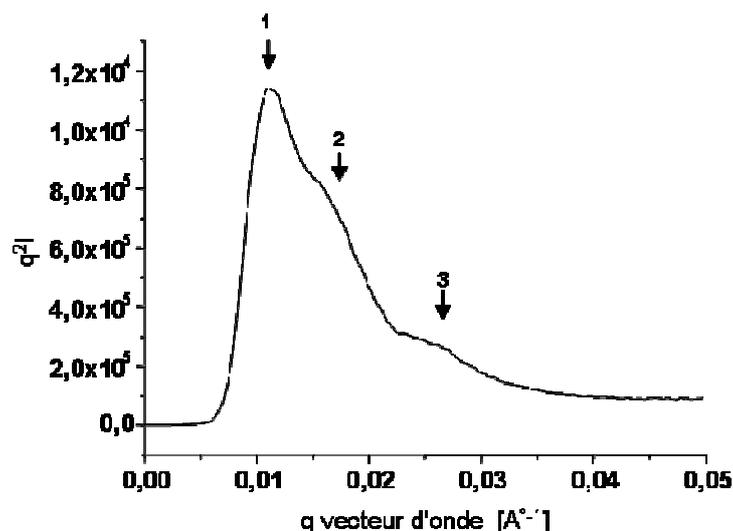


Figure III-29 : Spectre SAXS du film SBM évaporé d'une solution à 2<sub>wt</sub>% de SBM dans le DCM

| ordre des pics                    | n = 2 | n = 3 |
|-----------------------------------|-------|-------|
| vecteur d'onde (Å <sup>-1</sup> ) | 0,017 | 0,026 |

Table III-5 : Correspondance entre les vecteurs d'onde  $q$  et l'ordre  $n$  des pics de la phase lamellaire du composite formé à partir d'une dispersion dans le dichlorométhane

La distance caractéristique de cette phase lamellaire, calculée à l'aide de ces trois pics, vaut 69.6 nm, ce qui est en bon accord avec nos observations TEM. Nous retrouvons ainsi dans le dichlorométhane la même phase lamellaire que dans le chloroforme. Ceci nous indique que la phase lamellaire semble être la phase à l'équilibre thermodynamique.

- *Film de SBM à partir d'une dispersion à 2<sub>wt</sub>% de SBM dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50*

Nous pouvons remarquer que le SBM s'organise différemment lorsque le mélange acétone/cyclohexane est évaporé par rapport aux autres solvants testés (figure III-30). Une taille caractéristique peut être estimée, à partir de ces clichés, à 50 nm environ.

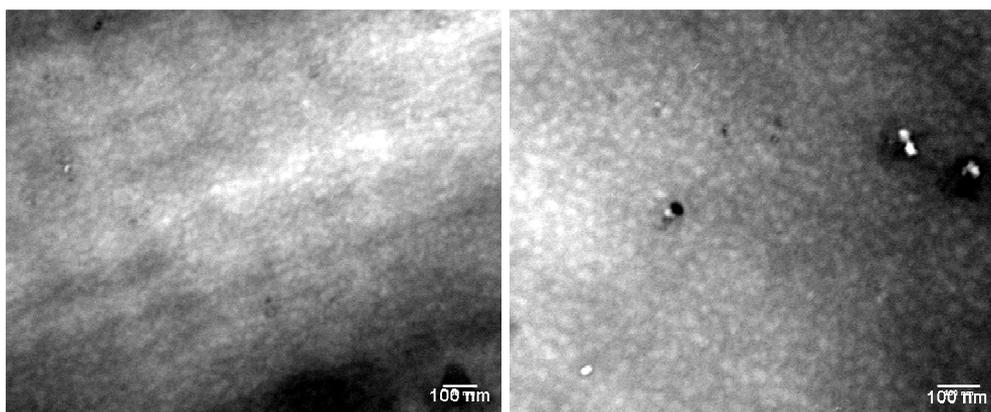


Figure III-30 : Clichés TEM d'un film de SBM évaporé à partir d'une solution de SBM à 2<sub>wt</sub>% dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 avec un temps de coloration de 30 min par l'O<sub>4</sub>

Ce film est caractérisé aux rayons X aux petits angles et la représentation  $Iq^2$  en fonction du vecteur d'onde  $q$  révèle un spectre également différent, ce qui confirme les observations TEM.

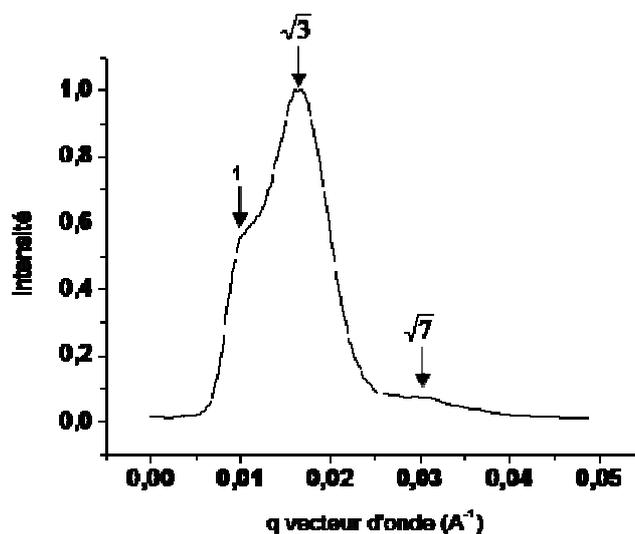


Figure III-31 : Spectre SAXS du film SBM évaporé d'une solution à 2<sub>wt</sub>% de SBM dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

Trois pics sont visibles sur le spectre SAXS figure III-31. Les deux premiers pics sont situés à des vecteurs d'onde  $q$  aux positions respectives de  $1 : \sqrt{3}$  conformément à l'organisation d'une structure cylindrique hexagonale. De plus, un pic supplémentaire est visible qui correspondrait au quatrième pic à  $\sqrt{7}$ . La distance caractéristique de cette phase est déterminée à l'aide de ces trois pics (table III-6). La distance entre les centres des cylindres est ainsi estimée à 60.6 nm.

| ordre des pics                       | n = 2 | n = 3 |
|--------------------------------------|-------|-------|
| vecteur d'onde ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 0,019 | 0,029 |

Table III-6 : Correspondance entre les vecteurs d'onde  $q$  et l'ordre des pics de la phase cylindrique hexagonale du composite formé à partir d'une dispersion dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

Brinkmann *et al.* observent également ce type de structuration pour le  $S_{23}B_{57}M_{20}^{215}$  qu'ils étudient [Brinkmann]. Comme le SBM étudié dans ce travail, ce SBM a un bloc PB plus important que les blocs PS et PMMA. Le film est obtenu à partir d'une dispersion de  $S_{23}B_{57}M_{20}^{215}$  dans un mélange de solvant benzène/cyclohexane 30/70. Ce solvant est un non solvant du PMMA par la présence du cyclohexane, tandis que le PB et le PS sont en bon solvant car le benzène est un bon solvant des trois blocs. La phase cylindrique hexagonale est également déterminée en combinant TEM et SAXS (figure III-32).

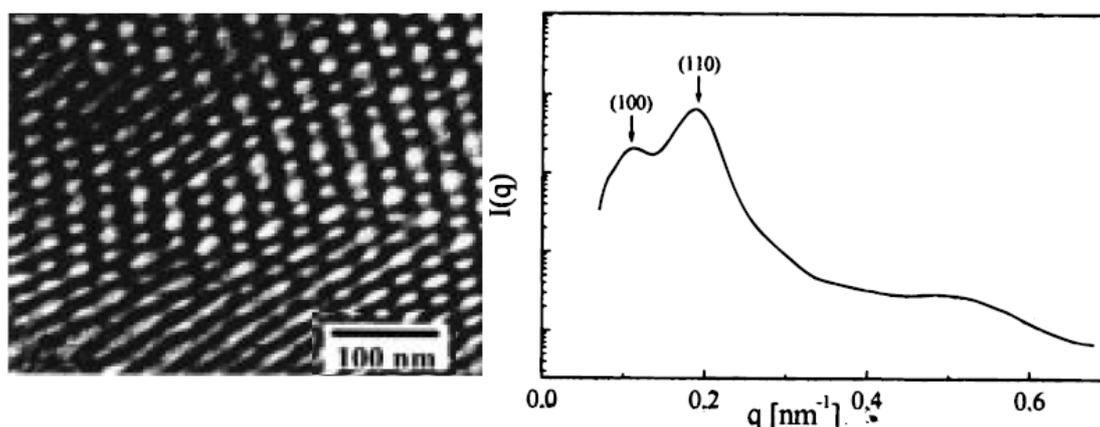


Figure III-32 : Structuration observée par Brinkmann *et al.* pour des films de  $S_{23}B_{57}M_{20}^{215}$  préparés à partir de dispersion dans le mélange benzène/cyclohexane 30/70 [Brinkmann]

- Bilan de l'effet de solvant sur les films de SBM

L'effet de solvant est non seulement visible en solution comme nous l'avons vu au paragraphe précédent mais également sur les films de SBM. La différence est très marquée pour les films issus de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 par rapport aux autres solvants utilisés. En effet, la morphologie adoptée pour le mélange de solvant est une phase cylindrique hexagonale tandis que pour les composites issus de dispersions dans le chloroforme et le dichlorométhane, la morphologie obtenue est une phase lamellaire. L'obtention de la phase lamellaire à partir de dispersions dans des solvants de sélectivité différentes ici, le chloroforme et le dichlorométhane, semble nous indiquer que la phase lamellaire correspond à la phase d'équilibre thermodynamique. La phase cylindrique

hexagonale est une morphologie métastable qui s'explique par l'évaporation du solvant. En effet, l'acétone s'évapore rapidement et en premier ce qui va entraîner la ségrégation du bloc PMMA à cause de la forte concentration en cyclohexane dans le milieu. Puis, le PS va faire de même en laissant le PB former la phase continue dans le film. Le système se bloque donc dans un état qui n'est pas celui de l'équilibre thermodynamique.

### Influence de la vitesse d'évaporation du solvant

Nous avons testé trois vitesses d'évaporation différentes pour former les films.

- une vitesse que nous pouvons considérer comme rapide. Le film est évaporé directement sous air. Cette évaporation prend environ 60 minutes.
- une vitesse considérée comme lente puisque le film est évaporé dans une enceinte close (figure III-3). Cette évaporation prend 24 heures environ.
- une vitesse très lente lorsque le film est évaporé non seulement dans une enceinte close mais également en présence de solvant. La vitesse d'évaporation est estimée à environ 5 jours.

