



HAL
open science

Elaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs électrochimiques

Virgile Daux

► **To cite this version:**

Virgile Daux. Elaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs électrochimiques. Autre. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2011. Français. NNT : 2011STET4015 . tel-00699804

HAL Id: tel-00699804

<https://theses.hal.science/tel-00699804v1>

Submitted on 21 May 2012

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

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

THÈSE de DOCTORAT

présentée à

l'Université Jean Monnet, Saint-Étienne

École Doctorale de Saint-Étienne

Pour obtenir le diplôme de **DOCTORAT**

Spécialité « **CHIMIE ET SCIENCES DES MATÉRIAUX** »

par

Virgile DAUX

Élaboration et modification de séparateurs macroporeux innovants pour générateurs électrochimiques

Co-dirigée par Frédéric Prochazka, Maître de Conférence
et Christian Carrot, Professeur.

Soutenue le 24 octobre 2011

Jury : M ^{me} N. El Kissi, Directeur de Recherche	<i>Rapporteur</i>
M ^r J-F. Feller, Professeur	<i>Rapporteur</i>
M ^r J-Y. Sanchez, Professeur	<i>Examineur</i>
M ^r C. Carrot, Professeur	<i>Examineur</i>
M ^r F. Prochazka, Maître de conférences	<i>Examineur</i>

Remerciements

Remerciements

2002-2011... neuf ans.

Oui c'est bien ça, neuf ans.

Neuf de mes plus belles années passées dans les murs de la faculté des sciences de Saint-Étienne qui se terminent. Il est temps pour moi de remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ces travaux de thèse de doctorat.

Je tiens tout d'abord à remercier sincèrement Mr Frédéric Prochazka qui m'a proposé ce sujet de thèse et encadré tout au long de ces trois années d'étude. Il a su me diriger et m'apporter des éléments importants pour une compréhension approfondie du sujet tout en me laissant une grande marge de liberté pour mener à bien ces travaux. Son ouverture d'esprit et sa grande sympathie m'étonneront toujours et me laisseront de grands souvenirs. Au plaisir de te revoir pour une glace Chez Léa !

Merci également à Christian Carrot pour son co-encadrement, pour le temps qu'il m'a accordé dans les explications et la compréhension de problèmes scientifiques pointus et hardus !

Je souhaite remercier vivement les membres du jury, M^{me} Nadia El Kissi, chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Rhéologie à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, M^r Jean-François Feller, professeur au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMATB) de l'Université de Bretagne-Sud, et M^r Jean-Yves Sanchez, professeur au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de L'Institut polytechnique de Grenoble. Je leur suis très reconnaissant d'avoir accepté leur poste au sein du Jury et de l'intérêt qu'ils portent à mes travaux de recherche.

Je remercie le laboratoire IMP@UJM qui m'a accueilli pendant ces années de master puis de thèse. Merci à tous les permanents et personnels pour leur accueil, leurs conseils et toutes les discussions que nous avons pu avoir. Je souhaite tout particulièrement remercier Gilles

Assezat pour sa disponibilité et ses compétences à toutes épreuves. Son aide lors de l'extrusion nous a été précieuse.

Merci à tous les doctorants que j'ai pu croiser, ceux avec qui j'ai partagé un bout de bureau et quelques instants de vie, je pense notamment à Sylvain, Yanchao, Yiping, Shengmiao. Merci à Caroline pour les bons moments passés (non, une GPC ça ne vole pas!), Céline pour notre tour d'Écosse à la recherche de Nessie, et surtout merci à Tarik, qui avec le temps est devenu un véritable ami (ainsi qu'un linuxien converti et un déménageur de téléviseurs hors pair !). Bref merci à tous ceux qui ont partagé un café devant un gâteau au chocolat ou devant le meilleur des Tiramisu (le mien bien évidemment !).

Je tiens à saluer tous mes vieux camarades de fac, Simon, Tania et Sandra, (la team volley « Forêt vert ») pour nos parties endiablées, ainsi que Julien, Raphaël, Sophie, Étienne, Yvon et tous les autres pour nos petites soirées. Vous avez tous participé aux bons souvenirs qui me restent de ces lieux.

Mes remerciements vont aussi à ma famille et les quelques amis de longue date que j'ai eu la chance d'avoir à mes côtés et qui m'ont soutenu (supporté) tout au long de ces années de travail.

Enfin, je souhaite remercier Marie, pour la patience et le soutien dont elle a fait preuve. Merci pour tous les merveilleux moments passés à tes côtés, pour tes encouragements et ta présence.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale

1. Étude bibliographique	1-1
1.1. Technologies de stockage d'énergie	1-1
1.1.1. Les piles à combustible	1-2
1.1.1.1. Fonctionnement d'une pile à combustible	1-2
1.1.2. Les accumulateurs secondaires à base de lithium	1-3
1.1.2.1. Fonctionnement d'un accumulateur lithium	1-6
1.1.3. Les supercondensateurs	1-7
1.1.3.1. Fonctionnement d'un supercondensateur	1-8
1.2. Membranes poreuses	1-10
1.2.1. Membranes actuellement utilisées	1-11
1.2.2. Alternatives de fabrication des membranes poreuses	1-12
1.2.2.1. Séparation de phase	1-13
1.2.2.2. Électrospinning	1-14
1.2.2.3. Dépôt par trempage	1-15
1.2.2.4. Extrusion	1-16
1.2.2.5. Extraction sélective	1-17
1.3. Morphologie des mélanges incompatibles	1-19
1.3.1. Définition de la structure co-continue	1-20
1.3.2. Développement de la structure co-continue	1-22
1.3.2.1. Mécanisme de rupture	1-23
1.3.2.2. Mécanisme de coalescence	1-26
1.3.2.3. Influence des conditions opératoires sur la morphologie co-continue	1-27
1.3.3. Outils de caractérisation des structures co-continues	1-29
1.3.3.1. Observations microscopiques	1-29
1.3.3.2. Extraction sélective	1-30
1.3.3.3. La théorie BET (Brunauer-Emmet-Teller)	1-32

1.3.3.4. Mesures rhéologiques à l'état solide	1-34
1.3.3.5. Mesures rhéologiques à l'état fondu	1-35
1.4. Matériaux	1-37
1.4.1. Les polymères fluorés	1-38
1.4.1.1. Le poly(fluorure de vinylidène) PVdF	1-39
1.4.1.2. Le poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) PVdF-HFP	1-40
1.4.1.3. Le poly(fluorure de vinylidène)-co-(clorotrifluoro éthylène) PVdF-CTFE	1-41
1.4.2. Le poly(oxyéthylène) POE	1-42
1.4.2.1. Synthèse du poly(oxyéthylène)	1-42
1.4.2.2. Dégradation du poly(oxyéthylène)	1-43
1.5. Synthèse	1-44
2. Étude du domaine de co-continuité dans les mélanges de POE / polymères fluorés	2-1
2.1. Préparation des mélanges	2-1
2.1.1. Mélange des composants en fondu	2-1
2.1.2. Comportement thermique des mélanges	2-3
2.2. Détermination du domaine de co-continuité par extraction sélective	2-8
2.2.1. Tests de solubilité	2-8
2.2.2. Description de la technique d'extraction sélective	2-10
2.2.3. Élaboration des diagrammes de continuité	2-12
2.2.4. Contrôle du taux d'extraction du POE par thermogravimétrie	2-15
2.3. Étude de la morphologie des mélanges par microscopie électronique à balayage	2-17
2.3.1. Difficultés rencontrées lors de l'observation microscopique	2-18
2.3.2. Observation de la phase fluorée comme matrice	2-19
2.3.3. Observation de la phase POE comme matrice	2-21
2.4. Étude de la relation entre la morphologie des mélanges et le comportement en fondu des polymères	2-23
2.4.1. Ajustement des résultats sur le modèle de Kerner	2-24

2.4.2. Comportement en fondu des mélanges	2-25
2.4.3. Influence de la structure chimique sur la fenêtre de co-continuité	2-36
2.4.4. Cas particulier du K741	2-42
2.5. Synthèse	2-43
3. Élaboration de membranes poreuses par extrusion	3-1
3.1. Extrusion de films sur mini-extrudeuse de laboratoire	3-1
3.1.1. Description de la mini-extrudeuse bivi et du protocole d'extrusion ..	3-2
3.1.2. Mesure de la composition des films extrudés par thermogravimétrie..	3-4
3.1.3. Observation des films extrudés par microscopie électronique à balayage	3-5
3.1.4. Traction sous microscopie électronique à balayage	3-6
3.1.5. Propriétés mécaniques des membranes poreuses	3-8
3.2. Élaboration de membranes poreuses sur ligne de type industrielle	3-11
3.2.1. Description de l'installation et du protocole d'extrusion	3-11
3.2.1.1. Description de l'installation complète	3-11
3.2.1.2. Étude du profil de vis	3-13
3.2.2. Extrusion en ligne de films à base de POE / polymères fluorés	3-14
3.2.2.1. Protocole d'extraction du POE	3-15
3.2.2.2. Mesure de la composition des films par thermogravimétrie ..	3-16
3.2.2.3. Observation de la membrane extrudée par microscopie électronique à balayage	3-17
3.2.3. Amélioration des propriétés des films extrudés par utilisation d'un co-agent et irradiation gamma	3-19
3.2.3.1. Description et protocole d'irradiation gamma	3-19
3.2.3.1.1 Création de radicaux libres par irradiation gamma	3-19
3.2.3.1.2 Ajout d'un co-agent de réticulation	3-20
3.2.3.1.3 Installation et protocole d'irradiation	3-21
3.2.3.2. Étude de la répartition du TAIC lors du mélange	3-22
3.2.3.3. Extrusion des films avec TAIC	3-27
3.2.3.3.1 Mesure de la composition des films extrudés avec TAIC par thermogravimétrie	3-29

3.2.4. Comparaison et caractérisation des membranes poreuses extrudées ..	3-30
3.2.4.1. Mesure de la porosité des membranes par densité	3-31
3.2.4.2. Mesure de la porosité des membranes par méthode Gurley ..	3-32
3.2.4.3. Mesure de la conductivité des membranes poreuses	3-33
3.2.4.4. Mesure de la résistance mécanique des membranes poreuses	3-35
3.2.5. Synthèse	3-36
Conclusion générale	4-1
Perspectives	5-1
 <i>Références bibliographiques</i>	

[#] : indique le numéro d'étude, cf. Références bibliographiques

Introduction générale

Introduction générale

L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre dans l'atmosphère pose de nombreuses interrogations scientifiques. L'utilisation massive de combustible fossile accumulé dans les sous-sols depuis l'ère primaire relâche dans l'atmosphère une quantité importante de dioxyde de carbone susceptible d'être un des facteurs de réchauffement climatique. Bien que l'influence de l'homme sur ce changement climatique soit plus complexe que le seul accroissement du CO₂, le GIEC (Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) estimait en 2007 qu'il est probable qu'il le soit à 90% [1]. La déforestation, l'utilisation des chlorofluorocarbures dans les systèmes de réfrigération et de climatisation, les processus industriels et les centrales énergétiques sont d'autant de paramètres rentrant en compte dans l'émission de ces gaz à effet de serre. Le secteur du transport est quant à lui responsable de 14 % des émissions. La maîtrise du rejet des gaz à effet de serre est devenue un véritable enjeu écologique, politique et économique pour les années à venir.

Le développement croissant de la technologie et l'explosion des besoins en mobilité dépendent de l'exigence de réduire progressivement le taux de pollution. Une continuelle exploration de nouvelles voies d'apport en énergie propre se met alors en place, notamment dans le domaine des transports. Les constructeurs imaginent de nouveaux moyens de stockage d'énergie pour véhicules électriques ou hybrides. Certains optent pour des piles à combustible alors que d'autres choisissent les accumulateurs à technologie lithium. Outre l'aspect spécifique de développement durable en accord avec le contexte actuel, l'enjeu technologique de ces sources d'énergie repose sur leurs performances finales. La communauté scientifique et la recherche industrielle ont ainsi contribué dans les trente dernières années à des progrès remarquables dans l'amélioration de la portabilité, la durée de vie et la puissance fonctionnelle des systèmes de stockage d'énergie.

Une solution encourageante émanant de nombreux travaux de recherche consiste à utiliser (seul ou couplé à des batteries) un dispositif spécifique de stockage d'énergie appelé supercondensateur (ou supercapacité). À la différence des technologies lithium ou piles à

combustible, ces générateurs électrochimiques possèdent une puissance instantanée plus importante. L'énergie stockée directement sous forme électrique reste immédiatement disponible. Ce dispositif équipant déjà certains véhicules pour particuliers (Bluecar de batScap, Toyota Prius) mais aussi certains véhicules utilitaires, militaires et de transports en commun (tramway), est en constante amélioration.

L'objectif de cette thèse de doctorat est d'élaborer et d'étudier un point important de la structure même du supercondensateur. Coïncée entre les deux électrodes, une membrane séparatrice poreuse joue en effet un rôle essentiel dans le fonctionnement mais aussi pour les performances du générateur électrochimique final. Cette membrane très fine est poreuse pour permettre aux ions de l'électrolyte liquide de circuler entre les deux électrodes et présente de très bonnes propriétés mécaniques afin d'éviter les courts-circuits. Ces séparateurs sont aujourd'hui fabriqués à partir de polypropylène et de polyéthylène ou à base de papier cellulosique. La volonté du fabricant de ces supercondensateurs (batScap) est d'étudier la possibilité d'utiliser un nouveau moyen de fabrication de membranes séparatrices par le biais de matériaux polymères. Plusieurs aspects, comme le coût de revient, les propriétés mécaniques ou la facilité de mise en œuvre sont à prendre en compte. Le procédé de transformation doit alors être viable et surtout transférable au niveau industriel. Le séparateur obtenu devra alors présenter des caractéristiques précises d'épaisseur et de porosité. Ainsi l'objectif final est d'aboutir à une membrane extrudée d'épaisseur 20 μm avec une porosité supérieure à 70 %.

Le choix de la technologie de transformation se porte alors sur la technique d'extrusion. De part ses coûts de fonctionnement faibles et sa qualification de procédé propre n'utilisant pas de solvant, elle apparaît comme la technique idéale. La membrane sera élaborée grâce à un mélange de polymères.

Les mélanges de polymères sont devenus l'une des méthodes les plus pertinentes pour obtenir de nouveaux matériaux présentant de meilleures performances. Ces nouveaux « alliages » remplacent progressivement les polymères conventionnels dans différents domaines scientifiques et techniques. En effet, cette technique permet d'ajuster les propriétés physico-chimiques des matériaux en fonction des exigences imposées par le cahier des

charges de l'application finale. La maîtrise d'un coût faible induit par la suppression de la synthèse de nouvelles molécules et un processus de fabrication simple en font une voie industrielle particulièrement intéressante. Le principal obstacle rencontré dans la préparation de mélanges est l'incompatibilité des matériaux commerciaux en raison de leurs poids moléculaires élevés et la faible entropie des grandes molécules. Cette incompatibilité conduit à des mélanges hétérogènes et qui révèlent des structures multiphasiques présentant différentes morphologies. L'évolution de ces différentes morphologies dépend des propriétés rhéologiques de chaque composant du mélange, de leur fraction volumique et de la tension interfaciale entre les phases. Sur la base d'une technologie simple, les mélanges de polymères proposent un large éventail de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes dans la recherche biomédicale [2, 3], les processus de filtration [4, 5] et les applications batteries [6-8]. Dans tous les cas, la morphologie est un paramètre critique pour les performances du produit final. Une morphologie en fibres dispersées améliore par exemple la résistance mécanique, les structures lamellaires aident aux propriétés barrières aux gaz et la morphologie gouttelettes / matrice influe sur la résistance aux chocs. La morphologie co-continue est un cas particulier dans la morphologie des mélanges binaires de polymères. Cette structure, où les deux phases percolent, a des effets importants sur les propriétés du matériau notamment sur la conductivité, la perméabilité et la porosité.

En jouant sur les conditions de préparation du mélange et sur la composition de chaque polymère, il est possible de contrôler l'évolution de cette morphologie co-continue. C'est alors cette co-continuité créée par malaxage lors de l'extrusion de deux polymères qui va permettre la réalisation d'un film adapté pour les applications « supercapacités ». L'extraction d'une phase continue du mélange apporte la porosité nécessaire.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse financée par le CNRS. Rentrant dans le pôle de compétitivité Chimie-Environnement Axelera, le projet s'inscrit dans le sous-programme Recherche & Développement Duramat, mettant en collaboration plusieurs laboratoires : le LEPMI de Grenoble, et l'IMP avec son site à l'INSA de Lyon et son site à l'Université Jean Monnet de Saint-Étienne, mais aussi plusieurs industriels : batScap, Arkema et Ionisos. Les trois laboratoires ont chacun étudié un aspect différent de la réalisation de la membrane poreuse au travers de trois thèses. La première thèse, « *Séparateurs macroporeux innovants à base de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) pour supercondensateurs* », réalisée

par *Duygu Karabelli* à Grenoble se concentrait entre autre sur les notions de conductivité, solubilité et solvatation de la membrane dans l'électrolyte. La deuxième thèse « *Post modification par irradiation de séparateurs macroporeux – Application supercondensateurs* » présentée par *Ludovic Dumas* à l'IMP de l'INSA de Lyon avait pour but d'étudier l'amélioration des propriétés de la membrane par technique d'irradiation effectuée dans les locaux de Ionisos. Enfin, la troisième thèse, présentée dans ce rapport, étudie la réalisation de la membrane poreuse par méthode d'extrusion.

Les polymères fluorés utilisés ainsi que tous les détails techniques liés à leur fabrication et à leurs caractéristiques ont été apportés par Arkema alors que batScap, de part son expérience dans le domaine des batteries et des supercapacités, a su superviser les résultats sur les propriétés des membranes et ainsi diriger les différentes équipes vers les meilleures solutions. La mise en commun des compétences de chaque acteur et le savoir-faire des partenaires industriels ont ainsi contribué à l'avancement du projet.

Ce rapport est présenté en trois grandes parties. En premier lieu l'étude bibliographique permettra d'appréhender la question du stockage d'énergie électrique au travers des différentes techniques utilisées et de leur fonctionnement. Les notions de morphologie et d'évolution de structure y seront également développées et les matériaux utilisés présentés. La deuxième partie est une partie plus spécifique à la morphologie co-continue dans un mélange binaire de poly(oxyéthylène) et de polymères fluorés. L'évolution et la caractérisation de la morphologie du mélange y seront donc étudiées et caractérisées. De cette étude naîtra la notion de porosité de la membrane séparatrice. Enfin une troisième partie est consacrée à la fabrication de la membrane poreuse par la technique d'extrusion.

Chapitre 1

Étude bibliographique

1. Étude bibliographique

L'évolution des technologies de ces dernières décennies a permis d'envisager de nouvelles solutions pour la mise en œuvre des sources d'énergie. Cette première partie bibliographique offre un état de l'art des différentes technologies de stockage d'énergie utilisées aujourd'hui ainsi que les applications potentielles. Les aspects technologiques associés à ces composants y sont ainsi abordés. Les supercondensateurs et plus spécifiquement les séparateurs poreux sont présentés ainsi que les différentes techniques de mise en œuvre de ces membranes.

Le choix de l'utilisation de mélanges de polymères incompatibles amène des interrogations sur le développement et la mise en place des différentes morphologies. Les différentes structures rencontrées, leurs mécanismes de création ainsi que leur évolution sont rappelés dans une seconde partie. La morphologie co-continue utilisée dans le cadre de ce projet est alors décrite.

Enfin, une dernière partie présente les différents matériaux utilisés, leurs caractéristiques ainsi que leur synthèse.

1.1. Technologies de stockage d'énergie

Les différentes technologies de stockage d'énergie mises au point ces dernières décennies diffèrent principalement par la composition de leurs électrodes et le choix des composés chimiques. Chaque système est adapté à une utilisation bien précise. Par conséquent la batterie universelle reste utopique. Dans le domaine des transports, la priorité est d'obtenir une batterie de grande autonomie afin de pouvoir rivaliser avec le moteur thermique. Le développement se concentre alors sur l'acquisition d'une forte densité d'énergie.

Les accumulateurs sont classés selon deux catégories : les générateurs primaires et les secondaires. Les générateurs primaires aussi appelés piles sont des systèmes non rechargeables à la différence des générateurs secondaires tels que les accumulateurs, les condensateurs ou les supercondensateurs qui sont rechargeables. Les dernières technologies mises au point dans l'industrie automobile et électronique mobile (téléphonie et informatique) concernent essentiellement les générateurs secondaires de type accumulateurs au lithium, supercondensateurs et piles à combustible.

1.1.1. Les piles à combustible

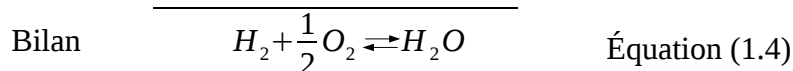
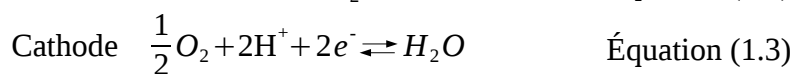
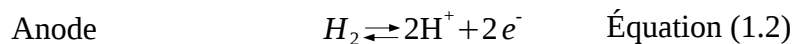
Les piles à combustible sont des générateurs primaires à part puisque qu'elles transforment directement l'énergie chimique en énergie électrique. Cette technologie encore très immature doit relever de nombreux défis techniques et économiques avant d'envisager une production à grande échelle. Elles restent prometteuses grâce à de bons rendements et à de faibles émissions polluantes et représentent un vecteur d'énergie à fort potentiel.

1.1.1.1 Fonctionnement d'une pile à combustible

La pile à combustible est un convertisseur d'énergie chimique en énergie électrique. La réaction mise en œuvre est une simple réaction entre le carburant hydrogène et le comburant oxygène. Le produit final de cette réaction est une production d'eau et de chaleur selon la réaction globale de synthèse de l'eau :



La cellule élémentaire de la pile à combustible se compose schématiquement de deux électrodes séparées par une membrane électrolytique échangeuse de proton (figure 1.1). La réaction globale se déroule au travers de deux demi-réactions. La première à l'anode avec l'oxydation de l'hydrogène, la seconde à la cathode avec la réduction de l'oxygène avec production d'eau.



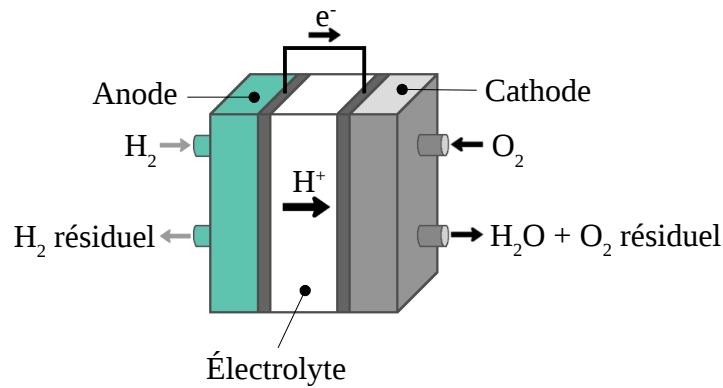


Figure 1.1: Représentation schématique d'une pile à combustible.

La production d'électricité dans ce système s'accompagne d'une perte thermique importante qu'il faut évacuer via un circuit de refroidissement.

En automobile, le rendement d'une telle pile varie de 22 à 33 % du réservoir à la roue. En comparaison un moteur thermique se situe entre 21 et 24 %. Les derniers systèmes mis au point (GENEPAC, PSA Peugeot Citroën et CEA [9]) développent des densités de puissance massique de l'ordre 1000 W/kg et des densités de puissance volumique de 1500 W/l.

Cette technologie au fort potentiel d'évolution doit encore relever de nombreuses difficultés tant techniques que économiques. Certains points tels que la durée de vie, le coût ou le stockage de l'hydrogène sont à optimiser.

1.1.2. Les accumulateurs secondaires à base de lithium

La solution la plus encourageante dans le domaine des batteries, que ce soit dans l'automobile ou l'électronique portable, émane de la technologie lithium. Pour comprendre pourquoi les batteries lithium et particulièrement les batteries lithium-ion concentrent toute l'attention, nous allons détailler et comparer les différents types d'accumulateurs disponibles sur le marché [10] :

Le tableau 1.1 regroupe toutes les caractéristiques des dispositifs d'accumulateurs secondaires utilisés aujourd'hui. Les systèmes disposant des meilleurs densités d'énergie massique et volumique sont les systèmes lithium-ion et lithium-polymère. Le tableau 2.2 résume leurs avantages, leurs inconvénients et les types d'utilisations.

	<i>Plomb</i>	<i>Ni - Cd</i>	<i>Ni - Zn</i>	<i>Ni - MH</i>	<i>Na - S</i>	<i>Li - Po</i>	<i>Li - Ion</i>
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	30 - 50	30 - 50	70 - 80	60 - 110	100 - 120	100 - 130	100 - 150
Densité d'énergie volumique (Wh/l)	40 - 100	80 - 150	120 - 140	220 - 330	150 - 200	300	200 - 400
Densité de puissance massique (W/kg)	700	150	1000	900	150 - 160	250	1000 - 1500
Durée de vie (ans)	4 - 5	/	6 - 8	6 - 8	15	10	5 - 8
Cyclabilité (nombre de cycles)	500 - 1200	1500 - 2000	>1000	800 - 1000	2500 - 4500	500 - 1000	1000
Tension nominale par élément (V)	2,25V	1,2V	1,6V	1,2V	2V	3,7V	3,4 – 3,8V
Rendement charge/décharge (%)	85%	80%	/	90%	90%	99,9%	99,9%
Auto-décharge par mois (%)	5%	>20%	>20%	>30%	0%	5 - 10%	5 - 10%

Tableau 1.1: Caractéristiques des différents accumulateurs.

Les caractéristiques les plus intéressantes (densité de puissance massique / densité d'énergie massique) peuvent être présentées sous la forme d'un diagramme de Ragone (figure 1.2), diagramme qui permet de comparer les performances énergétiques des différents systèmes. La densité de puissance exprimée en watt par kilogramme (W/kg) représente la puissance ou l'énergie électrique fournie par unité de temps que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. La densité d'énergie exprimée en wattheure par kilogramme (Wh/kg) correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse, elle symbolise ainsi l'autonomie. On y voit clairement que les batteries Li – Ion proposent les meilleurs performances avec une densité d'énergie massique et une densité de puissance élevée.

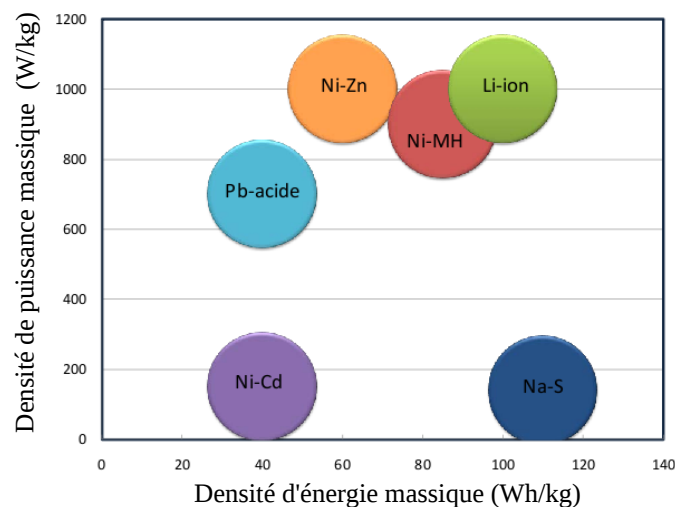


Figure 1.2: Diagramme de Ragone des différentes batteries.

	<i>Utilisation</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Plomb	Batteries voitures thermiques, démarreurs, alimentation générale du véhicule	Facilités d'utilisation et d'entretien	Poids et encombrement, durée de vie, pollution du plomb
Ni - Cd	Vente interdite au public dans l'UE. Sécurité aéronautique, ferroviaire, protection des personnes	Grande stabilité électrique et mécanique, longue durée de vie	Toxicité du cadmium, prix élevé
Ni - Zn	Appareils électroniques, jouets, véhicules électriques légers spéciaux et professionnels, civils et militaires	Durée de vie, maintenance faible, fiabilité électrique et mécanique, absence de composés dangereux	Faible cyclabilité, et auto-décharge rapide
Ni - MH	Embarqués dans les véhicules hybrides actuels	Sécurité en surchauffe, densité de puissance massique très élevée, facilité de stockage	Moins bonnes performances que batteries Li, effet mémoire
Na - S	Stockage électrique de masse. Soutient du réseau électrique	Densité énergie élevée ; durée de vie, prix faible, cyclabilité, auto-décharge nulle	Mécaniquement fragile (structure stationnaire), température utilisation élevée (300°C). Réaction sodium / eau
Li - Po	Électronique portable, véhicules électriques (Bluecar de Bolloré)	Peut prendre des formes complexes, faible coût	Cyclabilité basse par rapport aux Li-Ion. Température utilisation élevée (80°C). Risque d'explosion et d'incendie en cas de surchauffe
Li - Ion	Électronique portable, véhicules électriques	Densité d'énergie élevée, auto-décharge faible, pas de maintenance	Prix élevé, risque de court-circuit (explosion et incendie), risque de fuite d'électrolyte liquide

Tableau 1.2: Utilisations, avantages et inconvénients des différents accumulateurs.

1.1.2.1 Fonctionnement d'un accumulateur lithium

Les accumulateurs lithium sont des systèmes électrochimiques servant à stocker l'énergie. Ils restituent l'énergie chimique générée par des réactions d'oxydoréduction sous forme d'énergie électrique. Ces réactions se déroulent entre l'électrode négative (l'anode, Li) et l'électrode positive (la cathode, matériau d'insertion du lithium <H>) le tout baignant dans un liquide électrolytique.

Lors de la décharge de l'accumulateur, le lithium oxydé est relâché par l'anode sous forme ionique Li^+ , traverse l'électrolyte conducteur, vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de la cathode et déclenche une réaction de réduction. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron e^- dans un circuit externe, générant un courant électrique. En charge, le courant est inversé dans l'accumulateur. Les ions lithium sont libérés par la cathode, traversent de nouveau l'électrolyte pour être réduits à l'anode (figure 1.3).

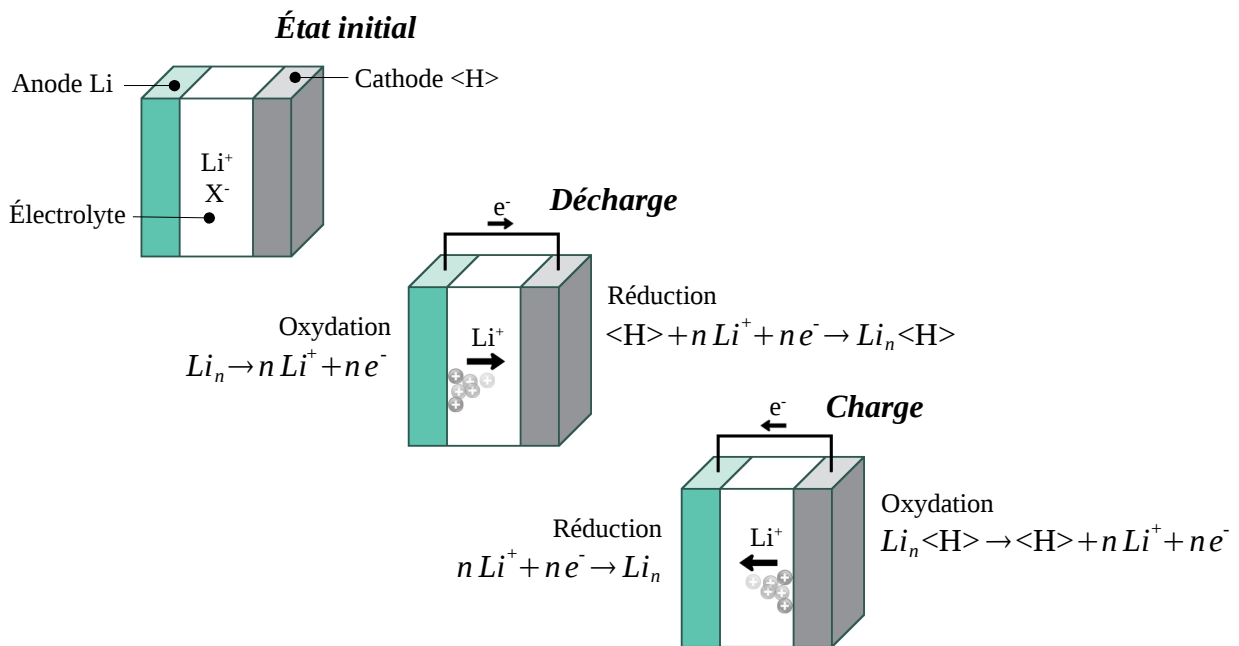


Figure 1.3: Représentation schématique du fonctionnement d'une Batterie Lithium.

Les accumulateurs lithium peuvent en partie résoudre le problème de stockage de l'énergie embarquée. Ces systèmes proposent une forte densité énergétique mais la densité de puissance reste faible. De plus leur durée de vie en nombre de cycles charge/décharge est relativement limitée.

L'arrivée de nouvelles technologies et la maîtrise de la fabrication des matériaux ont permis le développement de nouveaux composants électrochimiques innovants destinés au stockage de l'énergie tels que les supercondensateurs.

1.1.3. Les supercondensateurs

Les supercondensateurs (ou supercapacités) font partie des dispositifs de stockage d'énergie. À la différence des batteries Lithium et des piles à combustible, ils possèdent une puissance instantanée plus importante. Leur intérêt réside dans l'énergie importante qu'ils sont capables de stocker directement sous forme électrique, très supérieure à la capacité de stockage des condensateurs classiques. Cette énergie reste immédiatement disponible. Les supercondensateurs sont généralement utilisés pour des constantes de temps inférieures à quelques centaines de millisecondes. Le tableau suivant présente les caractéristiques et les performances des condensateurs classiques, des batteries en général et des supercondensateurs.

	<i>Condensateurs électrolytiques</i>	<i>Batteries</i>	<i>Supercondensateurs</i>
Temps de charge	Quelques μs à quelques ms	1h à 5s	1s à 30s
Temps de décharge	Quelques μs à quelques ms	0,3h à 3h	1s à 30s
Rendement charge/décharge	> 95%	70% – 85%	85% – 98%
Densité de puissance massique (W/kg)	> 1 000 000	< 1 500	10 000
Densité d'énergie massique (Wh/kg)	10 – 100	10 – 150	1 – 10
Cyclabilité (nombre de cycle)	10^{10}	1 000	1 000 000

Tableau 1.3: Caractéristiques et performances.

Sur le diagramme de Ragone (figure 1.4), représentant la puissance spécifique en fonction de l'énergie, il est possible d'observer que les supercondensateurs se situent entre les batteries et les condensateurs. Ils fournissent donc beaucoup plus d'énergie que les batteries, mais sur une durée beaucoup plus courte. La technologie s'adapte à ces caractéristiques et permet d'assembler des supercondensateurs avec des batteries. Dans un système embarqué, les supercapacités peuvent

ainsi être utilisées pour les demandes de forte puissance lorsque les batteries joueront le rôle d'alimentation continue.

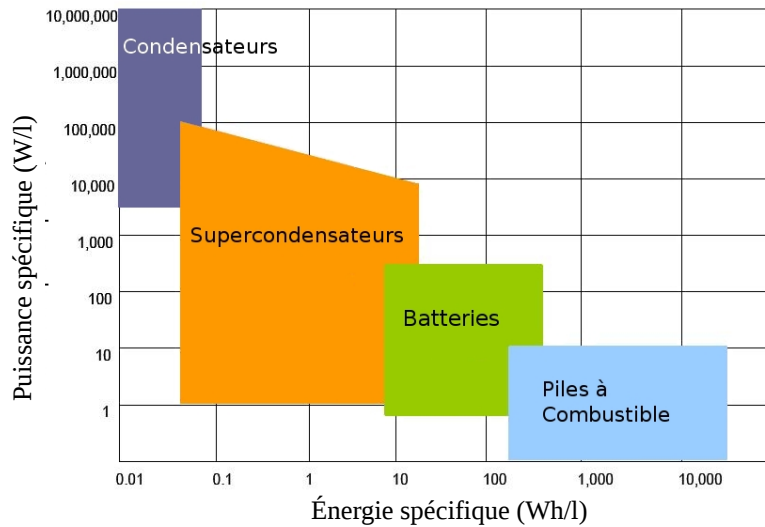


Figure 1.4: Diagramme de Ragone, comparaison des différents éléments de stockage.

1.1.3.1 Fonctionnement d'un supercondensateur

La structure élémentaire d'un supercondensateur est constituée d'un collecteur de courant connecté à deux électrodes en charbon actif imprégnées par un liquide électrolytique organique ou aqueux. Une membrane séparatrice poreuse est intercalée entre les deux électrodes afin d'assurer l'isolation électrique et d'apporter des propriétés mécaniques à l'ensemble (figure 1.5).

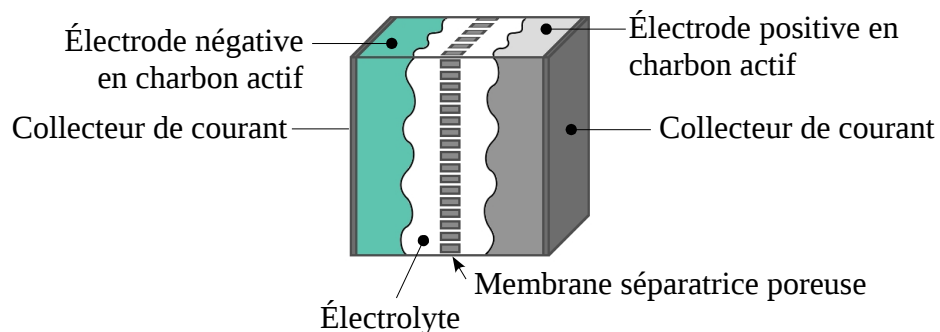


Figure 1.5: Représentation schématique d'un supercondensateur.

Dans un supercondensateur, le stockage d'énergie est purement électrostatique. Seuls des déplacements de charges sont alors mis en jeu. Comme dans un condensateur classique plan (figure 1.6), la quantité d'énergie stockée dépend directement de la capacité du composant, et donc de la surface des électrodes et de l'épaisseur du diélectrique [11, 12].

$$E = \frac{1}{2} C V^2 \quad \text{Équation (1.5)}$$

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad \text{Équation (1.6)}$$

E : Énergie stockée

C : Capacité du composant

V : Potentiel

ϵ_0 : Permittivité du vide

ϵ_r : Permittivité relative du diélectrique

S : Surface des électrodes

d : Épaisseur du diélectrique

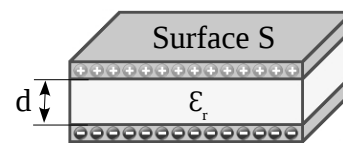


Figure 1.6: Condensateur plan classique.

L'origine du développement des supercondensateurs est basée sur l'accroissement du rapport S/d grâce à l'utilisation d'électrodes en charbon actif de très grande surface spécifique (de l'ordre de 3 000 m²/g) et d'une membrane séparatrice poreuse de très faible épaisseur. Avec des capacités atteignant les milliers de farads, la technologie a révolutionné la famille des condensateurs [13].

Le principe de base des supercondensateurs repose sur un concept fondamental de double couche électronique à l'interface entre un conducteur solide électrique (électrode) et un conducteur liquide ionique (électrolyte). Le modèle d'origine est attribué à Helmholtz en 1879 [6,12-14], qui décrit la double couche électrique comme un simple condensateur, où une couche d'ions est adsorbée à la surface. Plus tard Gouy [15] et Chapman [16] ont apporté des améliorations au modèle, en développant une théorie de double couche diffuse. Dans celle-ci, le potentiel de surface décroît de façon exponentielle du fait d'une couche de contre-ions de la solution adsorbés à la surface. Actuellement, le modèle utilisé est celui de Gouy-Chapman-Stern, qui combine la couche dense de Helmholtz (couche de Stern) et la couche diffuse de Gouy-Chapman (figure 1.7).

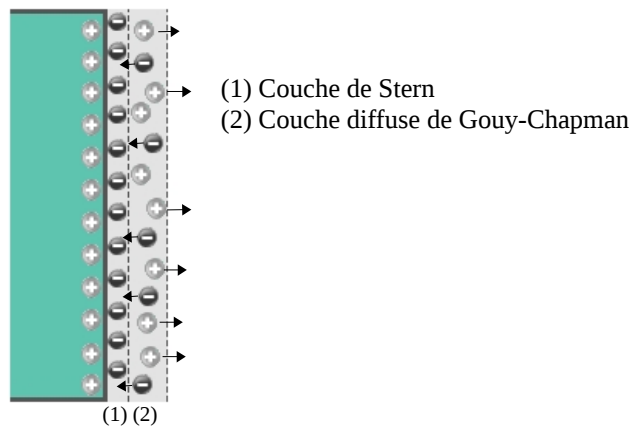


Figure 1.7: Schéma de la double couche électronique modèle de Gouy-Chapman-Stern.