La figure III-33 montre les spectres obtenus en SAXS de films de SBM dans le chloroforme évaporés à l'air et dans une enceinte fermée.

Nous concluons en comparant ces spectres que ces deux évaporations n'ont pas une influence significative sur la structuration de notre SBM. Par contre, l'obtention de films par la méthode de l'évaporation très lente est très difficile et conduit à des inhomogénéités dans les films. Cette méthode n'est donc pas employée dans ce travail.

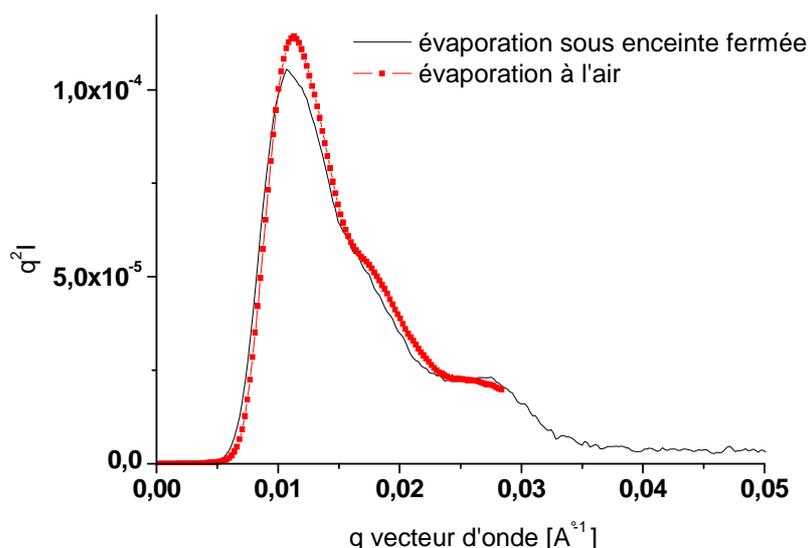


Figure III-33 : Comparaison de deux spectres SAXS de films SBM issus de solutions à 2<sub>wt</sub>% de SBM dans le chloroforme et évaporé soit à l'air soit en enceinte fermée.

De plus, l'influence du recuit a également été testée. Nous avons comparé les spectres SAXS de composites évaporés sous air avec et sans recuit à 100°C (figure III-34).

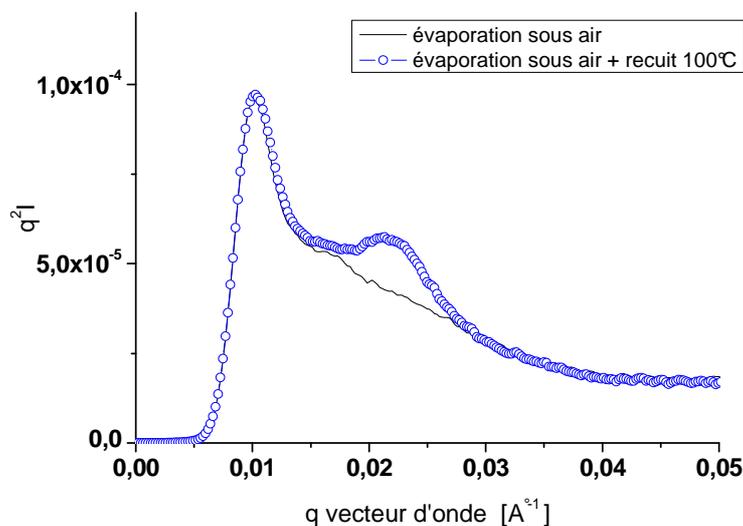


Figure III-34 : Comparaison de deux spectres SAXS de films composites SBM/MWNTs issus de dispersions dans le chloroforme

D'après les spectres figure III-38, la structuration semble légèrement améliorée avec le recuit à 100°C puisqu'un deuxième pic apparaît sur le spectre comparé à celui sans recuit.

Ainsi, le protocole expérimental choisi dans ce travail pour former les films est composé d'une évaporation en enceinte close complétée d'un recuit à 100°C. Il permet d'obtenir de beaux films homogène et le recuit d'atteindre une structuration raisonnable du SBM.

#### Effet de la taille des nanotubes de carbone employés

Pour ce test, nous avons employé un seul type de nanotubes de carbone : les MWNTs. Nous avons testé deux protocoles expérimentaux différents dont le paramètre variant est le temps d'ultrasons appliqué aux nanotubes de carbone.

Le premier consiste à appliquer au total deux heures d'ultrasons aux nanotubes de carbone. Une heure dans le solvant uniquement et une heure en ajoutant le copolymère pour former la dispersion. Les nanotubes de carbone ont alors une longueur de l'ordre de 500 nm <sup>[Lucas thèse]</sup>.

Le second consiste à appliquer une durée totale de 6 heures d'ultrasons. En effet, 4 heures sont appliquées à la pulpe juste après purification. Les MWNTs sont ensuite lyophilisés. Ensuite, ils sont passés une heure aux ultrasons dans le solvant puis une heure d'ultrasons est encore appliquée en présence du copolymère à blocs. La longueur des nanotubes de carbone est mesurée et estimée par diffusion de la lumière à 300 nm dans ce cas.

Les dispersions et composites issus du protocole 1 (figure III-35) sont très inhomogènes et contiennent un grand nombre d'agrégats. Nous remarquons que la proximité d'agrégats, ici d'environ 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, dans le film semble perturber l'organisation de la phase lamellaire. Par contre, les dispersions et composites élaborés par le deuxième protocole sont homogènes avec un bel état de dispersion.

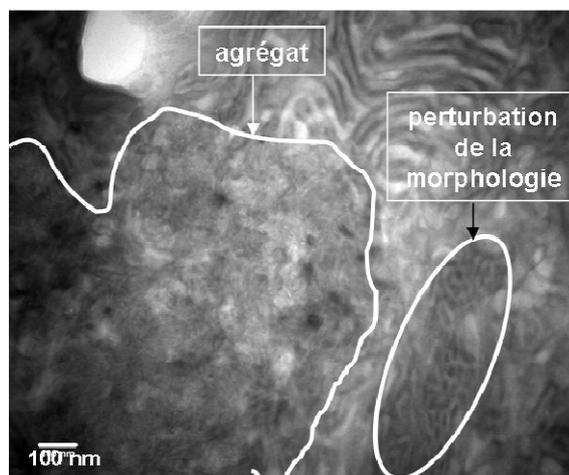


Figure III-35 : Cliché TEM d'un film composite issu du protocole 1 contenant 0.5<sub>wt</sub>% de MWNTs

Il semble donc exister une taille critique d'agrégats ou d'objets individuels sous laquelle l'incorporation des nanotubes de carbone dans le SBM est facilitée. Au-delà, les agrégats sont expulsés de la phase et se ségrègent pour former de plus grands agglomérats. Il est probable que ce phénomène soit dû aux distorsions élastiques importantes que créent de grands objets dans la mésophase de copolymère. Ce phénomène a été déjà rapporté pour d'autres types de mésophase. Par exemple, il a été montré que des particules de latex sont admises ou rejetées d'une phase nématique lyotrope en fonction de leur taille [Poulin]. Egalement, Bockstaller *et al.* démontrent que la localisation des particules dans le copolymère à blocs symétrique poly(styrène-*b*-éthylène propylène) dépend de leur taille [Bockstaller 2003]. De plus, pour des tailles de particules de 45 nm, les auteurs ne parviennent pas à les disperser de façon homogène dans le copolymère à blocs et observent une agrégation des particules [Bockstaller 2005]. Cette expulsion des particules de silice du copolymère à blocs est montrée figure III-36.

Il faut de plus noter que le passage aux ultrasons des nanotubes de carbone les rendent également moins tortueux, ce qui pourrait également faciliter leur incorporation dans la phase. Ainsi, nous avons montré que la taille des nanotubes de carbone multiparois est un paramètre déterminant pour réaliser des dispersions et des composites homogènes à partir du SBM.

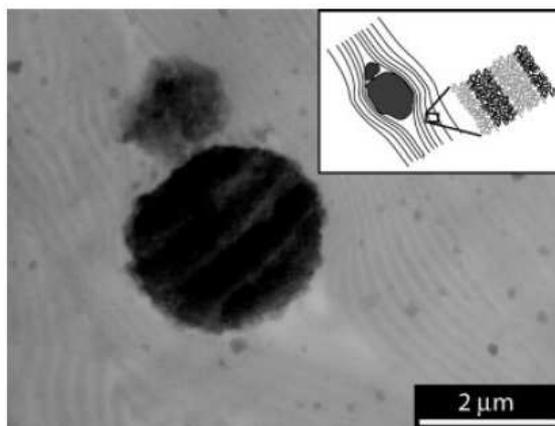


Figure III-36 : Cliché TEM en mode à champ clair d'un film composite PSP-PEP/SiO<sub>2</sub>-(C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>) où une agrégation de particules de silice a lieu en raison de leur taille. La taille des particules de silice est de ~ 45 nm [Bockstaller 2005]

### Effet de la concentration en nanotubes de carbone sur des films formés à partir de dispersion SBM/NTC

Des films SBM/MWNT de concentrations différentes en MWNTs ont été élaborés afin de mieux évaluer l'effet des nanotubes de carbone sur la structuration du SBM. Ainsi, les films composites SBM/NTC évaporés à partir de dispersions SBM/NTC dans les trois solvants étudiés précédemment sont analysés par clichés TEM à travers des cryocoupes de films composites et par spectres de diffraction obtenu par diffraction des rayons X aux petits angles.

- *Films composites à différents taux de MWNTs à partir de dispersions dans le chloroforme : évolution de la structuration*

Les clichés des films sur la figure III-37 montrent une conservation de la phase lamellaire avec l'augmentation de la quantité en nanotubes de carbone dans le film. A 0.5<sub>wt</sub>%, la phase lamellaire est moins nette mais elle semble encore conservée. A 5<sub>wt</sub>%, la morphologie semble demeurer, même si elle est beaucoup moins nette au TEM. Les mesures RX nous aide à en savoir plus.

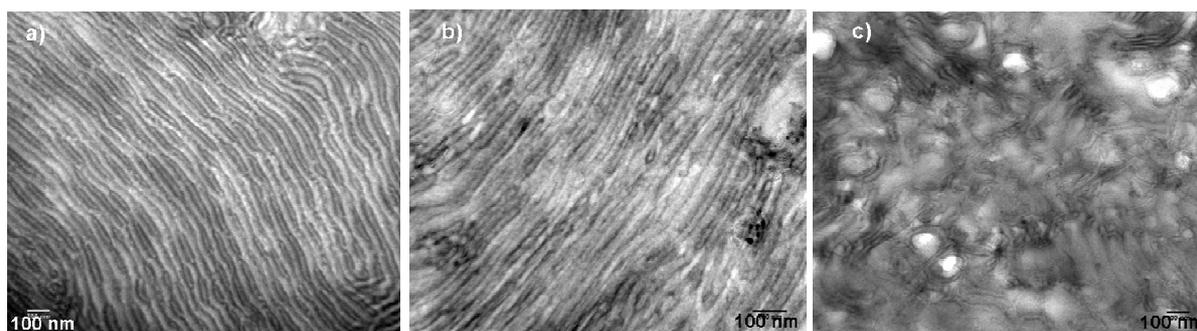


Figure III-37 : Clichés TEM de films à différentes concentrations en MWNT dans une matrice SBM évaporés à partir d'une dispersion SBM/MWNT dans le  $\text{CHCl}_3$  avec un temps de coloration de 30 min par l' $\text{OsO}_4$  a) sans MWNTs b) avec 0.5<sub>wt</sub>% MWNT c) avec 5<sub>wt</sub>% MWNT

Les spectres obtenus sur des films avec ou sans nanotubes sont comparés (figure III-37).

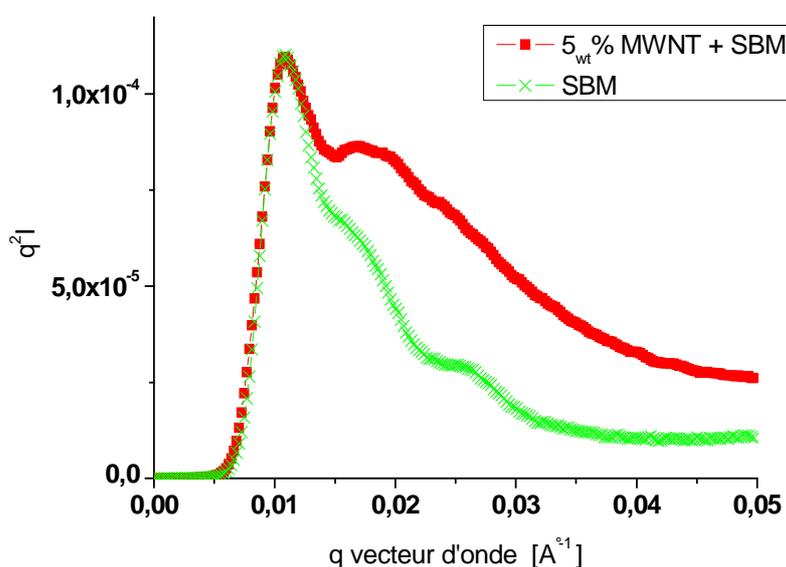


Figure III-38 : Comparaison de deux spectres SAXS de films SBM sans nanotubes, et contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNTs

| ordre des pics                                | 2     | 3     |
|---|-------|-------|
| vecteur d'onde SBM ( $\text{Å}^{-1}$ )        | 0,017 | 0,027 |
| vecteur d'onde MWNT + SBM ( $\text{Å}^{-1}$ ) | 0,017 | -     |

Table III-7 : Position des pics caractéristiques de la phase lamellaire de films de SBM avec ou sans MWNTs

Les spectres SAXS confirment les observations des clichés TEM. En effet, les nanotubes de carbone ne perturbent pas l'ordre lamellaire, maintenu même à 5<sub>wt</sub>% de MWNTs. L'absence du 3<sup>ème</sup> ordre peut s'expliquer par la forte diffusion des MWNTs, qui a tendance à le masquer.

- Films composites à différents taux de MWNTs à partir de dispersions dans le dichlorométhane : évolution de la structuration

Les clichés des films sur la figure III-39 montrent également une conservation de la phase lamellaire avec l'augmentation de la quantité en nanotubes de carbone comme précédemment.

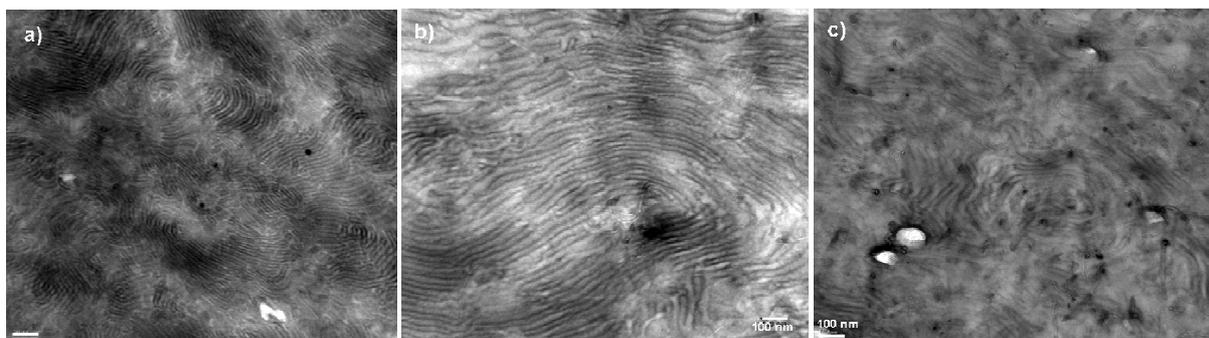


Figure III-39 : Clichés TEM de films à différentes concentrations en MWNT dans une matrice SBM évaporés à partir d'une dispersion SBM/MWNT dans le DCM avec un temps de coloration de 30 min par l' $\text{OsO}_4$  a) sans MWNTs b) avec 0.5<sub>wt</sub>% MWNT dans le film c) avec 5<sub>wt</sub>% MWNT dans le film

Les spectres obtenus par SAXS sur des films de SBM seul, de film à 5<sub>wt</sub>% de MWNT sont également comparés (figure III-40).

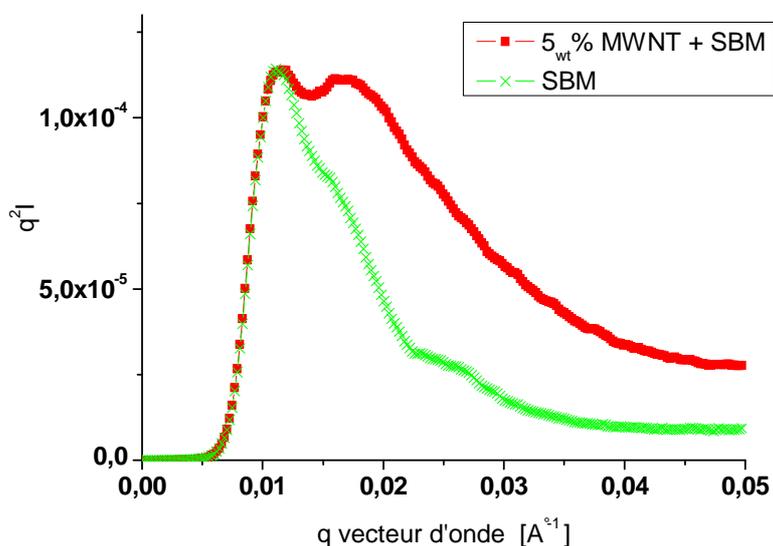


Figure III-40 : Comparaison de deux spectres SAXS de films SBM sans nanotubes, et contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNTs

| ordre des pics                                  | 2     | 3     |
|---|-------|-------|
| vecteur d'onde SBM ( $\text{\AA}^{-1}$ )        | 0,017 | 0,027 |
| vecteur d'onde MWNT + SBM ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 0,017 | -     |

Table III-8 : Position des pics caractéristiques de la phase lamellaire de films de SBM avec ou sans MWNTs

De même, lors de l'incorporation des nanotubes de carbone multiparois dans les composites issus de dispersions dans le dichlorométhane, la largeur des pics et leurs positions sur les spectres SAXS sont conservés donc l'ordre lamellaire est maintenu. Le 3<sup>ème</sup> ordre est également masqué par la diffusion des MWNTs sur le spectre correspondant au film contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNTs.

- *Films composites à différents taux de MWNTs à partir de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 : évolution de la structuration*

Les clichés TEM sur la figure III-41 semblent indiquer une disparition de la phase cylindrique hexagonale avec l'ajout de 5<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone dans les films. Encore une fois, les images TEM sont toujours assez difficiles à interpréter et les mesures par RX sont un allié précieux pour déterminer avec plus de précision ce qui se passe.

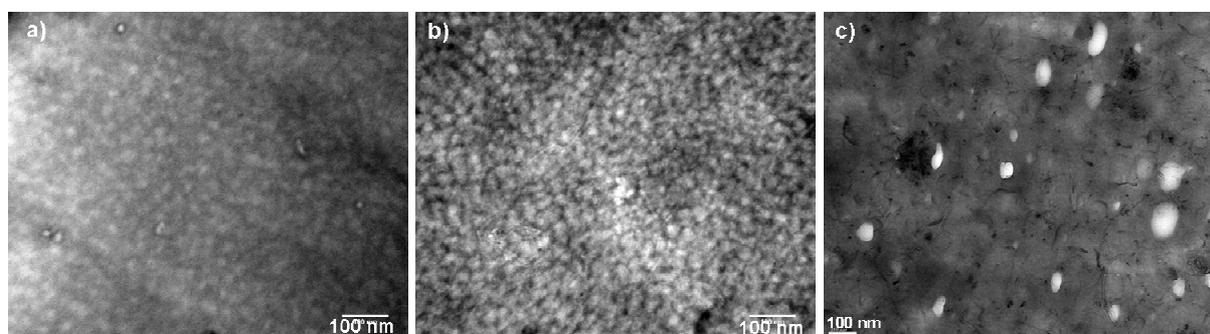


Figure III-41 : Clichés TEM de films à différentes concentrations en MWNT dans une matrice SBM évaporés à partir d'une dispersion SBM/MWNT dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 avec un temps de coloration de 1h par l' $\text{OsO}_4$  a) sans MWNTs b) avec 0.5<sub>wt</sub>% MWNT dans le film c) avec 5<sub>wt</sub>% MWNT dans le film