Grâce à une cyclabilité élevée et un très bon rendement, les supercondensateurs offrent des perspectives intéressantes dans les domaines des transports, de l'énergie embarquée et de l'énergie portable. Avec des enjeux environnementaux actuels importants, ils participent à l'optimisation de la distribution électrique et à l'amélioration des rendements énergétiques et interviennent dans le développement des transports moins polluants. Leur développement est cependant une réalité industrielle qui dépasse le stade de la recherche. De nombreux points clés, tels que la membrane séparatrice, restent cependant à améliorer. La présence de cette membrane est indispensable dans le cas des supercondensateurs à électrolyte liquide. Son rôle premier est d'assurer l'isolation électrique entre les deux électrodes tout en facilitant le passage des ions de l'électrolyte. Ces membranes doivent être très fines (de 10 à 25 μm) tout en gardant de très bonnes propriétés mécaniques afin d'éviter les courts-circuits.

1.2. Membranes poreuses

Les membranes jouent un rôle très important dans les cas des supercondensateurs à électrolyte liquide. Elles doivent être poreuses et isolantes d'un point de vue électronique afin d'éviter les courts-circuits. Une membrane poreuse est caractérisée par sa porosité (taille et distribution de taille des pores) et sa tortuosité. La porosité doit être adaptée à l'électrolyte pour que la résistance de l'électrolyte dans le séparateur soit la plus faible possible. Cette membrane doit être aussi mince que possible. Sa qualité permet de limiter le courant de fuite en assurant une résistance parallèle élevée du système.

Aujourd'hui, il existe peu de solutions pour le choix du séparateur. Le plus utilisé est sans doute le « Celgard » [17], mais il existe aussi des séparateurs celluloseux [7, 18-20]. De part la présence des membranes dans de nombreux domaines technologiques comme la filtration [21-23] ou le domaine médical [24, 25], il existe plusieurs méthodes alternatives pour les fabriquer [26]. Après présentation des membranes utilisées aujourd'hui, quelques méthodes de fabrication pouvant être utilisées pour la mise au point du séparateur sont détaillées.

1.2.1. Membranes actuellement utilisées

Les membranes les plus utilisées de nos jours sont les séparateurs « Celgard ». Ce matériau est utilisé dans de nombreux domaines électriques et de stockage d'énergie. Il peut être constitué d'une monocouche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE) ou d'une triple couches PP / PE / PP [17] (figure 1.8).

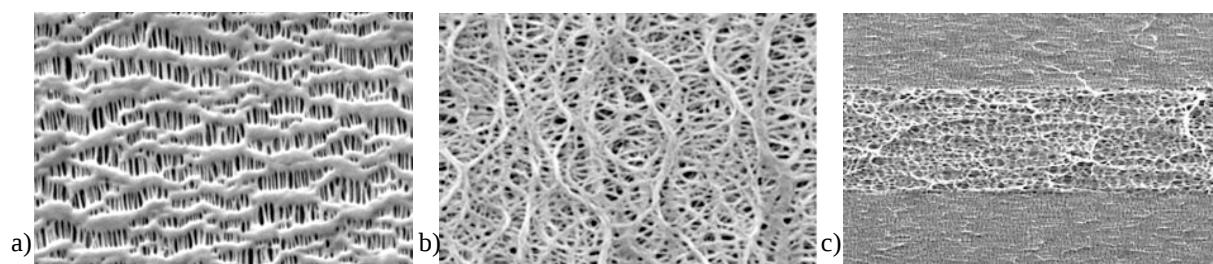


Figure 1.8: Images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB) de séparateurs « Celgard » constitués d'une a) monocouche de PP, b) monocouche de PE, c) multicouche PP / PE / PP.

Ces membranes sont généralement fabriquées par extrusion du polymère sous forme de film, suivi d'un processus d'étirage à sec à température contrôlée (à 90° par rapport au sens d'extrusion), permettant de « déchirer » le film et créer la structure de pores souhaitée. Elles présentent ainsi une épaisseur pouvant varier de 16 à 30 μm , un taux de porosité de 40 à 50 % et un taux de retrait nul [27]. Le grand avantage de ces matériaux est leur excellente résistance chimique et leur haute stabilité thermique.

Il existe aussi des membranes fabriquées à partir de papier cellulosique. La cellulose est un polysaccharide ayant un poids moléculaire allant jusqu'à 150 000 g/mol. Il peut être transformé en ester (acétate de cellulose, nitrate de cellulose) ou en ether (ethyl-cellulose). Les membranes cellulosiques sont fabriquées à partir d'acétate de cellulose (figure 1.9 a)) ou plus communément à partir de fibres de bois (figure 1.9 b)). Le bois débité est haché puis lavé pour obtenir une pulpe de fibres plus ou moins longues. Les fibres longues sont utilisées pour fabriquer des sachets de thé ou des vêtements non-tissés. Les fibres courtes sont utilisées pour d'autres applications comme les séparateurs poreux. La pulpe est alors déposée sur un tapis percé par lequel l'eau résiduelle est aspirée, puis calandree et séchée avant d'être découpée pour obtenir une fine feuille.

Il est ainsi possible d'obtenir des séparateurs d'une épaisseur de 20 μm et d'une porosité de 70 %. Des papiers beaucoup plus fins (papiers cigarette) sont réalisables par ce type de procédé, mais la porosité obtenue est alors très faible. Ces membranes hydrophiles sont très stables chimiquement et thermiquement.

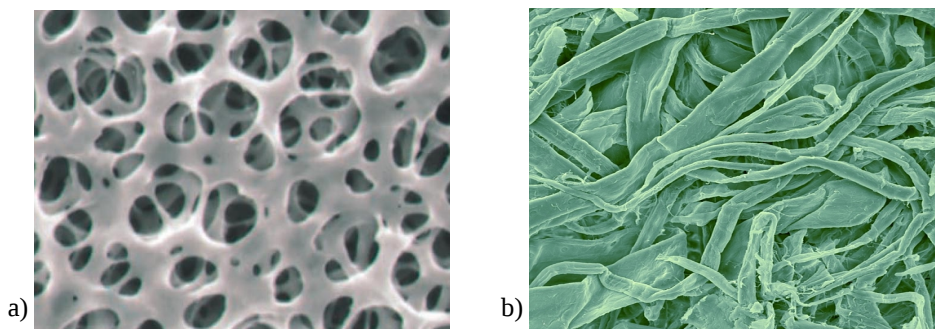


Figure 1.9: Image MEB a) d'une membrane séparatrice en acétate de cellulose, b) de fibres de bois.

1.2.2. Alternatives de fabrication des membranes poreuses

Cinq grandes familles de techniques de fabrication des membranes poreuses sont, de part leurs résultats et leurs caractéristiques, potentiellement utilisables dans la mise au point du séparateur.

1.2.2.1 Séparation de phases

La méthode de séparation de phases est la technique la plus utilisée pour la fabrication de membranes commerciales. Elle consiste à rendre une solution de polymère instable, pour former deux phases : une phase prépondérante de solvant riche en polymère (la matrice) et une phase dispersée sous forme de nodules riche en non-solvant du polymère. Les nodules peuvent croître et coalescer jusqu'à l'étape d'évaporation du solvant où la structure est figée. On obtient alors suivant les cas une membrane isotropique ou non, poreuse ou macroporeuse, avec une taille de pores, une porosité et une morphologie différentes et contrôlées (figure 1.10).

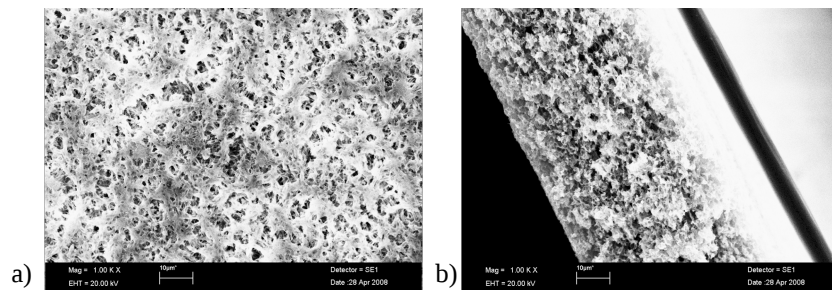


Figure 1.10: Image MEB d'une membrane de PVDF obtenue par séparation de phases dans un mélange d'acétone-xylène (1/1) [28]. a) Vue de la surface, b) vue en coupe transversale.

Le mécanisme général de la séparation de phases fait intervenir la diffusion de liquides qui aboutit à la formation d'un système ternaire : polymère, solvant et non solvant [29-38]. Il est courant d'utiliser un diagramme de phase pour représenter l'état d'équilibre dans un tel système (figure 1.11). À température donnée, les produits sont soit non miscibles (domaine II sur le diagramme), soit complètement miscibles (domaine III), soit métastables (domaine I, entre la binodale et la spinodale). Dans ce dernier cas, le mélange se compose de deux phases distinctes, chacune plus riche en l'un des composants.

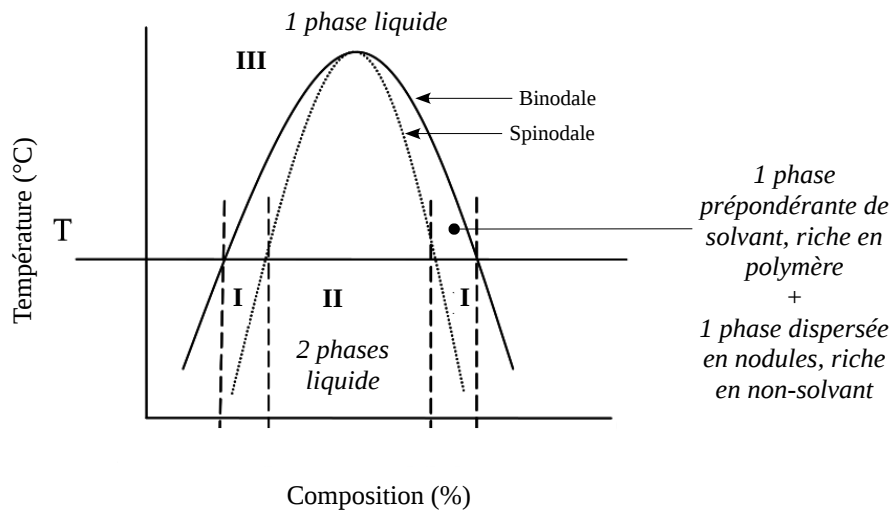


Figure 1.11: Diagramme de phases en fonction de la température et de la composition d'un mélange ternaire.

Une grande amélioration de cette technique a dernièrement fait son apparition. Certaines études font en effet appel à du CO_2 supercritique comme non-solvant du système ternaire [39, 40]. Le principal avantage est la rapidité de formation des pores et du séchage de la membrane du fait de l'absence de non-solvant.

1.2.2.2 Électrospinning

L'électrospinning ou « électrofilage » est une technique de mise en forme, essentiellement utilisée pour fabriquer des fibres de diamètre micro ou nanométrique. La technique utilise un champ électrique à haute tension pour former la fibre à partir d'un liquide et est basée sur des phénomènes magnétiques et électrostatiques décrits dès la fin du 16^{ième} siècle par William Gilbert [41]. Il observa que sous l'action d'une haute charge électrique, un fluide inerte prenait alors la forme d'un cône, dont de petites gouttelettes seraient éjectées de la pointe. Il pose alors les bases de l'« electrospraying ». Zeleny est le premier à étudier l'électrospinning. Il publia en 1914 des travaux sur le comportement des gouttelettes de liquide au bout de capillaires en métal où il modélisa le comportement de fluides soumis à des forces électrostatiques [42].

Récemment, cette technique a eu un regain d'intérêt grâce à l'évolution de certains domaines, comme par exemple la médecine et les matériaux biocompatibles [43-46], la filtration [47], l'énergie [48, 49] ou encore les textiles [50, 51].

Le montage de la technique d'électrospinning (figure 1.12) est constitué d'une seringue en verre, d'une aiguille métallique reliée au potentiel d'un générateur haute tension (de quelques kV) et d'un collecteur métallique relié à la masse. Sous l'action de la charge électrique, le polymère est projeté sous la forme d'une fibre. On obtient ainsi un réseau de fibres en trois dimensions plus ou moins contrôlé (figure 1.13 a et b).

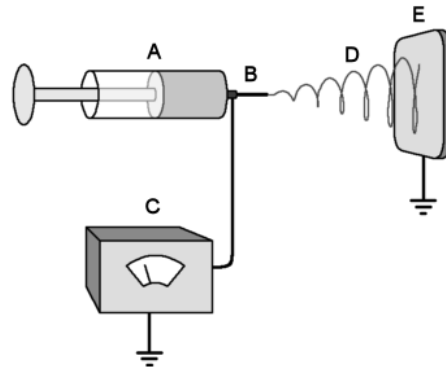


Figure 1.12: Schéma du principe de la technique d'électrospinning. A) seringue, B) aiguille, C) générateur haute tension, D) fibre, E) collecteur métallique

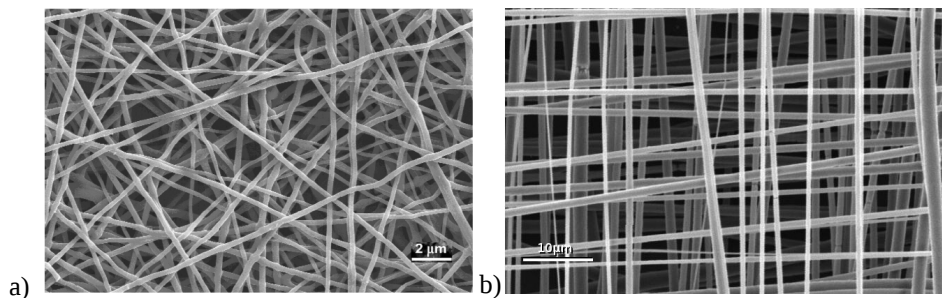


Figure 1.13: Images MEB d'une membrane de poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) obtenue par électrospinning composée a) de fibres désordonnées et b) de fibres orientées.

1.2.2.3 Dépôt par trempage

Le dépôt par trempage (« dip-coating » [26, 52]) est une méthode de fabrication utilisée le plus souvent pour l'osmose inverse (système de purification de l'eau). Un support, généralement composé d'une feuille poreuse ou de fibres tissées est trempé dans un bain contenant une faible concentration ($\sim 1\%$) de polymère ou de monomère. La structure du support se retrouve alors recouverte d'une fine couche de cette solution. La membrane est ensuite

soumise à des températures élevées ou à des irradiations afin de réticuler la couche déposée (figure 1.14). Cela est nécessaire pour deux points : assurer son ancrage sur le support et atteindre une stabilité chimique et thermique suffisante. Une technique similaire consiste à pulvériser en spray la solution sur le support.

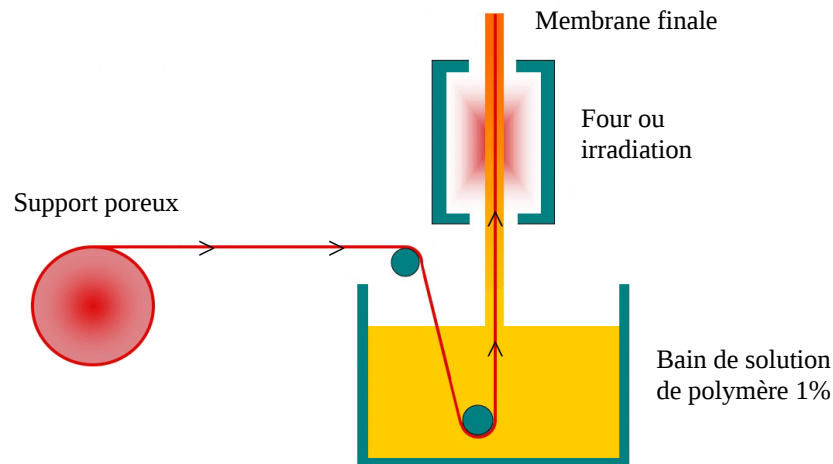


Figure 1.14: Fabrication d'une membrane par technique de dépôt par trempage.

1.2.2.4 Extrusion

Une autre technique très intéressante de fabrication de membrane est le processus d'extrusion [26]. Fondamentalement, le processus est identique à la technique d'extrusion classique utilisée dans la fabrication de films, de fibres et spécialement de mousses. Dans ce cas, des agents gonflants ou des gaz sont directement incorporés dans l'extrudeuse avec le matériau. À la filière, l'agent gonflant se développe dans le polymère et crée des bulles. La membrane est alors extrudée sous forme de film fin poreux (figure 1.15).

Le problème majeur de cette technique est le contrôle de la porosité en sortie de filière. En effet, les pores sont constitués d'une multitude de cellules vides. Or la plupart des cellules obtenues sont fermées, ce qui amène à des pores non débouchants. Une pression de gaz et une température plus élevées sont alors utilisées pour tenter de résoudre ce problème.

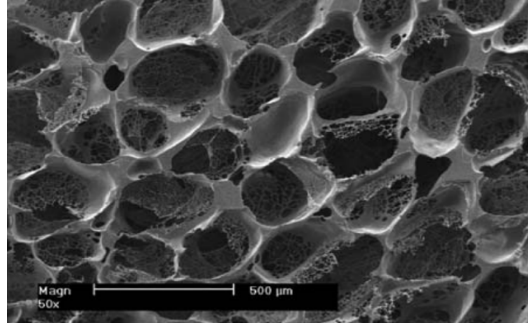


Figure 1.15: Image MEB d'une membrane poreuse fabriquée par méthode d'extrusion. Les cellules vides sont ici visibles.

1.2.2.5 Extraction sélective

La technique d'extraction sélective est une méthode très simple et efficace pour la réalisation de matériaux poreux. Le principe est de réaliser un mélange en fondu de deux polymères dans des proportions spécifiques afin d'obtenir une morphologie de réseaux tridimensionnels interpénétrés, pour ensuite extraire une des deux phases grâce à un solvant sélectif soigneusement sélectionné, n'affectant pas l'autre phase. Il y aura alors apparition d'un réseau de pores (figure 1.16).

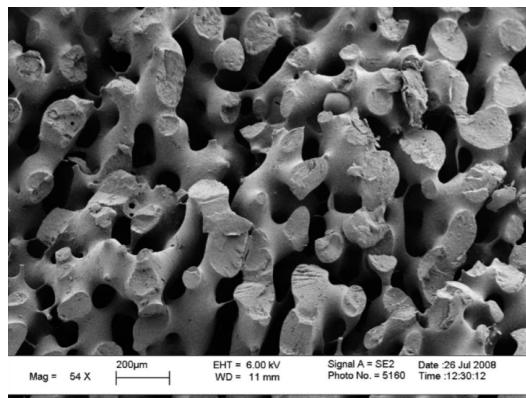


Figure 1.16: Image MEB d'une structure poreuse d'un mélange de poly(acide lactique)/polystyrène après extraction de la phase de polystyrène.

En utilisant la même technique, une récente étude montre qu'il est possible de fabriquer un matériau poreux grâce à un mélange comportant jusqu'à cinq polymères [53]. Des systèmes

ternaires et quaternaires sont donc préparés par mélange par voie fondue avec du polyéthylène haute densité (PEHD), du polystyrène (PS), du poly(méthyle méthacrylate) (PMMA) et du poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) (figure 1.17). Le principal avantage d'une telle méthode est qu'en multipliant le nombre de phases percolantes, chacune des phases se retrouve à plus faible concentration à cause de l'abaissement de son seuil de percolation. Il en résulte alors une distribution de la taille des pores très étroite et une aire de surface très basse.

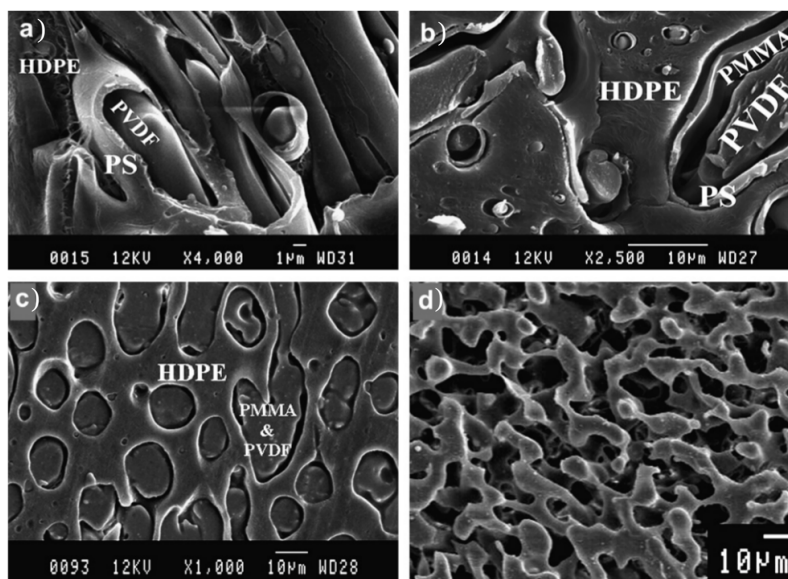


Figure 1.17: Images MEB d'un mélange quaternaire de polymères mélangés en fondu. a) 50/16/16/16 PEHD/PS/PMMA/PVDF après extraction du PMMA par de l'acide acétique, b) 50/20/10/20 PEHD/PS/PMMA/PVDF après extraction du PMMA par de l'acide acétique, c) 50/20/10/20 PEHD/PS/PMMA/PVDF après extraction du PS par du cyclohexane et d) 40/10/40/10 PEHD/PS/PMMA/PVDF après extraction de toutes les phases excepté le PEHD par du diméthylformamide [53].

Les différentes techniques de fabrication des membranes poreuses précédemment présentées ont chacune des avantages et des inconvénients. Pour la réalisation du séparateur utilisé dans ce projet, une combinaison de deux méthodes sera mise au point. La première, l'extrusion, aura pour rôle de réaliser un film fin composé d'un mélange de deux polymères incompatibles et co-continus. Les pores seront créés par une seconde méthode, l'extraction sélective. L'étude de ces pores est d'un grand intérêt pour le matériau obtenu. Les propriétés

finales de la membrane, comme la résistance mécanique, le taux de porosité ou encore la conductivité seront des paramètres clés induits par la morphologie de ce mélange incompatible.

1.3. Morphologie des mélanges incompatibles

Le mélange de polymères est devenu une des méthodes les plus pertinentes pour obtenir de nouveaux matériaux de hautes performances. Ces nouveaux « alliages » remplacent petit à petit les polymères classiques du fait qu'ils sont capables de répondre à de nombreuses questions technologiques dans des domaines très variés. En effet cette technique permet d'ajuster les propriétés physiques et chimiques selon les besoins de l'application finale en maîtrisant un coût bas, induit par la suppression de la synthèse de nouvelles molécules et un procédé de fabrication simple.

Le principal « problème » rencontré dans la préparation des mélanges, est lié à l'incompatibilité des matériaux commerciaux du fait de leurs hauts poids moléculaires et à la faible entropie des grandes molécules. Cette incompatibilité engendre des mélanges hétérogènes et donne naissance à des structures multiphasiques.

Les propriétés finales du mélange sont induites par les propriétés de chaque composant, l'adhésion entre les phases et par le type de morphologies engendrées par les conditions de mélange à l'état fondu. L'évolution de ces différentes morphologies dépend des propriétés rhéologiques de chaque matériau utilisé, de leur fraction volumique ou encore de la tension interfaciale entre les phases.

Lors d'un mélange binaire de polymères incompatibles, quatre grandes familles de structures peuvent être obtenues (figure 1.18) :

- gouttelettes dispersées dans la matrice
- fibres dispersées dans la matrice
- structure lamellaire
- structure co-continue

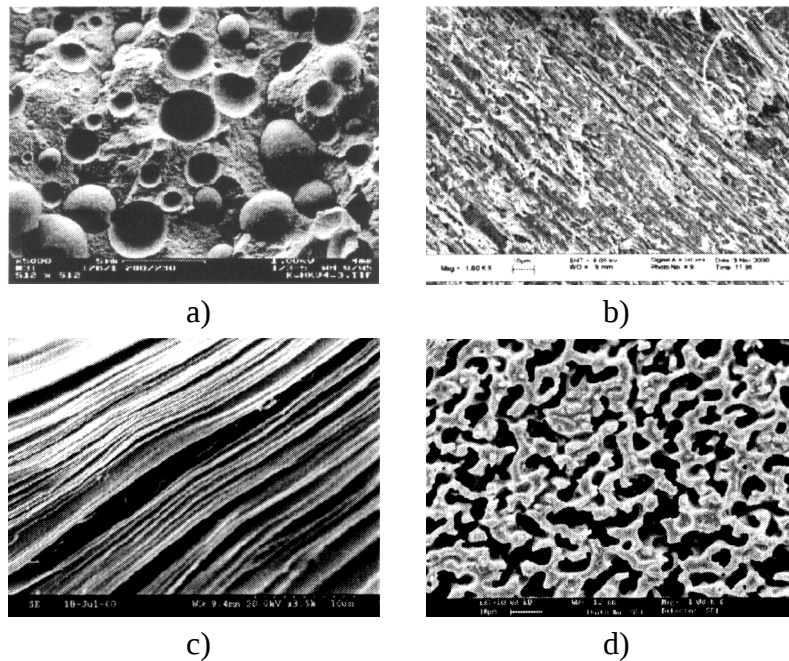
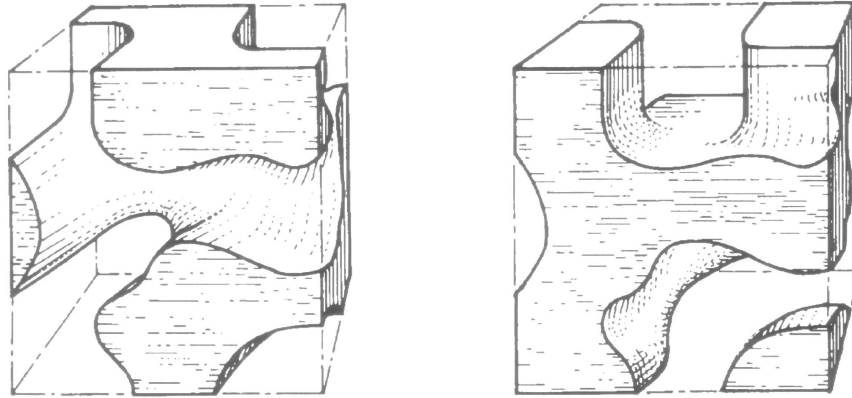


Figure 1.18: Types de morphologies dans différents mélanges de polymères incompatibles :
 a) gouttelettes dispersées, b) fibres dispersées, c) lamellaire, d) co-continue.

La morphologie gouttelettes dispersées est la structure la plus présente dans les matériaux techniques. Une des propriétés importantes apportée dans ce cas est l'amélioration de propriétés choc du produit notamment grâce à l'incorporation d'élastomère. La structure fibres dispersées permet d'augmenter les propriétés de traction alors que la structure lamellaire est utilisée pour ses propriétés barrières. Les mélanges co-continus attirent de plus en plus l'attention des scientifiques dans des domaines variés. Ils permettent d'offrir des combinaisons de propriétés très différentes de celles des autres structures. Ils sont ainsi très utilisés dans le biomédical [2, 3], pour les processus de filtration [4, 5] ou encore dans les applications batteries [6-10].

1.3.1. Définition de la structure co-continue

Deux définitions sont communément utilisées pour décrire la notion de structure co-continue [54]. La première décrit une co-continuité idéale qui se matérialise par deux structures continues distinctes, coexistantes dans un même volume. Les deux phases ont alors une continuité spatiale tridimensionnelle. Les phases sont complémentaires et chacune représente exactement le négatif de l'autre (figure 1.19).



*Figure 1.19: Modèle de structure des deux composants d'un mélange co-continu [54].
Chaque phase représente exactement le négatif de l'autre.*

Ces structures peuvent se former dans un intervalle de fraction volumique défini des deux composants. Cet intervalle est centré sur la composition critique d'inversion de phase du mélange et peut être plus ou moins large.

La deuxième définition est basée sur le concept de seuil de percolation et prend en compte que la structure n'est plus décrite comme une co-continuité idéale mais par la coexistence de plusieurs types de morphologies. Lyngaae-Jorgensen et Utracki [55, 56] définissent en effet cette structure comme une structure ayant au moins une partie de chaque phase continue dans le volume considéré.

Cette définition tolère donc qu'une partie de chaque phase n'appartienne pas à la structure du réseau tridimensionnel et qu'elle se présente sous forme d'une multitude de domaines isolés. La fraction volumique à laquelle le système évolue d'une structure contenant des domaines isolés à une structure contenant au moins un domaine continu, est définie comme le point critique (ou « seuil de percolation »). On parle alors de co-continuité « partielle ». En augmentant la fraction volumique du composant minoritaire, on augmente la proportion de ce même composant au sein de la structure percolante jusqu'à atteindre un mélange entièrement co-continu comparable à la première définition. La co-continuité est alors qualifiée de « totale ». L'évolution de la morphologie en fonction de la composition d'un mélange binaire peut être schématisée par la figure suivante :

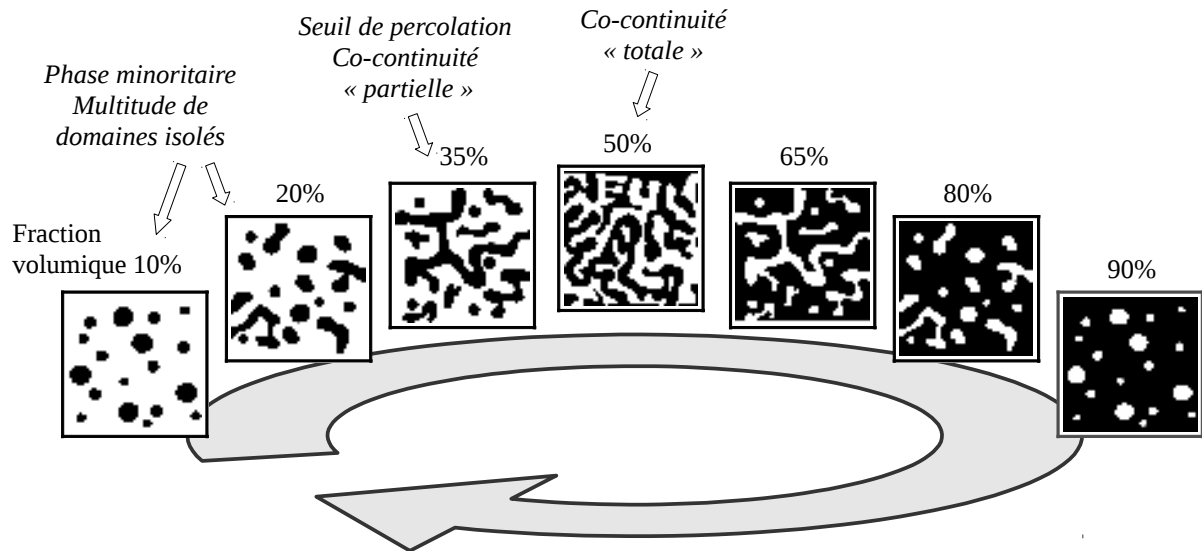


Figure 1.20: Évolution de la morphologie d'un système binaire avec l'augmentation de la fraction volumique.

1.3.2. Développement de la structure co-continue

Les différentes structures obtenues dans des mélanges de polymères incompatibles dépendent de nombreux paramètres, tant induits par les matériaux eux mêmes que par les conditions de mélange. Ainsi, la viscosité, la tension interfaciale, la température, le temps de mélange ou encore le cisaillement sont autant de paramètres permettant de contrôler la morphologie du mélange.

La création des différentes morphologies rencontrées dans les mélanges de polymères incompatibles résulte de l'équilibre entre deux phénomènes, le mécanisme de coalescence et le mécanisme de rupture. Lors du mélange, les gouttes dispersées de la phase minoritaire se déforment sous l'action du cisaillement, elles s'allongent, se rencontrent et créent des structures partiellement continues. C'est le mécanisme de coalescence. Ces structures partiellement continues peuvent à leur tour s'allonger sous l'effet du cisaillement jusqu'à se diviser en petits sous-ensembles, caractérisant le mécanisme de rupture.

1.3.2.1 Mécanisme de rupture

En étudiant le mélange de liquides newtoniens, Taylor [57, 58] a montré que lorsque le rayon d'une goutte est suffisamment grand et que le taux de déformation est élevé, la goutte se rompt. En considérant les facteurs importants dans la rupture de la goutte, la viscosité, l'écoulement, le nombre capillaire Ca (rapport entre la contrainte de déformation imposée par l'écoulement et les forces interfaciales), il met au point une équation. À partir de celle-ci, il est capable de calculer la taille de la plus grande goutte qui subsiste dans un fluide subissant une déformation, quel que soit le taux de cisaillement.

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\sigma} \quad \text{Équation (1.7)}$$

Avec : η_m : Viscosité de la matrice R : Rayon de la goutte
 $\eta_m \dot{\gamma}$: Contrainte de déformation σ : tension interfaciale
 σ/R : forces interfaciales

Suivant cette équation, si Ca est faible, les forces interfaciales dominent. La goutte reste stable. Lorsque Ca augmente pour atteindre une valeur critique (Ca_{crit}), la goutte devient instable et se rompt. En définissant Ca^* le rapport du nombre capillaire sur le nombre capillaire critique, $Ca^* = Ca / Ca_{crit}$, quatre cas apparaissent :

- Cas où $Ca^* < 0,1$: la goutte ne se déforme pas.
- Cas où $0,1 < Ca^* < 1$: la goutte se déforme mais ne se rompt pas.
- Cas où $1 < Ca^* < 2$: la goutte se déforme et se rompt en deux gouttes de taille inférieure (figure 1.21).
- Cas où $2 < Ca^*$: la goutte se déforme sous forme de filaments stables.

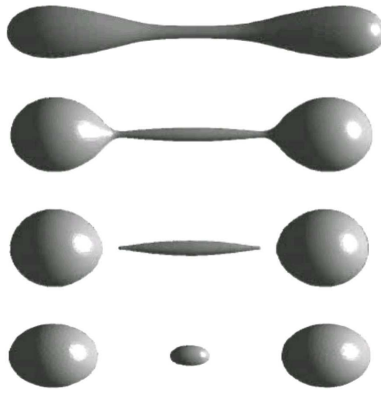


Figure 1.21: Rupture d'un filament de polymère, cas où $1 < Ca^* < 2$.

Il est intéressant de compléter la théorie du mécanisme de rupture des études de Taylor avec celle de Grace [59] qui observe l'influence du rapport des viscosités en étudiant deux types d'écoulements, en cisaillement et en élongation (figure 1.22). Le nombre capillaire critique est alors représenté en fonction de ce rapport des viscosités et est défini par De Bruijn [60] qui propose la relation suivante :

$$\log Ca_{crit} = C_1 + C_2 \log \lambda + C_3 (\log \lambda)^2 + \frac{C_4}{\log \lambda + C_5} \quad \text{Équation (1.8)}$$

	<i>En élongation :</i>	<i>En cisaillement :</i>
λ : Rapport de la viscosité de la phase dispersée sur la viscosité de la matrice	C_1 : - 0,64853	C_1 : - 0,5060
	C_2 : - 0,02442	C_2 : - 0,0994
	C_3 : + 0,0221	C_3 : + 0,1240
$\lambda = \frac{\eta_d}{\eta_m}$	C_4 : - 0,00056	C_4 : - 0,1150
	C_5 : - 0,00645	C_5 : - 0,6110

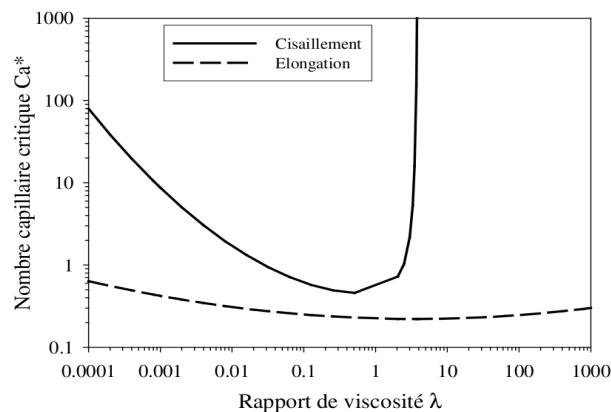


Figure 1.22: Nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités et du type d'écoulement.

Sur cette figure, la courbe asymptotique de l'écoulement en cisaillement montre que le mécanisme de rupture n'est pas possible pour une valeur de λ supérieure à 4. Il reste cependant possible en élongation. Le temps intervient aussi dans le processus de rupture. Ainsi la rupture n'est possible pour un nombre capillaire supérieur à la valeur critique que si les contraintes sont appliquées pendant un temps supérieur à un temps critique ($Ca > Ca_{crit}$ et $t > t_{crit}$).

Il devient alors possible de relier la déformation et la rupture en cisaillement en fonction du rapport des viscosités. Plusieurs cas précis sont obtenus :

- Lorsque $\lambda < 0,1$: quelques petites gouttes se détachent de la particule déformée.
- Lorsque $0,1 < \lambda < 1$: la goutte déformée se rompt en deux grosses particules puis en nombre impair de petites particules.
- Lorsque $1 < \lambda < 3,8$: La goutte se déforme en forme de fibre et se rompt en petites particules.
- Lorsque $3,8 < \lambda$: la goutte se déforme mais ne se rompt pas.

Deux mécanismes de base sont alors mis en jeu dans la dispersion d'un liquide dans un autre. Le premier est une rupture régulière et répétée des gouttes alors que le deuxième met en place l'allongement d'une goutte sous forme de filament qui se désagrège en une série de fines gouttelettes (figure 1.23).

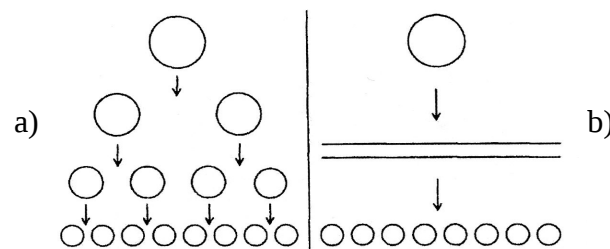


Figure 1.23: Représentation schématique des mécanismes de dispersion de base d'une goutte.

1.3.2.2 Mécanisme de coalescence

Sous l'effet du malaxage, les particules vont rentrer en collision les unes avec les autres. Les faces entrant en contact vont s'aplatir et expulser le film liquide de la matrice séparant les deux particules. Sous l'action de la tension superficielle, les particules vont fusionner afin d'optimiser leur surface de manière à atteindre un niveau d'énergie minimum, créant ainsi une goutte finale de plus grand diamètre (figure 1.24 et 1.25).

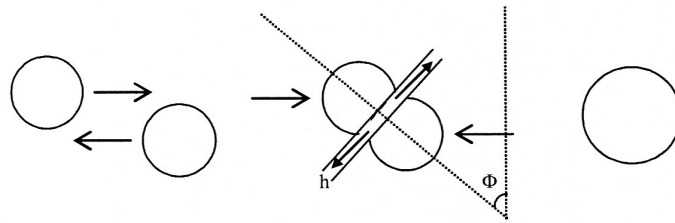


Figure 1.24: Représentation schématique du phénomène de coalescence.

Ce phénomène a été de nombreuses fois décrit dans la littérature par Tokita [61] ou encore Favis [62] et sa compréhension grandement améliorée par Elmendorp et Van der Vegt [63]. Il est notamment lié à la probabilité de rencontre et au temps de rencontre des particules [63] et contrôlé par la composition du système [64-66] ainsi que par la vitesse de déformation [67]. Mais les facteurs majeurs influençant la coalescence sont la fraction volumique de la phase dispersée dans le mélange, le rayon de la particule, la viscosité et surtout la tension interfaciale du couple de polymères incompatibles étudiés qui joue le rôle de force motrice de la coalescence.



Figure 1.25: Coalescence de plusieurs particules jusqu'à optimisation de la surface totale en goutte de diamètre supérieur.

1.3.2.3 Influence des conditions opératoires sur la morphologie co-continue

La morphologie co-continue est une structure très complexe car l'intervalle de composition dans lequel elle est observée dépend lui aussi de nombreux facteurs tels que le temps de mélange, la température, le rapport de viscosités des composants et les conditions de mise en œuvre.

Pour exemple, He et Bu [68, 69] se sont intéressés à faire varier le temps de mélange de deux systèmes incompatibles poly(amide) / poly(éthersulfone) et poly(butylène téréphtalate) / poly(styrène) de rapports de viscosités différents (respectivement $\lambda=0,03$ et $\lambda=1$) afin d'étudier le domaine de co-continuité.

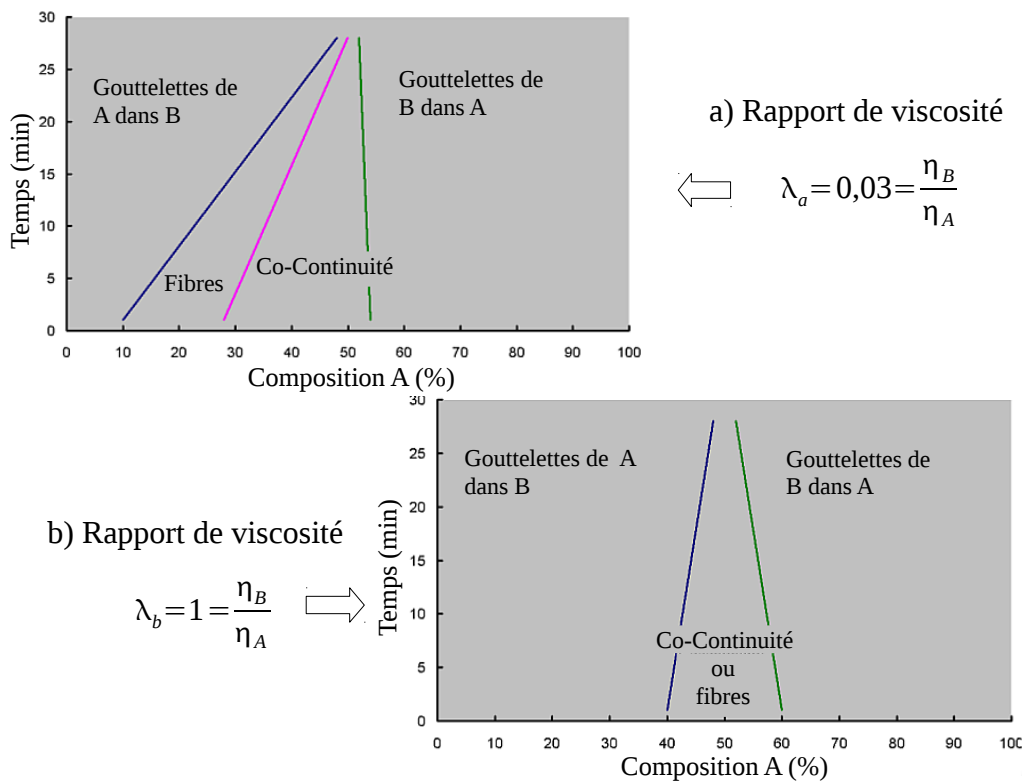


Figure 1.26: Diagramme du développement de la morphologie d'un mélange AB selon la composition et le temps de mélange avec a) $\lambda_a=0,03$ et b) $\lambda_b=1$.

La figure 1.26 illustre cette étude. On y observe que le domaine de co-continuité est assez large aux temps très courts mais se rétrécit aux temps longs pour ne former qu'un seul point sur une composition unique de 50 / 50, et ce quelque soit le rapport de viscosités. Le rapport de viscosités va lui plutôt intervenir sur les zones des différentes morphologies (largeur, domaine de composition). La viscosité de la matrice semble avoir peu d'effet sur la forme finale des morphologies mais jouerait un rôle important dans la coalescence. Une augmentation de cette viscosité conduirait à une diminution de la coalescence, alors qu'une diminution la favoriserait et aboutirait à la formation de domaines dispersés de tailles plus importantes. La viscosité de la phase dispersée aurait quant à elle un rôle direct sur la relaxation des domaines. Une valeur basse conduirait à la formation de gouttes très sphériques.

Le paramètre temps de mélange influe également de façon importante sur le domaine de co-continuité. Sarazin et Favis [70] montrent sur un système de polystyrène / polycaprolactone que la morphologie co-continue, dans leurs conditions, se forme très rapidement et devient uniforme et stable dans la durée dans les 5 premières minutes du malaxage. Pour Lee et Han [71] qui étudient aussi l'évolution des morphologies en fonction du temps dans le cas de mélanges de polymères incompatibles, les morphologies co-continues ne sont que des morphologies de transition. Ils montrent que pour des temps de mélange suffisamment longs (60 min à 50 rpm) et quelque soit la composition du mélange, la morphologie observée sera toujours de type gouttelettes / matrice (figure 1.27).

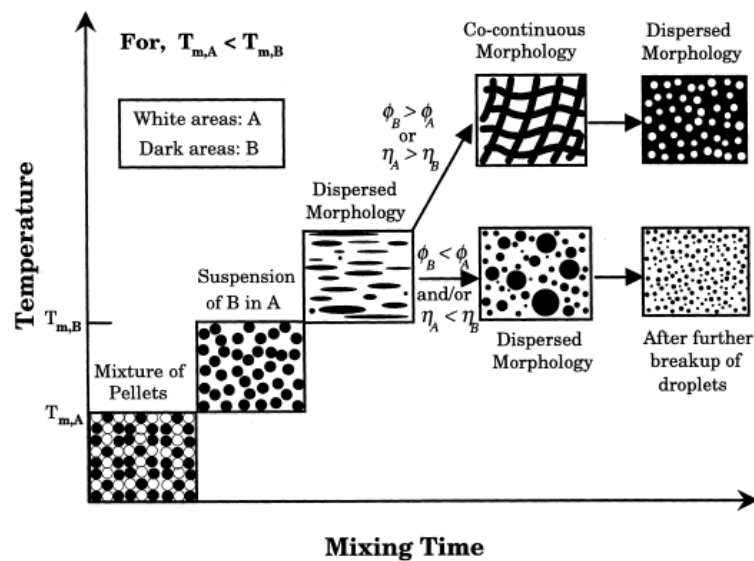


Figure 1.27: Évolution des morphologies dans un mélange de polymères incompatibles en fonction de la température et du temps de mélange.

La morphologie obtenue après mélange de polymères incompatibles est donc sensible à de nombreux paramètres. Un des paramètres les plus influents est le rapport de viscosités des matériaux utilisés. Celui-ci est lui-même modifié avec la température ou le taux de cisaillement. Le moindre petit changement dans les conditions de mise en œuvre permettra d'obtenir une morphologie différente et une structure co-continue plus ou moins fine. La notion de temps reste également très importante, des temps de mélange très grands aboutissent à une coalescence des gouttes et à une morphologie type gouttelettes / matrice. Il convient alors d'avoir à portée de main des outils performants pour la caractérisation précise de ces structures.

1.3.3. Outils de caractérisation des structures co-continues

La complexité et la variété des structures posent de nombreux problèmes dans leur identification. Plusieurs méthodes sont aujourd'hui utilisées. La plus courante reste la microscopie électronique, qui permet l'observation à très petite échelle de mélanges incompatibles. Les autres méthodes sont la technique de dissolution sélective, les mesures de porosité, les mesures rhéologiques à l'état solide (spectrométrie mécanique dynamique, étude de l'évolution de $\tan \delta$) ou encore les mesures rhéologiques à l'état fondu (viscosité en cisaillement, caractères élastiques). Toutes ces techniques ne sont pas parfaites dans l'observation de la structure particulière qu'est la co-continuité. Il est très souvent nécessaire de réaliser une combinaison des méthodes existantes afin d'aboutir à une caractérisation satisfaisante.

1.3.3.1 Observations microscopiques

Les méthodes de microscopie sont basées sur l'observation de fines sections ou surfaces d'un échantillon qui ne montrent qu'une petite partie bidimensionnelle d'un réseau tridimensionnel. Il peut être alors très difficile d'interpréter les résultats et d'identifier la structure co-continue. L'anisotropie des structures tridimensionnelles rend l'interprétation encore plus difficile. En effet, la structure peut être étirée par le processus de transformation, une coupe transversale pourra donc induire en erreur sur la nature exacte de la structure. Ce problème est surtout présent pour la microscopie électronique à transmission (TEM) ou pour la microscopie à lumière polarisée. La microscopie électronique à balayage (MEB) apporte une notion de

profondeur et de perspective, même si des précautions dans l'interprétation doivent être prises. Un modèle morphologique proposé par Arns [72] illustre parfaitement le problème de représentation en deux dimensions d'une structure en trois dimensions (figure 1.28).

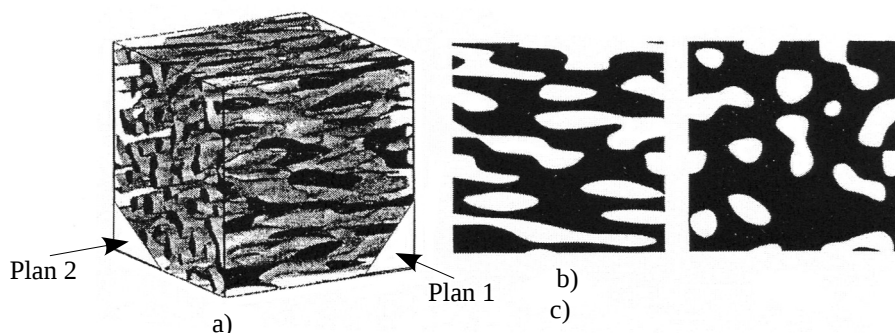


Figure 1.28: a) Modèle morphologique en trois dimensions et projection en deux dimensions selon b) le plan 1 et c) le plan 2.

En prenant toutes les précautions quant à l'interprétation, la microscopie électronique à balayage reste malgré tout un outil incontournable dans la caractérisation des structures.

Une autre méthode intéressante est décrite par Verhoogt [73]. En utilisant un microscope confocal (CLMS : Confocal Laser Scanning Microscopie) il est possible de réaliser des séries d'images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l'objet. L'objet n'est donc pas directement observé par l'utilisateur, celui-ci voit une image recomposée par ordinateur.

D'autres études plus ou moins récentes utilisent la microscopie à force atomique (AFM) pour étudier les morphologies [74-77] en jouant sur la différence de dureté des phases notamment dans le cas des mélanges d'élastomères. Malgré l'inconvénient du coût élevé de l'appareillage et la difficulté d'obtenir des images de qualité, la technique permet une caractérisation précise de la morphologie.

1.3.3.2 Extraction sélective

La technique d'extraction sélective est à l'origine une méthode indirecte permettant d'améliorer l'observation au microscope électronique. Simple et efficace, elle permet, couplée au microscope électronique à balayage par exemple, d'augmenter les contrastes des phases. La structure générale de l'échantillon observé devient alors beaucoup plus visible. En effet, si une

des phases est extraite par un solvant soigneusement sélectionné n'affectant pas l'autre phase, elle laissera un réseau de cavités facilitant l'interprétation de l'image (figure 1.29).

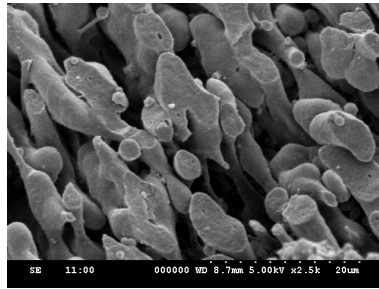


Figure 1.29: Image obtenue par MEB d'un mélange de poly(fluorure de vinylidène) et de polyoxyéthylène à 50/50, après extraction de la phase de polyoxyéthylène.

L'intérêt de cette technique ne s'arrête pas là et donne accès à une autre information essentielle. En pesant l'échantillon avant et après extraction, il est possible de remonter à une valeur importante, l'indice de continuité Φ_I .

$$\Phi_I(A) = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}} \times \varphi_a} \quad \text{Équation (1.9)}$$

φ_a : Fraction volumique du composant A

m_{initiale} : Masse de l'échantillon avant extraction

m_{finale} : Masse de l'échantillon après extraction

Si l'on considère un couple de polymères incompatibles et deux solvants capables d'extraire chacun une phase sans affecter l'autre, il est alors possible de déterminer un diagramme de continuité du système, qui trace l'indice de continuité en fonction de la composition du système. La figure 1.30 montre par exemple les résultats de Chuai et al. [78]. Ils ont pu tracer le diagramme de continuité d'un système de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polystyrène (PS) en choisissant les solvants sélectifs de chaque phase, cyclohexane pour le PS et acide méthanoïque pour le PMMA. Ils complètent ce diagramme par des images MEB de chaque phase ainsi obtenue (figure 1.31).

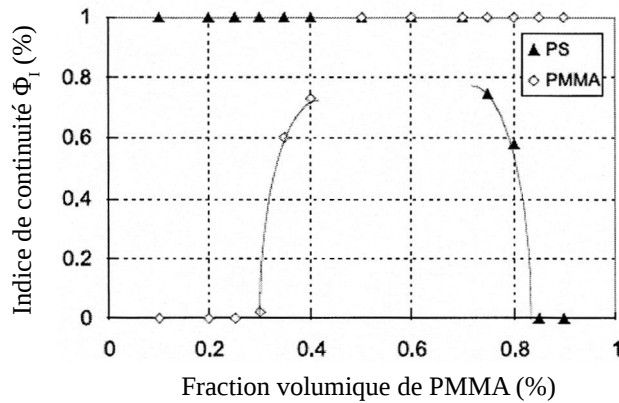


Figure 1.30: Diagramme de continuité en fonction de la fraction volumique de PMMA pour un système PS/PMMA.

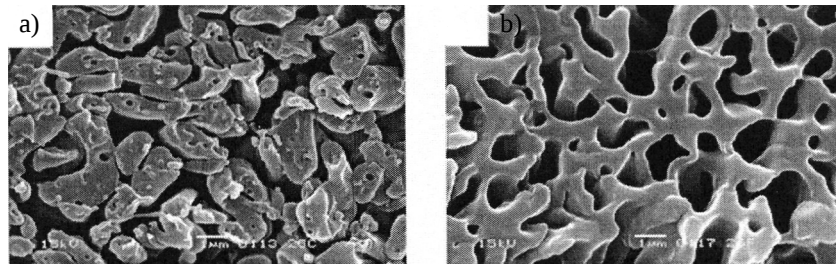


Figure 1.31: Images MEB d'un mélange de PS/PMMA après extraction a) de la phase PS et après extraction b) de la phase PMMA.

La technique d'extraction sélective et l'observation au microscope électronique ainsi combinées aboutissent à une méthode incontournable pour la caractérisation des morphologies des mélanges de polymères.

1.3.3.3 La théorie BET (Brunauer-Emmet-Teller)

La théorie BET vise à expliquer l'adsorption physique de molécules de gaz sur une surface solide et sert de base à une technique d'analyse importante pour la mesure de la surface spécifique d'un matériau. Par extrapolation, elle peut être intéressante pour les mesures de porosité et dans la caractérisation de structures co-continues. C'est en 1938 que Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont publié pour la première fois un article sur cette théorie [79].

Le concept du BET est une extension de la théorie de Langmuir [80] sur la cinétique des gaz, qui définit l'adsorption monocouche moléculaire et l'adsorption multicouche de molécules de gaz. À la différence du porosimètre utilisant du mercure ou des colorants organiques, la technique d'adsorption de gaz tels que l'azote donne accès aux pores les plus petits.

Cette technique consiste à adsorber des quantités connues de gaz sur une masse donnée d'adsorbant. Elle met en jeu le phénomène unique de physisorption en faisant intervenir des variations de pression. En effet, si au-dessus d'un corps poreux, on augmente progressivement la pression p d'une vapeur ou d'un gaz jusqu'à sa pression de vapeur saturante p_0 , il y aura d'abord adsorption sur la surface poreuse, puis condensation capillaire dans les pores les plus petits puis dans les pores de plus en plus grands (figure 1.32 A).

Si on mesure les quantités adsorbées et condensées en fonction de la pression relative P/P_0 à température constante, on obtient l'isotherme d'adsorption de l'échantillon (figure 1.32 B).

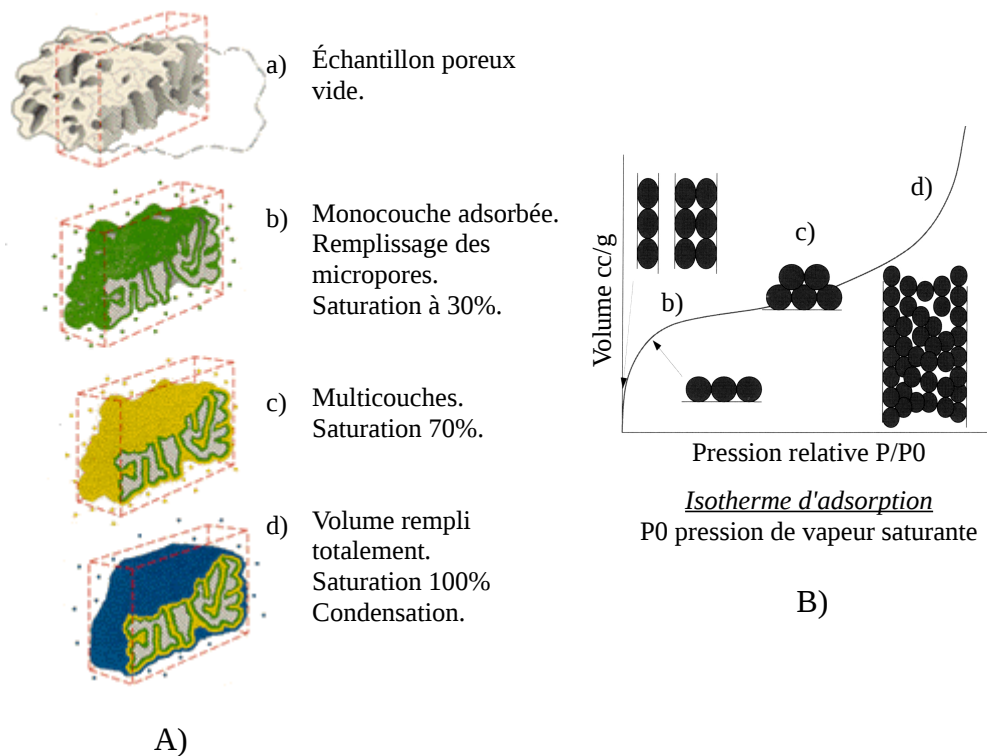


Figure 1.32: A) Représentation schématique de la théorie BET, B) Isotherme d'adsorption.

Plusieurs valeurs importantes peuvent alors être calculées. On peut ainsi remonter à la surface spécifique de l'échantillon, au volume poreux ou encore à la distribution des tailles de pores.

1.3.3.4 Mesures rhéologiques à l'état solide

La technique de spectrométrie mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis DMA) peut être une très bonne méthode pour différencier une structure co-continue d'une structure dispersée à une même composition. En effet, le module de conservation G' d'une structure co-continue est fonction des deux composants du système, alors que le module pour une structure dispersée est induit par la matrice. Ce comportement est montré dans une étude de Gergen, Lutz et Davison [81] sur un mélange de polycarbonate (PC) et de styrène-éthylène-buthylène-styrène (SEBS) 30 / 70 % (figure 1.33).

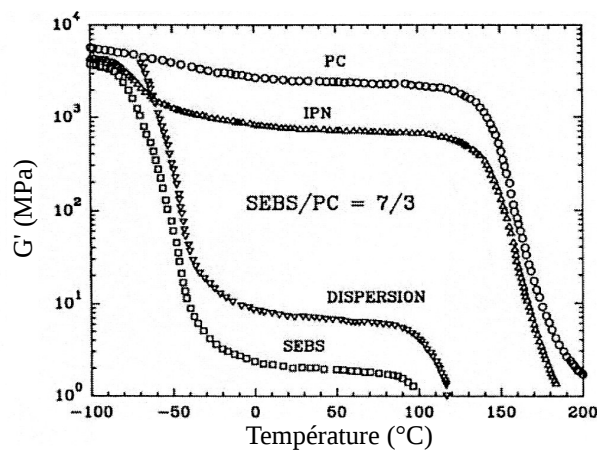


Figure 1.33: Module G' d'un mélange PC/SEBS 30/70 en structure dispersée ou co-continue.

Comme on peut le voir sur cette figure 1.33, le module de conservation G' de la phase dispersée (« dispersion ») est très proche du G' de la matrice SEBS, alors que le module G' de la structure co-continue (« IPN interpenetrated network ») est proche du G' plus élevé du PC.

La relation entre le maximum de $\tan \delta$ et la composition à une température donnée peut aussi servir à déterminer l'existence de morphologies co-continues. Dedecker et Groeninckx [82] utilisent par exemple un mélange de polyamide 6 (PA-6) et de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Ils observent ainsi un changement caractéristique dans la zone d'inversion de phase (figure 1.34).

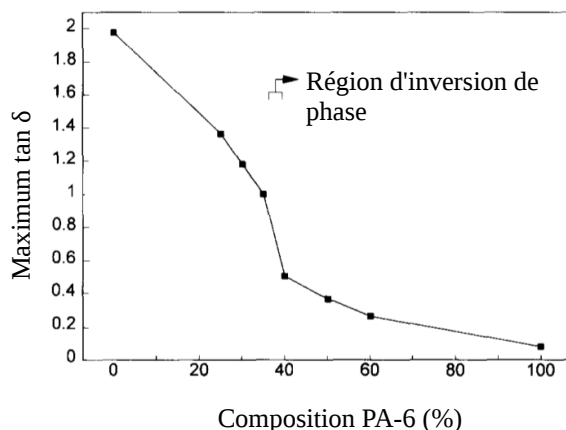


Figure 1.34: Valeur maximum de $\tan \delta$ en fonction de la fraction volumique de PA-6 dans un mélange de PA-6/PMMA).

Quelques auteurs ont montré que les propriétés de résistance à l'impact et les propriétés de fracture dépendent beaucoup des structures des échantillons. Heeschen [83] montre par exemple cet effet en mesurant l'énergie d'impact sur différentes compositions d'un mélange de polycarbonate (PC) et polystyrène acrylonitrile (SAN). Il montre que l'énergie diminue fortement lorsque la co-continuité atteint 100% (figure 1.35).

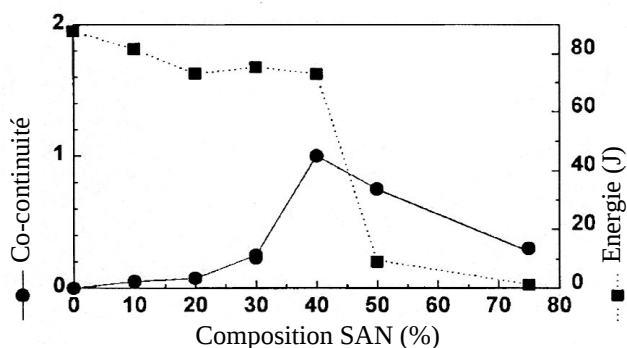


Figure 1.35: Co-continuité et énergie de plusieurs compositions d'un mélange de PC/SAN.

1.3.3.5 Mesures rhéologiques à l'état fondu

Afin de caractériser et de différencier les structures, la rhéologie en fondu peut aussi être envisagée. En effet, connaissant les conditions opératoires (température, temps, type de malaxage) et le comportement rhéologique des composants purs, de nombreux auteurs ont tenté de prévoir la morphologie obtenue dans un mélange. Certaines équipes se sont par exemple

intéressées au paramètre viscosité en cisaillement et au couple mesuré lors du mélange en fonction de la composition, d'autres au paramètre élasticité. Mais les résultats obtenus sont souvent divergents et controversés.

En s'intéressant à la viscosité limite en fonction de la composition dans un mélange de polyamide 12 (PA-12) et de polyéthylène (PE), Huitric et al. [84] montrent qu'elle évolue de façon à présenter deux maxima qui semblent définir la zone du domaine de co-continuité du système (figure 1.36).

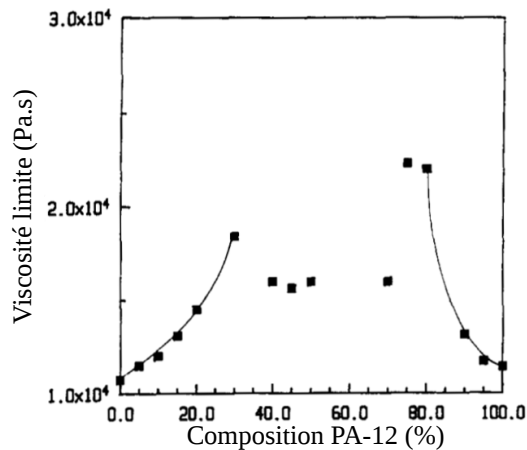


Figure 1.36: Viscosité limite d'un mélange de PE/PA-12 en fonction de la composition.

Ce comportement a été plus récemment remis en évidence par Castro et al. [85, 86]. Ils se penchent, entre-autre, sur un mélange de polyoxyéthylène (POE) et d'un copolymère de poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) (PVDF-HFP) et montrent en superposant une courbe de continuité et le module de conservation (à 0.01 rad.s⁻¹) que G' présente de la même façon deux maxima semblant définir le domaine de co-continuité du système (figure 1.37).

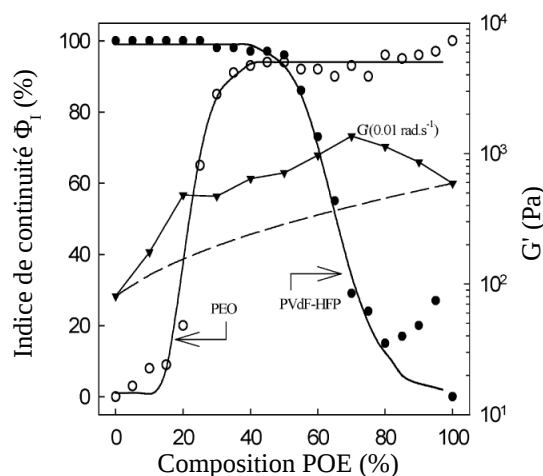


Figure 1.37: Module G' à 0,01 rad/s à 170°C pour un mélange de POE/PS en fonction de la composition.

D'autres études présentent cependant des résultats totalement opposés. C'est le cas de celle réalisée par Steinmann et al. [87, 88] qui étudient différents systèmes de polystyrène et polyméthacrylate de méthyle en mesurant par exemple le module de conservation G' du système en fonction de la composition (figure 1.38). À la différence de l'étude précédente, l'auteur montre que le module ne présente qu'un seul maximum qui correspondrait à la composition d'inversion de phase (déterminé par observation microscopique).

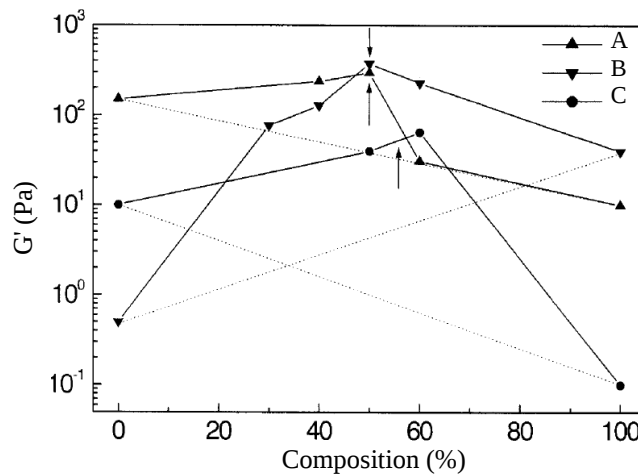


Figure 1.38: Module G' en fonction de la composition pour un système polystyrène et polyméthacrylate de méthyle.

Les différences entre les systèmes et entre les conditions de mélange utilisés donnent des résultats divergents. Malgré cela, les mesures rhéologiques restent un outil très précieux pour la caractérisation des morphologies obtenues dans les mélanges de polymères. Les résultats obtenus dépendront beaucoup des matériaux employés, de leurs propriétés mécaniques et rhéologiques. Le choix de ces polymères requiert alors un soin très minutieux.

1.4. Matériaux

Le domaine du stockage de l'énergie est un milieu éprouvant pour les matériaux employés. Les polymères sélectionnés doivent avoir de très bonnes résistances chimiques, de bonnes tenues thermiques, être capables de retarder ou d'inhiber la propagation des flammes et même de pouvoir améliorer les propriétés diélectriques du composant. Les polymères fluorés forment une classe bien à part dans le large éventail des composés mis à disposition par l'industrie chimique. La substitution par le fluor des atomes d'hydrogène présents sur la chaîne

moléculaire apporte des améliorations remarquables qui leur valent d'être spécialisés dans des domaines d'applications où le milieu détruit ou dégrade les autres polymères. De part leurs nombreuses et intéressantes propriétés physiques et chimiques, les polymères tels que le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) sont alors des matériaux incontournables en tant que matrice dans les membranes séparatrices pour supercondensateurs. Ils présentent cependant quelques limitations imposées par le coût de fabrication, un taux de cristallinité élevé et une réticulation difficile à mettre en place. La réticulation d'une membrane de PVdF permet d'obtenir des propriétés mécaniques et de résistances chimiques plus importantes, cette étape difficile est donc importante. L'utilisation de copolymères fluorés permet cependant de faciliter le processus de réticulation.

Dans ce projet, la fabrication du séparateur macroporeux exploite la combinaison de deux méthodes d'extrusion et d'extraction sélective. Outre la réalisation de la matrice en PVdF, la technique impose l'utilisation d'un deuxième matériaux pour l'étape de création des pores par extraction sélective. Le polymère composant la phase à extraire doit pouvoir être solubilisé de manière très simple et si possible en respectant l'environnement. Les deux matériaux doivent de plus être totalement incompatibles. De part son hydrosolubilité très bonne, le poly(oxyéthylène) (POE) est un polymère qui convient parfaitement. Une autre alternative consiste à utiliser de l'alcool polyvinylique (PVOH), mais ses conditions de transformation exigeantes rendent son utilisation très délicate.

1.4.1. Les polymères fluorés

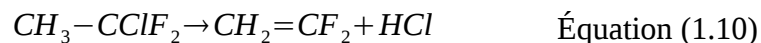
Le polymère utilisé pour former la matrice composant la membrane doit répondre à certaines propriétés. Il doit présenter une très bonne résistance aux hautes températures, une très bonne résistance chimique, des propriétés mécaniques et électrochimiques importantes ainsi qu'un bon comportement au vieillissement. Grâce à leurs propriétés remarquables, les polymères fluorés possèdent toutes les caractéristiques attendues pour une utilisation dans le domaine de l'électrochimie. Trois types de polymères sont à disposition :

- Des homopolymères de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF).
- Des copolymères de poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) (PVdF-HFP) avec des taux de HFP différents.
- Des copolymères de poly(fluorure de vinylidène)-co-(chlorotrifluoro éthylène) (PVdF-CTFE) avec des taux de CTFE différents.

Bien qu'ils puissent être obtenus par fluoration directe de polymères hydrogénés, la synthèse de ce type de matériau est principalement réalisé par polymérisation en voie radicalaire de monomères fluorés [89].

1.4.1.1 Le poly(fluorure de vinylidène) PVdF

Le monomère fluorure de vinylidène (ou difluoro-1,1 éthylène, $\text{CH}_2=\text{CF}_2$) est synthétisé par une méthode de déshydrochloruration du difluoro-1,1 chloro-1 éthane (CClF_2).



Le CClF_2 peut être obtenu de trois manières différentes :

à partir de l'acétylène :



à partir du chlorure de vinylidène :



à partir du méthylchloroforme :



La polymérisation du PVdF (figure 1.39) se fait ensuite par amorçage radicalaire le plus souvent en milieu aqueux en émulsion ou en suspension à des températures supérieures à la température critique du fluorure de vinylidène (30,1 °C) et sous des pressions comprises entre 3 et 30 Mpa. Le produit obtenu se présente alors sous forme de poudre d'agglomérats poreux.

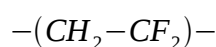


Figure 1.39: Formule chimique du polymère PVdF.

Le PVdF est un polymère semi-cristallin. Selon les conditions de mise en œuvre et les traitements thermiques et mécaniques appliqués, il peut présenter quatre phases cristallines différentes : α , β , γ et δ [90]. Les phases α , β et γ sont les plus souvent étudiées dans la littérature. La phase α est obtenue par cristallisation à partir du fondu à n'importe quelle température. Un mélange de α et β est obtenu par évaporation de solvant (entre 70 °C et 110 °C). Pour des températures inférieures à 70 °C, la phase β est obtenue. La phase γ est quant à elle obtenue par cristallisation à partir du fondu à des températures supérieures à 155 °C. La phase β est très étudiée pour ses propriétés uniques de piézo et pyroélectricité [91, 92].

Pour cette étude, cet homopolymère est fourni par Arkema, qui le synthétise sous plusieurs grades qui diffèrent notamment par leur température de fusion T_f et leur viscosité. Trois homopolymères sont à disposition (tableau 1.4). Ils sont distribués sous le nom de « Kynar ».

Homopolymères PVdF	T_f °C	Viscosité Pa.s $100s^{-1}$ 230°C
<i>Kynar 301F</i>	161	3200
<i>Kynar 761</i>	169	2500
<i>Kynar 741</i>	169	1200

Tableau 1.4: Récapitulatif des homopolymères PVdF disponibles.

1.4.1.2 Le poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) PVdF-HFP

Le premier copolymère poly(fluorure de vinylidène)-co-(hexafluoro propylène) (PVdF-HFP) (figure 1.40) fut produit par la société DuPont en 1957 (nom commercial : Viton®). Ces copolymères possèdent de nombreuses propriétés qui dépendent de la proportion en HFP. Ils sont généralement préparés par amorçage radicalaire et conduisent à des copolymères statistiques. Un point intéressant est que ces copolymères peuvent se comporter comme des élastomères si la proportion en HFP est supérieure à 15 % molaire, et comme un thermoplastique si celle ci est inférieure à 15 %. Cinq copolymères HFP différents sont référencés par Arkema sous les noms de « KynarFlex » et « Sepbatt » (tableau 1.5).

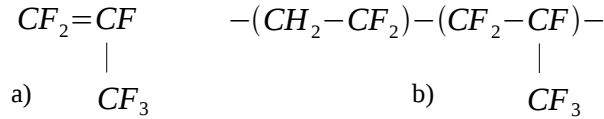


Figure 1.40: Formules chimiques de la molécule HFP a) et du copolymère PVdF-HFP b).

Copolymères PVdF-HFP	% HFP	T_f °C	Viscosité Pa.s $100s^{-1}$ 230°C
KynarFlex 2801	11	143	2500
KynarFlex 2821	11	143	1500
KynarFlex RC10146	8	154	3200
Sepbatt 2708	10	163	2200
Sepbatt 2741	6	154	1200

Tableau 1.5: Récapitulatif des copolymères PVdF-HFP disponibles.

1.4.1.3 Le poly(fluorure de vinylidène)-co-(chlorotrifluoro éthylène) PVdF-CTFE

Les copolymères poly(fluorure de vinylidène)-co-(chlorotrifluoro éthylène) (PVdF-CTFE) (figure 1.41) sont apparus plus tôt, en 1955. Le CTFE réagit très bien avec le VdF en copolymérisation. De nombreux grades de copolymères PVdF-CTFE sont proposés avec des quantités de CTFE variables. De plus le copolymère est thermoplastique lorsque la proportion de CTFE est inférieure à 15 % molaire et se comporte comme un élastomère lorsque celle ci est comprise entre 30 % et 50 % molaire. Sept références sont proposées par Arkema sous le nom de « Sepbatt » (tableau 1.6).

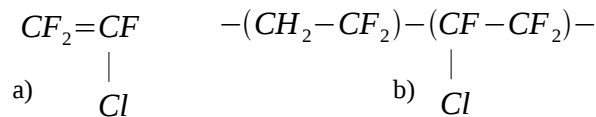


Figure 1.41: Formules chimiques de la molécule de CTFE a) et du copolymère de PVDF-CTFE b).

Copolymères PVdF-HFP	% CTFE	T_f °C	Viscosité Pa.s 100s⁻¹ 230°C
Sepbatt 2737	4	157	700
Sepbatt 2734	8	146	1350
Sepbatt 2739	9	169	700
Sepbatt 2732	9	169	900
Sepbatt 2743	8	144	2300
Sepbatt 2745	4	155	3900
Sepbatt 2729	9	166	2500

Tableau 1.6: Récapitulatif des copolymères PVdF-CTFE disponibles.

1.4.2. Le poly(oxyéthylène) POE

Le poly(oxyéthylène) (POE) (figure 1.42) est un polymère hydrosoluble. Cette propriété sera très utile lors de son extraction de la membrane, permettant ainsi la formation de pores de façon simple et propre. C'est un polymère très cristallin (jusqu'à 70 % de cristallinité) de température de transition vitreuse de -60 °C, de température de fusion de 65 °C et de température de dégradation de 210 °C. Il est commercialisé dans une large gamme de masse moléculaire qui peut varier de 300 g/mol à plus de 2 000 000 g/mol (il est aussi appelé polyéthylène glycol lorsque sa masse moléculaire est inférieure à 20 000 g/mol). Sa masse volumique varie de 1,13 g.cm⁻³ lorsqu'il est amorphe à 1,3 g.cm⁻³ dans son état cristallin.

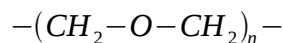


Figure 1.42: Formule chimique du POE

1.4.2.1 Synthèse du poly(oxyéthylène)

Le POE est synthétisé par interaction entre l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, de l'éthylène glycol ou avec un oligomère d'éthylène glycol. La réaction est amorcée par un catalyseur acide ou basique. Selon le type de catalyseur, le mécanisme de la polymérisation peut alors être cationique ou anionique. Le mécanisme anionique est très souvent préféré. Les catalyseurs

utilisés sont généralement des catalyseurs alcalins comme l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'hydroxyde de potassium (KOH) ou encore le carbonate de sodium (Na_2CO_3) utilisé pour obtenir un POE de faible poids moléculaire.

1.4.2.2 Dégradation du poly(oxyéthylène)

Lors de ses travaux de thèse, Mickaël Castro [93] a observé un phénomène de dégradation du POE pendant l'étape de préparation de mélanges de polymères. En réalisant une étude par chromatographie d'exclusion stérique, il a en effet suivi cette dégradation sur un POE de 120 000 g/mol lors de son passage en mélangeur interne à 150 °C. En prélevant des échantillons directement dans l'outil de malaxage à des instants t donnés, il mesure une perte de masse progressive passant de 120 000 g/mol à 40 000 g/mol en moins de dix minutes (figure 1.43).

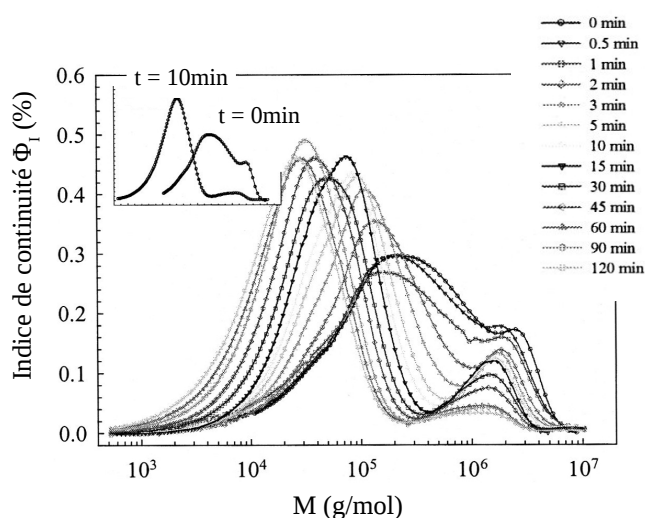


Figure 1.43: Distribution des masses molaire du POE à différents temps de la transformation.

Cette dégradation est induite par le cisaillement appliqué lors du mélange, qui engendre des scissions des chaînes du POE, ce qui est confirmé dans certaines études comme celle proposée par Ting et al. [94]. De plus, en diminuant, la masse moléculaire va entraîner une baisse de la viscosité du polymère. Ainsi, lors de la réalisation d'un mélange binaire de POE et d'un autre polymère incompatible, cette baisse de viscosité va engendrer des modifications sur la morphologie. Dans le cas de notre mélange de POE et de polymères fluorés dont la morphologie

est du type co-continue, la baisse de viscosité de POE peut être vue comme un avantage. En effet, le réseau de POE sera alors beaucoup plus fin, diminuant la taille des pores de la membrane, augmentant ainsi la résistance de la matrice.

1.5. Synthèse

Cette première partie aborde l'évolution des technologies liées au stockage d'énergie au travers de différents dispositifs. Les progrès remarquables dans ce secteur ont permis d'améliorer la portabilité, la durée de vie et la puissance fonctionnelle de ces systèmes, mais de nouvelles voies d'apport en énergie propre sont continuellement explorées. L'utilisation des dispositifs spécifiques de supercondensateurs devient alors une solution encourageante. Avec les enjeux environnementaux actuels importants, ils participent à l'optimisation des rendements énergétiques et interviennent dans le développement de transports moins polluants. De nombreux éléments internes au système de supercondensateur, tels que la membrane séparatrice restent cependant à améliorer.

La membrane séparatrice joue un rôle très important pour le supercondensateur. Elle doit être poreuse et isolante pour éviter les courts-circuits, très mince pour limiter la résistance et augmenter la conductivité et doit présenter des propriétés mécaniques importantes pour assurer la solidité du dispositif. De nombreuses méthodes de fabrication de membranes poreuses existent. Toutes présentent des avantages et des inconvénients. La technique choisie dans ce projet est une combinaison de technique d'extrusion d'un mélange de polymère et d'extraction sélective. La première va permettre la création d'un film bi-composant dans une morphologie très spécifique de co-continuité. La seconde va permettre la création des pores grâce à l'extraction d'une phase de la structure co-continue ainsi réalisée.