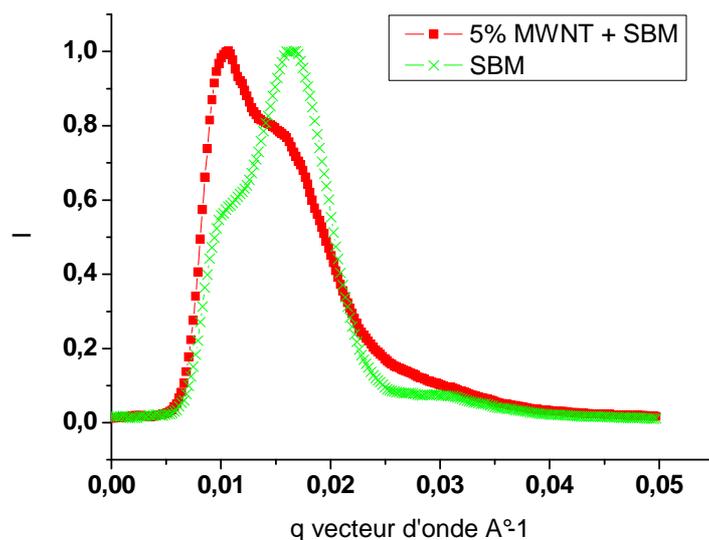


Figure III-42 : Comparaison de deux spectres SAXS de films SBM sans nanotubes, et contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNTs

| ordre des pics                               | 1                | 2     | 3     |
|--|------------------|-------|-------|
| vecteur d'onde SBM (Å <sup>-1</sup> )        | 0,011            | 0,019 | 0,029 |
| vecteur d'onde MWNT + SBM (Å <sup>-1</sup> ) | Retour vers 0,01 | 0,017 | -     |

Table III-9 : Position des pics caractéristiques de films de SBM avec et sans MWNTs issus de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

Dans le cas de composites issus de dispersions SBM/NTC dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50, l'effet des nanotubes de carbone est très marqué. En effet, nous remarquons un changement de structure qui va de la phase cylindrique hexagonale déterminée pour le film SBM sans nanotube de carbone vers ce qui semble être une phase lamellaire, comme le confirme la position des pics à la table III-9. Cet effet est également observé lors de l'ajout de SWNTs.

- *Bilan sur l'effet de la concentration en nanotubes de carbone sur les films SBM*

Nous avons montré dans le cas des composites issus de dispersions SBM/NTC dans le CHCl<sub>3</sub> et le DCM que l'ajout des nanotubes ne semble pas perturber la structure lamellaire. Dans le cas des composites issus de dispersions SBM/NTC dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50, les nanotubes de carbone modifient la morphologie du film. De façon étonnante, le système en présence de nanotubes, qui rappelons le, était bloqué dans un état métastable sans nanotubes, revient vers un état thermodynamiquement stable, la phase lamellaire. Nous pouvons nous demander pourquoi l'ajout des nanotubes de carbone

entraîne la formation de la phase stable ? Nous avons vu que les nanotubes de carbone favorisent le confinement du bloc PB autour d'eux et repousse le bloc PMMA à l'extérieur. Or, la phase cylindrique hexagonale est formée de cylindres de PMMA dans un milieu continu de PB. Une telle structure est l'inverse de celle que pourrait favoriser les nanotubes. La phase cylindrique hexagonale avec des cœurs de PMMA a donc moins de chance d'apparaître en présence de nanotubes de carbone. Il reste maintenant à savoir comment ceci va jouer sur les propriétés mécaniques du SBM.

### III.3.1.2. Etude du renfort mécanique par les nanotubes de carbone

#### Analyse mécanique dynamique en température

Les figures suivantes représentent l'évolution des modules de conservation  $G'$ , de perte  $G''$  et de  $\tan(\delta)$  en fonction de la température pour des films composites SBM/MWNT. Les mesures sont effectuées de manière identique pour chaque essai, c'est-à-dire à la fréquence de 10 Hz avec une vitesse de montée de 2°C par minute.

- *Films composites à 5<sub>wt</sub>% de MWNTs à partir de dispersions dans le chloroforme et le dichlorométhane*

Nous distinguons deux pics sur les figures III-43 et III-44 sur la courbe de  $\tan(\delta)$  : le pic A) marquant la transition vitreuse du bloc PB et le pic B) représentant celle du bloc PMMA. Dans ces figures, nous ne distinguons jamais le bloc PS, dont la transition vitreuse devrait être visible autour de 90°C. Elle est probablement masquée par celle du PMMA.

L'ajout de nanotubes de carbone au SBM ne modifie pas les transitions vitreuses des blocs. Par contre, ils rigidifient légèrement le film ce qui augmente le module de conservation  $G'$  de 600 MPa à 650 MPa dans le cas des films issus de dispersions dans le chloroforme.

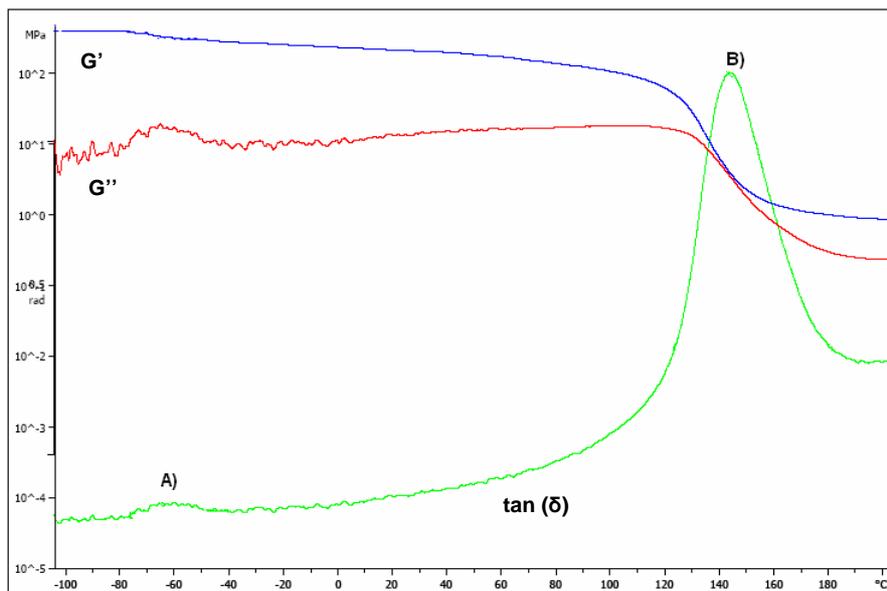


Figure III-43 : Mesures en analyse dynamique mécanique en température en cisaillement sur un film composite contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNT et issu d'une dispersion SBM-MWNT dans le chloroforme. Le pic A) en  $\tan(\delta)$  représente la transition vitreuse du bloc PB et le pic B) celle du PMMA.

De même dans le dichlorométhane, les transitions vitreuses des blocs ne sont pas non plus modifiées lors de l'ajout des nanotubes de carbone. Ils rigidifient également le film en augmentant le module de conservation  $G'$  de 510 MPa à 670 MPa.

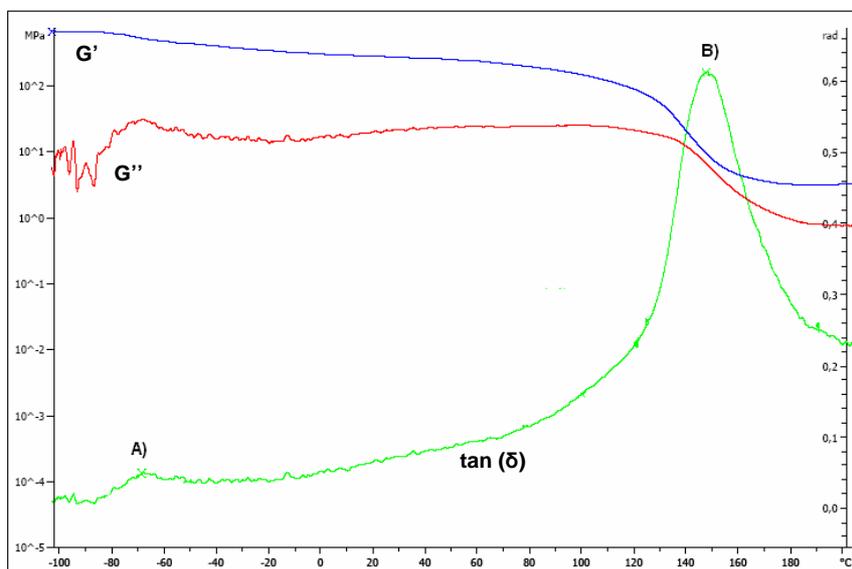


Figure III-44 : Mesures en analyse dynamique mécanique en température en cisaillement sur un film composite contenant 5<sub>wt</sub>% de MWNT et issu d'une dispersion SBM-MWNT dans le dichlorométhane. Le pic A) en  $\tan(\delta)$  représente la transition vitreuse du bloc PB et le pic B) celle du PMMA.

- Films SBM à partir de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

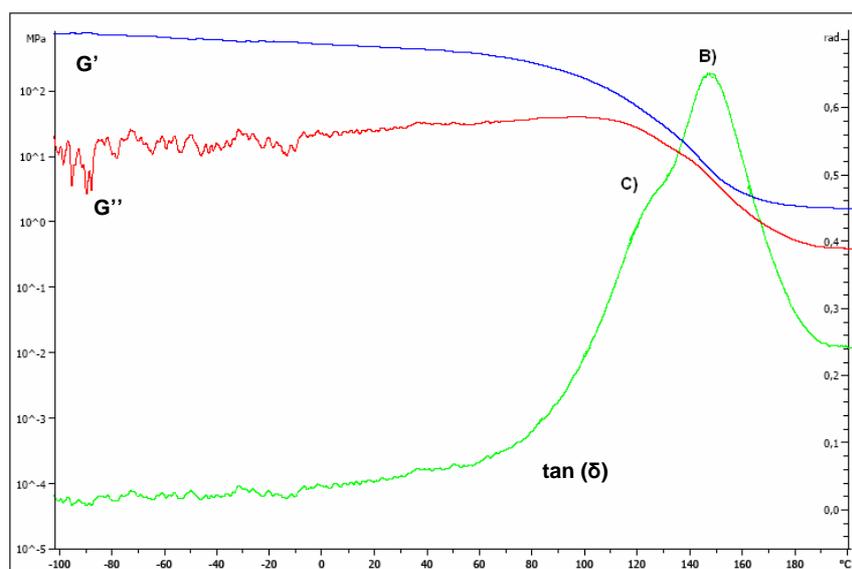


Figure III-45 : Mesures en analyse dynamique mécanique en température en cisaillement sur un film composite contenant 2<sub>wt</sub>% de SBM et issu d'une solution SBM dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50. Le pic B) en  $\tan(\delta)$  représente la transition vitreuse du bloc PMMA et le pic C) celle du PS.