La morphologie induite par le mélange de polymères est donc essentielle pour la réalisation de la membrane poreuse. Il est important de la maîtriser et de la caractériser afin de comprendre son développement. De nombreux outils permettent l'étude de ces systèmes multiphasiques et des mécanismes responsables de leur formation. Les observations microscopiques ou les mesures rhéologiques semblent être des techniques de caractérisations adaptées et efficaces.

Les mélanges réalisés sont composés de polymères fluorés de différentes structures jouant le rôle de matrice, et du POE. En étant extrait par l'eau, le POE va laisser son empreinte dans la matrice, créant alors un réseau de trous au travers du film. La composition du système est très importante pour obtenir une morphologie co-continue permettant l'extraction complète du POE. Cette morphologie est liée aux différentes caractéristiques physiques et chimiques des matériaux.

Chapitre 2

Étude du domaine de co-continuité dans les mélanges de POE / polymères fluorés

2. Étude du domaine de co-continuité dans les mélanges de POE / polymères fluorés

La compréhension de la mise en place et de l'évolution de la morphologie dans un mélange binaire telle qu'elle est présentée dans la partie bibliographique est importante. De plus, la maîtrise de la structure co-continue est fondamentale dans la réalisation de la membrane séparatrice poreuse. L'étude de cette morphologie spécifique demande donc à être approfondie afin de comprendre les mécanismes de son développement.

En relation avec les partenaires du projet et selon les nécessités de l'étude, quatre polymères fluorés ont été choisis sur les 15 présentés dans la partie précédente : deux homopolymères, le Kynar 741 (K741) et le Kynar 761 (K761), un copolymère PVdF-HFP, le KynarFlex 2821 (KF2821) et un copolymère PVdF-CTFE, le Sepbatt 2745 (SB2745). Les différences de structures, de viscosités et de températures de fusion ont motivé ce choix.

Après préparation des mélanges, les systèmes binaires ainsi composés sont caractérisés. En déterminant les domaines de co-continuité par technique d'extraction sélective, l'accès aux morphologies devient possible. Des analyses microscopiques viennent compléter ces résultats. Une caractérisation rhéologique des systèmes est ensuite réalisée. Cette caractérisation s'intéresse particulièrement à l'évolution du module de conservation G' à basse fréquence sur toute la gamme de composition des mélanges.

2.1. Préparation des mélanges

2.1.1. Mélange des composants en fondu

Les mélanges de polymères incompatibles sont réalisés en mélangeur interne de type Haake. Les matériaux présents sous forme de poudre sont tout d'abord étuvés à 45 °C sous vide pendant 12 heures afin d'éliminer toute trace d'eau (risque de dégradation du POE et de problème dans l'alimentation du mélangeur). Les mélanges, pesés selon les formulations souhaitées sont homogénéisés au Turbula (mélangeur électrique) pendant une minute. La

gamme de composition des mélanges s'étend de 0 % de POE (polymère fluoré pur) à 100 % de POE tous les 10 % volumiques. Le temps de mélange est fixé à 7 minutes au bout desquelles le mélange est rapidement refroidi par aplatissage entre deux plaques froides. L'appareil utilisé est un mélangeur Thermo-Haake Rheomix 600 équipé de pâles type « roller rotor » (figure 2.1). La chambre interne de l'appareil possède un volume de 70 cm³. Afin que le malaxage soit le plus efficace possible, le remplissage de matière doit correspondre à 70 % du volume disponible soit 49 cm³. La vitesse de rotation des rotors est de 50 tours par minutes et la température est réglée à 180 °C. La valeur du cisaillement a pu être évaluée sur cet appareil lors d'une précédente étude. À cette vitesse de rotation, le cisaillement est alors estimé à 25 s⁻¹ par un étalonnage du couple et de la vitesse pour des matériaux newtoniens [95].

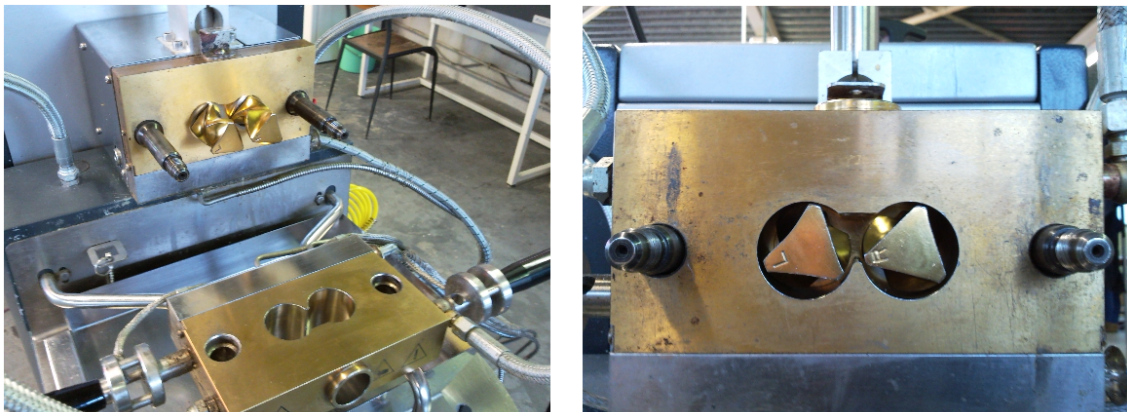


Figure 2.1: Mélangeur interne Thermo-Haake Rheomix 600.

Afin de respecter strictement la composition du mélange dans le volume disponible du mélangeur interne, les masses à utiliser pour chaque mélange sont calculées en fonction de la densité à chaud des polymères purs. Ces densités à chaud sont mesurées en utilisant la méthode de mesure du Melt Flow Index, communément utilisée dans l'industrie des plastiques pour la caractérisation des matériaux thermoplastiques afin d'estimer leur aptitude à l'extrusion. L'appareil se comporte comme un rhéomètre capillaire simple (figure 2.2). Le polymère, inséré dans un volume connu à une température donnée est poussé au travers une filière jonc par un piston. Le polymère ainsi extrudé puis refroidi est ensuite pesé. Connaissant la masse et le volume exacte rempli par le polymère à chaud, il est alors possible de calculer sa densité à chaud (tableau 2.1).

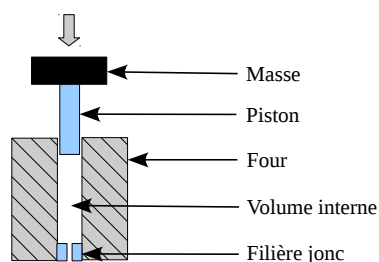


Figure 2.2: Schéma représentatif du fonctionnement de la mesure MFI.

d g/cm ³	T °C	Homopolymères PVdF	d g/cm ³	T °C	Copolymères PVdF-HFP	d g/cm ³	T °C	Copolymères PVdF-CTFE	d g/cm ³	T °C	
POE	1,02	250	Kynar 301F	1,43	250	KynarFlex 2801	1,50	250	Sepbatt 2737	1,50	200
			Kynar 761	1,49	250	KynarFlex 2821	1,46	250	Sepbatt 2734	1,51	200
			Kynar 741	1,49	250	KynarFlex RC10146	1,48	250	Sepbatt 2739	1,51	200
						Sepbatt 2708	1,50	250	Sepbatt 2732	1,50	200
						Sepbatt 2741	1,51	250	Sepbatt 2743	1,51	200
									Sepbatt 2745	1,49	200
									Sepbatt 2729	1,45	250

Tableau 2.1: Tableau récapitulatif des densités à chaud des différents polymères.

2.1.2. Comportement thermique des mélanges

Les différents polymères purs sont tout d'abord caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'appareil utilisé, une DSC TA Instruments Q10, est équipé d'un système de refroidissement (TA Instruments DSC Refrigerated Cooling System) permettant de travailler sur une plage de températures allant -80 °C à 250 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹. Les échantillons placés en creusets hermétiques en aluminium sont analysés sous azote. Le système est tout d'abord stabilisé à 20 °C avant d'effectuer deux cycles de montée et descente en température afin d'effacer tout l'historique physique appliqué aux matériaux.

Les figures 2.3 et 2.4 présentent les thermogrammes des matériaux purs utilisés. Les pics de cristallisation et de fusion sont enregistrés lors du deuxième cycle. Les valeurs correspondantes sont prises au maximum des pics. La figure 2.3 montre le comportement thermique du POE pur. La température de cristallisation est mesurée à 37,1 °C et la température de fusion à 64,8 °C

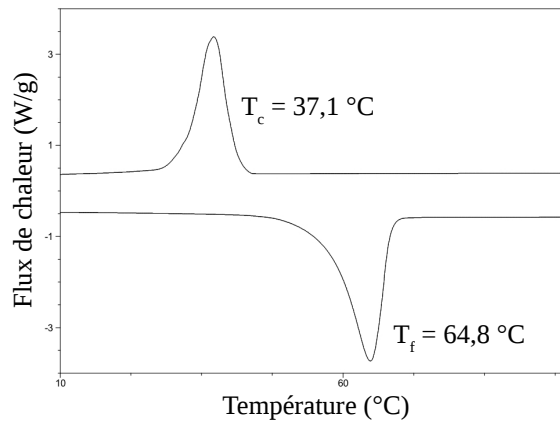


Figure 2.3: Thermogramme du POE pur.

La figure 2.4 présente à son tour les comportements thermiques des polymères fluorés purs. Les températures de cristallisation et de fusion sont mesurées respectivement à 131,1 °C et 167,4 °C pour le K741, 134,6 °C et 166,2 °C pour le K761, 102,7 °C et 149,8°C pour le KF2821 et 120,3 °C et 154,3 °C pour le SB2745. Une grande différence apparaît entre les T_f et T_c du KF2821 et celles des trois autres polymères.

Ces températures plus basses peuvent induire une différence dans le comportement des futurs mélanges, mais permettent cependant de travailler à une température de transformation plus basse. Malgré tout, les températures nécessaires pour atteindre la fusion des polymères fluorés sont beaucoup plus élevées que celles du POE. Il y a alors un risque de dégradation du POE lors de la transformation.

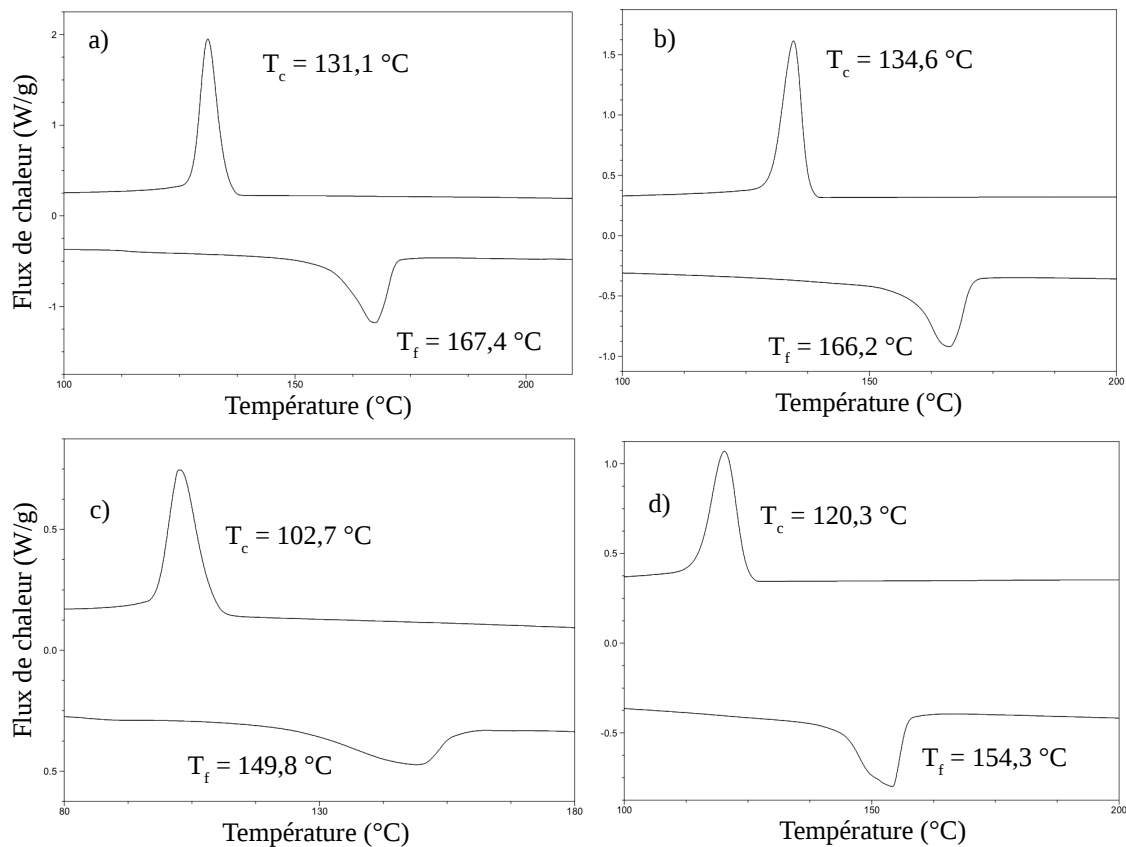


Figure 2.4: Thermogrammes des matériaux purs. a) K741, b) 761, c) KF2821, d) SB2745.

La figure suivante montre la seconde montée en température des thermogrammes de mélanges de différentes compositions de l'homopolymère K741 avec le POE sur l'échelle spécifique de 10 °C à 190 °C. Cette échelle comprend les températures de fusion des deux composants. L'observation des courbes brutes apporte plusieurs informations.

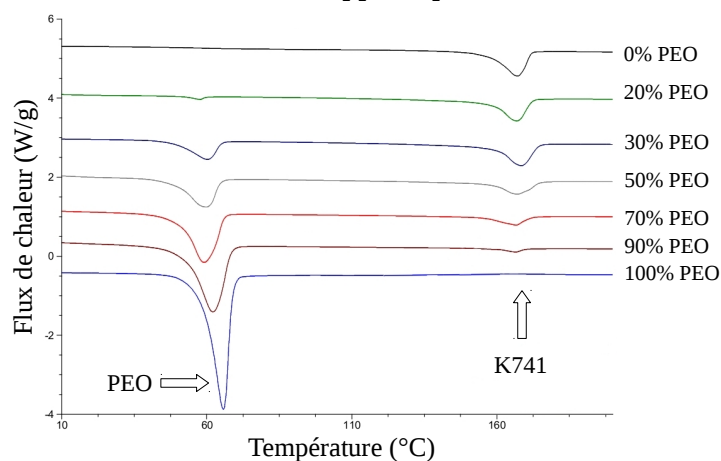


Figure 2.5: Thermogrammes bruts des mélanges K741 / POE.

En premier lieu, deux points de fusion apparaissent clairement pour les deux composants du mélange quelque soit la composition. Les températures de fusion ne sont que légèrement modifiées dans les mélanges aux différentes compositions prouvant ainsi que les deux polymères sont incompatibles. Une autre information intéressante émerge de ces courbes. En effet, d'un côté l'aire intérieure des pics de fusion du POE augmente avec l'augmentation de la composition en POE alors que de l'autre côté l'aire intérieure des pics de fusion du K741 diminue.

L'analyse des données par le logiciel Universal Analysis 2000 présentée dans la figure 2.6 permet de mesurer le point de fusion mais aussi l'aire de ces pics.

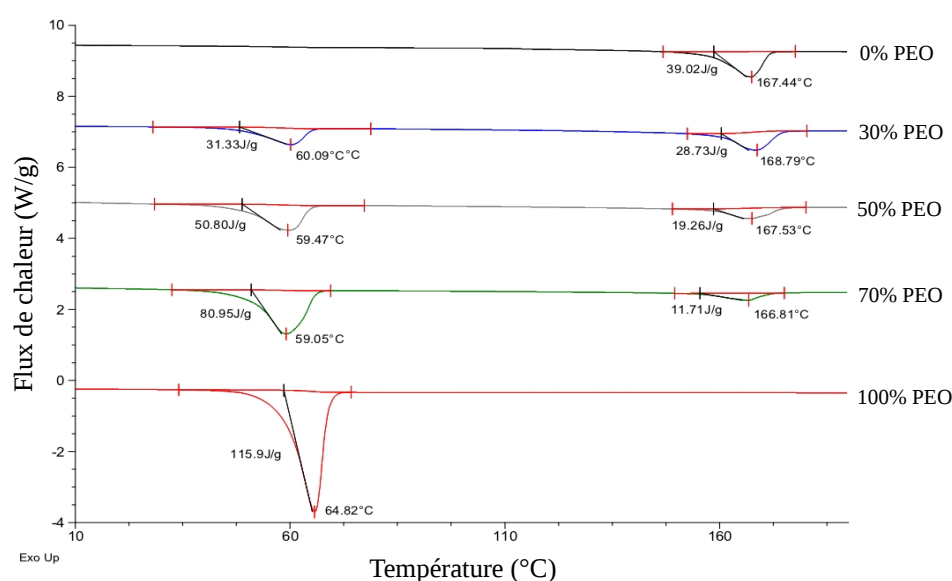


Figure 2.6: Exemple de thermogrammes des mélanges de K741 / POE traités par Universal Analysis 2000.

En utilisant l'enthalpie des mélanges purs il est alors possible, par un calcul simple, de remonter à la composition initiale des mélanges (tableau 2.2). Ainsi en prenant en exemple une composition de 30 % de K741 pour 70 % de POE, l'enthalpie calculée représente 30 ± 1 % pour le Kynar et 69 ± 1 % pour le POE.

Les mêmes analyses sont réalisées sur les mélanges basés sur l'homopolymère K761 et les copolymères KF2821 et SB2745. Les pourcentages calculés selon la même méthode sont proches des valeurs théoriques (tableau 2.2).

%	Température de fusion (peak °C)				Enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)				Composition calculée (%) Polymères fluorés			
	Polymères fluorés				Polymères fluorés				fluorés			
PVdF	K741 / POE	K761 / POE	KF2821 / POE	SB2745 / POE	K741 / POE	K761 / POE	KF2821 / POE	SB2745 / POE	K741 / POE	K761 / POE	KF2821 / POE	SB2745 / POE
100	167,4 ± 0,3	166,2 ± 0,1	149,8 ± 0,1	154,3 ± 0,1	39,7 ± 0,5	32,2 ± 0,5	15,0 ± 0,6	25,9 ± 0,5	100	100	100	100
70	168,7 ± 0,7	164,3 ± 0,1	149,5 ± 0,1	154,8 ± 0,1	30,0 ± 1,0	23,0 ± 0,2	11,0 ± 0,3	18,4 ± 0,3	75 ± 1	71 ± 2	73 ± 1	71 ± 2
50	167,4 ± 0,4	163,6 ± 0,1	149,6 ± 0,1	151,1 ± 0,1	20,0 ± 1,0	14,9 ± 0,1	8,4 ± 0,3	13,4 ± 0,3	51 ± 3	46 ± 2	56 ± 4	52 ± 1
30	166,8 ± 0,4	165,5 ± 0,1	148,6 ± 0,6	152,1 ± 0,1	12,0 ± 0,6	10,1 ± 0,2	4,2 ± 0,4	8,6 ± 0,3	30 ± 1	31 ± 1	28 ± 2	33 ± 1
0	/	/	/	/	/	/	/	/	0	0	0	0

%	Température de fusion (peak °C)				Enthalpie de fusion (J.g ⁻¹)				Composition calculée (%) POE			
	POE				POE				POE			
POE	POE / K741	POE / K761	POE / KF2821	POE / SB2745	POE / K741	POE / K761	POE / KF2821	POE / SB2745	POE / K741	POE / K761	POE / KF2821	POE / SB2745
0	/	/	/	/	/	/	/	/	0	0	0	0
30	59,9 ± 0,3	57,12 ± 0,1	59,6 ± 0,1	61,1 ± 0,2	31,0 ± 1,0	32,9 ± 0,6	29,8 ± 0,5	36,1 ± 0,7	26 ± 1	27 ± 1	25 ± 1	30 ± 1
50	59,7 ± 0,2	57,9 ± 0,1	57,7 ± 0,1	57,8 ± 0,1	50,1 ± 0,8	58,0 ± 4,0	51,7 ± 0,1	58,0 ± 2,0	42 ± 1	48 ± 3	43 ± 1	48 ± 2
70	59,6 ± 0,4	59,1 ± 0,1	59,9 ± 0,1	60,9 ± 0,1	82,0 ± 2,0	83,9 ± 0,5	76,6 ± 0,6	86,2 ± 0,9	69 ± 2	70 ± 1	64 ± 1	72 ± 1
100	59,8 ± 0,1	59,8 ± 0,1	59,8 ± 0,1	59,8 ± 0,1	119,8 ± 0,7	119,8 ± 0,7	119,8 ± 0,7	119,8 ± 0,7	100	100	100	100

Tableau 2.2: Données calorimétriques des polymères dans les différents mélanges.

Cette méthode de caractérisation montre son intérêt dans les études de déformulation, permettant de remonter à la composition d'un mélange à partir du produit final. La faible erreur des résultats entre valeurs théoriques et valeurs mesurées, de l'ordre de 3 à 4 %, peut être due aux différences de cristallisation lors de l'évolution des morphologies (passage de la phase dispersée à phase continue), mais elle peut aussi être induite par la possible dégradation du POE.

2.2. Détermination du domaine de co-continuité par extraction sélective

La technique d'extraction sélective est une méthode simple et efficace pour la réalisation de matériaux poreux. Le principe est d'extraire une phase d'un mélange de polymères grâce à un solvant soigneusement sélectionné et ainsi créer un réseau de pores. Un des intérêts de cette technique est qu'il est possible d'extraire chacune des deux phases composant le mélange sans détériorer ni modifier la seconde. Le but est ainsi de pouvoir observer la phase percolante des deux côtés de la gamme de composition. La phase POE pourra être extraite avec de l'eau sans toucher la phase polymère fluoré et de l'autre côté la phase polymère fluoré sera dissoute avec un solvant sélectif sans altérer le POE.

2.2.1. Tests de solubilité

Avant tout, il est nécessaire de repérer par des tests de solubilité les solvants les plus efficaces dans la dissolution des différents homopolymères et copolymères utilisés et de s'assurer qu'ils n'affectent pas le POE. Afin de se rapprocher le plus possible des conditions réelles de fabrication de la membrane, les tests de solubilité sont réalisés sur des échantillons de polymères purs extrudés en mini-extrudeuse de laboratoire (cf. partie 3.1) à 180 °C et à 100 trs/min. L'échantillon est ensuite placé dans un bocal hermétique et mis sous agitation pendant 5 jours. Cinq solvants ont été présélectionnés grâce à une étude de Bottino et al. sur les paramètres de solubilité des PVdF [96]. Trois cas peuvent se présenter : l'échantillon peut être solubilisé complètement, il peut rester intact, ou il peut être gonflé par le solvant (tableau 2.3).

Solvant	POE	Kynar 741 homopolymère	Kynar 761 homopolymère	KF2821 copolymère HFP	SB2745 copolymère CTFE
Dimethyl formamide (DMF)	I	I / G	I / G	S	S
1-méthyl-2- pyrrolidinone (NMP)	I	S	S	S	S
N,N- diméthylacetamide (DMA)	I	S	S	S	S
Triéthyl phosphate (TEP)	I	I / G	I / G	S	I / Très G
Acétone (Ac)	I	I	I	I / Très G	I

I : insoluble, S : soluble, G : gonflant

Tableau 2.3: Tableau récapitulatif des tests de solubilité.

Deux des solvants présélectionnés solubilisent efficacement aussi bien les homopolymères que les copolymères. Il s'agit de la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et de la N,N-diméthylacetamide (DMA). Ces deux solvants possèdent à peu près les mêmes propriétés physiques, les mêmes risques de toxicité et d'irritabilité. Les deux peuvent être utilisés pour l'extraction sélective. Néanmoins, par souci de reproductibilité, un seul solvant, la NMP, sera choisi pour chaque système étudié.

La NMP se présente sous la forme d'un liquide incolore ou jaune clair. Elle est hygroscopique et polaire. Elle est complètement miscible dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Sa formule chimique est présentée dans la figure suivante et ses principales caractéristiques physiques dans le tableau 2.4.

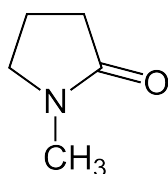


Figure 2.7: Formule chimique de la N-méthyl-2-pyrrolidone.

Point de fusion	-24,4 à -23 °C
Point d'ébullition	202 à 204 °C
Densité	1,028
Température d'auto-inflammation	245 à 270 °C

Tableau 2.4: Principales caractéristiques physiques de la NMP.

2.2.2. Description de la technique d'extraction sélective

Les échantillons réalisés précédemment au mélangeur interne sont en premier lieu préparés et façonnés proprement sous forme de petits cylindres de 2 centimètres de diamètre, d'une masse d'environ 4 grammes. Pesés, ils sont ensuite plongés dans le solvant sélectif pendant 5 jours sous agitation. Deux montages différents sont utilisés (figure 2.8).

Le montage destiné à l'extraction du POE est composé de porte-échantillons déposés dans un cristalliseur rempli d'eau en excès. Des tests d'extraction du POE dans de l'eau régulée à 2 °C et de l'eau à température ambiante n'ont pas montré de différences. L'eau placée dans le cristalliseur est alors utilisée à température ambiante.

L'extraction du PVdF, qui fait appel à un solvant toxique (NMP), se déroule dans des petits flacons hermétiques contenant 50 ml de solvant et placés sur un chariot oscillant. La faible quantité de solvant alors utilisée impose au moins une fois son renouvellement. Après extraction de la phase POE par l'eau, les échantillons non désagrégés sont directement séchés en étuve à 35 °C sous vide. Pour l'extraction de la phase fluorée, la partie restante est premièrement abondamment lavée à l'acétone afin d'enlever un maximum de solvant toxique puis séchée en étuve.

Les échantillons ainsi récupérés sont alors pesés une seconde fois. Cette étape se répète jusqu'à stabilisation de la masse.

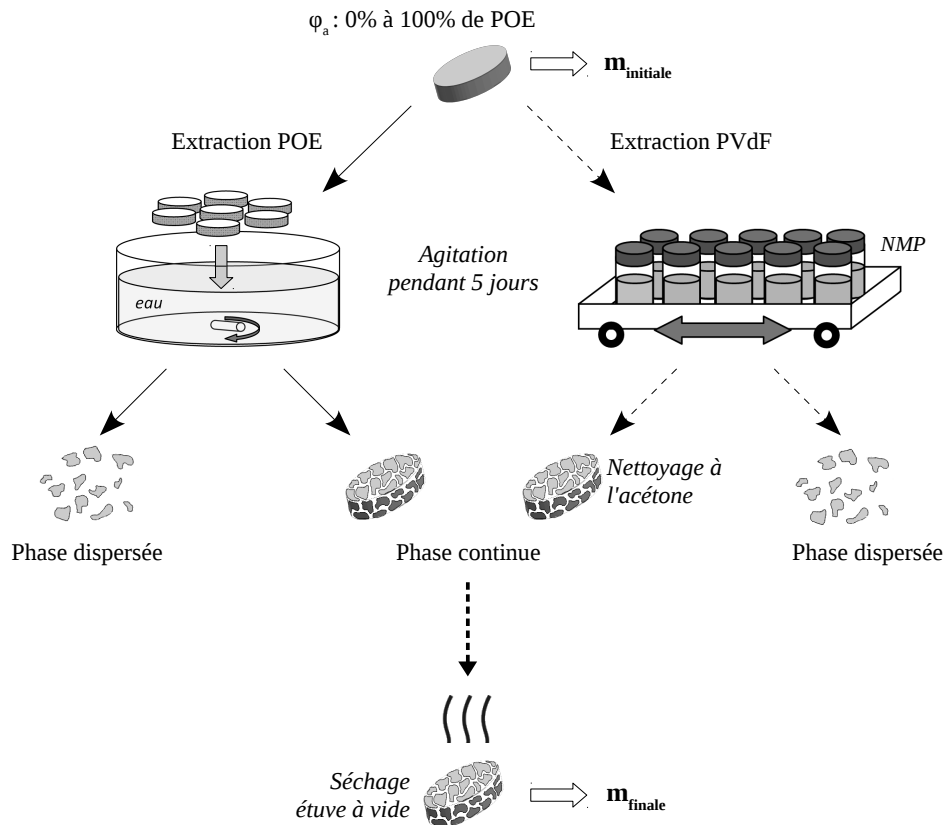


Figure 2.8: Protocole de l'extraction sélective.

Les deux valeurs de masse obtenues avant et après extraction vont alors être utilisées pour calculer le pourcentage de continuité des composants. L'indice de continuité d'une phase (ou le pourcentage de continuité) peut alors être décrit comme la fraction de polymère qui appartient à une phase continue et peut être déterminé par la formule suivante :

$$\%continuité_a = \frac{m_{initiale} - m_{finale}}{m_{initiale} \times \varphi_a} \quad \text{Équation (2.1)}$$

Avec : φ_a : Fraction volumique du composant A
 $m_{initiale}$: Masse de l'échantillon avant extraction
 m_{finale} : Masse de l'échantillon après extraction

Lorsque la phase à extraire devient matrice, et que la phase non dissoute n'est plus continue, l'échantillon s'effondre complètement. Il n'est alors pas possible de relever les masses correspondantes. La continuité a donc atteint son maximum et la valeur est fixée à 100 %.

2.2.3. Élaboration des diagrammes de continuité

Grâce à l'utilisation de l'équation 2.1 appliquée aux masses mesurées avant et après extraction, il est possible d'accéder à l'indice de continuité de chaque composant du mélange qui peut être tracé en fonction de la composition du mélange sur un diagramme de continuité. Les résultats sont représentés sur la figure suivante pour les 4 systèmes.

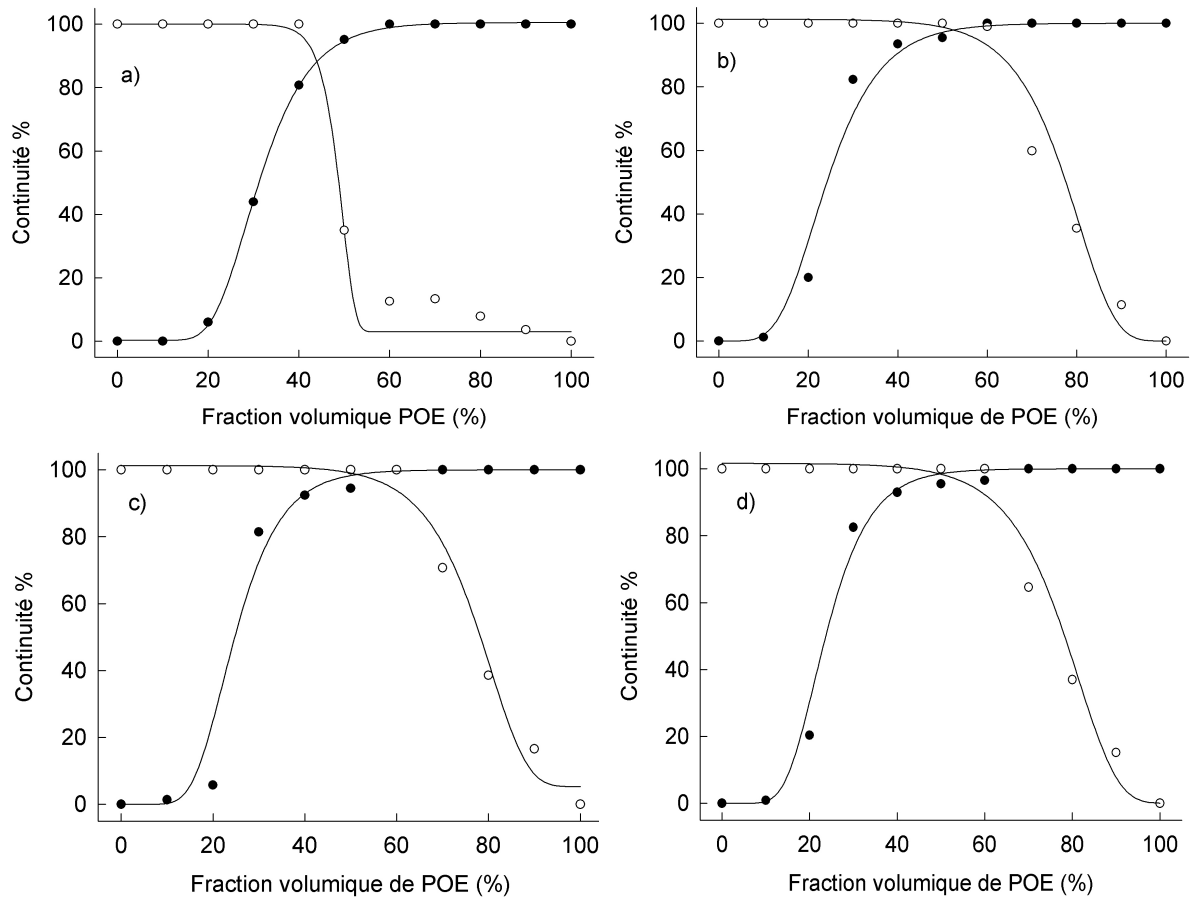


Figure 2.9: Diagrammes de continuité pour les mélanges a) K741 / POE, b) K761 / POE, c) KF2821 / POE et d) SB2745 / POE ; ● extraction du POE, ○ extraction du PVdF.

Les quatre diagrammes obtenus présentent la même allure de sigmoïde caractéristique de systèmes percolants (les lignes pleines servent de guide pour l'observateur). Ces sigmoïdes apparaissent de façon symétrique, de gauche à droite avec l'extraction du POE et de droite à gauche avec l'extraction des polymères fluorés. Trois zones peuvent être mises en évidence. Aux faibles compositions, le pourcentage de continuité est proche de zéro. Les systèmes présentent une morphologie de gouttelettes dispersées. Avec l'évolution de la phase minoritaire, le pourcentage de continuité augmente rapidement. Les gouttelettes dispersées deviennent de plus en plus nombreuses et commencent à se connecter. Le seuil de percolation est alors franchi, le réseau tridimensionnel (3D) se met en place. Dans la troisième zone, aux hautes compositions, les phases atteignent un pourcentage de continuité élevé, proche de 100 %. Le réseau 3D est complètement établi. Avant d'atteindre 100 % de continuité, la morphologie est « partiellement co-continue ». Dans ce cas, quelques gouttelettes continuent de coexister au sein de la structure percolante. À 100 % de continuité, la morphologie est complètement co-continue. L'évolution de la morphologie ainsi décrite peut être illustrée par la figure suivante (figure 2.10).

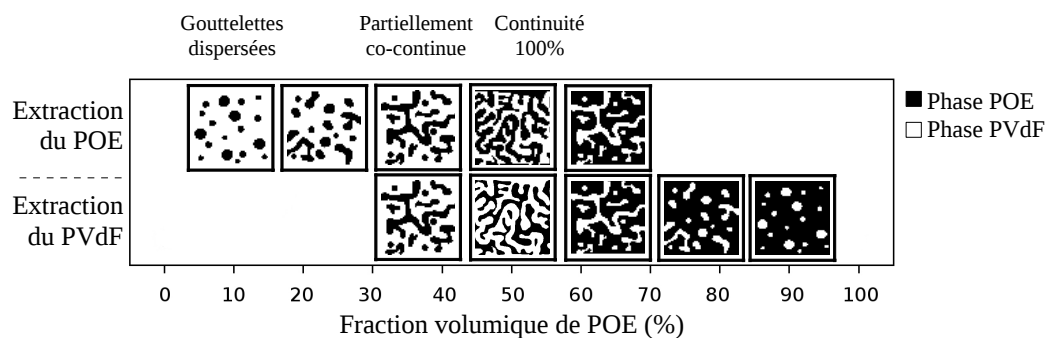


Figure 2.10: Évolution de la morphologie avec l'augmentation de la fraction volumique du POE.

Les courbes de continuité sont très ressemblantes pour les systèmes K761/POE, KF2821/POE, SB2745/POE. Les premiers signes de percolation du POE semblent alors se produire juste avant 25 % pour chaque système. De l'autre côté, le polymère fluoré semble percoler aux alentours de 80 %. Le domaine de continuité des systèmes s'étend de 30 % à 65 % de POE comme montré sur la figure 2.11.

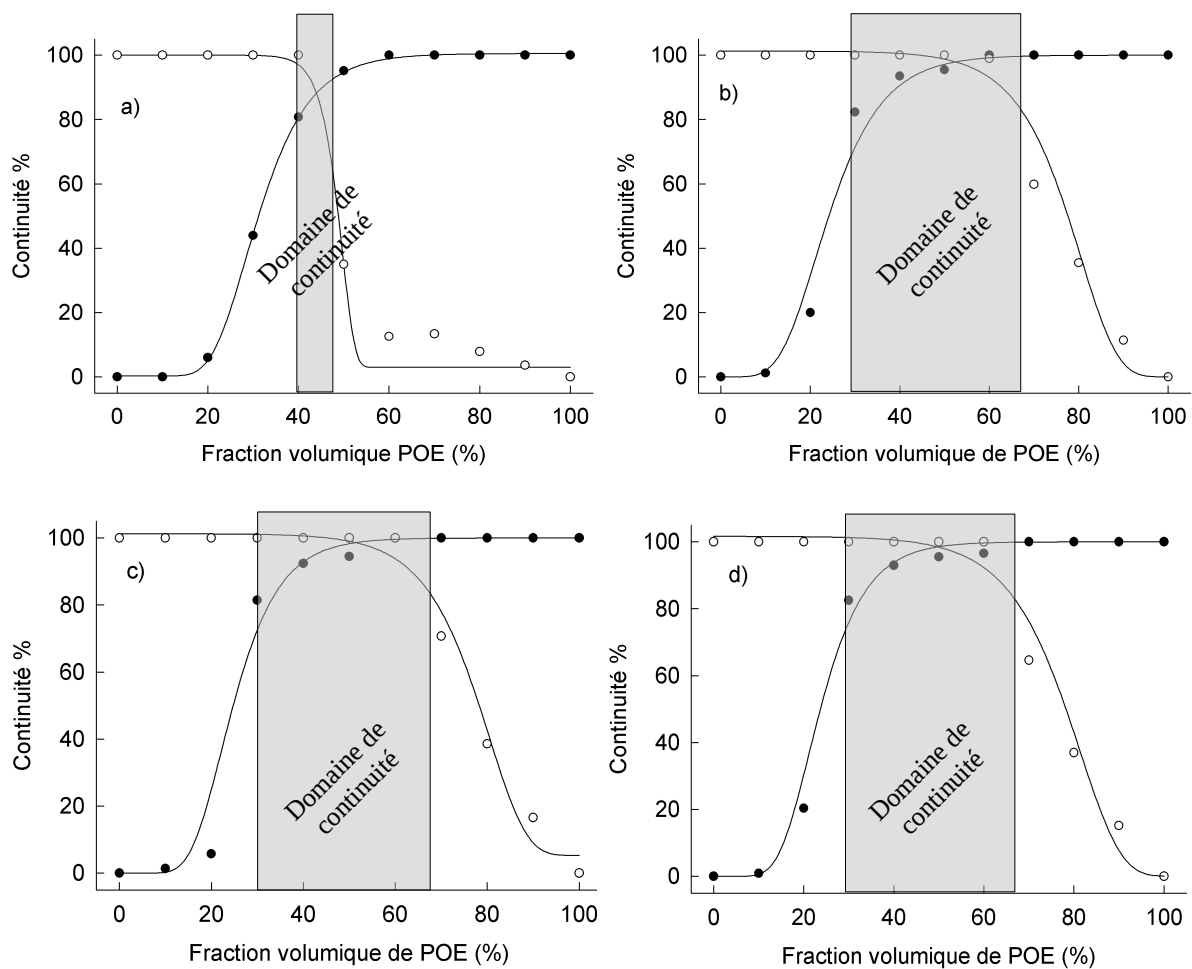


Figure 2.11: Domaines de continuité définis par les diagrammes de continuité pour les mélanges a) K741 / POE, b) K761 / POE, c) KF2821 / POE et d) SB2745 / POE ;
 ● extraction du POE, ○ extraction du PVdF.

Comme expliqué dans différentes études présentées dans la première partie de ce document et notamment par Lyngaae-Jørgensen et Utraki [55, 56], le choix spécifique de ce domaine se base sur la théorie du seuil de percolation et prend en compte une coexistence de différents types de structures formés par le mélange plutôt qu'un réseau 3D idéal. Le domaine de continuité est alors défini comme la gamme de composition délimitée de chaque côté par une structure co-continue où au moins une partie de chaque phase constitue une structure cohérente continue dans l'ensemble du volume. Ce domaine est alors défini lorsque les points expérimentaux (les lignes pleines servant de guide) atteignent une continuité proche de 80 %. Dans le cas du Kynar 741, les extractions du POE et du PVdF sont différentes des trois autres

systèmes (figure 2.12 b). Les premiers signes de percolation du POE semblent apparaître à une fraction volumique supérieure, juste après 25 %. De l'autre côté, le PVdF semble percoler à une composition en POE considérablement plus basse que pour les trois autres systèmes, à environ 50 %. Le domaine de continuité pour ce système est plus restreint et s'étend de 40 à 50 %.

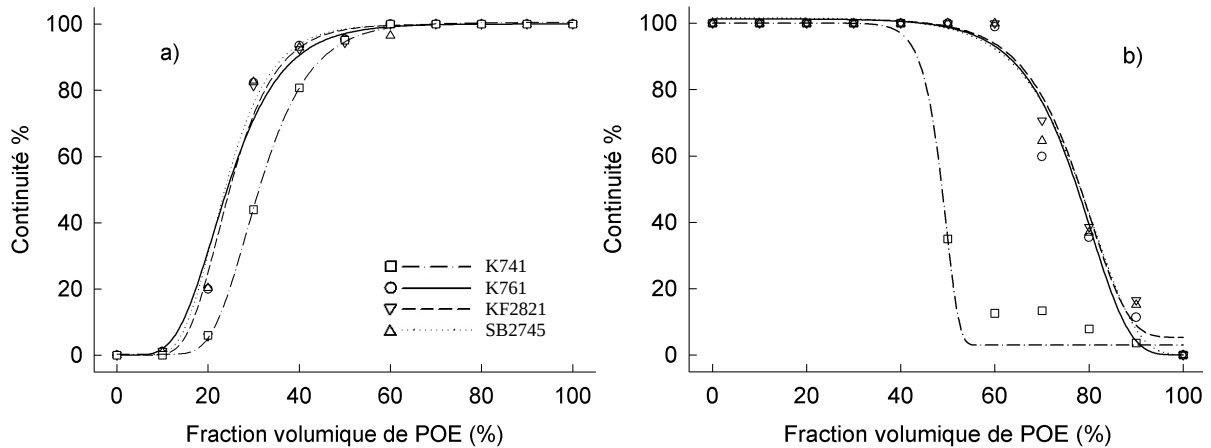


Figure 2.12: Superposition des courbes d'extraction pour les quatre systèmes; a) extraction du POE, b) extraction du PVdF.

Cette différence dans le domaine de continuité du K741 peut avoir plusieurs origines comme les différences des caractéristiques rhéologiques ou les propriétés de surface. Celles-ci seront discutées dans la partie 2.4.4 de ce chapitre.

2.2.4. Contrôle du taux d'extraction du POE par thermogravimétrie

La précision des diagrammes de continuité établis précédemment dépend entre autre d'une extraction totale du POE. Il est donc important de connaître le taux d'extraction du POE lors de la technique d'extraction sélective. À l'aide d'une technique d'analyse thermogravimétrique (ATG) des mesures sont réalisées sur les échantillons avant et après extraction. Cette technique est une analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température. Elle se déroule sur une balance Mettler Toledo TGA / DSC1 Star^e System, sur une plage de température allant de 35 à 900 °C à une

vitesse de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'azote. Les échantillons sont alors complètement dégradés à la fin de l'expérience. La masse finale est donc proche de zéro et reste constante. La perte de masse associée à la dégradation permet de remonter jusqu'à la masse de chaque composant. La figure 2.13 présente les thermogrammes ATG des deux composants purs d'un mélange de K761 / POE avec 50 % massique de POE. Les deux températures de dégradation peuvent y être relevées, soit $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le POE et $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le polymère fluoré.

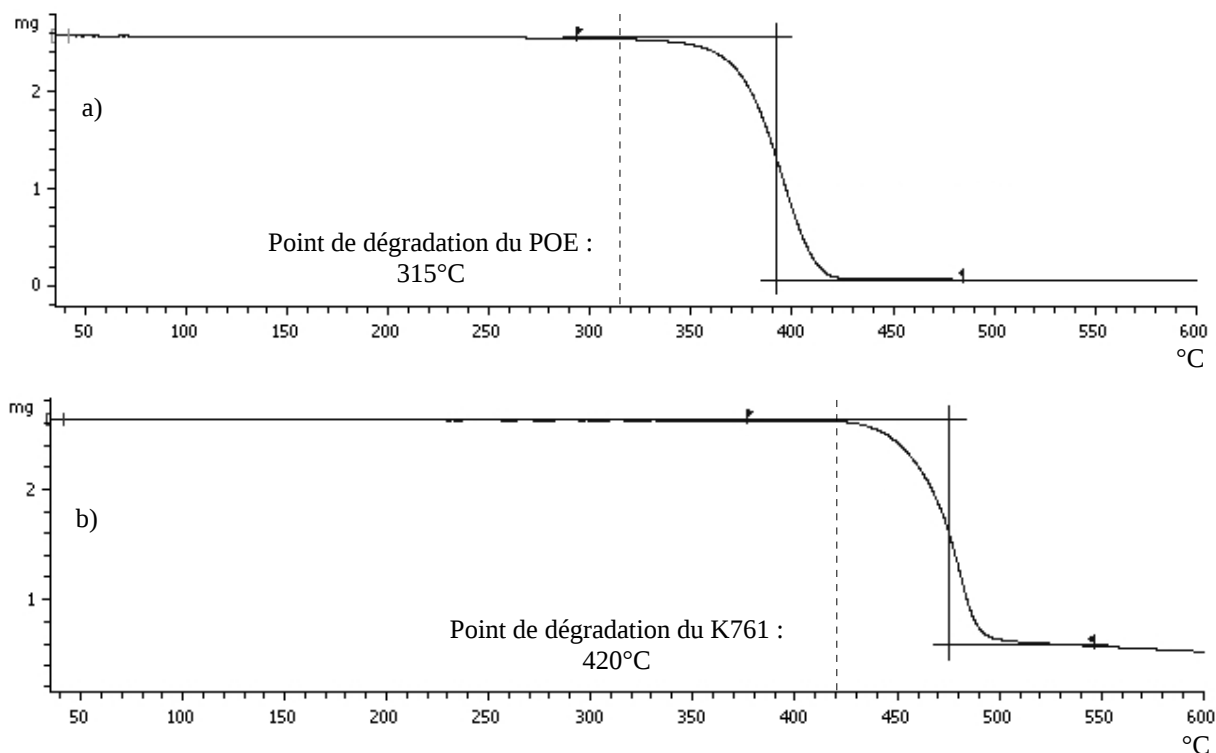


Figure 2.13: Thermogrammes ATG pour a) le POE pur et b) le K761 pur.

L'étape suivante consiste à effectuer une ATG sur le mélange réalisé en mélangeur interne des deux matériaux avant extraction puis après extraction du POE. Ces thermogrammes présentés dans la figure 2.14 confirment la disparition du POE après extraction. Avant extraction du POE, les deux composants sont présents à 49,8 % en masse pour le POE et 50,2 % en masse pour le K761. Après extraction, il reste seulement 5,2 % en masse de POE dans le mélange représentant 5,5 % du POE initial. Bien que la composition du mélange étudié soit dans le domaine de co-continuité, du POE peut se présenter sous forme de nodules ou sous forme de gouttes restant inaccessibles pour l'eau. Mais tout le POE accessible n'est peut-être pas extrait, il peut ainsi en rester accroché sur les parois des pores ou au fond

de pores non débouchants. Comme le montrent ces thermogrammes, son extraction est cependant efficace.

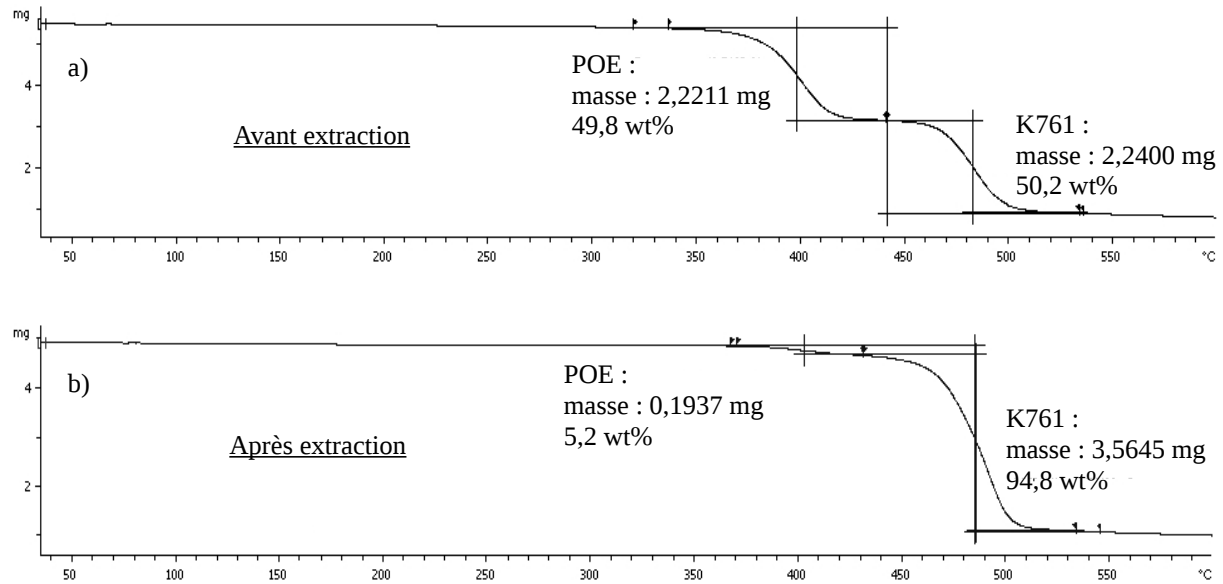


Figure 2.14: Thermogrammes d'un mélange de K761 / POE avec 50 % massique de POE, a) avant extraction du POE et b) après extraction du POE.

2.3. Étude de la morphologie des mélanges par microscopie électronique à balayage

L'étape d'extraction sélective est généralement suivie d'une observation de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB). Afin de caractériser la morphologie à cœur, l'échantillon est cryofracturé dans l'azote liquide avant extraction d'une phase du mélange. La surface de l'échantillon fracturé est ensuite métallisée sous vide avec un alliage or-palladium puis observée grâce à un microscope électronique à balayage HITACHI S3000-N sous une tension d'accélération de 5 kV et une température de -15 °C afin de protéger la structure des effets du rayon d'électrons. La morphologie des différents mélanges peut ainsi être observée sur toute la gamme de composition.

Ces observations ont été réalisées au Centre de Microscopie Électronique Stéphanois avec la collaboration d'Isabelle Anselme-Bertrand. Lors des premières observations permettant notamment de se familiariser avec l'appareil, quelques problèmes techniques sont apparus. Leurs résolutions ont permis une observation efficace des échantillons.

2.3.1. Difficultés rencontrées lors de l'observation microscopique

La première difficulté rencontrée intervient lors de la préparation des échantillons. Lorsque l'échantillon est fracturé pour l'observation à cœur, la matrice est fortement déformée et un phénomène d'étirage se produit (figure 2.15). La morphologie est alors modifiée sur la surface d'observation. Pour éviter ceci, l'échantillon doit être cryofracturé. L'opération, simple, consiste à plonger l'échantillon à analyser dans de l'azote liquide en le laissant un certain temps afin de s'assurer qu'il soit refroidi jusqu'au cœur puis de le briser afin d'avoir une surface observable franche et nette.

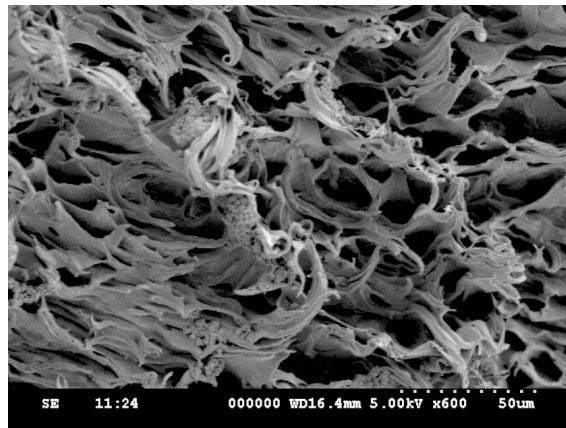


Figure 2.15: Étirage de la matrice de SB2821 avec 30 % de POE après extraction de la phase POE.

La deuxième difficulté intervient cette fois-ci lors de l'observation de la phase POE. Sous le balayage du faisceau d'électrons, le POE fond littéralement, la structure s'effondre recouvrant les pores et détruisant la morphologie (figure 2.16). L'utilisation d'un support à effet Peltier (phénomène physique de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique) est alors obligatoire afin de maintenir une température de l'échantillon de -15°C . L'utilisation d'un faisceau d'une faible énergie (5kV) limite de la même façon l'échauffement et préserve ainsi la morphologie.

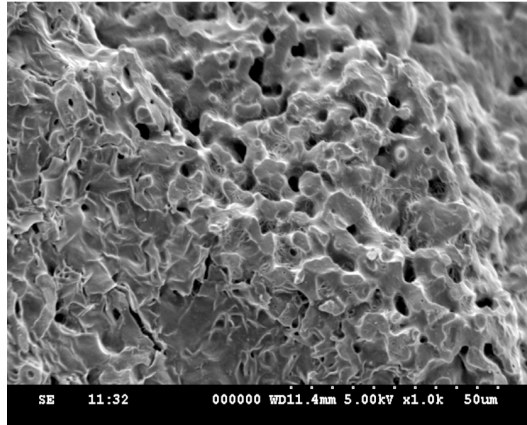


Figure 2.16: Effondrement de la structure de K741 avec 40 % de POE après extraction de la phase PVdF.

2.3.2. Observation de la phase fluorée comme matrice

La première série d'images présentée dans la figure 2.17 montre les différents mélanges avec 10 %, 30 % et 50 % volumiques de POE. La phase POE a été extraite en laissant des empreintes dans la matrice pour les quatre systèmes. Sur les images représentant les mélanges avec 10 % de POE (a, b, c et d gauche), la morphologie gouttelettes dispersées est clairement identifiable. Les espaces laissés par le POE après extraction semblent être des empreintes de petites billes plus ou moins allongées de longueur allant de 0,2 μm à 2,5 μm . De forme ellipsoïdale, elles ont une aire de surface comprise entre 0,1 μm^2 et 3,0 μm^2 . La morphologie est très semblable pour les quatre systèmes, à part un léger effet d'orientation visible par exemple sur l'image « b gauche ».

Avec l'augmentation de la composition en POE à 30 % (a, b, c et d, milieu), les cavités s'élargissent, un chemin tortueux se crée dans la matrice. Les gouttes commencent à coalescer et à percoler. Les deux phases de PVdF et de POE se combinent pour devenir une fine structure co-continue. Le début du domaine de continuité est atteint, la morphologie devient partiellement co-continue et le réseau tridimensionnel se met en place. Une différence de la taille de la matrice est visible à cette composition entre les systèmes a / c et b / d. En effet le réseau de pores semble beaucoup plus large dans le domaine de continuité pour les K741 et KF2821.

Cette tendance se poursuit à 50 % de POE (a, b, c et d, droite), le réseau tridimensionnel est complètement établi, la morphologie est totalement co-continue. Le réseau de pores pour les

K741 et KF2821, présente une aire de surface comprise approximativement entre $10 \mu\text{m}^2$ et $25 \mu\text{m}^2$ alors que pour les K761 et SB2745 l'aire de surface est comprise entre $0,5 \mu\text{m}^2$ et $2,0 \mu\text{m}^2$ (représentée par les carrés blancs sur les images « a et b droite »).

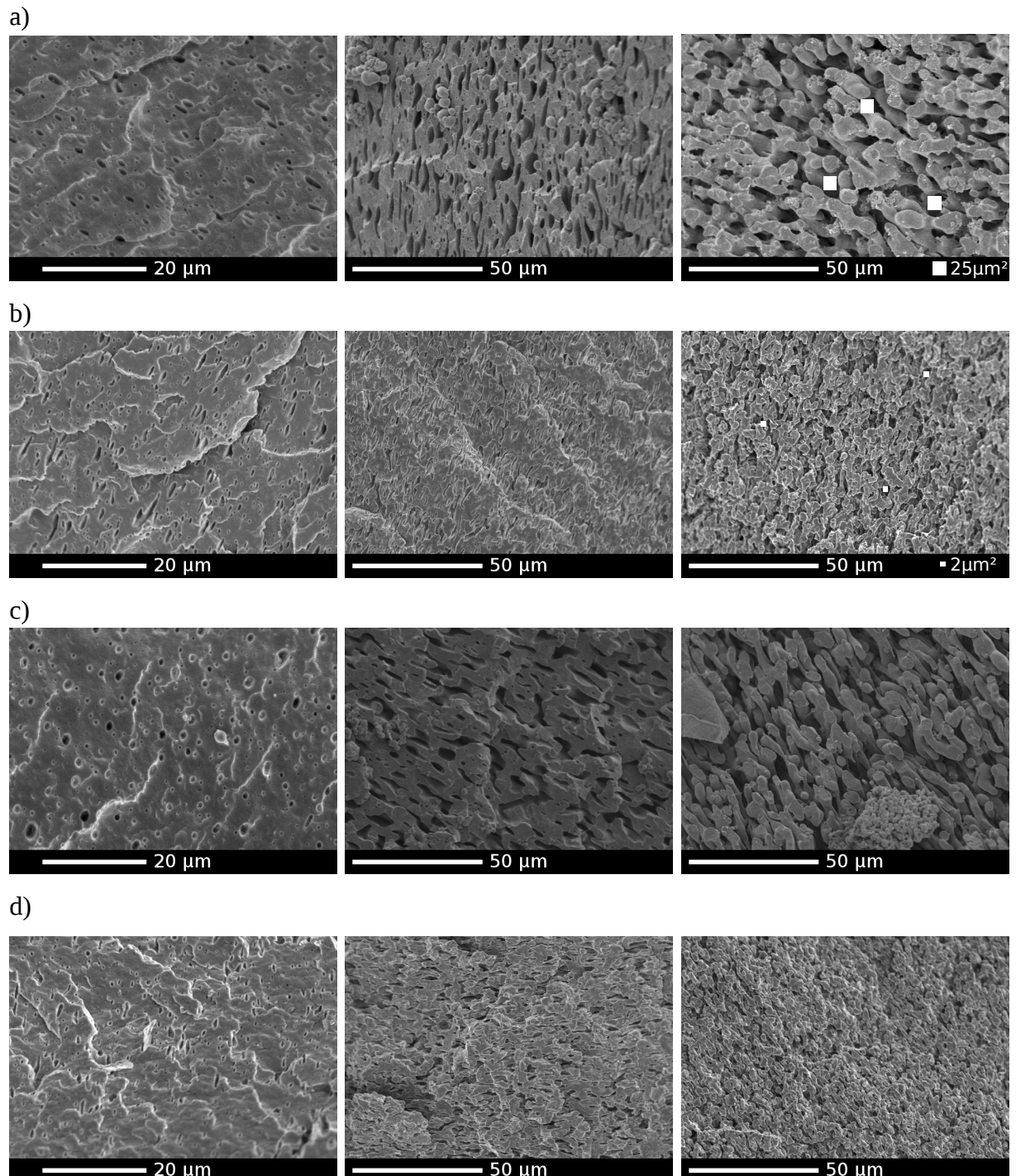


Figure 2.17: Images MEB des phases a) K741, b) K761, c) KF2821 et d) SB2745 après extraction du POE avec de gauche à droite 10 %, 30 % et 50 % volumique de POE.

Malgré ces différences, l'évolution de la morphologie est tout à fait visible pour les quatre systèmes, partant d'une morphologie gouttelettes dispersées de POE dans la matrice pour arriver à une structure co-continue avec les deux phases interpénétrées.

2.3.3. Observation de la phase POE comme matrice

À des pourcentages de POE plus élevés, les phases sont inversées. Celles-ci deviennent matrice et ne peuvent plus être extraites sans conduire à l'effondrement de la structure. L'avantage de la double extraction sélective permet ici d'inverser les phases extraites. Le polymère fluoré sera donc enlevé alors que le POE jouera le rôle de la matrice. Cette situation est donc représentée dans la deuxième série d'images (figure 2.18). Les différents polymères fluorés ont été extraits laissant des empreintes dans la matrice POE. À 90 % volumique de POE, soit 10 % volumique de polymères fluorés (a, b, c et d, droite) la phase extraite laisse des empreintes de type gouttelettes dans la matrice POE. La taille des gouttes est similaire pour les quatre systèmes (malgré l'échelle à 20 μm de l'image b droite).

Avec la diminution de la phase POE, le nombre et la taille des gouttelettes augmentent de façon similaire pour les quatre systèmes et s'étendent jusqu'à atteindre le début du domaine de continuité à 60 % volumique de POE (a, b, c et d, milieu). Comme observé précédemment, une différence de la taille de la morphologie de la matrice est encore visible à cette composition entre les systèmes a / c et b / d. Ici aussi le réseau de pores semble beaucoup plus large dans le domaine de continuité pour les K741 et KF2821.

À 40 % volumique de POE, le réseau s'élargit et devient complètement co-continu comme montré sur les images a, b, c et d gauche. De la même manière que dans l'observation de la phase fluorée, la différence de taille de la morphologie se poursuit pour cette composition entre les mélanges à base de K741, KF2821 et K761, SB2745.

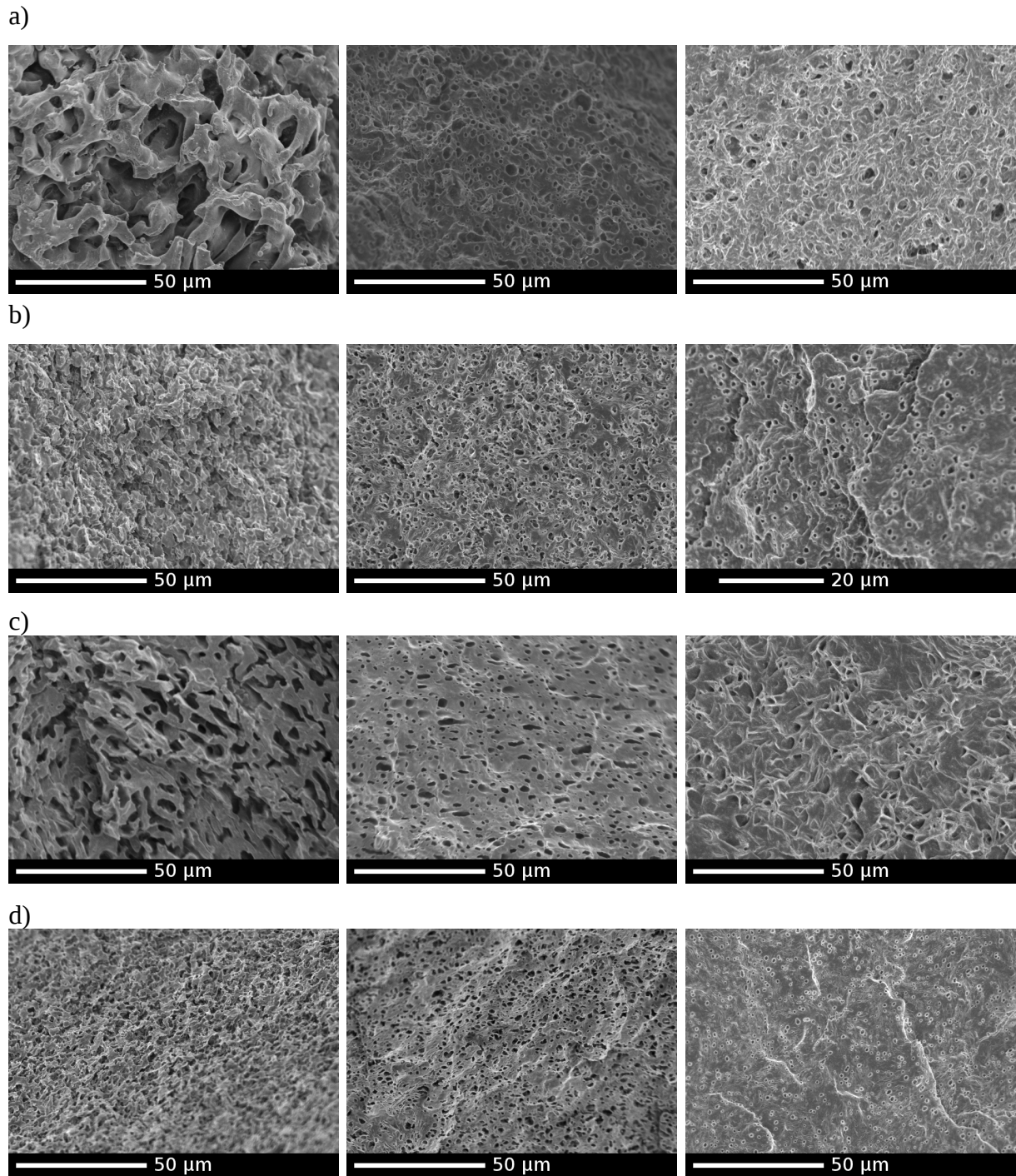


Figure 2.18: Images MEB de la phase POE après extraction du a) K741, b) K761, c) KF2821, d) SB2745. avec de gauche à droite 40 %, 60 % et 90 % volumique de POE.

Encore une fois l'évolution de la morphologie est tout à fait visible pour les quatre systèmes malgré les différences sur la taille de la morphologie des matrices. Partant d'une morphologie gouttelettes dispersées de polymères fluorés dans la matrice de POE, la morphologie arrive à une structure co-continue avec les deux phases interpénétrées.

Les différences observées de chaque côté des diagrammes de continuité entre les deux paires de systèmes K741 / KF2821 et K761 / SB2745 sont discutées à l'aide de l'étude rhéologique effectuée sur les quatre systèmes dans la partie 2.4.3.

2.4. Étude de la relation entre la morphologie des mélanges et le comportement en fondu des polymères

Les mesures des propriétés rhéologiques des mélanges de polymères ont été réalisées sur un rhéomètre dynamique Rheometric Scientific SR5000. Le rhéomètre dynamique, équipé de plateaux parallèles de diamètre 25 mm, impose à l'échantillon une contrainte sinusoïdale contrôlée par l'intermédiaire d'un moteur placé dans la partie haute (figure 2.19). Un capteur optique permet la mesure précise de la rotation de l'axe de la géométrie induite par la déformation de l'échantillon sous l'effet de la contrainte.

Ces informations, ainsi que le déphasage entre déformation et contrainte, sont recueillis afin de calculer des données telles que le module de cisaillement complexe G^* . La fréquence de sollicitation, la température et le temps sont des paramètres variables.

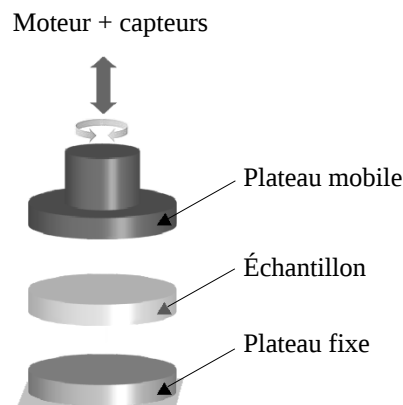


Figure 2.19: Schéma de montage du rhéomètre SR5000 (Plateaux parallèles).

Des balayages en fréquence sont donc réalisés à 180 °C dans un intervalle de 0,01 rad.s⁻¹ à 100 rad.s⁻¹ sous atmosphère inerte d'azote afin d'éviter toute dégradation. Pour chaque échantillon le domaine linéaire a été déterminé et la contrainte maximale a été fixée à 1500 Pa.

2.4.1. Ajustement des résultats sur le modèle de Kerner

Suite à la caractérisation des morphologies des quatre systèmes, les propriétés rhéologiques à l'état fondu ont été mesurées sur toute la gamme de composition. La mise en place de ces manipulations induit cependant quelques erreurs dues aux matériaux eux mêmes ou à l'appareillage. Afin de s'affranchir de ces erreurs, les différentes courbes obtenues ont été ajustées entre elles selon le modèle rhéologique de Kerner [97]. Il est ainsi possible d'observer très précisément les relaxations caractéristiques de la morphologie aux basses fréquences.

Ce modèle est une loi de mélange simple capable de prédire le comportement rhéologique d'un mélange binaire grâce à la définition de différents paramètres A, B, C, et D dépendant de la composition et des modules de conservation G' et de perte G'' de la matrice pure. Il ne fait cependant pas intervenir la tension interfaciale et le rayon des domaines dispersés (qui sont utilisés dans le modèle de Palierne [98]), il n'est donc pas utilisable pour prédire le comportement général de nos systèmes mais reste efficace pour la prédiction à hautes fréquences, où la morphologie n'est pas sollicitée.

Les courbes obtenues dans les expériences de rhéométrie sont alors légèrement réajustées verticalement sur les valeurs de G' et de G'' calculées par le modèle de Kerner à 100 rad.s⁻¹. L'allure générale des courbes aux temps longs n'est donc pas modifiée. Ces valeurs de G'_{Kerner} et G''_{Kerner} à 100 rad.s⁻¹ sont calculées grâce aux équations et paramètres suivants :

$$G'_{Kerner} = \frac{G'_m \times (A \times C + B \times D) - G''_m \times (B \times C - A \times D)}{(C^2 + D^2)} \quad \text{Équation (2.2)}$$

$$G''_{Kerner} = \frac{G'_m \times (B \times C - A \times D) - G''_m \times (A \times C - B \times D)}{(C^2 + D^2)} \quad \text{Équation (2.3)}$$

$$\begin{aligned} \text{où : } A &= 3(1 - \varphi_d) \times G'_m + (2 + 3 \times \varphi_d) \times G'_d \\ B &= 3(1 - \varphi_d) \times G''_m + (2 + 3 \times \varphi_d) \times G''_d \\ C &= (3 + 2 \times \varphi_d) \times G'_m + 2(1 - \varphi_d) \times G'_m \\ D &= (3 + 2 \times \varphi_d) \times G''_m + 2(1 - \varphi_d) \times G''_m \end{aligned}$$

Avec : φ_d : Fraction volumique de la phase dispersée
 G'_m : Module de conservation de la matrice pure
 G''_m : Module de perte de la matrice pure

2.4.2. Comportement en fondu des mélanges

Afin de calculer les valeurs de G'_{Kerner} et G''_{Kerner} il est d'abord nécessaire d'avoir les modules G' et G'' des matrices pures. Des balayages en fréquence sont alors réalisés sur les cinq polymères sélectionnés. Les figures 2.20 a b c et d montrent ainsi le module de conservation G' , le module de perte G'' et la viscosité complexe η^* dans le domaine de fréquence de $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ à 100 rad.s^{-1} à 180°C pour les quatre polymères fluorés purs ainsi que pour le POE pur. Les matériaux sont alors comparés pour chaque mélange. Le POE apparaît ici clairement comme le polymère le moins visqueux et le moins élastique. Les quatre polymères fluorés sont, à cette température, dans une zone de comportement caoutchoutique, loin de la zone d'écoulement. Il n'est malheureusement pas possible d'atteindre la zone terminale en augmentant la température à cause de la dégradation du POE.

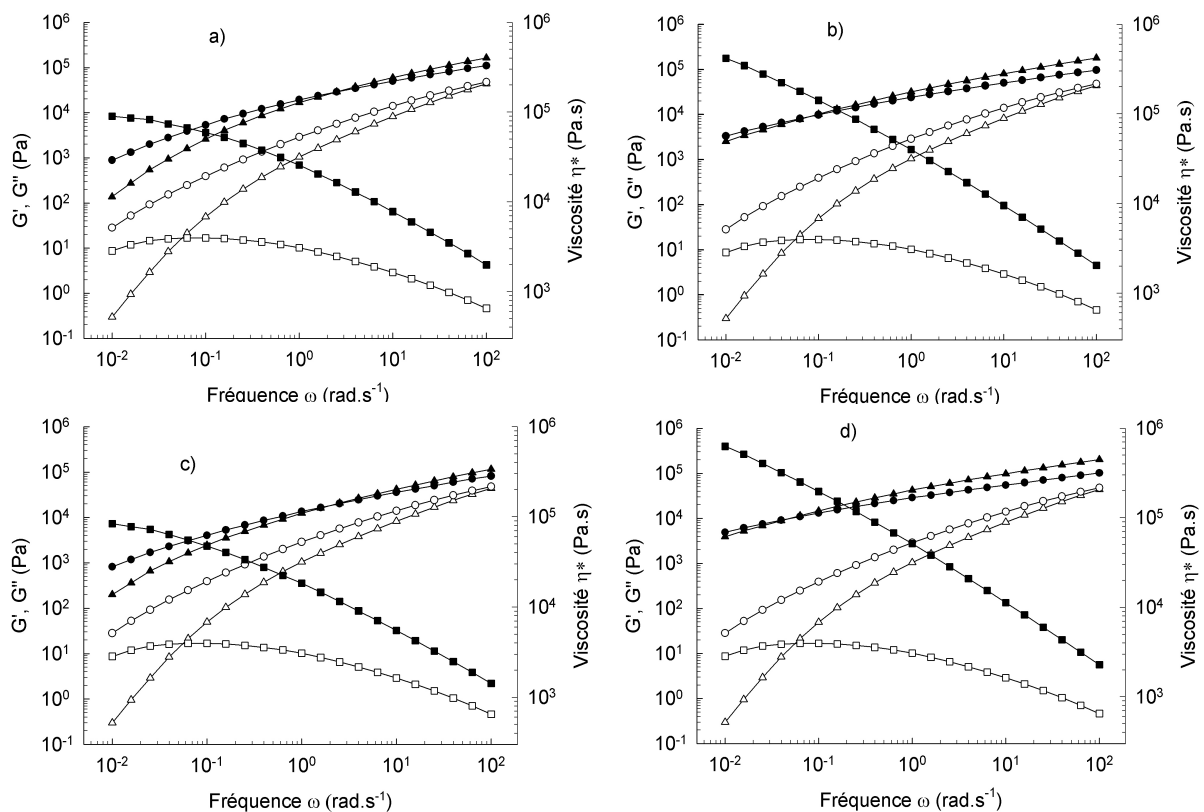


Figure 2.20: Module de conservation G' (\blacktriangle ; \triangle), module de perte G'' (\bullet ; \circ) et viscosité complexe η^* (\blacksquare ; \square) en fonction de la fréquence à 180 °C pour les polymères fluorés (symboles fermés) et le POE (symboles ouverts). a) K741 et POE, b) K761 et POE, c) KF2821 et POE et d) SB2745 et POE.

Plusieurs données peuvent être extraites de ces courbes, telles que la viscosité des polymères ainsi que les rapports de viscosités $\eta^*_{\text{POE}}/\eta^*_{\text{PVdF}}$ et des modules de conservation $G'_{\text{POE}}/G'_{\text{PVdF}}$. Ces valeurs importantes pour la mise en place de la morphologie dans les conditions de mélange sont regroupées dans le tableau 2.5. Les rapports de viscosités sont assez éloignés de la valeur de 1. Les valeurs semblent aller par paires : le K741 est proche du KF2821 et le K761 est proche du SB2745. Ces couples ainsi observés sont les mêmes que ceux déjà mis en évidence lors des observations microscopiques.

Polymères	à 0,01 rad.s ⁻¹				à 25 rad.s ⁻¹			
	Viscosité Pa.s	$\eta^*_{\text{POE}} / \eta^*_{\text{VdF}}$	$\eta^*_{\text{PVdF}} / \eta^*_{\text{POE}}$	$G'_{\text{POE}} / G'_{\text{VdF}}$	Viscosité Pa.s	$\eta^*_{\text{POE}} / \eta^*_{\text{VdF}}$	$\eta^*_{\text{PVdF}} / \eta^*_{\text{POE}}$	$G'_{\text{POE}} / G'_{\text{VdF}}$
K741	90300	0,031	32	0,0022	4580	0,258	3,880	0,185
K761	420000	0,007	148	1,19e ⁻⁴	5190	0,227	4,400	0,151
KF2821	84200	0,034	30	0,0015	3250	0,363	2,760	0,264
SB2745	630000	0,005	222	7,68e ⁻⁵	5990	0,197	5,100	0,127
POE	2840	/	/	/	1180	/	/	/

Tableau 2.5: Caractéristiques rhéologiques des polymères à 0,01 et 25 rad.s⁻¹ à 180 °C.

Lors de mesures rhéologiques, il est important de rappeler que les effets de la morphologie d'un système ne sont visibles qu'aux basses fréquences. En effet, à haute fréquence, le système est sollicité dans son ensemble ne laissant pas le temps aux différentes phases de relaxer. En appliquant des fréquences plus basses, les différentes phases relaxent séparément. L'effet des composants, qui influent eux-mêmes sur la morphologie, est ainsi mis en évidence.

En traçant alors les modules de conservation G' des quatre systèmes pour chaque composition en fonction de la fréquence (figures 2.21 A] et B]), un phénomène particulier fait son apparition.

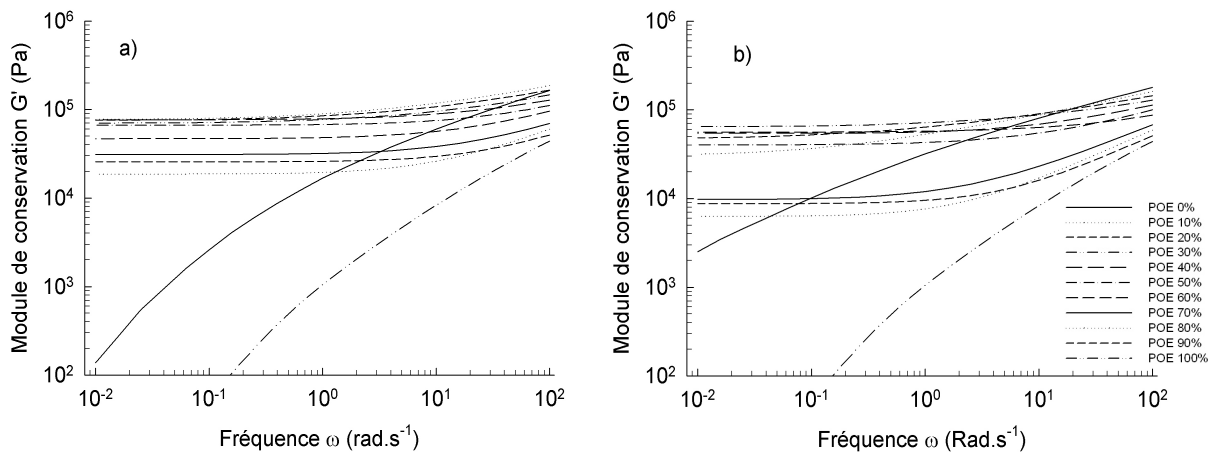


Figure 2.21: A] Module de conservation G' à 180°C en fonction de la fréquence, pour toute la gamme de composition des mélanges a) K741 / POE et b) K761 / POE.

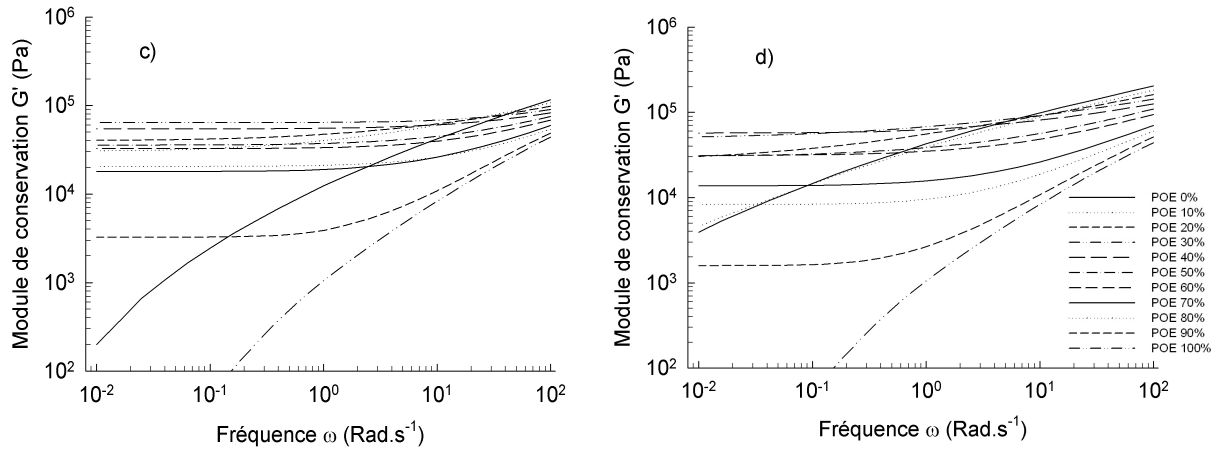


Figure 2.21: B) Module de conservation G' à 180°C en fonction de la fréquence, pour toute la gamme de composition des mélanges c) KF2821 / POE et d) SB2745 / POE.

Grâce à l'ajustement des modules de conservation sur le modèle de Kerner, les courbes des différents pourcentages présentées sur cette figure suivent un ordre logique aux hautes fréquences, partant du module G' le plus élevé du polymère fluoré pur, au module le plus bas du POE. Mais à des fréquences inférieures et dès 10 % de polymère fluoré cet ordre est modifié. La présence d'une autre phase influe énormément sur le comportement de G' . Les courbes se redressent laissant apparaître un phénomène particulier ressemblant à un pseudo-plateau. Un agrandissement de l'échelle du graphe b sur la partie correspondant aux basses fréquences permet une visualisation plus précise de ce comportement (figure 2.22). Les courbes du module de conservation en fonction de la fréquence se croisent pour certaines compositions. De plus les fréquences d'apparition des plateaux sont différentes.