De même, dans ce cas de figure, nous n'observons pas de décalage de  $T_g$ , mais une forte augmentation du module de conservation avec l'incorporation des nanotubes de carbone (de 450 à 750 MPa). Par contre, en cohérence avec les spectres SAXS et les clichés TEM, on constate que l'allure des courbes des modules de conservation, de perte et de  $\tan(\delta)$  est particulière dans ces composites (figure III-45). En effet, au niveau du pic du PMMA, le pic C) est apparu. En ajoutant 5<sub>wt</sub>% de nanotubes de carbone, cette structuration particulière semble plus atténuée. Les nanotubes de carbone engendrent donc une modification de structure, comme observé en SAXS.

Les analyses dynamiques mécaniques ne révèlent donc pas de décalage des  $T_g$  des blocs avec l'introduction des nanotubes de carbone dans les films. Nous observons une augmentation du module de conservation  $G'$  avec l'incorporation des nanotubes de carbone et ce pour chaque solvant employé. La différence d'allure des courbes pour les films issus de dispersion dans le mélange acétone/cyclohexane confirme la particularité de la morphologie de ce système, déjà observée en TEM et en SAXS.

Brosse *et al.*, dans leur étude du SBM, n'observent pas non plus de décalage des transitions vitreuses avec l'augmentation de la concentration en nanotubes de carbone. Les transitions vitreuses sont donc peu affectées par la présence des nanotubes de carbone.

### Essais de traction

Des essais de traction à température ambiante sont réalisés afin de déterminer les propriétés mécaniques des films avec et sans nanotubes. Nous cherchons à voir si la nature du solvant utilisé a un rôle sur ces propriétés.

- *Films formés à partir de dispersions dans le chloroforme*

Les courbes de traction présentées à la figure III-46 sont celles de films de SBM sans nanotubes de carbone et de films composites SBM/MWNT. Les films SBM/SWNT ne sont pas testés ici car les dispersions SBM/SWNT dans le chloroforme ne sont pas stables.

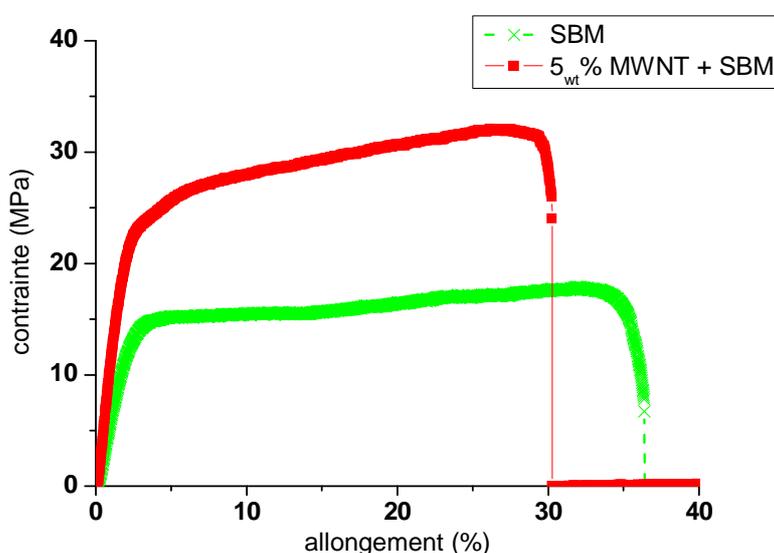


Figure III-46 : Courbe contrainte en fonction de l'allongement de films de nanotubes de carbone dans une matrice SBM issus de dispersion dans le  $\text{CHCl}_3$

|                                      | Film SBM | Film 5% MWNT + SBM |
|--------------------------------------|----------|--------------------|
| <b>Module d'Young (MPa)</b>          | 719      | 1264               |
| <b>Contrainte à la rupture (MPa)</b> | 19       | 31                 |
| <b>Seuil de rupture (%)</b>          | 34       | 27                 |

Table III-10 : Données caractéristiques des propriétés mécaniques des films SBM contenant ou non des nanotubes de carbone issus de dispersion dans le chloroforme

La comparaison des modules d'Young et des contraintes à la rupture nous indique que les nanotubes de carbone apportent un renfort mécanique qui double le module d'Young et

augmente la contrainte à la rupture. Par contre, ils diminuent légèrement le seuil de rupture. Les MWNTs apportent donc de la rigidité au SBM mais le rendent également moins ductile.

- Films formés à partir de dispersions dans le dichlorométhane

Les courbes de traction présentées à la figure III-47 sont celles de films de SBM sans nanotubes de carbone et de films composites SBM/NTC. Les deux types de nanotubes de carbone sont comparés ici.

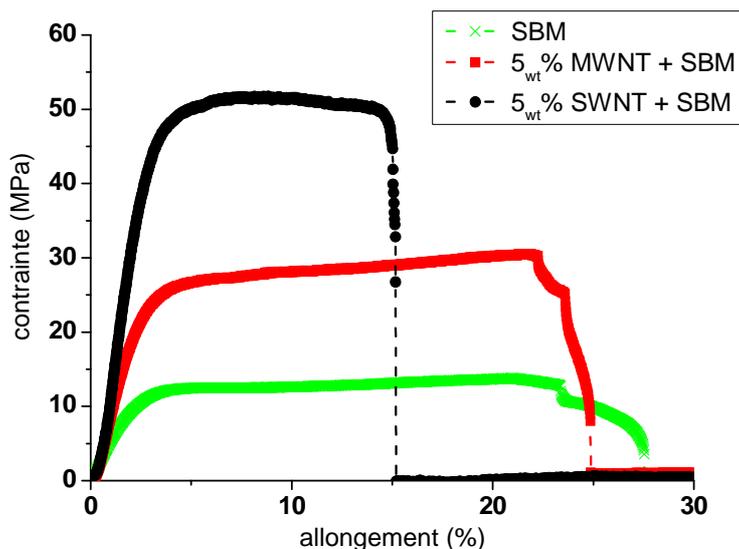


Figure III-47 : Courbe contrainte en fonction de l'allongement de films de nanotubes de carbone dans une matrice SBM issus de dispersion dans le DCM

|                                      | Film SBM | Film 5% MWNT+SBM | Film 5% SWNT+SBM |
|--------------------------------------|----------|------------------|------------------|
| <b>Module d'Young (MPa)</b>          | 559      | 1351             | 1809             |
| <b>Contrainte à la rupture (MPa)</b> | 12       | 32               | 50               |
| <b>Seuil de rupture (%)</b>          | 22       | 24               | 14               |

Table III-11 : Récapitulatif des données caractéristiques des propriétés mécaniques des films SBM contenant ou non des nanotubes de carbone issus de dispersion dans le dichlorométhane.

La comparaison des trois films nous montre que le module d'Young du film SBM est augmenté par l'apport des nanotubes de carbone. Il est plus que doublé avec l'ajout des MWNTs et plus que triplé par celui des SWNTs. La contrainte à la rupture suit la même tendance que le module d'Young et est donc plus élevée avec les SWNTs. Enfin, pour un seuil de rupture comparable entre le film de SBM et celui contenant des MWNTs, nous observons une chute du seuil de rupture lors de l'incorporation des SWNTs. Ainsi, les

nanotubes de carbone ont également un fort effet dans le cas de composites issus de dispersions dans le dichlorométhane, et celui des SWNTs est plus important que les MWNTs.

- Films formés à partir de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

Les courbes de traction présentées à la figure III-48 sont celles de films de SBM sans nanotubes de carbone et de films composites SBM/NTC. Les deux types de nanotubes de carbone MWNT et SWNT sont comparés ici.

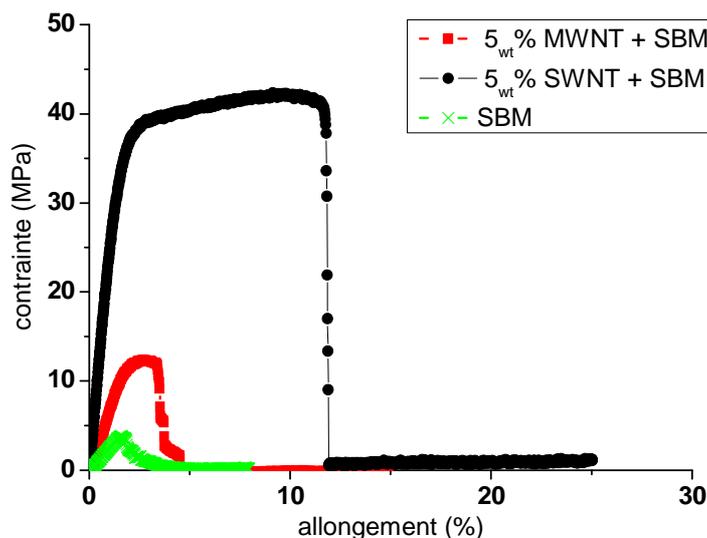


Figure III-48 : Courbe contrainte en fonction de l'allongement de films de nanotubes de carbone dans une matrice SBM issus de dispersion dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50

|                                      | Film SBM | Film 5% MWNT+SBM | Film 5% SWNT+SBM |
|--------------------------------------|----------|------------------|------------------|
| <b>Module d'Young (MPa)</b>          | 248      | 851              | 2720             |
| <b>Contrainte à la rupture (MPa)</b> | 4        | 12               | 41               |
| <b>Seuil de rupture (%)</b>          | 2        | 3                | 11               |

Table III-12 : Récapitulatif des données caractéristiques des propriétés mécaniques des films SBM contenant ou non des nanotubes de carbone issus de dispersion dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50.

Les propriétés mécaniques des films SBM issus de dispersions dans le mélange acétone/cyclohexane 50/50 sont très médiocres. L'ajout de nanotubes de carbone, et particulièrement des SWNTs, les améliorent de façon très significative. En effet, le module d'Young ainsi que la contrainte à la rupture sont triplés lors de l'ajout de 5<sub>wt</sub>% de SWNTs et même multipliés par 10 lors de l'ajout des SWNTs. Contrairement aux composites issus de

dispersions dans le chloroforme et le dichlorométhane, le seuil de rupture est également amélioré avec l'ajout des nanotubes de carbone.

### III.3.1.3. Effet de la morphologie sur la conductivité

Les conductivités surfaciques des composites SBM/NTC sont mesurées. Les paramètres variant suivant les films sont le solvant des dispersions dont sont issus les composites et le type de nanotubes de carbone employé.