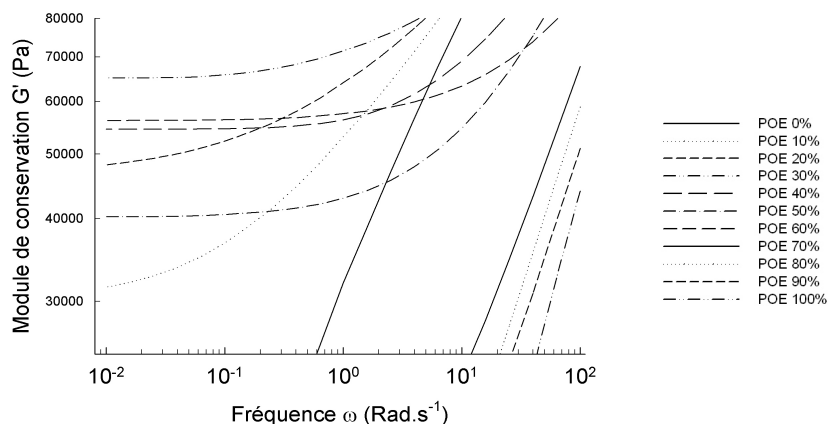


Figure 2.22: Agrandissement sur le module de conservation G' à 180°C en fonction de la fréquence et de la composition pour le mélange K761 / POE.

Ce phénomène observable pour les quatre systèmes peut être mis en valeur en traçant les courbes du module de conservation G' aux basses fréquences en fonction de la composition (figures 2.23).

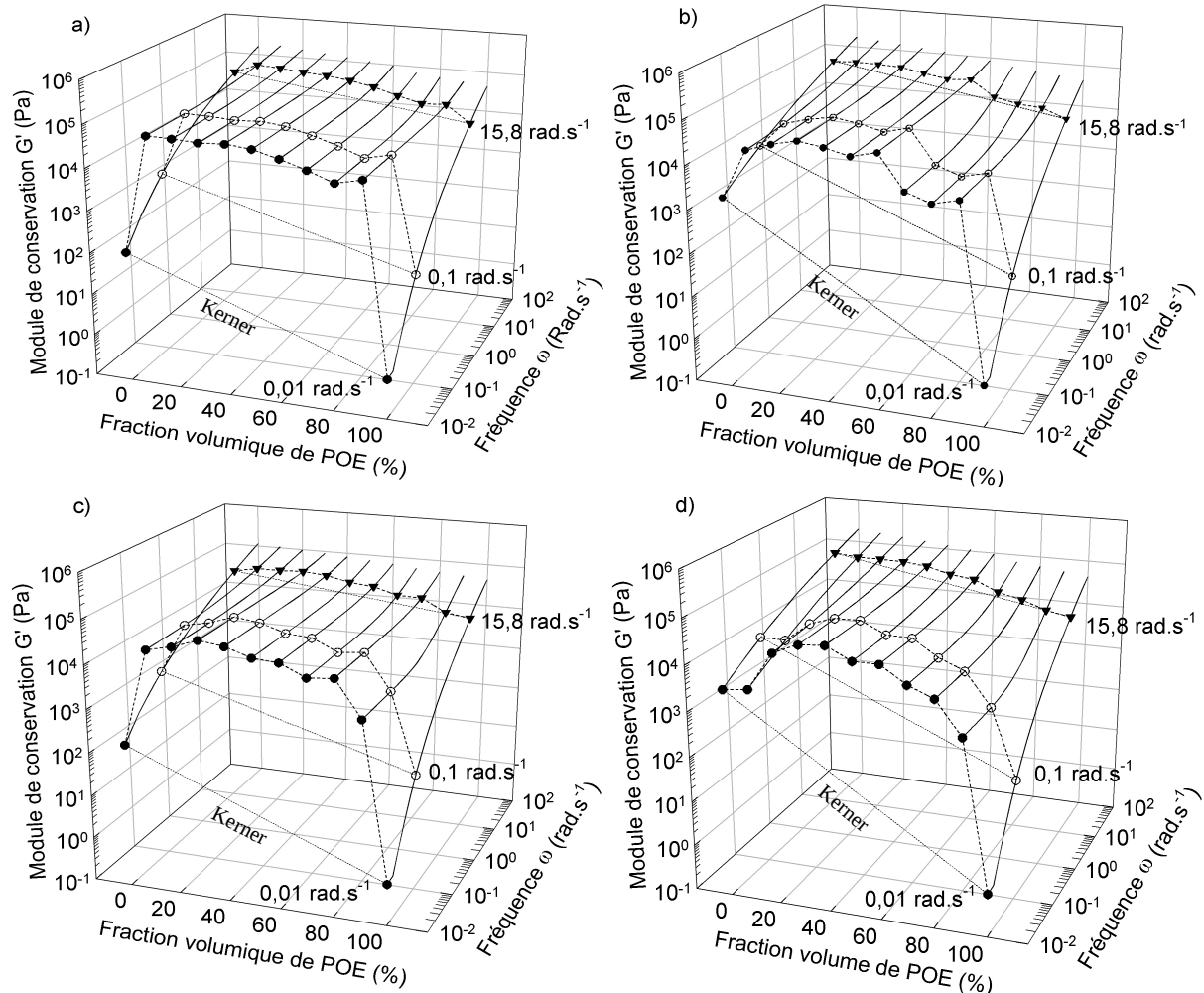


Figure 2.23: Module de conservation G' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ (●), $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ (○) et $15,8 \text{ rad.s}^{-1}$ (▼) pour les mélanges a) K741 / POE, b) K761 / POE, c) KF2821 / POE, d) SB2745 / POE à 180°C pour la gamme complète de composition.

Cet excès d'élasticité (ou extra-élasticité) a été de nombreuses fois évoqué dans la littérature [85, 86]. Il est caractéristique des structures complexes et expliqué par la coexistence de différentes morphologies dans le mélange. Ce phénomène est parfaitement décrit par les travaux de Palierne [98] qui le relie à la relaxation des particules dispersées dans le cas d'une morphologie gouttelettes / matrice, à leur taille et à la tension interfaciale du système. Dans ce modèle, la tension interfaciale crée un excès d'élasticité dû à la variation de l'aire d'interface

générée par la déformation en cisaillement. Plus tard, le modèle de Lee et Park [99] étend ce phénomène aux morphologies co-continues. En associant ces deux études, Castro et al. proposent un modèle qui décrit le comportement rhéologique aux basses fréquences des mélanges binaires de polymères incompatibles. L'extra-élasticité est directement proportionnelle à l'aire d'interface.

Comme le montre la figure 2.24, cette aire augmente lorsque le nombre et la taille des gouttelettes augmentent et diminue lorsque les gouttes percolent pour former les structures continues. Ce phénomène est symétrique et fait apparaître deux maxima sur l'élasticité.

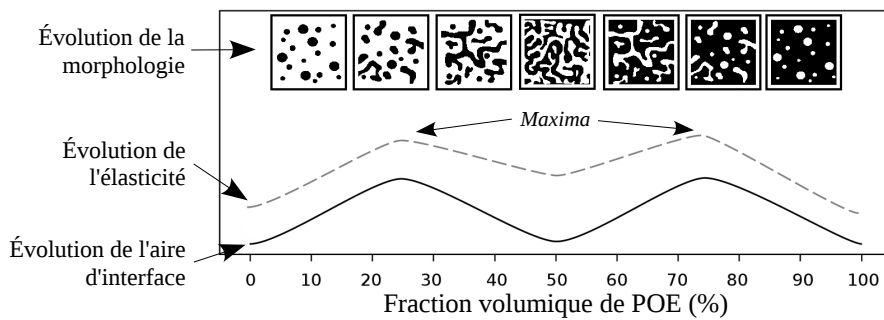


Figure 2.24: Représentation de l'évolution du module de conservation G' à basse fréquence.

L'évolution de l'extra-élasticité se traduit directement sur le module de conservation G' à basse fréquence, qui présente alors aussi des maxima en fonction de la composition. Huitric et al. [84] mettent par exemple en évidence l'existence de ces deux maxima sur G' en étudiant la première différence de contrainte normale en fonction de la composition pour un système PE/PA12. Plus récemment Castro [85] observe encore une fois ces deux maxima des deux côtés des domaines de composition pour un système POE / PVdF (figure 2.25).

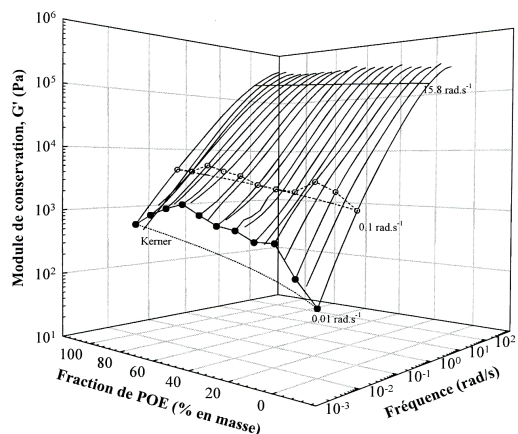


Figure 2.25: Module de conservation G' en fonction de la fréquence à 150 °C sur la gamme complète de composition d'un mélange POE / PVdF [85].

Cependant dans le cas des systèmes étudiés dans cette thèse, la relaxation et le retour à l'équilibre des tensions interfaciales lorsque le seuil de percolation est atteint ne sont pas observés comme dans les cas décrits par Huitric ou Castro. Comme le présente la figure 2.26, les courbes du module de conservation G' de cette étude ont alors la même allure pour les quatre systèmes. Son comportement est symétrique puisqu'il augmente avec la fraction volumique de POE jusqu'à 30 % sur le côté gauche de la courbe, mais aussi avec la fraction volumique de polymère fluoré jusqu'à 35 %, sur le côté droit. Une augmentation de l'aire d'interface est donc bien visible de chaque côté du domaine de composition. Dans la zone intermédiaire, l'extra-élasticité ne diminue pas alors que l'aire interfaciale diminue avec la création de la continuité des phases (observé par MEB). Le phénomène de maxima semble masqué par une relaxation spécifique dans ce domaine de compositions.

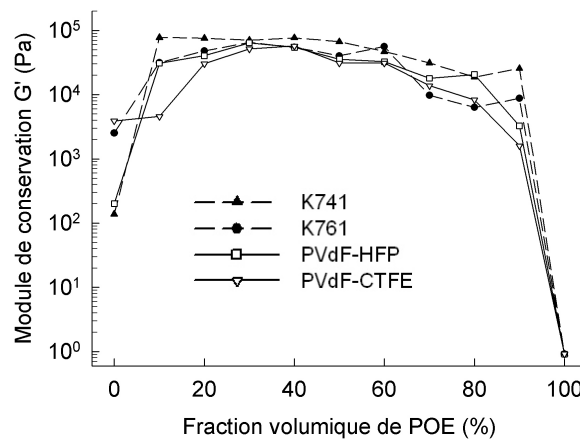


Figure 2.26: Comparaison des modules de conservation G' du K741, K761, KF2821 et SB2745 à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Afin de comprendre le comportement des systèmes étudiés, la relaxation théorique des mélanges peut être calculée. Le temps de relaxation τ_D pour des fluides newtoniens [98] peut ainsi être défini par l'équation suivante, en prenant en compte les effets de la taille des gouttes, de la tension interfaciale entre les différents composants, la viscosité et le rapport de viscosités :

$$\tau_D = \frac{\eta_{0m} R (19 p_0 + 16)(2 p_0 + 3 - 2 \Phi(p_0 - 1))}{4 \gamma_{12} (10(p_0 + 1) - 2 \Phi(5 p_0 + 2))} \quad \text{Équation (2.4)}$$

où η_{0m} est la viscosité de la matrice pour un cisaillement nul, R est la taille de la phase dispersée, Φ est la fraction volumique de la phase dispersée, γ_{12} est la tension interfaciale entre les composants et p_0 est le rapport de viscosité pour un cisaillement nul.

La tension interfaciale entre les phases γ_{12} des différents systèmes peut être calculée grâce à une équation établie par Owens Wendt [100] et Kaelble [101]. Cette équation fait intervenir les tensions de surface γ , les interactions dispersives γ^d et les interactions polaires γ^p de chaque composant :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad \text{Équation (2.5)}$$

Dans le cas des systèmes étudiés, seules les valeurs de γ , γ^d et γ^p pour les homopolymères PVdF, homopolymères HFP et les homopolymères CTFE sont disponibles dans la littérature [102-105]. Afin de calculer celles des copolymères, une simple loi de mélange a été utilisée :

$$\gamma_{covo} = \gamma_{poly1} \times \%_{poly1} + \gamma_{poly2} \times \%_{poly2} \quad \text{Équation (2.6)}$$

Les résultats des calculs des tensions de surface γ , interactions dispersives γ^d , interactions polaires γ^p pour les différents homopolymères et copolymères, ainsi que les tensions interfaciales γ_{12} de chaque système sont donnés dans le tableau 2.6. Les différentes tensions calculées pour les polymères étudiés montrent des valeurs très similaires. Il n'y a pas de différences selon la structure chimique du matériau.

Polymères	POE	Homopolymère VdF (K741 et K761)	Homopolymère HFP	Homopolymère CTFE	KF2821 11wt% HFP	SB2745 4wt% CTFE
γ mJ/m ²	42,8	33,8	17,0	30,9	32,0	33,7
γ^d mJ/m ²	30,6	31,1	14,0	22,2	29,2	30,7
γ^p mJ/m ²	12,2	2,7	3,0	8,7	2,7	2,9
$\gamma_{VdF/POE}$ mJ/m ²	/	3,4	6,3	1,0	3,5	3,3

Tableau 2.6: Tensions interfaciales des différents systèmes.

L'accès à la tension interfaciale du mélange permet maintenant, grâce à l'équation 2.4, d'obtenir le temps de relaxation théorique de chaque système. τ_D est alors calculé pour 10 % volumique de gouttelettes des deux côtés de l'échelle de composition. Les données des

viscosités à basse fréquence définies précédemment sont utilisées en les considérant pour un cisaillement nul. La taille moyenne des particules dispersées a été mesurée lors des analyses MEB et est considérée comme étant proche de 1,5 μm de diamètre. Les temps de relaxation ainsi calculés pour chaque système (matrice + phase dispersée) ainsi que les temps de relaxation des matériaux purs sont indiqués dans le tableau suivant (tableau 2.7).

<i>Matrice</i>	<i>Gouttelettes</i>	<i>Temps de relaxation du mélange (s)</i>	<i>Temps de relaxation du polymère de la matrice (s)</i>	<i>Temps de relaxation du polymère de la phase dispersée (s)</i>
<i>PVdF (K741 et K761)</i>	<i>POE</i>	89	> 100	1
<i>PVdF-HFP (KF2821)</i>	<i>POE</i>	18	25	1
<i>PVdF-CTFE (SB2745)</i>	<i>POE</i>	137	> 100	1
<i>POE</i>	<i>PVdF (K741 et K761)</i>	124	1	> 100
<i>POE</i>	<i>PVdF-HFP (KF2821)</i>	25	1	25
<i>POE</i>	<i>PVdF-CTFE (SB2745)</i>	192	1	> 100

Tableau 2.7: Temps de relaxation des différents systèmes pour une phase dispersée de 10 % volumique.

Les calculs obtenus montrent que dans tous les cas, les temps de relaxation sont très longs. Par exemple, le temps de relaxation calculé pour le POE pur est de 1 s, mais l'étude des figures 2.20 montre que les courbes du module de conservation G' et du module de perte G'' du POE atteignent tout juste les pentes de 2 et de 1 de l'écoulement à la plus basse fréquence ($0,01 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$). La même observation peut être faite pour les différents polymères fluorés qui sont encore plus distants de la zone d'écoulement. Lors de la manipulation, la fréquence ne descend donc pas assez bas pour laisser le temps aux phases de relaxer. L'effet de la morphologie dans cette zone devrait montrer une extra-élasticité diminuant avec l'aire interfaciale lors de la coalescence. Hors, cet effet est ici masqué. Les courbes de G' obtenues ne présentent pas de maxima observés par exemple par Castro. À la place, elles laissent apparaître un plateau. La relaxation des phases est en dehors de la fenêtre d'expérimentation imposée par les fréquences, qui limitent donc les investigations menées sur les systèmes. En effet, à cause des hautes viscosités des polymères fluorés utilisés, la relaxation des gouttelettes et donc de l'interface est très lente.

Lorsque les courbes de G' à basse fréquence sont superposées aux courbes de co-continuité obtenues par extraction sélective dans l'étude de Castro, une concordance entre le domaine de co-continuité et le comportement particulier de G' est clairement observé (figure 2.27).

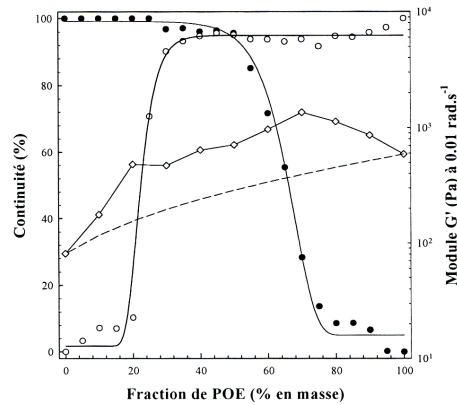


Figure 2.27: Superposition des courbes de continuité (\circ POE, \bullet PVdF) et du module G' à 0.01 rad.s^{-1} et $150 \text{ }^\circ\text{C}$ (\diamond) [85].

Dans le cas des quatre systèmes étudiés ici, la superposition des points de G' à basse fréquence avec les courbes de continuité obtenues lors de l'extraction sélective (figure 2.28), est aussi visible. Il y a en effet une augmentation de façon symétrique jusqu'à la percolation des deux phases. Le module G' augmente alors jusqu'à atteindre 30 % de POE du côté gauche des courbes. Pour la percolation de la phase fluorée, du côté droit des courbes, le module G' augmente jusqu'à 35 % de polymère fluoré. Les observations sont identiques entre les systèmes, excepté pour le K741 qui ne montre pas de percolation avant 50 % de PVdF lors de l'extraction sélective.

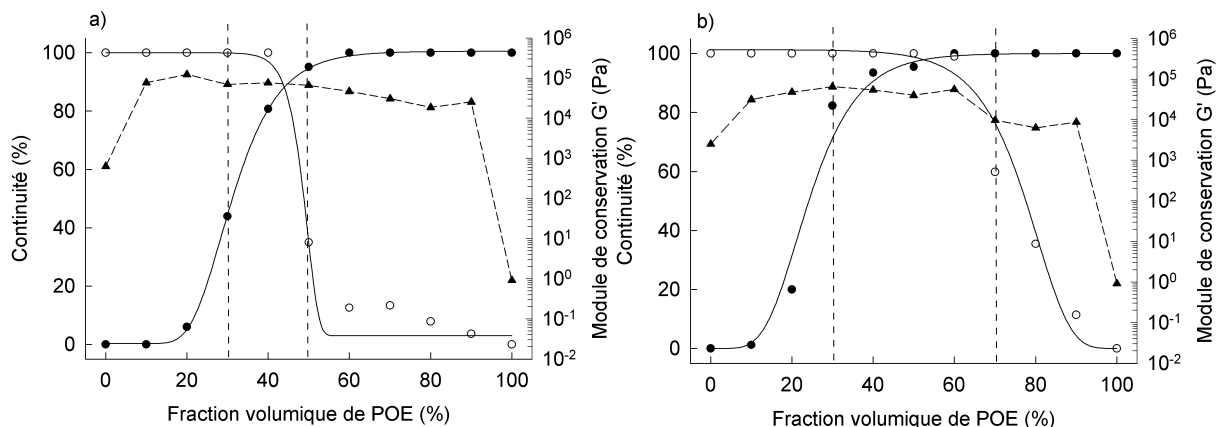


Figure 2.28: A) Superposition des courbes de continuité et du module de conservation G' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les mélanges a) K741, b) K761.

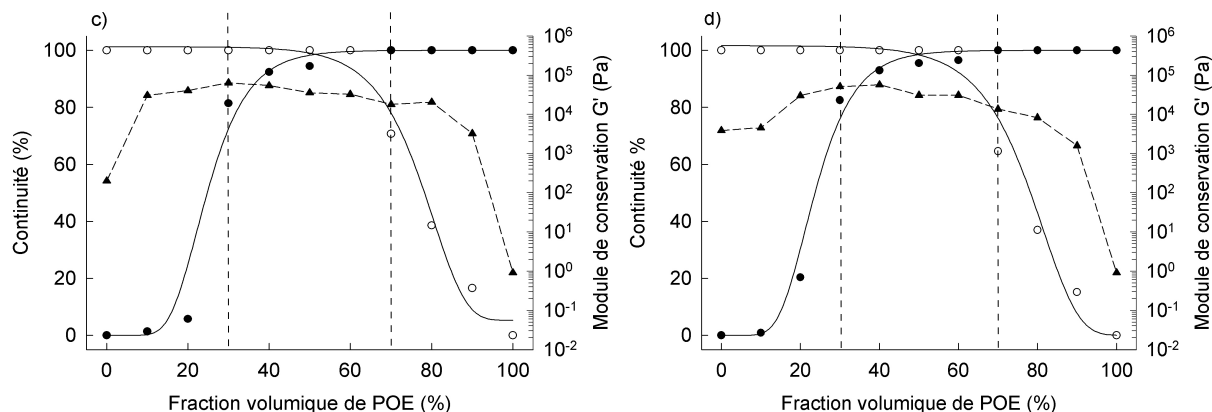


Figure 2.28: B] Superposition des courbes de continuité et du module de conservation G' à $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pour les mélanges c) KF2621 et d) SB2745.

Dans trois des quatre systèmes étudiés ici, la superposition des points du module de conservation à basse fréquence avec les courbes de co-continuité obtenues lors de l'extraction sélective décrit la percolation du système. Pour le quatrième système composé de K741, il semble que l'extraction du PVdF montre une anomalie. Son cas spécifique sera développé en partie 2.4.4.

Dans le cadre de cette partie, il est important de souligner que l'apparition de deux maxima est controversée par certaines études. Comme présenté dans le premier chapitre, Steinmann [87, 88] met en évidence la présence d'un seul maximum sur le module G' à basse fréquence avec différents mélanges de PMMA et de PS (figure 1.38). Cependant l'auteur observe une morphologie co-continue pour une composition unique de 50 / 50. Sur tout le reste du domaine de composition, toutes les morphologies semblent être de type gouttelettes dispersées. L'aire d'interface augmente alors de façon symétrique avec l'augmentation du nombre et de la taille des gouttes jusqu'à la seule zone de co-continuité où la composition est de 50 / 50. Le module de conservation G' ne présente alors qu'un seul maximum sur cette composition. Les conditions de malaxage imposent ici un domaine de continuité basé sur une seule composition, mais des modifications sur le taux de cisaillement, sur le temps de séjour ou sur les températures intervenant lors du malaxage pourraient par exemple élargir ce domaine et peut-être faire apparaître deux maxima.

2.4.3. Influence de la structure chimique sur la fenêtre de co-continuité

À partir des résultats provenant de l'extraction sélective, des observations MEB et du comportement viscoélastique en fondu, il semble que la variation de la structure chimique des différents matériaux homopolymères et copolymères étudiés n'a pas une influence déterminante, ni sur les limites des domaines de continuité, ni sur le comportement élastique à basse fréquence. En effet la superposition des modules de conservation G' à basse fréquence (figure 2.26) et la superposition des courbes d'extraction des différents systèmes (figure 2.12) (le K741 mis à part) ne montrent pas de différence.

Ceci est cohérent avec le modèle proposé par Castro [85] qui considère l'équilibre entre la rupture et la coalescence en utilisant l'approche de Tokita [61]. A partir de ce modèle, une équation permettant de définir les limites de la fenêtre de continuité (Φ^*) a été proposée :

$$\Phi^* = \frac{\eta_m \pi \dot{\gamma}}{4 P E} / \left(1 + \frac{3 \eta_m \dot{\gamma}}{Ca_{crit} E} \right) \quad \text{Équation (2.7)}$$

Avec η_m : Viscosité de la phase majoritaire dans les conditions de mélange
 P : Probabilité de coalescence d'une goutte
 E : Énergie de rupture cohésive de la phase minoritaire dans le mélange fondu
 Ca_{crit} : Nombre capillaire critique dépendant du rapport de viscosités et des conditions de mélange

En l'absence de compatibilisant entre les polymères dans le mélange, la probabilité P peut être considérée égale à 1 puisque tout événement aboutissant à une collision des gouttes peut conduire à la coalescence.

Le nombre capillaire critique Ca_{crit} dépendant du rapport de viscosités et du taux de cisaillement peut être calculé selon la relation de De Bruijn [60]. Introduite en partie bibliographie 1.3.2.1, cette relation représente Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosités λ et du type d'écoulement dont dépendent les paramètres C_1, C_2, C_3, C_4 et C_5 :

$$\log Ca_{crit} = C_1 + C_2 \log \lambda + C_3 (\log \lambda)^2 + \frac{C_4}{\log \lambda + C_5} \quad \text{Équation (2.8)}$$

Il est tout d'abord intéressant de constater que cette relation (équation 2.8) ne dépend pas explicitement de la tension interfaciale entre les composants du mélange (γ_{12}). Par conséquent, bien que les variations de la structure chimique de la chaîne polymère influent sur les tensions interfaciales du mélange, elles ne modifient pas Ca_{crit} et n'ont donc aucun effet sur les limites de la fenêtre de continuité Φ^* (équation 2.7).

Quoi qu'il en soit, les calculs des tensions interfaciales réalisés pour les systèmes de cette étude (tableau 2.6) ne montrent pas de grandes différences entre les polymères fluorés. L'effet apporté par chacun sera donc équivalent pour chaque système.

Une deuxième observation peut être faite. Lorsque le POE est en phase majoritaire, le rapport de viscosités ($\lambda = \eta_{vdf \text{ dispersée}} / \eta_{POE \text{ matrice}}$) est compris entre 3 et 5 pour les quatre systèmes. En se plaçant sur la courbe de Grace [59] qui trace le nombre critique en fonction du rapport de viscosités selon le type d'écoulement, le nombre capillaire critique en cisaillement peut être considéré comme infini pour les différentes structures (figure 2.29). L'équation 2.7 de Φ^* devient alors

$$\Phi^* = \frac{\eta_{POE} \pi \dot{\gamma}}{4 E_{vdf}} \quad \text{Équation (2.9)}$$

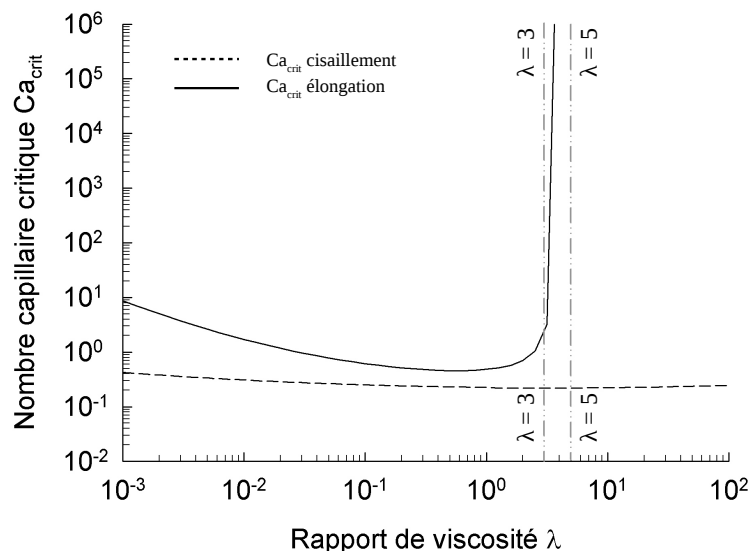


Figure 2.29: Courbe de Grace, Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosité λ .

Cette équation 2.9 définit ainsi les limites du côté droit des diagrammes de continuité, aux hautes compositions en POE.

Pour une énergie de rupture similaire, qui est cohérente avec une tension de surface des polymères équivalente, les limites droites ne dépendent pas de la phase dispersée dans le mélange. Grâce à la valeur expérimentale de cette limite déterminée précédemment par extraction sélective, l'énergie de rupture en fondu peut être estimée entre 60 et 80 kJ/m³.

Lorsque le POE est en phase minoritaire, le nombre capillaire critique devient proche de la valeur unitaire. L'équation 2.7 peut alors être réécrite de la façon suivante :

$$\Phi^* = \frac{\eta_{VdF} \pi \dot{\gamma}}{4 E_{POE}} / \left(1 + \frac{3 \eta_{VdF} \dot{\gamma}}{E_{POE}} \right) \quad \text{Équation (2.10)}$$

Elle traduit cette fois le côté gauche des limites de la fenêtre de continuité, où le polymère fluoré est en phase majoritaire. Avec une énergie de rupture de 300 kJ/m³ précédemment mesurée [85], les limites du domaine de continuité résident bien dans la gamme de composition expérimentale, même si ces limites ne sont pas forcément constantes d'un système à l'autre.

Si le nombre capillaire critique est une constante ne dépendant pas des tensions interfaciales γ_{12} des composants, ce n'est pas le cas du nombre capillaire Ca. Ce nombre Ca est une valeur importante dans la mise en place des morphologies. S'il dépasse le nombre capillaire critique Ca_{crit} pour un temps suffisamment long, les mécanismes de rupture seront amorcés. Il est calculé selon la formule suivante

$$Ca = \frac{\eta_m R \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} \quad \text{Équation (2.11)}$$

avec R le rayon moyen de la goutte estimé à 1,5 µm pour chaque phase dispersée et le taux de cisaillement à 25 s⁻¹. Grâce aux différentes valeurs des viscosités et des tensions interfaciales calculées précédemment, Ca devient accessible lorsque le polymère fluoré est matrice et lorsque le POE est matrice.

Polymère	K741	K761	KF2821	SB2745	POE
$\gamma_{VdF/POE}$ mJ/m ²	3,4	3,4	3,5	3,3	de 3,3 à 3,5
Viscosité $\eta_{matrice}$ Pa.s	4580	5190	3250	5990	1180
$\eta^*_{POE} / \eta^*_{VdF}$ VdF matrice	0,258	0,227	0,363	0,197	/
$\eta^*_{VdF} / \eta^*_{POE}$ POE matrice	3,88	4,40	2,76	5,10	/
Ca lorsque matrice	0,051	0,057	0,035	0,068	0,013

Tableau 2.8: Nombre capillaire des différents systèmes.

En rappelant les valeurs des viscosités et de tensions interfaciales des systèmes, ce tableau 2.8 permet de calculer le nombre capillaire Ca pour les quatre mélanges lorsque chacune des phases est matrice. Les valeurs ainsi calculées sont très proches lorsque les phases fluorées sont matrices. Cette similitude peut être mise en évidence en plaçant les nombres capillaires Ca des différents systèmes sur la courbe de Grace [59] qui trace le nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosités selon le type d'écoulement (figure 2.30).

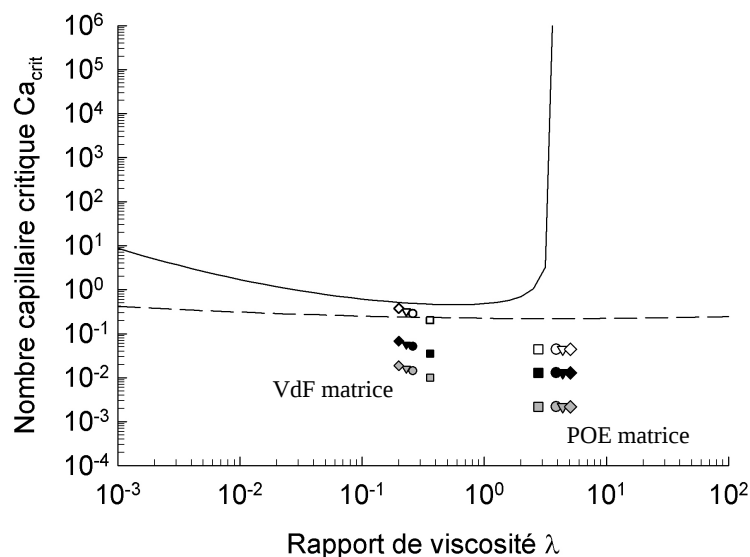


Figure 2.30: Nombre capillaire critique Ca_{crit} en fonction du rapport de viscosités et du type d'écoulement. Nombre capillaire Ca pour le K741 ●, K761 ▼, KF2821 ■ et le SB2745 ◆, avec la tension interfaciale calculée γ_{12} (noir), $\gamma_{min}=1\text{mJ/m}^2$ (blanc) et $\gamma_{max}=20\text{mJ/m}^2$ (gris). À gauche avec polymères fluorés comme matrice, à droite avec POE comme matrice.

Cette figure montre que les quatre systèmes (points noirs) sont proches et regroupés en dessous des courbes du Ca_{crit} suivant le type de matrice. Cela indique donc un comportement similaire dans les mécanismes de formation de la morphologie.

En calculant les limites de Ca avec les tensions interfaciales minimale $\gamma_{min} = 1 \text{ mJ/m}^2$ (points blancs) et maximale $\gamma_{max} = 20 \text{ mJ/m}^2$ (points gris) connues pour le domaine des polymères, il est possible de s'assurer que la structure des systèmes étudiés est forcément stable et en dessous de Ca_{crit} , et ce pour n'importe quelle valeur de γ_{12} . Néanmoins, il est tout de même possible de mettre en place des morphologies issues de ruptures et de coalescences de gouttes sur ces systèmes. Le cisaillement appliqué est donc beaucoup plus complexe lors du malaxage.

Les similitudes entre les mélanges, quel que soit le type de polymère fluoré utilisé, montrent que leurs natures et leurs structures chimiques sont d'une importance mineure en comparaison avec les caractéristiques rhéologiques. Les propriétés rhéologiques gouvernent donc à la fois les développements de la morphologie et la stabilité de la structure.

Les morphologies révélées lors des observations microscopiques dépendent elles aussi des caractéristiques rhéologiques. Il n'est donc pas aberrant de retrouver les mêmes évolutions sur la structure des mélanges. Cependant, les variations de taille des réseaux entre les mélanges à base de K741 et de KF2821 puis de K761 et SB2745 (figures 2.17 et 2.18) sont dues aux différences de viscosités et de rapport de viscosités entre les systèmes.

Comme rappelé sur la figure 2.31 a) et b), la morphologie obtenue présente une structure plus fine lorsque la viscosité du polymère fluoré en tant que matrice est élevée (K761) et plus grossière lorsque qu'elle est basse (KF2821).

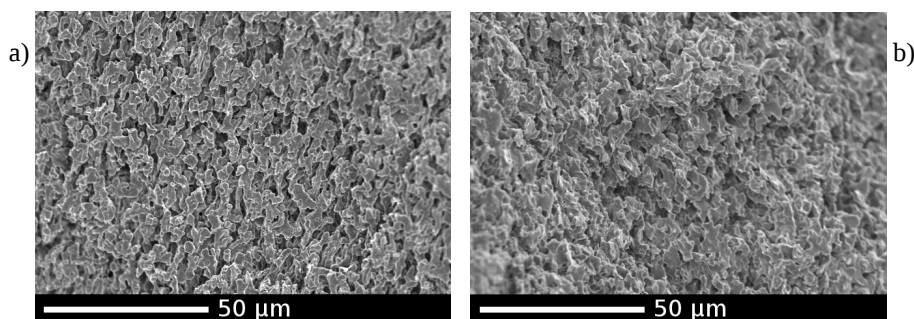


Figure 2.31: A) Images MEB de mélanges de K761 / POE ; a) avec 50 % volumique de POE après extraction du POE , b) avec 40 % volumique de POE après extraction du VdF.

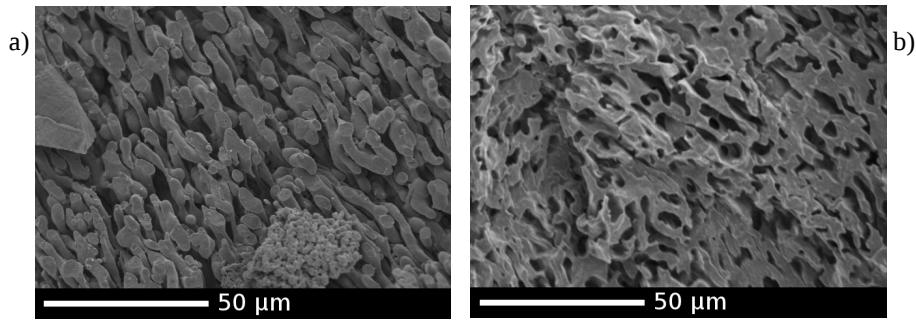


Figure 2.31: B) Images MEB de mélanges de KF2821 / POE ; a) avec 50 % volumique de POE après extraction du POE , b) avec 40 % volumique de POE après extraction du VdF.

Il est généralement admis qu'un rapport de viscosités de la phase dispersée sur la matrice égal à 1 conduit à une phase dispersée de plus petit diamètre et à une morphologie des réseaux co-continus plus fine. Cependant, certains travaux [106, 107] montrent qu'un rapport de viscosités faible est plus favorable à la mise en place d'une morphologie fine. Une matrice de haute viscosité améliore donc la rupture des gouttes de la phase dispersée grâce à un transfert de la contrainte de cisaillement beaucoup plus efficace. Inversement, une matrice de basse viscosité agit souvent comme un lubrifiant pour la phase dispersée en empêchant les gouttelettes de se briser, le réseau final est alors de diamètre plus gros.

La viscosité des polymères fluorés utilisés comme matrice influe de plus sur le nombre capillaire Ca . Plus la viscosité du VdF augmente, plus Ca augmente, et plus il se rapproche du nombre capillaire critique Ca_{crit} (figure 2.30). Les mécanismes de coalescence et de rupture se mettent alors plus facilement en place, aboutissant à une structure plus fine (cas du K761). Inversement, plus la viscosité diminue, plus on s'éloigne du Ca_{crit} . Les structures sont alors plus grossières (cas du KF2821).

Lorsque le POE constitue la matrice, les Ca des différents mélanges sont alignés à égales distances du Ca_{crit} (figure 2.30), il n'y a plus d'effet induit par la viscosité de la matrice. Les différences de taille de la structure ne sont alors plus visibles et les morphologies des quatre systèmes sont plus proches (figure 2.18, milieu et droite). Cependant, la température de transition vitreuse très basse et la prise d'humidité du POE fragilisent la structure lors des manipulations, de la cryofracture et des observations. Les images MEB, dans le cas de matrice de POE, ne permettent donc pas de conclure de façon précise sur la taille des structures.

2.4.4. Cas particulier du K741

Les différences observées entre les courbes de continuité du K741 et les trois autres systèmes sont en contradiction avec la précédente étude rhéologique. En effet le domaine de continuité de cet homopolymère, défini par extraction sélective, est plus étroit, alors que son comportement en fondu est similaire aux autres mélanges : les quatre courbes rhéologiques de G' à basse fréquence sont identiques et les quatre tensions interfaciales et nombres capillaires calculés très proches. De plus les propriétés de viscosité du K741 sont semblables au KF2821. Toutes ces similitudes nous amènent à penser que l'évolution de la morphologie doit être identique dans les quatre mélanges réalisés. Il est donc surprenant de constater une telle anomalie sur la courbe d'extraction du K741 (figure 2.32).

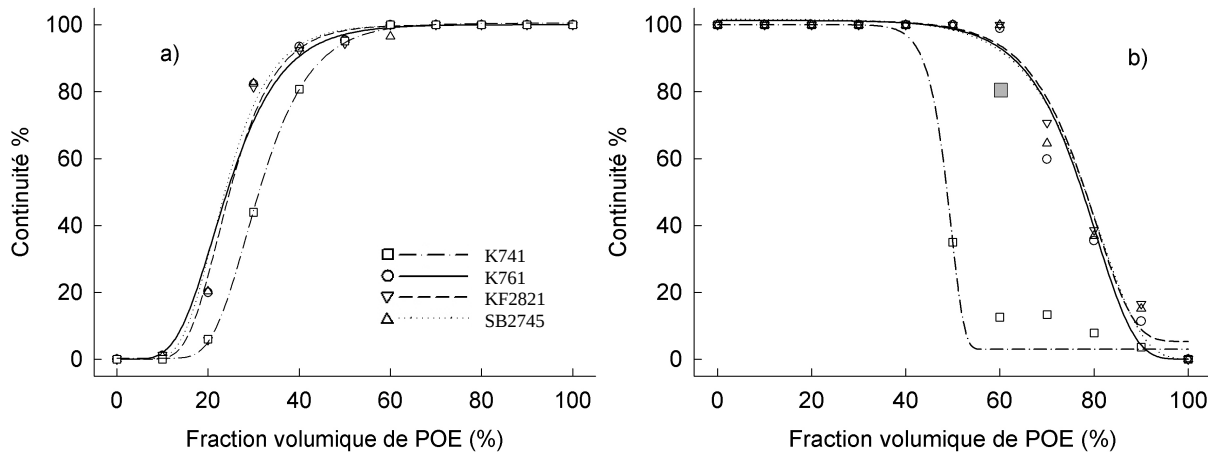


Figure 2.32: Rappel des courbes d'extraction superposées pour les quatre systèmes; a) extraction du POE, b) extraction du PVdF.