Les valeurs de conductivité sont répertoriées dans le tableau suivant :

|                          | Conductivité de film<br>5% MWNT+SBM ( $\mu\text{S } \square$ ) | Conductivité de film<br>5% SWNT+SBM( $\mu\text{S } \square$ ) |
|--------------------------|--|---|
| <b>CHCl<sub>3</sub></b>  | 8.1  | X   |
| <b>DCM</b>               | 6.7  | 15.7  |
| <b>mélange A/C 50/50</b> | < à $4 \cdot 10^{-4}$  | < à $4 \cdot 10^{-4}$   |

Table III-13 : Récapitulatif des mesures de conductivité sur les films composites contenant soit des SWNTs soit des MWNTs et dont le solvant de la dispersion d'origine change entre le CHCl<sub>3</sub>, le DCM et le mélange acétone/cyclohexane 50/50 noté A/C 50/50.

Suivant le solvant employé dans les dispersions initiales, la conductivité des films composites, issus des dispersions, est différente. Dans le cas du chloroforme, nous mesurons une conductivité surfacique lors de l'incorporation de MWNTs dans le film. Cette mesure n'est pas possible pour les SWNTs, qui ne sont pas dispersables par le SBM dans le chloroforme. Dans le dichlorométhane, nous mesurons une conductivité surfacique comparable pour les SWNTs et les MWNTs ainsi qu'à celle obtenue dans le chloroforme. Enfin, pour les composites issus de dispersions dans le mélange de solvants, nous ne parvenons pas à mesurer de conductivité surfacique. Nous remarquons ainsi une forte dépendance de la conductivité mesurée avec la morphologie du copolymère triblocs dans les composites, ce qui sera discuté dans le paragraphe qui suit.

### III.3.2. Discussion

Nous avons vu dans le paragraphe III.2 qu'à faible concentration en solution, le SBM se structure différemment suivant la nature du solvant, avec des structures micellaires plus ou moins complexes, sphériques ou allongées. La logique de la sélectivité du solvant semble respectée, les blocs en mauvais solvant étant toujours «enfermés » à l'intérieur des micelles et ceux en bon solvant au contact de la solution. Lorsqu'on ajoute des nanotubes au milieu,

pourtant, malgré ces différences de structuration liées au solvant, il semble que ce soit toujours le bloc PB (et/ou PS) qui soit adsorbé sur les nanotubes en solution. C'est l'interaction de ce ou ces blocs avec les nanotubes qui dominerait la structuration du système. Malgré plusieurs tentatives pour y arriver, les SWNTs n'ont pas pu être dispersés par le SBM dans le chloroforme, alors qu'ils ont pu l'être dans le DCM et le mélange A/C. Nous ne savons pas aujourd'hui pour quelle raison.

En partant de ces solutions et en évaporant complètement le solvant, le système à 100% de SBM adopte une structuration qui dépend aussi du type de solvant employé : avec le chloroforme et le DCM, le SBM s'organise dans son état thermodynamiquement stable, une phase lamellaire, dont le pas caractéristique est d'environ 70 nm. Ce pas caractéristique est suffisamment grand pour permettre à des nanotubes de quelques nanomètres de diamètre d'y entrer. Cette phase lamellaire est constituée de petits monodomains et il est à noter qu'il est difficile d'en augmenter la taille, même en jouant sur les recuits ou la cinétique d'évaporation. Remarquons que cette phase a été observée, caractérisée et identifiée comme une phase d'équilibre thermodynamique dans d'autres articles, principalement dans le cas de SBM symétrique. En utilisant un mélange acétone/cyclohexane, sans doute à cause de l'évaporation très rapide de l'acétone, le SBM se bloque dans un état métastable, une phase cylindrique, qui a également été observée par Brinkmann *et al.* sur un SBM assez semblable au notre.

L'addition de nanotubes ne modifie quasiment pas la structuration lamellaire (cas du chloroforme et du DCM), et conduit à un renforcement mécanique non négligeable mais modéré, avec une rigidification des composites. L'effet est plus spectaculaire pour les composites issus du mélange A/C. La présence des nanotubes induit une modification de structure avec un retour vers la structure à l'équilibre thermodynamique de type lamellaire. Les données montrent un très fort lien entre la structuration du copolymère, des nanotubes et les propriétés mécaniques du matériau. La phase cylindrique a des propriétés mécaniques très médiocres, et l'addition de nanotubes dans le SBM conduit à une nette amélioration de ces propriétés en favorisant une microstructure. Notons que ce « renfort apparent » est nettement plus efficace avec les SWNTs qu'avec les MWNTs. Avec les données dont nous disposons, il est difficile de savoir si le supplément d'amélioration apporté par les SWNTs est lié à leur taille, la nature de leur surface ou leur tortuosité moindre. Les images TEM montrent en effet des nanotubes monoparois globalement plus droits que les multiparois. On pourrait penser que des nanotubes droits puissent mieux se structurer dans une phase lamellaire. Mais ils sont également très difficiles à distinguer lorsqu'ils sont mélangés au SBM dans les films, en tout cas plus difficiles à distinguer que les MWNTs. Nous pensons qu'ils sont sans doute assez individualisés et donc de petit diamètre. Nous avons vu que la taille des nanotubes est importante, puisque les plus gros agrégats sont expulsés de la phase

lamellaire et la perturbent (figure III-36). Il est donc possible que des nanotubes plus droits et de plus petit diamètre comme les SWNTs soient mieux insérés et structurés dans le SBM, apportant un renfort mécanique plus efficace.

Les mesures de conductivité surfacique confirment la particularité des films issus du mélange de solvant. Les conductivités mesurées sont très voisines pour les composites en phase lamellaire avec des nanotubes issus du  $\text{CHCl}_3$  ou du DCM, qu'ils aient été réalisés avec des SWNTs ou des MWNTs. Ceci peut sembler raisonnable, dans la mesure où les structures sont très proches les unes des autres malgré la différence de solvant employé. Seuls les films issus du mélange A/C se démarquent à nouveau, avec une conductivité tellement faible qu'elle n'a pu être mesurée avec notre appareillage. Il semblerait donc que dans ces films, les charges conductrices soient différemment structurées que dans les autres.

Nous avons vu que le SBM est un copolymère présentant des effets à mémoire de forme, mais malheureusement ces effets ne produisent que de faibles contraintes comme la plupart des copolymères à blocs. L'étude des composites SBM/NTCs montre que les nanotubes de carbone ont un effet rigidifiant sur ces composites. Nous souhaitons, dans la suite de ce chapitre, voir si les nanotubes de carbone ont également un effet sur les contraintes générées dans les effets à mémoire de forme.

### **III.3.3. Etude des propriétés thermo-mécaniques de composite SBM/nanotubes de carbone : effet à mémoire de forme**

Dans notre étude, nous nous intéressons au copolymère triblocs SBM dont les propriétés à mémoire de forme ont déjà été identifiées par Arkema <sup>[Arkema – communication privée]</sup>. Cependant, le mécanisme impliqué dans ces effets n'est pas connu. Dans la littérature, l'étude du copolymère diblocs PS-b-PB montre qu'il s'avère semi-cristallin pour des ratio trans élevés et que ce sont les zones cristallines qui déclenchent les effets de mémoire de forme lorsqu'elles fondent <sup>[Lendlein a]</sup>. Toutefois, les analyses mécaniques dynamiques ne mettent pas en évidence de telles zones dans le SBM étudié. Notre objectif dans ce paragraphe est de déterminer l'élément déclencheur de ces propriétés à mémoire de forme dans le SBM mais également de quantifier l'apport des nanotubes de carbone sur ces effets.

#### **III.3.3.1. Détails expérimentaux**

Une grande variété d'expériences peut être menée pour caractériser l'effet à mémoire de forme d'un matériau polymère. Une caractéristique principale de l'effet à mémoire de forme a été étudiée ici : la contrainte générée lors du recouvrement de forme du matériau. Toutes les

caractéristiques mécaniques ont été mesurées sur le montage décrit au paragraphe sur les techniques expérimentales.

#### Mesure de la contrainte générée

Cette mesure s'effectue en 3 étapes décrites ci-dessous

- A) La pré-déformation à température fixée ; cette étape consiste à étirer le film à une température fixée. La température à laquelle a lieu la pré-déformation est appelée  $T_d$ .
- B) Le refroidissement en position étirée : le film est maintenu dans sa position étirée pendant le refroidissement.
- C) Le balayage en température pour chauffer le film : à cette étape, les mors sont toujours fixes et la contrainte générée par le film sur les mors lors du chauffage est alors mesurée. Les mors sont reliés à un capteur de force. Nous représentons ainsi la contrainte exercée par le film au cours du chauffage en fonction de la température.

#### Mesure du taux de rétention

Une fois le film étiré à 20% à une température donnée, il est refroidi à l'allongement atteint après étirement, puis la force exercée sur le film est relâchée par un léger rapprochement des mâchoires. Le taux de rétention est calculé en divisant l'allongement obtenu après relâchement de la contrainte  $\varepsilon_u$  par l'allongement après refroidissement  $\varepsilon_m$ . Ce taux est égal à

$\frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} * 100$  (en %). Plus ce taux est proche de 100%, meilleure sera la mise en forme du matériau <sup>[Kim 1996]</sup>.

### **III.3.3.2. Résultats expérimentaux**

#### La pré-déformation

La pré-déformation consiste à étirer les films à une température fixée. Nous appliquons un taux de déformation au film de 20%. En effet, nous sommes limités ici par des contraintes liées au SBM lui-même puisque pour des déformations supérieures, les films cassent.

Les pré-déformations sont réalisées à 80°C, c'est-à-dire à proximité de la température de transition vitreuse du PS.

Lorsque les films sont programmés à des températures de pré-déformation plus élevées (130°C et 150°C), aucun pic de contrainte générée n'est observé, que ce soit avec ou sans nanotubes de carbone.