En observant par microscopie électronique la morphologie d'un mélange de K741 et de POE avec 50 % volumique de POE, on remarque que l'extraction du POE à 100 % laisse une matrice clairement continue de la phase fluorée (figure 2.33 a). Ceci prouve que les phases sont co-continues. Le réseau créé par l'extraction du K741 doit alors être continue dans la matrice de POE (figure 2.33 b). De plus, la suite de l'étude montre que l'extraction d'un film composé de K741 et de 60 % volumique de POE aboutit aussi à une morphologie co-continue. La continuité théorique atteint donc un minimum de 80 % à cette composition (carré gris figure 2.32 b). Or les courbes de continuité contredisent ces faits et montrent que le

pourcentage de continuité atteint faiblement les 40 %. Malgré la morphologie co-continue des deux phases, le K741 n'est donc pas totalement extrait.

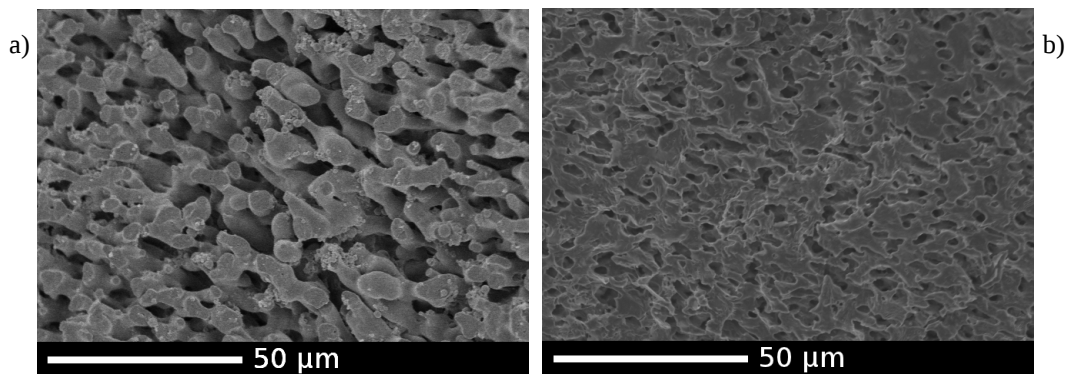


Figure 2.33: Images MEB d'un mélange de K741 / POE à 50 / 50. a) Matrice K741 après extraction du POE ; b) Matrice POE après extraction du K741, x1000.

Le problème semble donc situé au niveau de l'extraction même du polymère fluoré K741 par le solvant NMP, qui semble beaucoup moins efficace que pour les autres polymères. L'affinité de ce polymère avec le solvant est peut être moins importante, empêchant celui-ci de remonter profondément par capillarité dans le réseau. La présence d'un additif entrant dans la formulation industrielle de ce produit commercial pourrait par exemple expliquer une telle différence.

2.5. Synthèse

Le contrôle et la caractérisation de la morphologie d'un mélange binaire de polymères incompatibles sont critiques pour les performances de l'application finale. Comme montré dans cette partie, de nombreux moyens expérimentaux permettent de comprendre son évolution et de définir les paramètres liés à son mécanisme.

La caractérisation des domaines de co-continuité et de la morphologie des quatre systèmes POE / polymères fluorés a été étudiée. Grâce à l'utilisation d'un solvant sélectif approprié, la morphologie a pu être identifiée pour chaque composition des systèmes. Les analyses microscopiques ont permis de confirmer la présence de ces domaines mais aussi de visualiser l'évolution de la morphologie qui suit la même allure pour les quatre systèmes. Les

différences révélées sur la taille des réseaux de POE et de polymères fluorés lors des observations microscopiques dépendent seulement des valeurs des viscosités et du rapport de viscosités des polymères, différents pour chaque mélange.

Les domaines de co-continuité sont identiques pour trois des systèmes et sont compris entre 30 % et 65 % volumique de la phase POE. Une anomalie sur l'extraction du K741 par la NMP réduit le domaine entre 40 % et 50 % alors qu'il est normalement continu jusqu'à 60 %. Une différence de formulation lors du processus industriel pourrait expliquer ceci.

Les mesures viscoélastiques en cisaillement oscillatoire semblent liées avec le domaine de continuité. En accord avec la bibliographie, cette technique semble être un outil adapté dans la détermination de ce domaine. Cependant, alors que l'élasticité doit dépendre de la morphologie dans le domaine de basse fréquence, celle des polymères fluorés est trop élevée, empêchant les phases de relaxer. Un pseudo-plateau est alors observé sur le module de conservation à basse fréquence quelque soit la composition du mélange. L'excès d'élasticité imposée par l'aire interfaciale est alors cachée par l'élasticité des composants du mélange. Le comportement similaire des différents systèmes est aussi mis en évidence par cette étude rhéologique.

Même si les paramètres de cisaillement, de température et de temps de séjours utilisés lors du mélange sont importants, les développements de la morphologie et la stabilité de la structure sont chacune gouvernées par les propriétés rhéologiques des matériaux. La nature et la structure des différents polymères utilisés dans cette étude sont d'une importance mineure en comparaison des caractéristiques rhéologiques des matériaux.

Chapitre 3

Élaboration de membranes poreuses par extrusion

3. Élaboration de membranes poreuses par extrusion

Présenté dans la partie introduction, l'enjeu technologique de cette étude est d'aboutir à la réalisation de membranes poreuses par une méthode d'extrusion transférable à l'échelle industrielle. La membrane extrudée doit alors présenter une morphologie co-continue afin de pouvoir aboutir à la porosité nécessaire pour son utilisation en tant que séparateur pour supercapacités.

La partie précédente a montré qu'il était possible de caractériser et surtout de contrôler l'évolution de la morphologie co-continue dans un mélange binaire grâce aux paramètres de transformation. Ce chapitre reprend donc ces différents paramètres et les utilise afin de réaliser un film extrudé bi-composant, présentant une morphologie co-continue.

Avant de démarrer des manipulations sur une extrudeuse bivaissée consommatrice de matière, il convient de s'assurer de la faisabilité de l'extrusion des matériaux sur une mini-extrudeuse de laboratoire de plus faible capacité. Après chaque étape de la réalisation de la membrane poreuse, la composition est contrôlée par des mesures thermogravimétriques. Des observations microscopiques permettent de vérifier l'état de la morphologie présentée par le film poreux. Après des tests d'irradiation gamma permettant d'améliorer les propriétés des films extrudés, la membrane finale est caractérisée suivant plusieurs aspects. Des essais mécaniques, de conductivité et de porosité sont alors effectués.

3.1. Extrusion de films sur mini-extrudeuse de laboratoire

En avançant dans le projet, les partenaires réalisent sur les matériaux différents tests de propriétés mécaniques, de conductivité, de résistance aux solvants ou encore de comportement à l'irradiation. Les résultats montrent que certains polymères sont mieux adaptés que d'autres pour notre application. C'est ainsi qu'à cette étape du projet, les deux homopolymères K741 et K761 ont été sélectionnés pour la suite de l'étude.

3.1.1. Description de la mini-extrudeuse bivis et du protocole d'extrusion

Les premiers essais d'extrusion de films sont réalisés à petite échelle sur une mini-extrudeuse de laboratoire MiniLabII de Thermo Scientific. Cette extrudeuse est composée de deux vis coniques co-rotatives et d'un canal de recirculation (figure 3.1). Une valve bypass, permet de contrôler le passage de la matière soit en mode extrusion soit en mode cycle, permettant ainsi d'augmenter le temps de séjour de l'échantillon dans l'appareil.

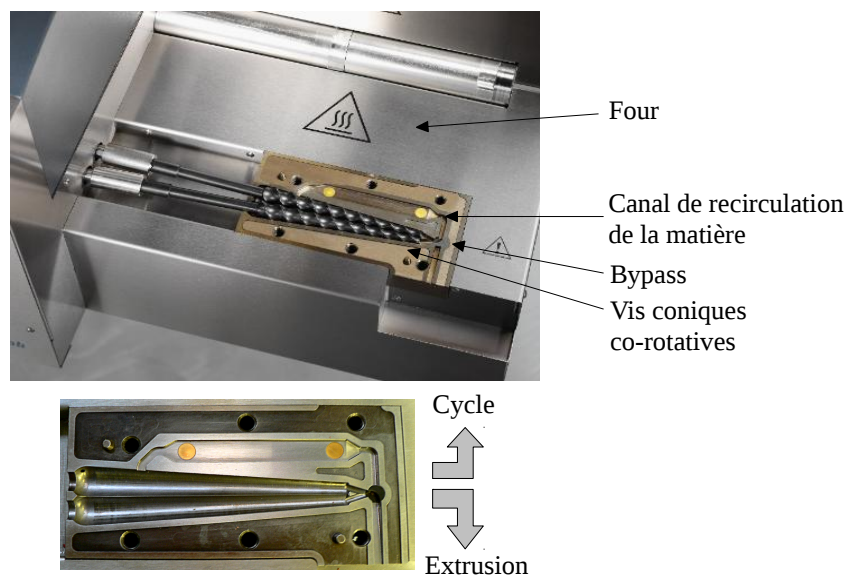


Figure 3.1: Mini-extrudeuse Thermo Scientific MiniLabII.

La matière peut être extrudée au travers de filières de type jonc ou de filières plates. Pour réaliser les films, deux filières plates de dimensions 100 μm d'entrefer pour 0,5 cm de largeur pour la plus petite et 500 μm d'entrefer pour 3,2 cm de largeur pour la plus grande ont été utilisées (figure 3.2). La plus grande, usinée au laboratoire, dispose d'un canal d'alimentation en T permettant une diminution de la pression et une bonne distribution de la matière sur toute la largeur de la filière.

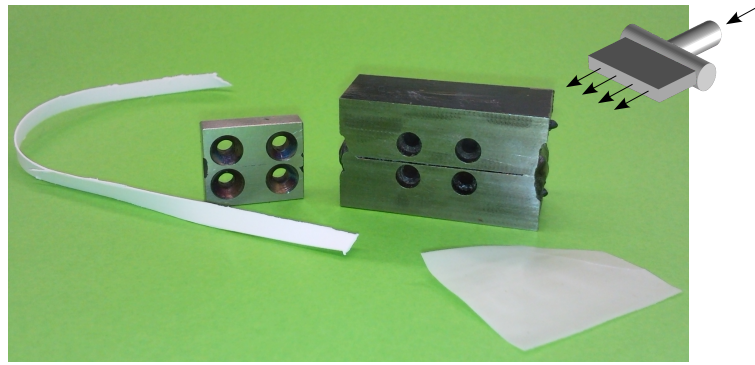


Figure 3.2: Présentation des deux filières différentes.

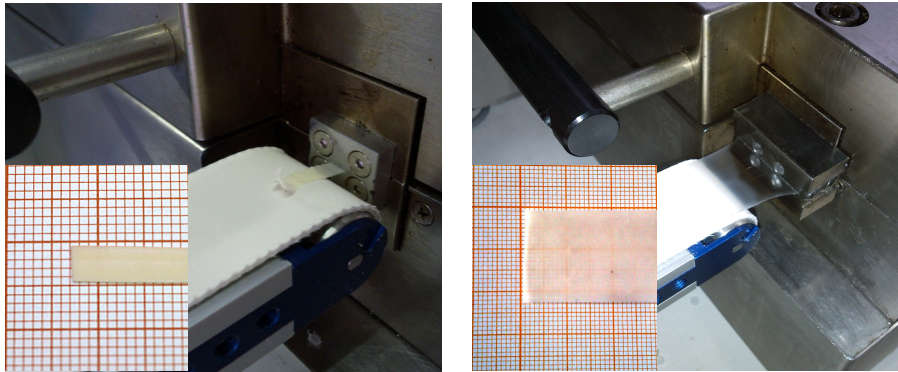


Figure 3.3: Films extrudés au travers des deux filières différentes.

Afin de respecter les mêmes conditions de transformation que lors de l'étude du domaine de co-continuité des mélanges (partie 2.1) et afin de limiter la dégradation du POE, un pré-mélange réalisé au mélangeur interne est utilisé pour alimenter la mini-extrudeuse. La membrane est alors plus homogène en sortie de filière. Le protocole adopté pour l'extrusion des films comporte donc deux étapes. La première étape consiste à mélanger le POE et le polymère fluoré au mélangeur interne dans des conditions identiques à la partie 2.1 : la température est fixée à 180 °C et la vitesse de rotation des vis à 50 trs.min⁻¹ et le temps de séjour à 7 minutes. Le mélange obtenu est ensuite broyé à froid en petits morceaux de quelques millimètres. La deuxième étape consiste à alimenter la mini-extrudeuse avec cette « poudre » de façon à obtenir une extrusion continue du film à 180 °C avec une rotation des vis de 50 trs.min⁻¹. Les films extrudés par la filière d'entrefer 500 µm présentent une épaisseur d'environ 60 µm après étirage.

3.1.2. Mesure de la composition des films extrudés par thermogravimétrie

Le protocole d'extrusion de membrane sur mini-extrudeuse comporte de nombreuses étapes (pré-mélange au mélangeur interne, broyage, extrusion). Il convient alors de s'assurer que le produit final correspond à la formulation attendue et qu'il n'y a pas de perte ni dégradation du POE. Deux mesures ATG sont alors réalisées sur un mélange de K761 / POE avec 50 % massique de POE, avant extraction et après extraction du POE (figure 3.4).

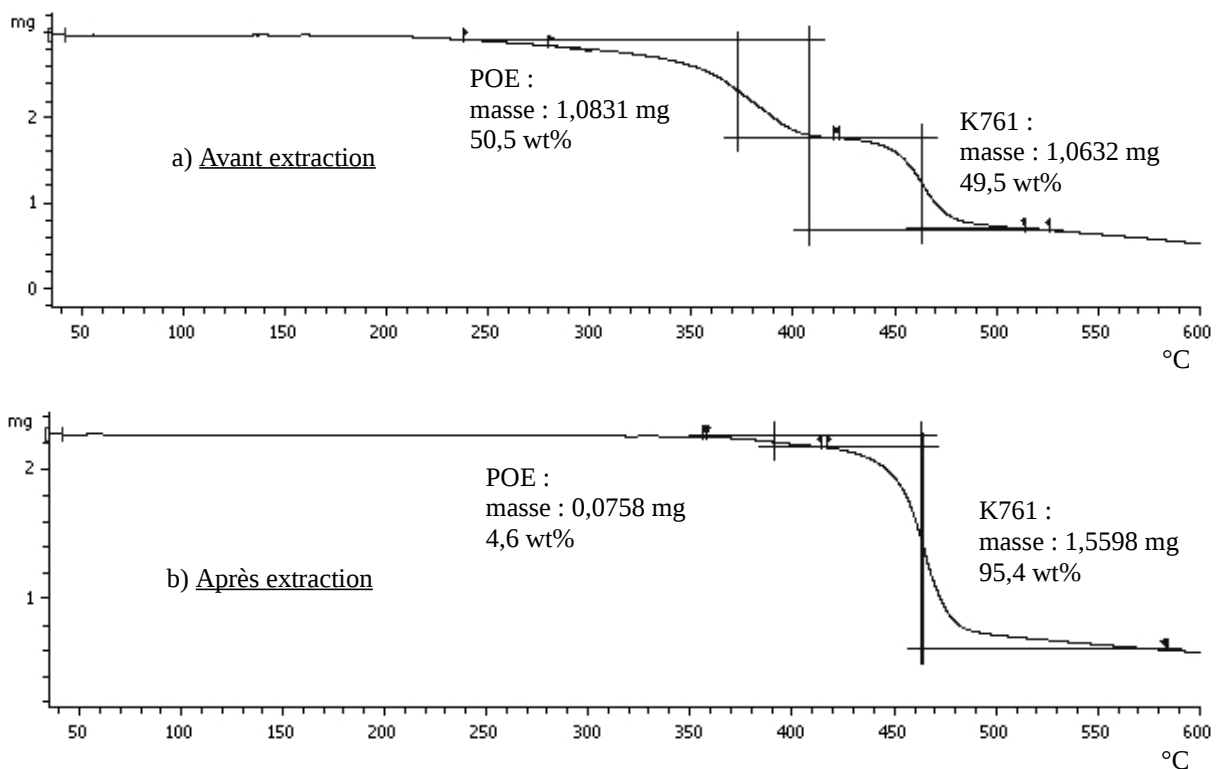


Figure 3.4: Thermogrammes d'une membrane préparée avec un mélange de K761 / POE avec 50 wt% de POE, extrudée par mini-extrudeuse a) avant extraction du POE et b) après extraction du POE.

Avant l'extraction du POE, la figure a) montre que la composition des matériaux correspond bien au 50 % massique de la composition initiale. Après extraction, un peu de POE reste encore présent à hauteur de 4,6 % massique, indiquant une présence de POE aux limites

possibles de l'extraction, sous forme de gouttes ou accroché contre les parois des pores. L'extrusion d'une membrane grâce à la mini-extrudeuse est donc possible. Le produit final est composé de la bonne formulation, l'extraction du POE est visible. Le protocole n'entraîne pas de dégradation ni de perte de matière.

3.1.3. Observation des films extrudés par microscopie électronique à balayage

Les membranes précédemment extrudées sont observées par MEB dans les mêmes conditions que lors de l'observation de la morphologie des mélanges (partie 2.3) : une métallisation de l'échantillon d'or-palladium, une accélération des électrons de 5 kV et une température régulée à -15 °C.

La figure suivante montre deux images MEB de la surface d'une membrane de K761 extrudée avec 65 % de POE et après extraction de celui-ci (figure 3.5). La formulation se trouve aux limites du domaine de co-continuité du système. La membrane est composée de longs filaments homogènes très orientés dans le sens de l'extrusion. Un espace laissé par le POE semble séparer chaque filament d'une distance de 1 µm à 10 µm. La membrane obtenue est bien poreuse.

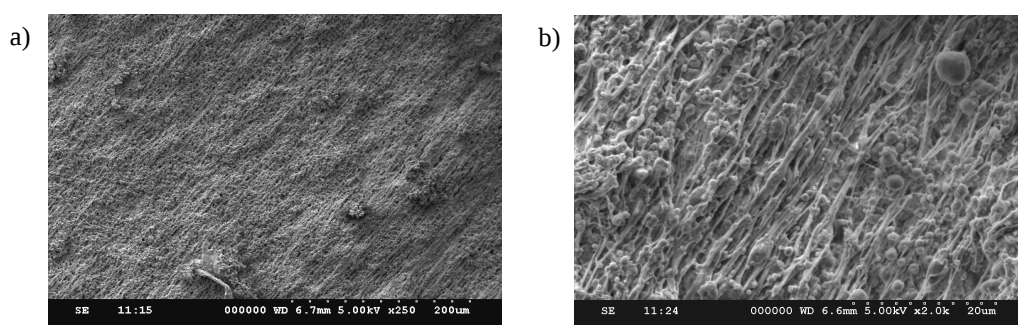


Figure 3.5: Images MEB de la surface d'une membrane poreuse de K761 après extraction du POE. a) grossissement x250, b) grossissement x2000.

3.1.4. Traction sous microscopie électronique à balayage

Il peut être intéressant de visualiser de façon précise la mobilité et le comportement à la traction d'une telle matrice continue. Ce type de sollicitation peut en effet être observé lors de l'étirage en sortie de filière mais aussi lors du bobinage intervenant dans le processus de fabrication de la supercapacité. En collaboration avec le laboratoire Hubert Curien de Saint-Étienne et le CEA de Grenoble, des tests de traction ont été réalisés sur des échantillons directement dans la chambre interne d'un microscope électronique à balayage (figure 3.6). Grâce à un petit mécanisme électrique, l'échantillon placé entre deux mors peut être soumis à une traction. La très grande sensibilité du système et la faible vitesse d'étirage permet une observation précise des mouvements de la matrice.

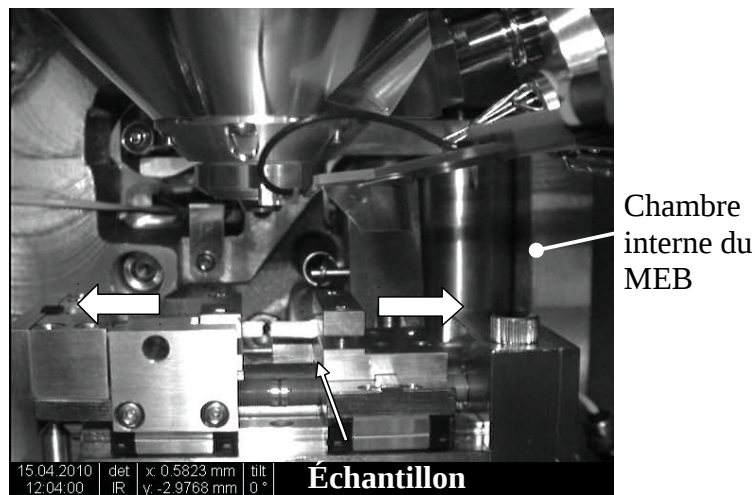
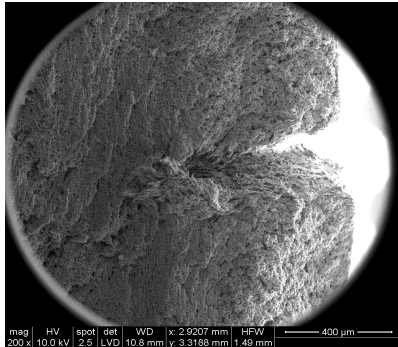


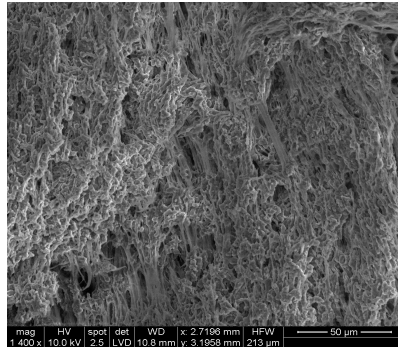
Figure 3.6: Chambre interne du microscope électronique à balayage.

Les observations ont donc été réalisées sur un échantillon composé d'un mélange poreux de RC10146 et de POE dans les proportions de 50 % volumique après extraction du POE. Par soucis techniques, portant notamment sur la taille minimale demandée par les mors, l'échantillon utilisé n'est pas un film extrudé mais se présente sous la forme d'un petit barreau de 28 mm de longueur, 2 mm de largeur et 3 mm d'épaisseur. Il est fabriqué par usinage d'un mélange réalisé au mélangeur interne, cryofracturé ensuite dans le sens de la longueur pour permettre une observation à cœur et ainsi de s'affranchir des effets de surface. Une amorce d'entaille réalisée à l'aide d'une lame a été effectuée sur l'échantillon. Il sera ainsi plus aisé de suivre la propagation de la déchirure. La vitesse du moteur est de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Les images réalisées sont présentées dans la figure 3.7.

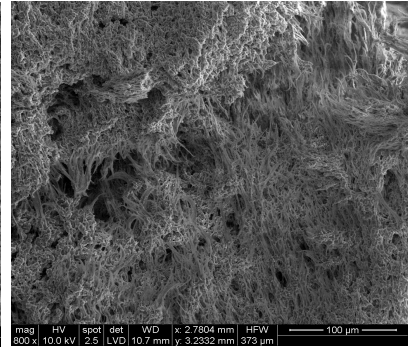
a) 0,0 mm



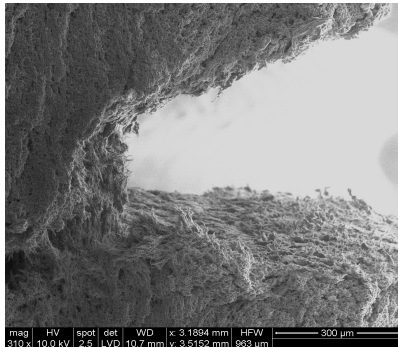
b) 1,0 mm



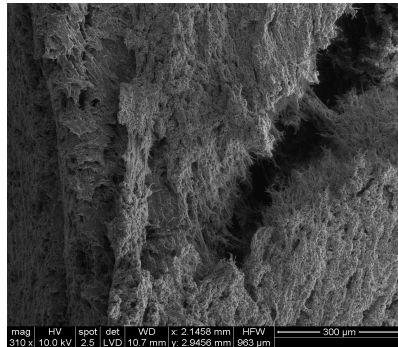
c) 1,4 mm



d) 1,4 mm



e) 1,7 mm



f) 2,0 mm

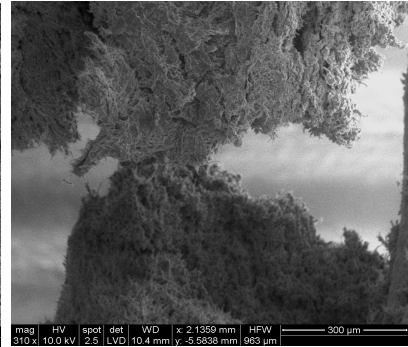


Figure 3.7: Évolution de la matrice en traction a) avant étirement, b) après un étirement de 1,0 mm, c) de 1,4 mm, d) de 1,4 mm, e) de 1,7 mm, f) après rupture de l'échantillon.

La première image a) de la figure précédente montre l'amorce d'entaille réalisée sur le barreau. La déchirure le long de l'échantillon a alors toutes les chances de débuter à cet endroit. Après 1 mm d'allongement (b), la structure commence à s'étirer. De longs filaments orientés dans le sens de la traction font leur apparition. Cette tendance se poursuit sur l'image c) pour 1,4 mm. L'entaille s'est alors largement ouverte, l'échantillon commence à se déchirer (d). La fissure se propage le long de l'échantillon (e), jusqu'à la rupture complète (f).

L'avantage de cette technique est la possibilité d'enregistrer les déplacements des mors et la force appliquée à l'échantillon grâce à un capteur embarqué (figure 3.8). L'échantillon analysé présente donc une force à la rupture d'environ 12 N et un allongement maximum 1,9 mm.

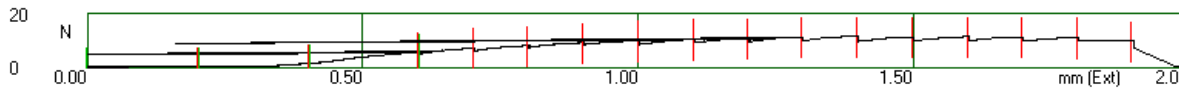


Figure 3.8: Force en fonction de l'étirement de l'échantillon.

Cette technique expérimentale de traction sous MEB montre l'évolution de la matrice soumise à une sollicitation mécanique. Le réseau composant la matrice s'étend alors en filaments orientés de plus en plus longs jusqu'à la rupture. Ce comportement peut être considéré comme similaire lors de l'étirage d'une membrane extrudée qui présente alors le même type de morphologie en filaments.

3.1.5. Propriétés mécaniques des membranes poreuses

Dans le cadre de ce projet et afin de ne pas multiplier les tests et résultats des différents partenaires, il a été décidé que la société batScap serait en charge de réaliser les différentes caractérisations des propriétés mécaniques des membranes. Il est néanmoins intéressant de mettre en évidence l'effondrement des propriétés entre un film homogène et un film poreux. Afin de montrer cet aspect, des mesures de module ont été effectuées à température et humidité contrôlées sur des films extrudés de RC10146 et POE pur, ainsi que sur des films homogènes et poreux préparés avec un mélange de RC10146 et de POE comportant 50 % volumique de POE. Du fait de la présence du POE hydrosoluble et donc très hygroscopique, les propriétés mécaniques de la membrane dépendent fortement de l'humidité environnante, il convient donc de contrôler cette humidité relative. Les différents effets du POE ainsi que l'influence de la porosité sur le module élastique peuvent ainsi être établis (l'antériorité de ces manipulations par rapport au reste de l'étude nous permet de présenter seulement les résultats du RC10146).

L'appareillage est constitué d'une enceinte climatique contenant elle-même un système de traction piloté par ordinateur (figure 3.9). La température de l'étuve peut être réglée de la température ambiante jusqu'à 70 °C ; l'humidité peut être contrôlée entre 35 % et 80 % d'humidité relative. L'échantillon placé entre les mors dispose d'une longueur l_0 de 4,2 cm et d'une largeur de 1 cm. Son épaisseur est de l'ordre de 60 μm .

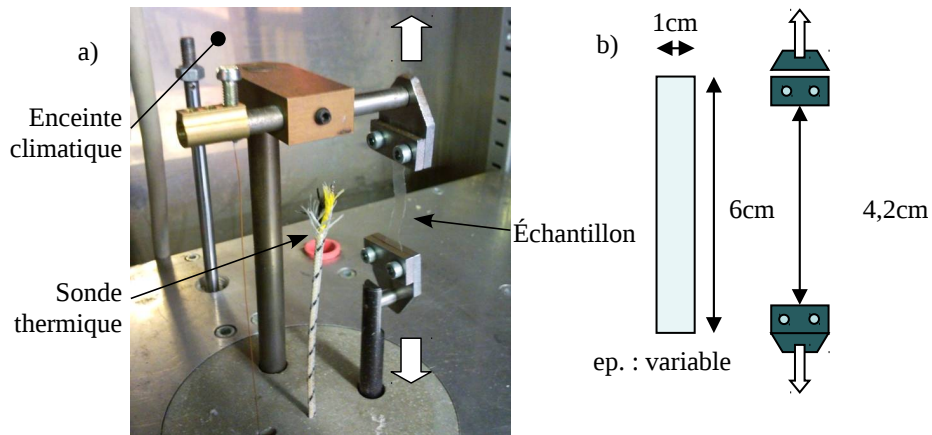


Figure 3.9: a) présentation de l'expérience, b) géométrie de l'échantillon.

Les valeurs enregistrées au cours de la manipulation sont la force de résistance du matériau sur le capteur et l'allongement de l'échantillon. Afin d'obtenir le module, la contrainte et la déformation à la rupture, on trace la contrainte (rapport de la force sur la section de l'échantillon) en fonction de la déformation figure 3.10.

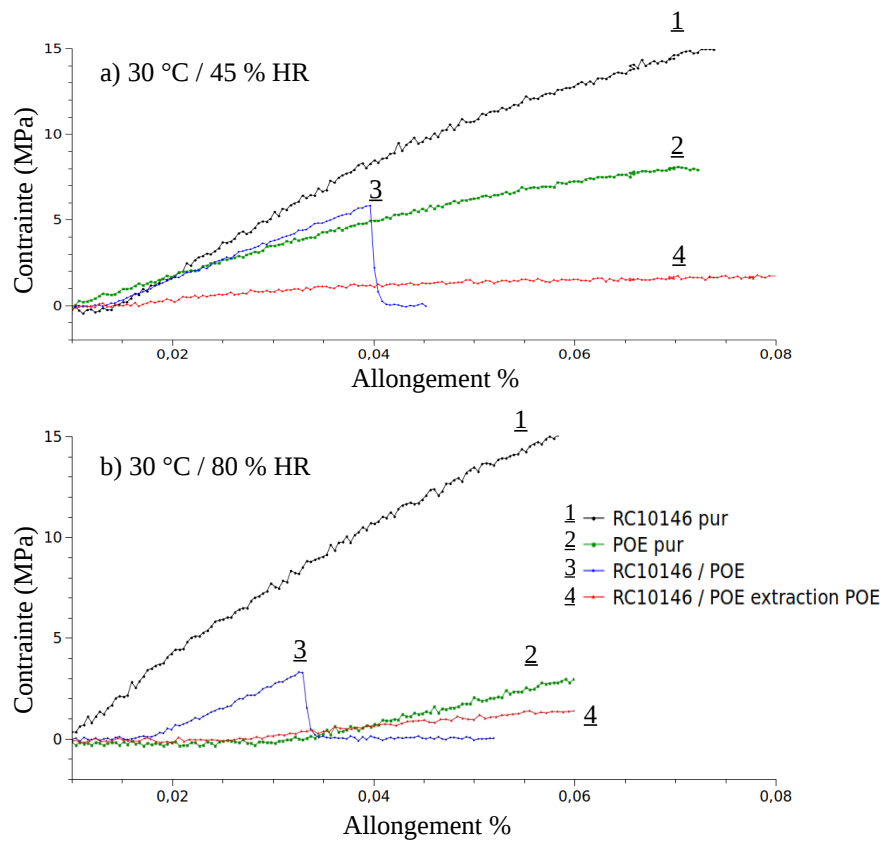


Figure 3.10: Contrainte en fonction de l'allongement pour les différents échantillons à 30 °C avec a) 45 % d'humidité relative et b) 80 % d'humidité relative.

Ces courbes permettent de comparer les différents effets de l'humidité sur les échantillon mais aussi de calculer le module d'élasticité, correspondant à la pente initiale des courbes, pour chaque humidité relative imposée à l'échantillon. En comparant les deux figures 3.10 et 3.11, il est d'abord intéressant de remarquer que la courbe du film poreux (4) est très en dessous des polymères purs (1 et 2). Les pores ont un impact très négatif sur les propriétés mécaniques. La courbe (3), correspondant au mélange non poreux se situe entre les courbes des polymères purs. La présence du POE dans la matrice RC10146 diminue donc les propriétés mécaniques. L'effet de l'humidité est cependant visible essentiellement sur l'allongement à la rupture des films. Seul le film de POE pur subit une forte diminution de son module avec l'augmentation de l'humidité relative.

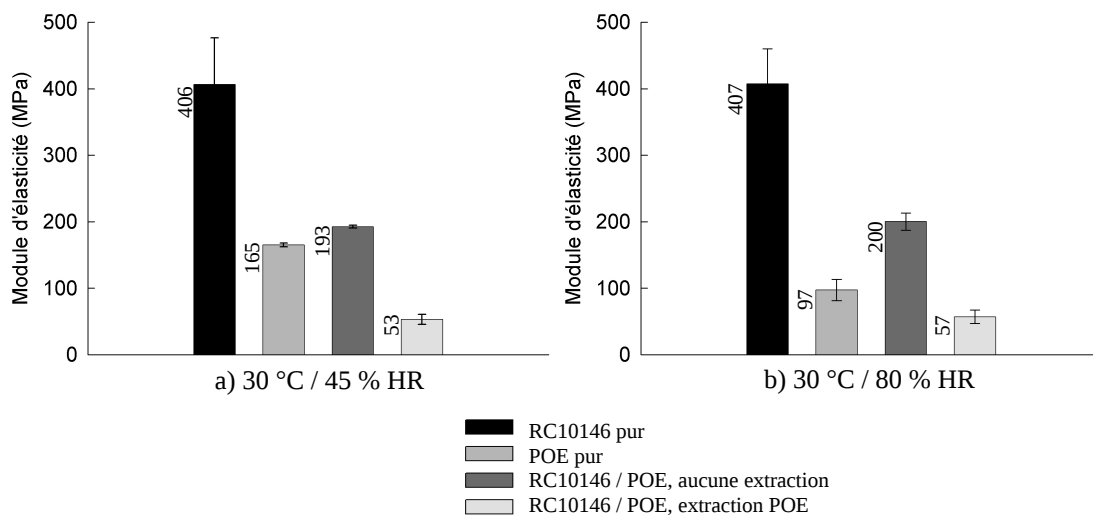


Figure 3.11: Résultats de traction à 30 °C avec a) 45 % d'humidité relative et b) 80 % d'humidité relative.

La technique mise en place dans le cadre de cette manipulation et les matériaux utilisés révèlent cependant quelques limites. En effet, lorsque l'humidité est trop élevée, les films contenant du POE se dissolvent dans l'étuve empêchant la prise de mesure. De plus, la fragilité de certains films rend difficile la mise en place de l'échantillon entre les mors. Les résultats mettent néanmoins en évidence les pertes de propriétés mécaniques du film poreux de RC10146 par rapport au film de RC10146 pur. Ces propriétés sont un élément très important dans le cadre d'une production à grande échelle de membrane poreuse. Afin d'assurer une résistance suffisante, une amélioration des propriétés mécaniques est nécessaire.

3.2. Élaboration de membranes poreuses sur ligne de type industrielle

L'utilisation d'une mini-extrudeuse de laboratoire montre que la réalisation de membranes poreuses est possible. Les matériaux sont adaptés et les conditions opératoires établies. Il est alors possible d'avoir une meilleure appréhension du passage à une plus grande échelle. Les essais d'extrusion peuvent alors être effectués sur une extrudeuse baxis de plus grande capacité équipée d'une filière plate.

3.2.1. Description de l'installation et du protocole d'extrusion

3.2.1.1. Description de l'installation complète

L'appareil est une extrudeuse baxis co-rotative à filets interpénétrés de marque Cletral. Le modèle est une BC21 de diamètre 25 mm et de longueur 900 mm. L'entraxe est de 21 mm et la hauteur des filets est de 4 mm. Neuf zones de chauffe sont paramétrables indépendamment le long de l'extrudeuse (figure 3.12). La filière utilisée est une filière plate chauffée de largeur de 10 cm pour une ouverture fixée à 300 μm (figure 3.13 b et c). Les différents composants des mélanges sont incorporés séparément par la trémie d'alimentation grâce à un doseur pondéral Ktron (POE) et un doseur volumétrique Ktron (polymère fluoré) (figure 3.13 a). La composition est alors précisément contrôlée et peut être modifiée en cours d'extrusion.

Un banc de tirage équipé d'un cylindre régulé en température est placé directement en sortie de filière (figure 3.13 b, c et d). L'épaisseur du film extrudé peut alors être contrôlée par étirage à chaud directement grâce à l'ajustement de la vitesse de rotation du cylindre.

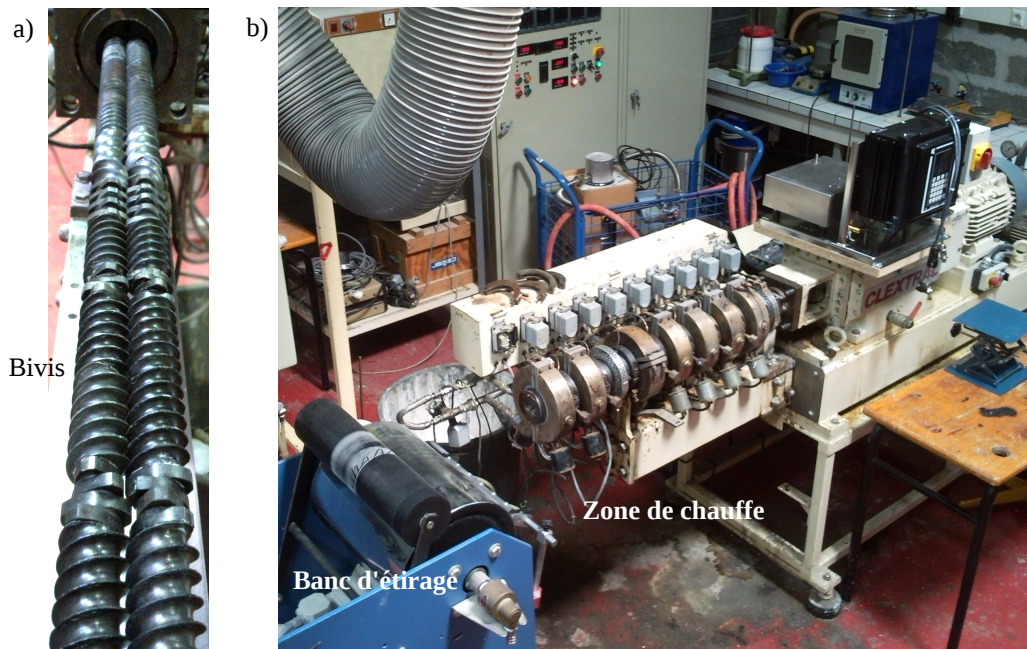


Figure 3.12: Photographies du montage d'extrusion du film.