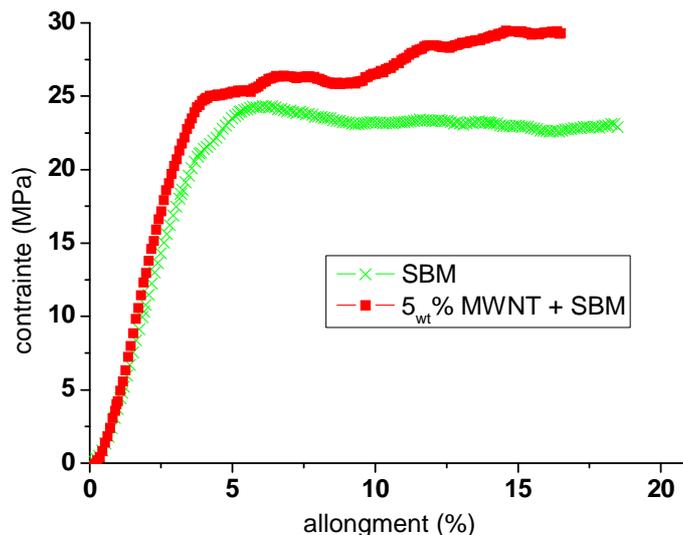


Figure III-49 : Courbes de traction réalisées à 80°C (étirement à chaud de 20%) d'un film de SBM pur et d'un film SBM/MWNT

Les caractéristiques mécaniques pouvant être déduites des étirements à chaud sur le SBM sont résumées sur le tableau suivant :

|                       | Film SBM | Film SBM/MWNT |
|-----------------------|----------|---------------|
| Température (°C)      | 80       | 80            |
| Module d'Young (MPa)  | 657      | 1095          |
| Contrainte max (MPa)  | 23       | 45            |
| Taux de rétention (%) | 95.93    | 96.55         |

Table III-14 : Tableau récapitulatif des principales caractéristiques de films de SBM et SBM/MWNT

Le module d'Young des films composites SBM/MWNT sont supérieurs à ceux de films de SBM à 80°C, les nanotubes apportant donc, comme vu précédemment, de la rigidité au matériau.

Le tableau III-14 présente les taux de rétention des films. Le taux de rétention pour les films SBM et SBM/MWNT est important dans les deux cas, ce signifie que ces films possèdent une bonne capacité à garder leur forme initiale. Cette capacité est même légèrement améliorée avec l'incorporation des nanotubes de carbone.

La mesure de contrainte de recouvrement

L'étape de pré-déformation a permis de "programmer" les films. Une nouvelle élévation de la température à  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entraîne alors la manifestation de l'effet de 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.

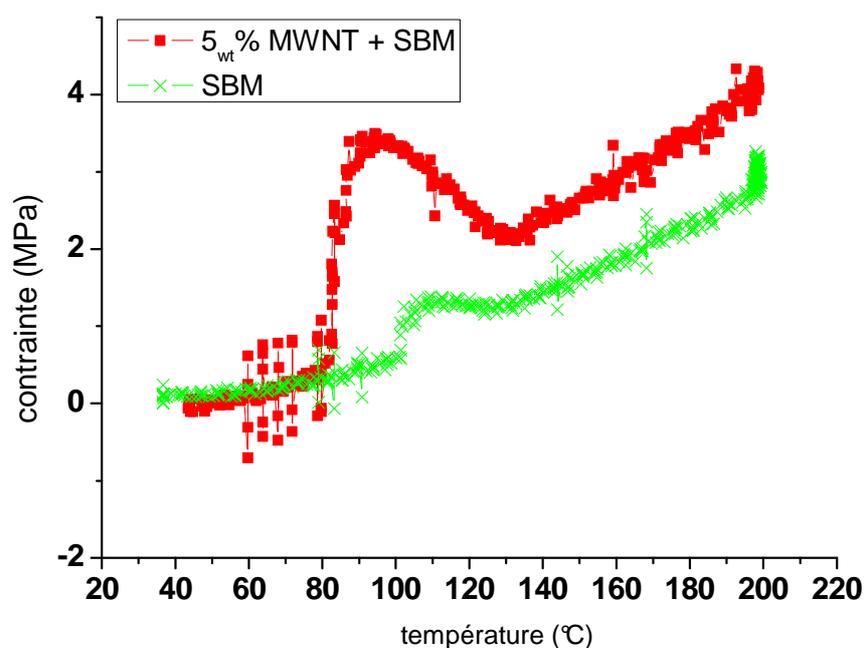


Figure III-50 : Contrainte générée de recouvrement par un film de SBM (croix) et un film composite SBM/MWNT (carré) à un taux de 5<sub>wt</sub>% de MWNTs. L'allongement est maintenu constant et la température est augmentée de 20°C à 200°C à 3°C/min ute.

La figure III-50 présente les courbes de contraintes pour les films SBM et SBM/MWNT précédemment programmés en fonction de la température. L'allure générale des courbes des films de SBM (croix) et de film SBM/MWNT (carré) est la même puisque la contrainte croît de façon progressive avec l'augmentation de la température et un pic de contrainte est observé.

La contrainte générée pour le film SBM est déclenchée à 105°C et est faible pour une température de pré-déformation de 80°C. En traçant une ligne de base sous le pic, il est possible d'estimer cette contrainte à 0.7 MPa.

La contrainte générée est plus importante dans le cas du film SBM/MWNT et se déclenche à 80°C pour une température de pré-déformation de 80°C. La contrainte vaut 6 MPa, elle est nettement plus grande que dans le SBM pur.

## Discussion

Les expériences de thermo-mécanique ont permis de déterminer que c'est la transition vitreuse du PS qui déclenche les effets à mémoire de forme. La  $T_g$  du PS correspond donc à  $T_{trans}$  décrit plus haut. Le bloc PMMA sert donc de structure rigidifiante et sa  $T_g$  peut être assimilée à la température  $T_{perm}$  également décrite plus haut.

Les contraintes générées par les films de SBM sont assez faibles et elles ne sont observées que pour une température de pré-déformation correspondant à la  $T_g$  du PS, ou  $T_{trans}$ . L'apparition du 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], et Liu *et al.* montrent que le pic disparaît lorsque les matériaux sont pré-déformés au dessus de la  $T_g$  ou  $T_{trans}$  [Liu].

Pour des films de SBM étirés autour de  $T_{trans}$ , soit la  $T_g$  du PS, la contrainte est de 0.7 MPa tandis que pour des films composites SBM/NTC, elle est autour de 6 MPa. Les nanotubes de carbone augmentent donc la valeur de la contrainte générée.

## **III.4. Conclusion du chapitre III**

Dans ce chapitre, nous avons étudié les interactions entre les nanotubes de carbone et le SBM en solution et une fois le film formé. L'étude des dispersions ont mis en évidence une influence du solvant sur la structuration du SBM respectant la logique de sélectivité du solvant. Les observations de dispersions SBM/NTC en TEM nous ont permis de déterminer que ce sont les blocs PB et/ou PS, qui sont adsorbés sur les nanotubes de carbone et ce quelque soit le solvant employé. Ainsi, nous avons montré la dominance des interactions copolymère à blocs et nanotubes de carbone dans le mécanisme de stabilisation dans notre système. La couche de SBM est estimée à 40 nm autour des nanotubes de carbone. Les dispersions SBM/NTC obtenues sont homogènes pour des concentrations en nanotubes de carbone ne dépassant pas 0.1<sub>wt</sub>%, ce qui conduit à des films à 5<sub>wt</sub>% en nanotubes de carbone. Cette étude a donc montré l'efficacité du SBM en tant qu'agent dispersant des nanotubes de carbone.

Dans les films de SBM, différents paramètres ont été étudiés pour identifier leur influence sur les morphologies adoptées par le SBM sous forme de film. Il apparaît que le solvant, l'évaporation du solvant ainsi que le recuit ont une influence sur la structuration du SBM. En effet, suivant le solvant utilisé pour disperser le système SBM/NTC, les morphologies résultantes sont différentes. Deux morphologies ont été identifiées : une phase lamellaire,

morphologie stable thermodynamiquement et une phase cylindrique hexagonale, morphologie métastable.

L'incorporation des nanotubes de carbone a une influence sur la morphologie du SBM et sur les propriétés des films. Tout d'abord, nous avons mis en évidence un effet de taille des nanotubes de carbone. En dessous d'une taille limite, les dispersions et donc les films composites sont homogènes ; au-delà, de nombreux agrégats sont présents dans les films composites. D'autre part, nous avons montré que, dans le cas d'une phase lamellaire, l'ajout de nanotubes ne perturbe pas cette structure même à 5<sub>wt</sub>%. Par opposition, dans le cas d'une morphologie cylindrique hexagonale, les nanotubes de carbone modifient cette structure vers l'état stable, la phase lamellaire.

Les études en traction des films composites à température ambiante montre que les nanotubes de carbone améliorent sensiblement les propriétés mécaniques du SBM. Ces études ont également permis de corréliser les morphologies adoptées par le SBM dans les films aux propriétés mécaniques résultantes. Les phases lamellaires ont des propriétés mécaniques plus importantes que celles d'une phase cylindrique hexagonale, mais l'effet des nanotubes de carbone est supérieur dans la phase cylindrique hexagonale comparé à la phase lamellaire. Ainsi, le passage par une morphologie métastable pourrait permettre d'amplifier les effets des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques et de conductivités électriques.

L'étude thermo-mécanique sur les films de SBM et les films composites SBM/MWNT montre que la transition vitreuse du PS est la température responsable de l'effet à mémoire de forme dans le SBM. Le bloc PMMA, quant à lui, sert de structure rigide nécessaire également à ces effets. Les contraintes générées pour les films de SBM sont équivalentes à des contraintes mesurées pour d'autres polymères tandis que celles générées par les films composites sont six fois plus élevées. L'incorporation des nanotubes de carbone dans les films entraîne donc une augmentation de l'effet à mémoire de forme.

Nous pouvons conclure que le SBM est un bon dispersant et un agent structurant des nanotubes de carbone. Les propriétés mécaniques du SBM ainsi que l'effet à mémoire de forme sont améliorées par l'apport des nanotubes de carbone.

### III.5. Bibliographie

- Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C. "In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering." *Langmuir* 20, no. 24 (2004) 10367-10370
- Bockstaller M.R., Lapetnikov Y., Margel S., Thomas E.L. "Size-Selective Organization of Enthalpic Compatibilized Nanocrystals in Ternary Block Copolymer/Particle Mixtures." *Journal of the American Chemical Society* 125, no. 18 (2003) 5276-5277
- Bockstaller M.R., Mickiewicz R.A., Thomas E.L. "Block copolymer nanocomposites: Perspectives for tailored functional materials." *Advanced Materials* 17, no. 11 (2005) 1331-1349
- Brinkmann S., Stadler R., Thomas E.L. "New Structural Motif in Hexagonally Ordered Cylindrical Ternary (ABC) Block Copolymer Microdomains" *Macromolecules* 31, no. 19 (1998) 6566-6572
- Broersma S.J. "Viscous Force Constant for a Closed Cylinder" *Journal of Chemical Physics*, 32, (1960) 1632
- Broersma S. "Viscous force and torque constants for a cylinder." *The Journal of Chemical Physics* 74, no. 12 (1981) 6989-6990
- Brosse A.C. "Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques" Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (2009)
- Corté L., Yamauchi K., Court F., Cloître M., Hashimoto T., Leibler L., "Annealing and defect trapping in Lamellar phases of triblock terpolymers." *Macromolecules* 36, no. 20 (2003) 7695-7706
- Fleury C., "Structuration et Rhéologie des solutions de copolymères triblocs SBM : smectiques frustrés d'intérêt industriel" Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2001
- Kim B.K., Lee S.Y., Xu M. "Polyurethanes having shape memory effects." *Polymer* 37, no. 26 (1996) 5781-5793
- Lendlein A. (a), Kelch S. "Shape-memory polymers." *Angewandte Chemie - International Edition* 41, no. 12 (2002) 2035-2057
- Liu, C., Qin H., Mather P.T. "Review of progress in shape-memory polymers." *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 16 (2007) 1543-1558
- Lodge T.P., Hamersky M.W., Hanley K.J., Huang C.I. "Solvent Distribution in Weakly-Ordered Block Copolymer Solutions." *Macromolecules* 30, no. 20 (1997) 6139-6149
- Lucas A., Zakri C., Maugey M., Pasquali M., van der Schoot P., Poulin P., "Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication." *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 48 (2009) 20599-20605
- Lucas A. "Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone" Thèse de l'Université de Bordeaux 1, 2009
- Maugey M., Neri W., Zakri C., Derré A., Pénicaud A., Noé L. "Substantial improvement of nanotube processability by freeze-drying." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7, no. 8 (2007) 2633-2639
- Miaudet P., Derré A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R. "Shape and temperature memory

- of nanocomposites with broadened glass transition." *Science* 318, no. 5854 (2007) 1294-1296
- Miyamoto, Y., Fukao K., Yamao H., Sekimoto K. "Memory effect on the glass transition in vulcanized rubber." *Physical Review Letters* 88, no. 22 (2002)
- Nativ-Roth E.; Shvartzman-Cohen R., Bounioux C., Florent M., Zhang D., Szeifer I., Yerushalmi-Rozen R. "Physical Adsorption of Block Copolymers to SWNT and MWNT: A Nonwrapping Mechanism." *Macromolecules* 40, no. 10 (2007) 3676-3685
- Poulin P., Raghunathan V.A., Richetti P., Roux D. "On the dispersion of latex particles in a nematic solution. I. Experimental evidence and a simple model." *Journal de Physique II* 4, no. 9 (1994) 1557-1569
- Richard C., Balavoine F., Schultz P., Ebbesen T.W., Mioskowski C. "Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes." *Science* 300, no. 5620 (2003) 775-778
- Shetty A.M., Wilkins G.M.H., Nanda J., Solomon M.J. "Multiangle Depolarized Dynamic Light Scattering of Short Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes." *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 17 (2009) 7129-7133
- Sluzarenko N., Heurtefeu B., Maugey M., Zakri C., Poulin P., Lecommandoux S. "Diblock copolymer stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites." *Carbon* 44, no. 15 (2006) 3207-3212
- Stadler R., Auschra C., Beckmann J., Krappe U Voight-Martin I., Leibler L. "Morphology and Thermodynamics of Symmetric Poly(A-block-B-block-C) Triblock Copolymers." *Macromolecules* 28, no. 9 (1995) 3080-3097



## IV Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif de formuler des matériaux nanocomposites conducteurs et structurés à partir de polymères aux propriétés originales et de nanotubes de carbone. La démarche commune à l'étude de ces systèmes a été d'identifier les impératifs et limitations à la formulation de ces composites, de caractériser les interactions entre les nanotubes de carbone et les polymères en solution et dans les composites et de corrélérer l'ensemble de ces observations en vue d'élaborer les nanocomposites les plus performants.

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude des dispersions poly(acide acrylique) - nanotubes de carbone multiparois dans l'optique de formuler des encres et des peintures conductrices. L'étude de la littérature nous a permis d'identifier les difficultés d'obtention des composites conducteurs performants. Ainsi, une dispersion homogène contenant des nanotubes de carbone à fort rapport d'aspect est indispensable tout en s'affranchissant du risque de gainage isolant des nanotubes par l'agent dispersant. La corrélation entre la conformation du poly(acide acrylique) en fonction du pH, de l'état de dispersion en fonction du pH et des propriétés finales de conductivité du matériau nous a permis de réaliser un compromis difficile entre dispersion homogène et conductivité. L'application des concepts déduits de l'étude précédente nous a orienté dans le choix d'un copolymère dont le mécanisme de stabilisation est plus complexe que celui du PAA. Nous avons ainsi pu prédire la gamme de stabilité du système en fonction du pH et avons pu augmenter les concentrations en nanotubes de carbone dispersés. Ce travail présente donc un intérêt direct pour la formulation d'encres et de peintures conductrices. Bien que les objectifs de cette étude soient atteints, elle pourrait être poursuivie en formulant les systèmes PAA/MWNT et Ethacryl G/MWNT avec d'autres bases pour former des encres et peintures conductrices. Les propriétés de changement de conformation de chaînes de polybases pourraient également être testées pour atteindre d'autres gammes de stabilité en pH, notamment vers les pH basiques. La combinaison de plusieurs groupements fonctionnels de différents pKas pourrait même être envisagée pour combiner plusieurs gammes de stabilité en pH.

L'objectif de la seconde partie de ce travail a été consacré à l'étude des dispersions SBM - nanotubes de carbone en vue de formuler des composites structurés et renforcés. L'examen de la littérature révèle que l'orientation importante, la concentration élevée ainsi que la

qualité de l'adhésion entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère sont des paramètres déterminants dans l'élaboration de composites renforcés performants. Dans cette optique, l'idée dans ce travail a été d'utiliser le SBM pour deux fonctions. En effet, nous avons souhaité combiner les fonctions d'agent dispersant, pour augmenter l'adhésion entre les nanotubes de carbone et la matrice, et d'agent structurant pour améliorer le renfort dans ce matériau. Ce travail montre que ce double emploi du SBM se révèle prometteuse. En effet, nous avons mis en évidence que le SBM est un bon dispersant des nanotubes de carbone grâce à l'adsorption d'un ou deux blocs indépendamment du solvant employé. La prédominance des interactions copolymère à blocs - nanotubes de carbone sur l'effet de solvant semblerait ainsi dominer dans le mécanisme de stabilisation de notre système. De plus, la formation de composites SBM/NTC montre de réelles améliorations des propriétés mécaniques particulièrement lors du passage par un état métastable du système en jouant sur la sélectivité du solvant. Enfin, l'ajout des nanotubes de carbone confère au matériau composite des effets à mémoire de forme plus prononcés. Les conclusions de ces travaux sont donc intéressantes et certains points dans cette étude mériteraient d'être approfondis. Les perspectives de ces travaux sont donc de plusieurs ordres. La phase lamellaire du SBM utilisé dans cette étude n'est organisée que sur quelques micromètres carrés. Nous pourrions envisager d'augmenter la taille de ces domaines dans les films par deux méthodes dans le but d'améliorer les performances mécaniques des matériaux. Tout d'abord, l'architecture du SBM pourrait être modifiée pour augmenter le pouvoir de ségrégation  $\chi N$  par le biais du degré de polymérisation. Une étude dans ce sens est d'ailleurs en cours. La seconde technique envisagée est d'augmenter l'orientation et l'organisation du copolymère à blocs par l'effet d'une contrainte appliquée au système. Les techniques envisagées sont toutes d'origine mécanique et sont par exemple une extrusion, de l'écoulement dans un rhéomètre, le cisaillement cyclique entre plateaux parallèles ou encore une méthode de dépôt centrifuge, qui est la plus compatible avec la voie solvant utilisée dans cette étude. On pourrait, par ailleurs, augmenter légèrement la proportion du bloc PB tout en conservant la structure lamellaire, ce qui améliorerait les propriétés mécaniques en conférant plus d'élasticité au film. Cette augmentation de la taille relative du bloc PB par rapport aux autres blocs permettrait d'imposer des allongements plus importants que ceux atteints par le SBM étudié dans ce travail, lors des tests de traction. D'autre part, une recherche plus approfondie sur les différences de dispersion entre les SWNTs et les MWNTs dans le chloroforme serait également intéressante. Enfin, la poursuite des essais thermomécaniques afin de mesurer les taux de recouvrement du SBM une fois le film programmé pourrait compléter cette étude.







# Résumé

Cette thèse rapporte l'étude de dispersions de nanotubes de carbone par des polymères, la mise en forme de films composites et l'étude de leurs propriétés mécaniques ou de conduction électrique. La première partie est centrée autour de l'utilisation de l'acide poly-acrylique (PAA), qui se révèle un excellent agent dispersant des nanotubes dans l'eau. Une étude des interactions entre le polyélectrolyte et les nanotubes en fonction du pH est réalisée afin d'identifier les conditions de dispersion optimale. La réalisation de composites pour de potentielles applications dans les encres et peintures conductrices révèle qu'un contrôle suffisamment fin de l'adsorption du PAA et de la stabilité de la dispersion permet l'obtention de films à la fois homogènes et conducteurs électriques. La seconde partie de ce travail concerne l'utilisation d'un copolymère à blocs, le SBM, possédant des propriétés remarquables d'auto-organisation pour la réalisation de composites par voie solvant à base de nanotubes. L'originalité du système réside dans le fait que le SBM est à la fois agent dispersant des nanotubes mais également matrice structurante. Ce travail montre que la structure adoptée par le copolymère, qui dépend beaucoup du solvant employé, influence directement les propriétés mécaniques du matériau. De plus, l'addition de nanotubes améliore sensiblement les performances du composite.

**Mots Clés :** nanotubes de carbone, polymère, polyélectrolyte, copolymère à blocs, films composites conducteurs, renfort mécanique, mémoire de forme.

# Abstract

This thesis deals with the study of carbon nanotube dispersions by polymers, the processing of composite films and the study of their mechanical and electrical properties. The first part of the work focuses on the use of poly(acrylic) acid (PAA), which proves to be an excellent dispersing agent in water. A study of the interactions between the PAA and the nanotubes is realised, tuned by the pH conditions. The fabrication of composite films, for future applications in the field of conductive inks and paints, shows that a fine control of the PAA adsorption and the dispersion stability allows the formation of homogeneous and conductive composites. In a second part, nanotube composites are elaborated from a block copolymer, the SBM, well-known for its remarkable self organization properties. Interestingly, the copolymer is at the same time the nanotube dispersing agent in the solvent and the structuring matrix of the final composite. This thesis shows that the copolymer structure, which strongly depends on the solvent used, influences the mechanical properties of composite films, and that the addition of nanotubes noticeably improves the performances.

**Key Words :** carbon nanotube, polymer, polyelectrolyte, bloc copolymer, conductive composites, mechanical reinforcement, shape memory.