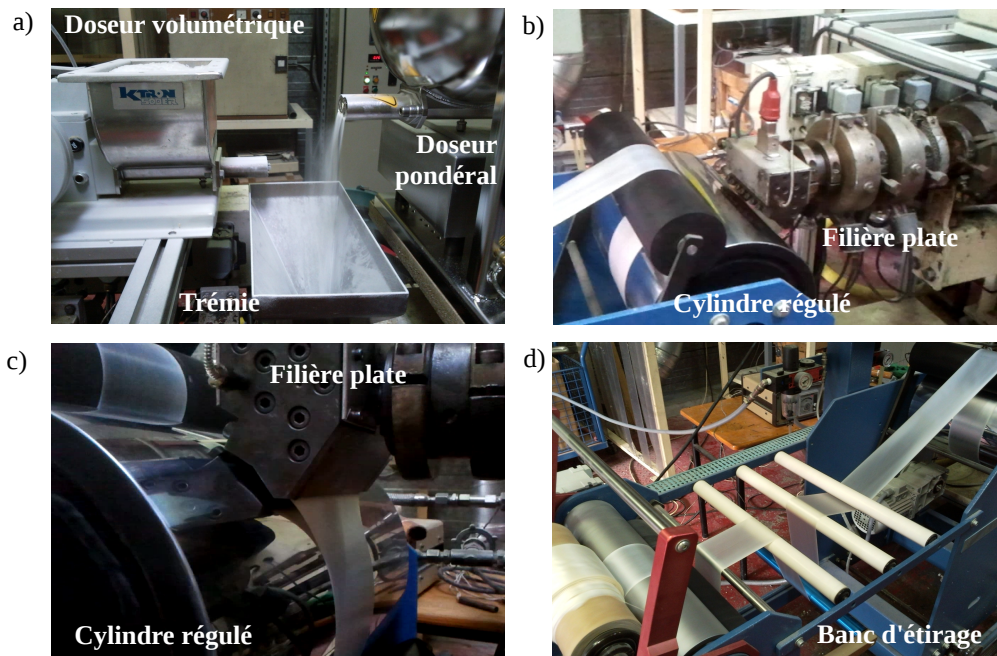


Figure 3.13: Photographies des différentes parties du montage d'extrusion.

3.2.1.2. Étude du profil de vis

Les vis modulaires sont constituées de différents éléments interchangeables. Ces éléments à pas variables peuvent avoir une fonction de transport de matière ou une fonction de malaxage. Les éléments participant au transport de la matière sont à pas directs. Ils permettent de pousser la matière vers la filière en lui appliquant une pression suffisante. Les zones de malaxage sont constituées de malaxeurs formés de palets orientables autour de l'axe. Pour améliorer l'action de mélange, un élément de transport à pas court inversé (contre-filet) est souvent placé derrière une zone de malaxage. La matière arrivant sur le contre-filet est alors repoussée en arrière par une contre pression et reste bloquée sur les malaxeurs jusqu'à ce que la pression soit suffisante pour dépasser cette zone. Le contre-filet favorise les retours de flux et augmente le temps de résidence de la matière dans la vis.

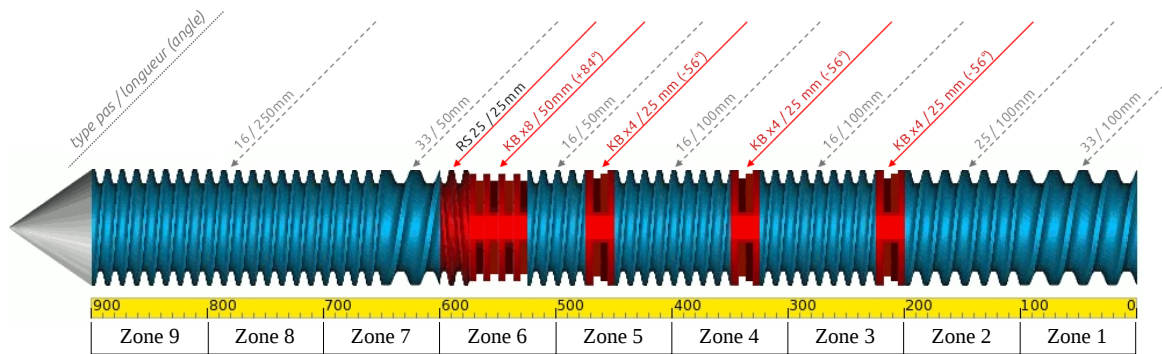


Figure 3.14: Profil de vis utilisé.

Le profil de vis utilisé est un profil favorisant le mélange (figure 3.14). La zone d'alimentation (zone 1 et 2) est constituée d'éléments de transport à grand pas (33 mm) puis d'éléments plus petits (25 mm) qui permettent de faire fondre les polymères et de remplir totalement la vis. Les trois zones suivantes (3, 4 et 5) sont construites avec des malaxeurs orientés à -56°. L'angle des palets permet d'appliquer à la matière fondue de forts cisaillements à action dispersive. La zone 6 est une zone de malaxage construite avec des malaxeurs orientés à 84° favorisant un mélange distributif. Ces malaxeurs sont suivis d'un élément contre-filet qui va appliquer une contre pression dans les éléments qui le précèdent. Les zones 7 à 9 sont constituées d'éléments de transport possédant un pas de plus en plus petit permettant d'assurer le remplissage de la vis tout en assurant une pression suffisante en entrée de filière. Les différents types d'éléments utilisés sont représentés dans le tableau 3.1.



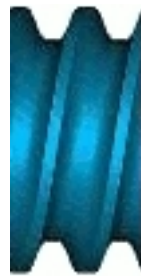



Présentation de l'élément						
	Type élément	Direct	Direct	Direct	Contre filet	Malaxeur
Géométrie	pas de 16 mm	pas de 25 mm	pas de 33 mm	pas de 25 mm	angle -56 °C	angle +84 °C

Tableau 3.1: Représentation des différents types d'éléments utilisés.

Le profil de température a pu être optimisé après plusieurs essais d'extrusion dans le but d'obtenir un film extrudé non dégradé. Le profil évolue tout au long du fourreau (tableau 3.2) et reste fixe pour les différents mélanges réalisés. La consigne est de 10 °C au niveau de la trémie d'alimentation (zone 1) afin d'éviter que le POE en poudre ne colle aux parois, puis évolue de 160 °C à 200 °C à la filière. La vitesse de rotation des vis à été fixée à 130 tr/min.

Zone	Filière	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Température °C	200	195	192	190	190	180	180	170	160	10

Tableau 3.2: Profil de température le long du fourreau.

Un compromis entre le taux de remplissage, le débit en sortie de filière, le temps de séjour et la dégradation des matériaux a ainsi été trouvé. Les films en sortie de filière ne se déchirent pas et sont homogènes.

3.2.2. Extrusion en ligne des films à base de POE / polymères fluorés

Les films ont été extrudés sur toute la gamme de composition entre 100 % de polymère fluoré jusqu'à 100 % de POE. Différentes épaisseurs ont été obtenues allant de 10 µm à plus de 200 µm pour une largeur après étirage de 7 à 8 cm. Cependant, l'avancement du projet et les différentes discussions entre partenaires imposent quelques conditions. Ainsi par soucis de reproductibilité dans les différentes analyses effectuées sur les membranes extrudées

et afin de pouvoir comparer celles-ci avec des membranes issues d'autres procédés (inversion de phase pour la partie Grenoble), une composition de 60 % volumique de POE et une épaisseur de 60 μm seront fixées. Le polymère utilisé sera le K741.

3.2.2.1. Protocole d'extraction du POE

Le film obtenu lors de l'extrusion est composé du mélange de POE et de polymère fluoré. Afin d'obtenir la membrane poreuse, il convient d'extraire le POE. La technique est semblable à celle utilisée lors de la détermination des diagrammes de continuité par extraction sélective et consiste à plonger le film extrudé dans de l'eau. Seulement, le fort étirage du film en sortie de filière associé à sa faible épaisseur pose un problème lors de l'extraction. En effet, en retirant plus de la moitié de la masse, la matrice poreuse de PVdF ne résiste pas au relâchement des contraintes accumulées. Le film devient très fragile et se replie sur lui même. Afin de contrer cet effet, du ruban adhésif est soigneusement collé autour du film qui est ensuite fixé sur un grillage à grand maillage pour rigidifier complètement l'ensemble. Le POE peut être extrait sans risque de déchirure de la membrane pendant 5 heures. A la fin de l'opération, la membrane poreuse est placée en étuve sous vide à 35 °C jusqu'au séchage complet. La figure 3.15 présente le protocole d'extraction utilisé.

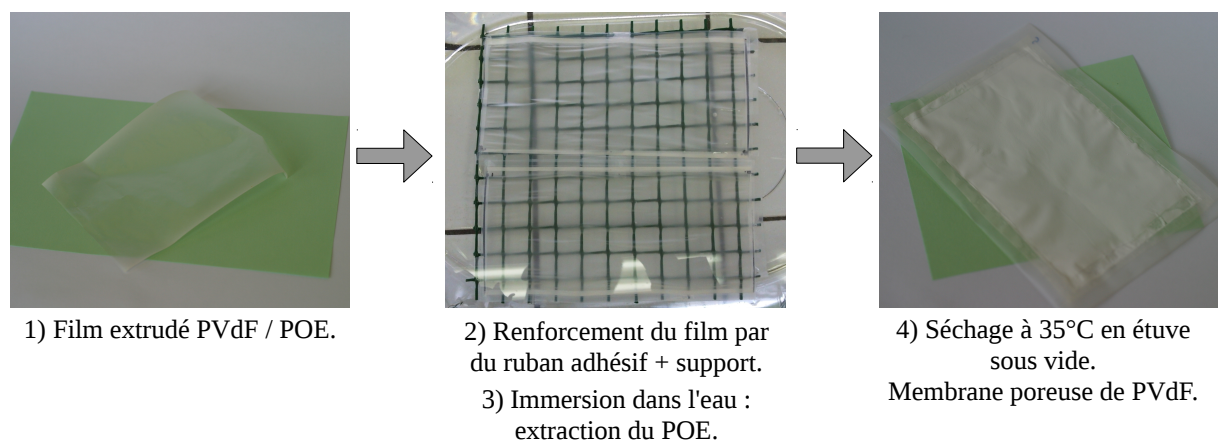


Figure 3.15: Protocole d'extraction du POE des films.

Il n'est évidemment pas possible d'appliquer ce protocole long et minutieux à une installation industrielle, mais il est aisément possible d'imaginer un montage d'extrusion de

membrane poreuse avec l'ajout d'un bac d'extraction rempli d'eau placé directement en sortie de filière (figure 3.16). Le film devra être tendu ou maintenu sur les bords, entraîné dans le liquide, et enfin séché avant d'être enroulé pour stockage. Le temps d'extraction dans l'eau devra être bien sûr réduit au minimum afin de ne pas limiter la production. Les films pourront de plus suivre un chemin composé d'aller-retour afin d'augmenter le temps dans l'eau. Une dernière solution peut consister à séparer l'extrusion de l'extraction en enroulant par exemple le film extrait puis en plongeant ensuite le rouleau dans l'eau.

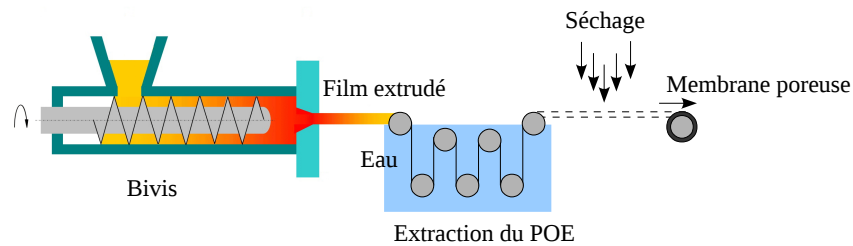


Figure 3.16: Montage industriel d'extrusion de membrane poreuse.

3.2.2.2. Mesure de la composition des films extrudés par thermogravimétrie

Comme précédemment, il convient de vérifier les formulations par ATG. Les mesures thermogravimétriques permettent de contrôler cette composition après extrusion puis après extraction du POE. Deux ATG sont donc réalisées sur une membrane de K741 / POE extrudée avec 50% massique (correspondant à 60 % volumique) de POE (figure 3.17 a et b).

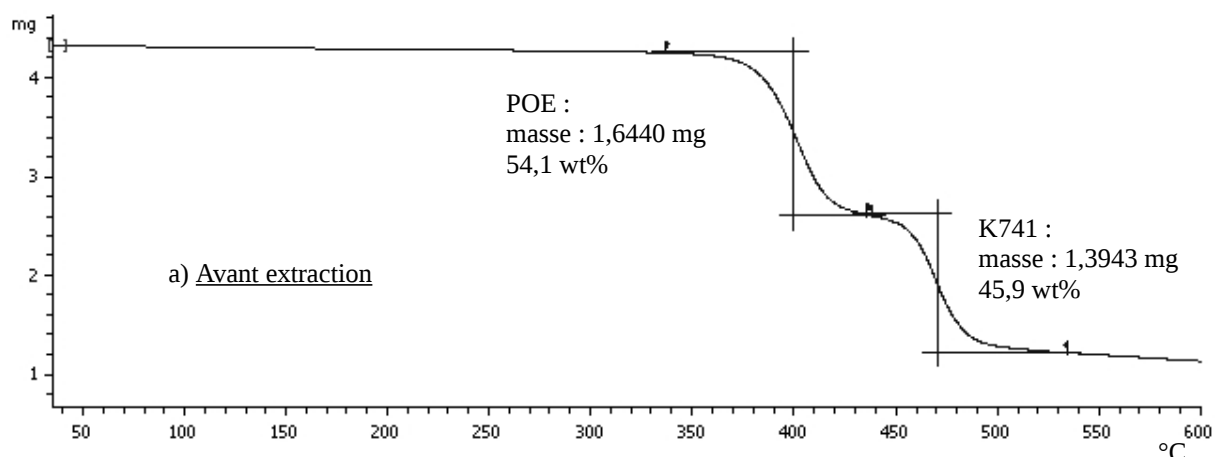


Figure 3.17 :a) Thermogramme d'une membrane extrudée, préparée avec un mélange de K741 / POE avec 50 wt% de POE, avant extraction.

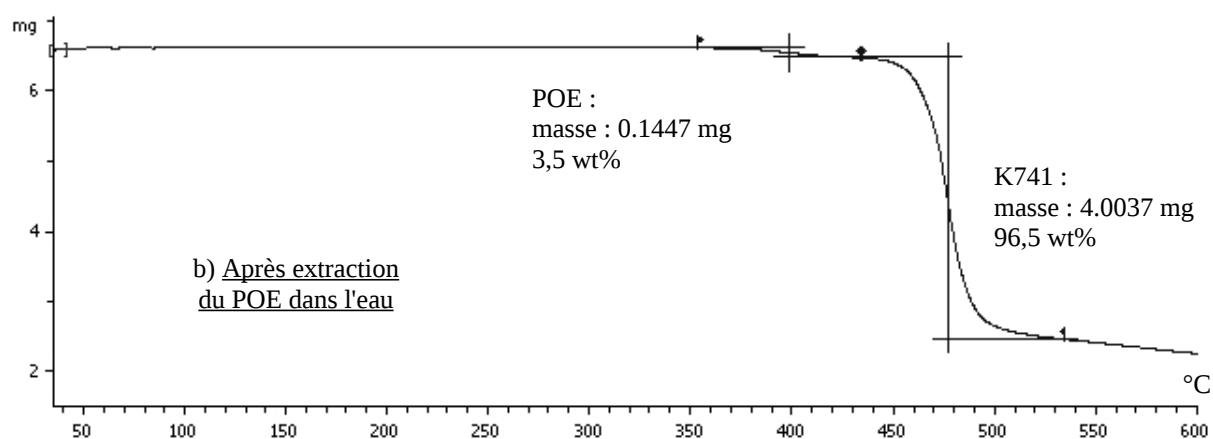


Figure 3.17: b) Thermogramme d'une membrane extrudée, préparée avec un mélange de K741 / POE avec 50 wt% de POE, après extraction du POE.

La présence des deux matériaux est clairement visible après extrusion (figure 3.17 a). La composition du mélange est alors de 45,9 % massique pour le K741 et de 54,1 % massique pour le POE. La formulation ne correspond pas à 50 % massique initial. L'explication peut venir du doseur volumétrique utilisé pour le POE dont l'étalonnage varie un peu au cours du temps. Une autre explication peut aussi venir de l'utilisation du POE pulvérulent qui se disperse facilement en dehors de la trémie, modifiant le remplissage et la formulation.

Après son extraction dans l'eau (figure 3.17 b), le POE est présent à hauteur de 3,5 % massique (soit 4,7 % massique par rapport à sa masse initiale). Malgré une forte disparition, il n'est donc pas entièrement extrait. Là encore, les limites d'extraction sont atteintes.

3.2.2.3. Observation de la membrane extrudée par microscopie électronique à balayage

Les membranes extrudées sont observées par MEB. Les conditions d'observation restent les mêmes que dans les parties précédentes avec une métallisation des échantillons d'or-palladium, une accélération des électrons de 5 kV et une température régulée à -15 °C par plateau Peltier.

La figure suivante montre deux images MEB de la surface d'une membrane de K741 extrudée avec 60 % volumique de POE et après extraction de celui-ci (figure 3.18). Les images ressemblent beaucoup aux images obtenues lors de l'extrusion par mini-extrudeuse. De longs filaments homogènes et très orientés dans le sens de l'extrusion composent en effet la membrane. L'espace inter-filaments laissé par le POE après extraction est entre 1 μm et 10 μm .

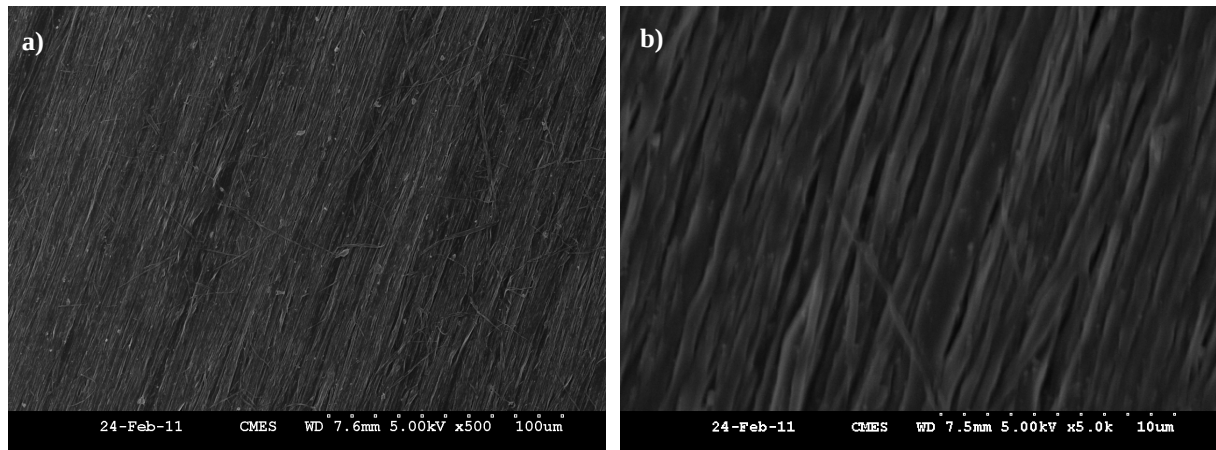


Figure 3.18: Images MEB de la surface d'une membrane poreuse extrudée a) x500 et b) x5000.

Une observation transversale de la membrane cryofracturée montre une morphologie similaire sur toute l'épaisseur (figure 3.19). Les longs filaments de polymère fluoré orientés dans le sens de l'extrusion sont particulièrement visibles au grossissement x2000 (figure 3.19 c).

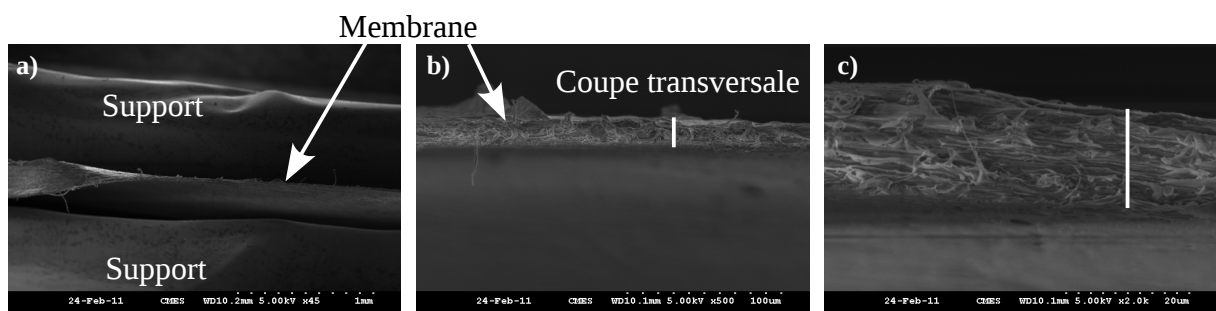


Figure 3.19: Images MEB à cœur d'une membrane poreuse extrudée, a) x45, b) x500 et c) x2000.

L'orientation des chaînes est tout à fait normale pour un film extrudé mais l'anisotropie des forces imposées lors de l'étirage peut provoquer des problèmes lors de l'extraction du POE. Les chaînes orientées ont cependant l'avantage d'améliorer les modules de traction dans la longueur, mais les diminuent dans le sens de la largeur.

3.2.3. Amélioration des propriétés des films extrudés par utilisation d'un co-agent et irradiation gamma

L'utilisation de membranes poreuses dans les supercapacités demande de très bons résultats en conductivité, en porosité, en tenue à la solvataion et au gonflement dans l'électrolyte mais demande aussi d'avoir de très bonnes propriétés mécaniques. Afin d'améliorer ces propriétés et la stabilité chimique de la membrane, des études sur la réticulation des polymères et copolymères PVdF par rayonnement gamma sont effectuées notamment à l'INSA de Lyon dans le cadre des travaux de thèse de Ludovic Dumas [108] en collaboration avec l'entreprise Ionisos. Lorsqu'un polymère est exposé à des rayonnements ionisants (bombardements électroniques ou rayons gamma), il y a création de radicaux libres qui peuvent générer des réactions de réticulation. Il y a donc augmentation de la résistance du polymère à la traction et une diminution de son allongement à la rupture [109, 110]. Cette technique augmente aussi la tenue à la solvataion et au gonflement du matériau dans l'électrolyte.

3.2.3.1. Description et protocole d'irradiation gamma

3.2.3.1.1 Création de radicaux libres par irradiation gamma

L'irradiation gamma (γ) est une technique de rayonnements ionisants initialement développée pour la stérilisation de matériel médico-chirurgical et la conservation de produits agroalimentaires. Parallèlement s'est développée la chimie sous rayonnement appliquée aux polymères. En déclenchant un processus chimique, les rayonnements forment des radicaux libres qui peuvent amorcer certaines réactions comme des coupures de chaînes, des

polyadditions ou encore des polymérisations. Les rayons γ sont des rayonnements électromagnétiques constitués de photons émis par une source radioactive qui se désintègre (le cobalt-60 ou le césium-137). Ces photons ont un fort pouvoir de pénétration et permettent des traitements sur de grandes épaisseurs (jusqu'à 1 m).

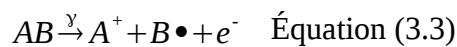
Lorsqu'un rayonnement pénètre la matière, il interagit avec les électrons du nuage électronique et les noyaux des atomes du matériau. Le transfert d'énergie du rayon incident peut provoquer l'excitation et la création de radicaux libres par éjection des électrons du nuage électronique des atomes et la transformation de ces derniers en cations (réaction d'ionisation). Soit une molécule AB soumise à des rayonnements ionisants. AB se décompose en perdant un électron et en laissant un cation [109, 110] :



Le cation AB^+ instable se décompose à son tour en donnant un radical libre :



L'ionisation conduit donc à la formation d'un radical libre. Ce radical peut ensuite amorcer d'autres réactions telles que les coupures de chaînes, les polyadditions ou les polymérisations.



Le radical libre est donc une entité chimique possédant un ou plusieurs électrons non appariés sur sa couche externe. La présence de ces électrons confère une grande instabilité, un dérèglement du champ magnétique et un déséquilibre à ces molécules qui les rendra réactives. Elles ont alors la possibilité de réagir avec de nombreux composés.

3.2.3.1.2 Ajout d'un co-agent de réticulation

Afin d'obtenir un meilleur taux de réticulation pour une dose donnée, des co-agents de réticulation sont incorporés dans le matériau. Un co-agent de réticulation est une molécule au moins bifonctionnelle, porteuse de liaisons insaturées de type polyvinyliques, polyallyliques, polyacryliques ou encore polyméthacryliques. En s'additionnant sur un radical libre de la chaîne polymère du matériau, une fonction insaturée du co-agent introduit de nouvelles fonctions insaturées réactives qui vont à leur tour s'additionner sur d'autres radicaux libres et permettre ainsi la réticulation.

Le co-agent utilisé avec les polymères fluorés est le triallyl isocyanurate (TAIC, formule chimique $C_{12}H_{15}N_3O_3$) (figure 3.20). Le TAIC est un co-agent trifonctionnel présentant trois fonctions allyle $CH_2=CH-CH_2-$ et un hétérocycle aromatique triazine participant à l'amélioration des propriétés de résistance à la chaleur du matériau. Le point de fusion du TAIC se situe entre 23 et 27 °C. Il est insoluble dans l'eau et complètement soluble dans l'éthanol et l'acétone. Sa température d'ébullition est située entre 149 et 152 °C sous 4 mmHg. Il présente donc un caractère volatile à chaud, qui peut poser problème lors de l'extrusion de la membrane.

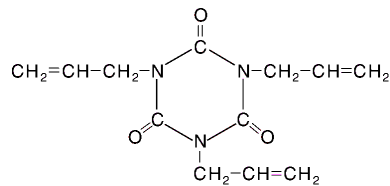


Figure 3.20: Formule chimique du TAIC.

3.2.3.1.3 Installation et protocole d'irradiation

L'irradiation des membranes poreuses est réalisée par Ludovic Dumas dans les locaux de Ionisos à Dagneux avec la collaboration de Sophie Rouif. Le procédé mis en œuvre consiste à exposer les produits à irradier aux rayonnements γ émis par une source de cobalt-60 pendant une durée prédéterminée à une distance donnée. Le système de source d'irradiation est constitué de barreaux étanches en inox contenant le cobalt-60. Ces barreaux sont disposés sur des modules, eux-mêmes associés pour former un panneau. Ce système est placé dans une enceinte de protection en béton pour protéger l'environnement extérieur des photons émis par la source. Lorsqu'elle est au repos, la source est plongée dans une piscine de stockage afin de limiter les contaminations biologiques. En condition de travail, elle est tirée hors de l'eau et placée à l'air libre. Un convoyeur aérien permet la circulation des produits commerciaux à traiter autour de la source (figure 3.21).

La quantité de rayonnement reçue par le produit ou par l'échantillon est appelée une dose. Elle correspond à une quantité d'énergie absorbée par unité de masse de la matière irradiée et s'exprime en grays (Gy, $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.kg}^{-1}$). La dose absorbée dépend essentiellement de l'activité et de la configuration de la source, de la distance entre la source et l'échantillon, de la durée d'irradiation, de la composition et de la densité des matériaux.

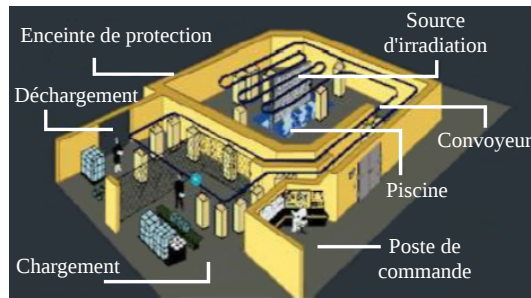


Figure 3.21: Schéma de l'installation d'irradiation gamma.

Dans le cas de l'irradiation des membranes poreuses et pour tous les échantillons relatifs au projet, le convoyeur aérien n'est pas utilisé. Les échantillons nécessitent d'être posés en statique à une distance donnée de la source. Le temps d'exposition appliqué sur les membranes poreuses (POE extrait) par Ludovic Dumas est d'environ quatre jours. Un retournement à 180 ° est nécessaire afin d'homogénéiser l'irradiation. Les échantillons sont placés sous atmosphère d'argon afin de limiter leur oxydation et d'augmenter la présence de radicaux libres. Deux doses sont appliquées aux échantillons : une dose moyenne ($dose_1$) et une dose forte ($dose_2$) (pour raison de confidentialité, ces doses ne sont pas dévoilées). Les résultats de l'étude des effets de l'irradiation sur les matériaux font l'objet de la thèse de Ludovic Dumas et ne sont pas présentés ici.

3.2.3.2. Étude de la répartition du TAIC lors du mélange

Le TAIC est utilisé pour réticuler la matrice PVdF. Avant de poursuivre l'étude, il faut s'assurer qu'il est bien présent dans le mélange final (problème de volatilité) et qu'il se trouve bien dans la bonne phase lors du malaxage. Ainsi, pour comprendre où il se situe lors de la réalisation de la membrane, trois formulations sont réalisées en mélangeur interne dans les conditions indiquées en partie 2.1. La première formulation est composée de 40 % volumique de RC10146, 60 % volumique POE et 10 % massique par rapport au RC10146 de TAIC. Les deux autres formulations sont constituées de RC10146 pur avec 10 % massique de TAIC et de POE pur avec de même 10 % massique de TAIC. Le tableau 3.3 regroupe les différentes formulations préparées (l'antériorité de cette étude explique l'utilisation du RC10146). Afin de voir si le TAIC possède une phase préférentielle lors du mélange, chaque échantillon est analysé par ATG avant et après extraction.

Composants	RC10146	POE	TAIC	Extraction
Formulation 1	40 % vol	60 % vol	10 wt% /RC10146	eau / DMF
Formulation 2	100 %	/	10 wt% /RC10146	eau
Formulation 3	/	100 %	10 wt% /POE	DMF

Tableau 3.3: Tableau récapitulatif des formulations utilisées.

Formulation 1 :

La première formulation comporte 40 % volumique de RC10146 et 60 % volumique de POE (50 / 50 % massique). Cette proportion est retrouvée dans le premier thermogramme de la figure 3.22 a. La masse du TAIC présent après malaxage représente 11,2 % par rapport au 0,8461 mg du RC10146. Le POE et le RC10146 sont bien présents à 50 %. La formulation initiale est conservée après malaxage au mélangeur interne. Ces résultats sont importants et montrent qu'il n'y a pas de perte de TAIC induite par sa volatilité à chaud lors de la transformation.

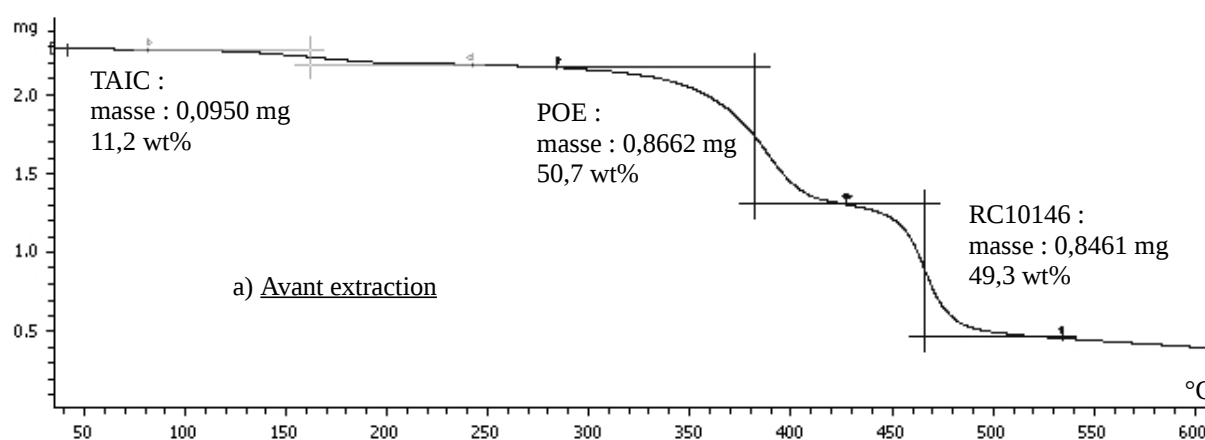


Figure 3.22: a) Thermogramme de la formulation 1 avant extraction.

Un échantillon de la formulation est ensuite plongé dans l'eau afin d'extraire le POE (figure 3.22 b). La masse du POE chute et ne représente plus que 6,9 % de l'échantillon (soit 7,3 % de la masse initiale représentant une perte de 92,7 %) alors que la masse du RC10146 n'est pas modifiée. La masse du TAIC chute aussi lors de cette extraction. Il ne reste plus que 2,4 % massique de TAIC soit une perte importante de 97,6 % massique du TAIC initial avec le POE et l'eau.

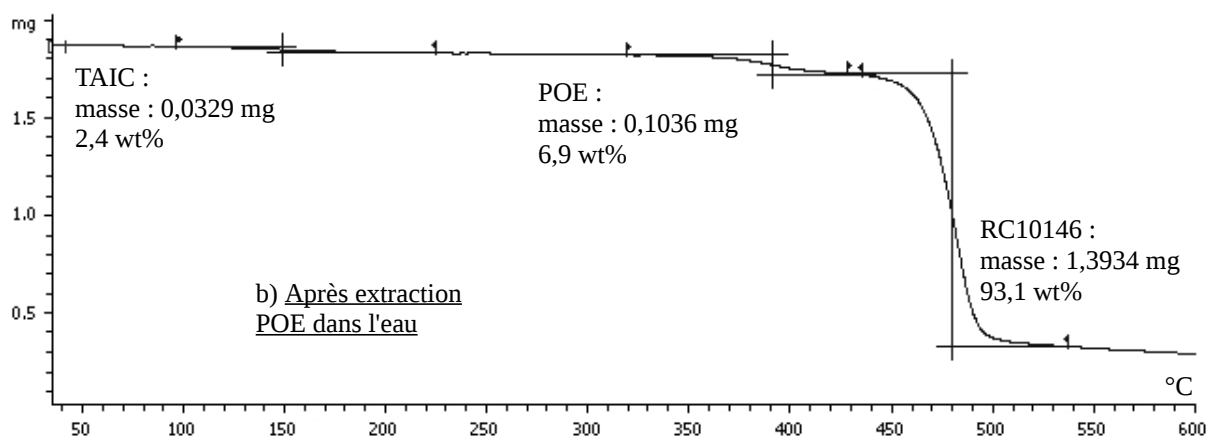


Figure 3.22 : b) Thermogramme de la formulation 1 après extraction du POE dans l'eau.

Un second échantillon de ce même système est à son tour plongé dans le solvant NMP afin cette fois d'extraire la phase fluorée. Le thermogramme de la figure 3.22 c montre alors une perte de 93,9 % massique du RC10146. À cette perte est accompagnée une disparition du TAIC à plus de 95,5 % massique.

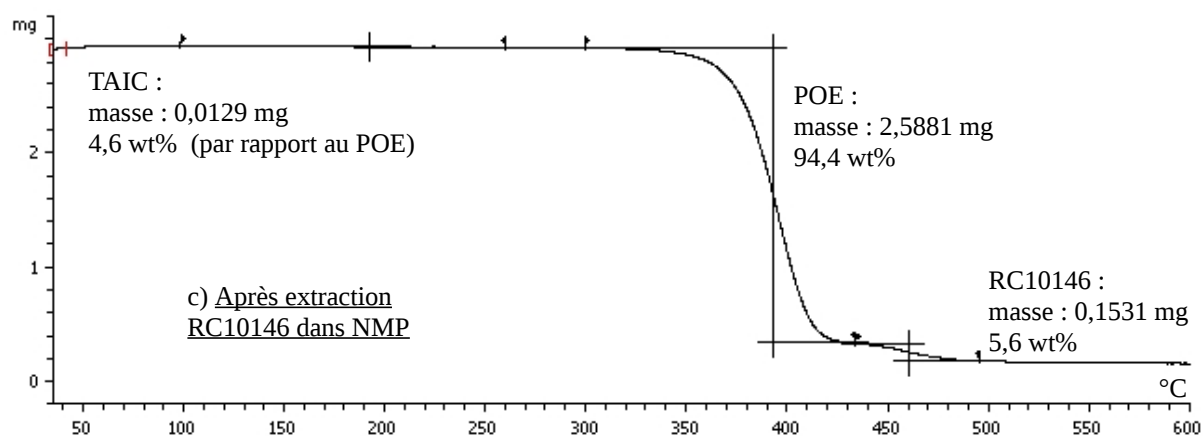


Figure 3.22 : c) Thermogramme de la formulation 1 après extraction du RC10146 dans la NMP.

Dans le système ternaire, le TAIC part dans de très fortes proportions avec les deux phases de chaque composant : avec le POE par extraction dans l'eau mais aussi avec le polymère fluoré par extraction dans le solvant. Ce comportement peut laisser penser que le TAIC se trouve alors en grande partie à l'interphase du mélange. Il est ainsi entraîné lors de chaque extraction.

Formulation 2 :

La seconde formulation est composée de RC10146 pur mélangé avec 10 % massique de TAIC (figure 3.23). Avant immersion dans l'eau, le TAIC se trouve à hauteur de 16,6 % massique. Après immersion dans l'eau, la masse de TAIC ne varie pas. Il n'y a donc pas de modification imposée par l'eau sur le mélange polymère fluoré / TAIC. Le TAIC est donc bien incorporé au sein de la phase fluorée lors du malaxage. La non disparition du TAIC implique qu'il n'y a pas de migration ou d'exsudation de la molécule au travers du polymère fluoré.

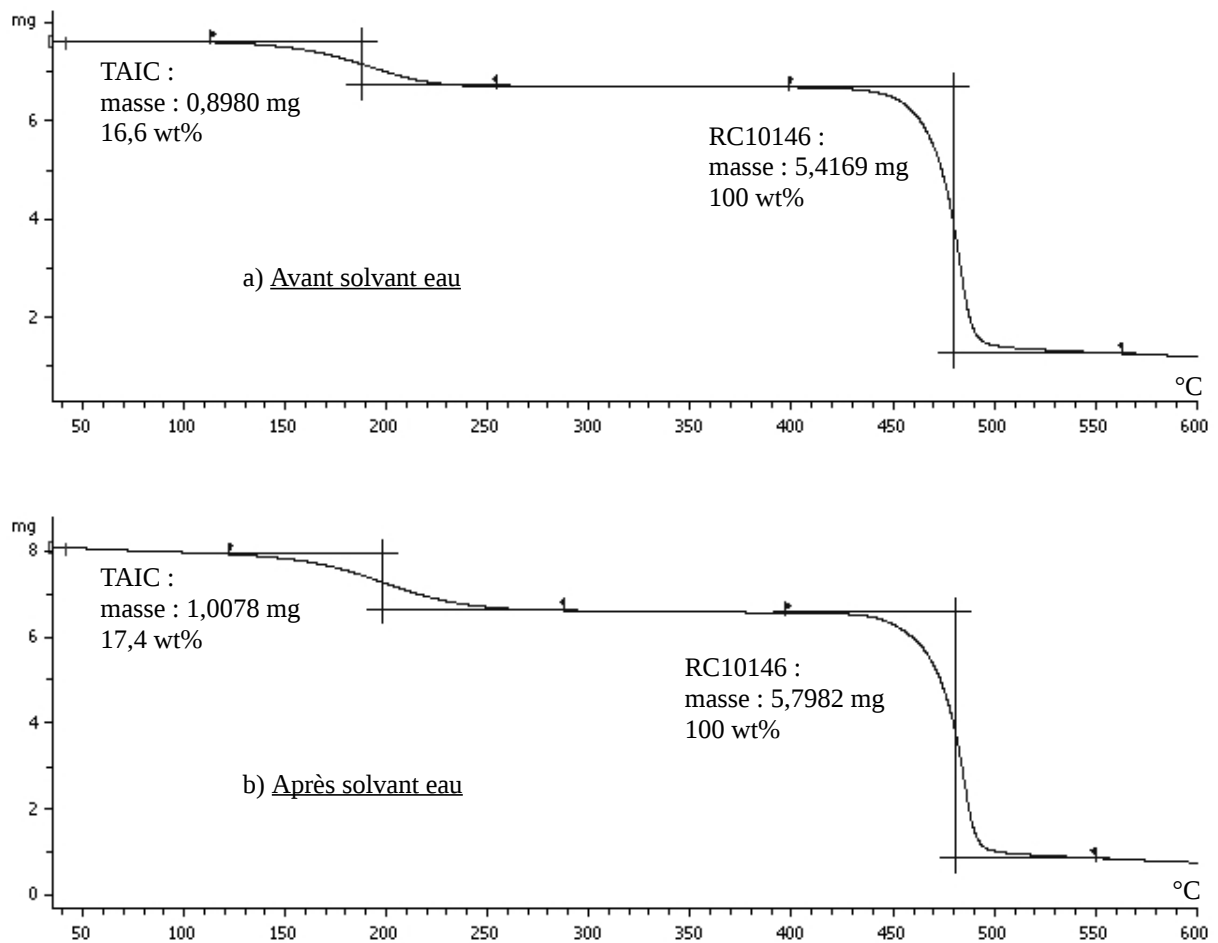


Figure 3.23: Thermogrammes de la formulation 2 a) avant immersion dans l'eau et b) après immersion dans l'eau.

Formulation 3 :

La dernière formulation comporte du POE pur mélangé avec 10 % massique de TAIC (figure 3.24). Avant immersion de l'échantillon dans le solvant NMP, le TAIC se trouve à hauteur de 7,4 % massique. Après immersion dans le solvant, la masse de TAIC chute à 2,4% et ne représente plus que 24,2 % de la masse initiale (soit une perte de 75,8 %). Il y a cette fois une perte élevée lors du trempage dans le solvant NMP. Le TAIC ne semble alors pas s'incorporer dans la phase POE.

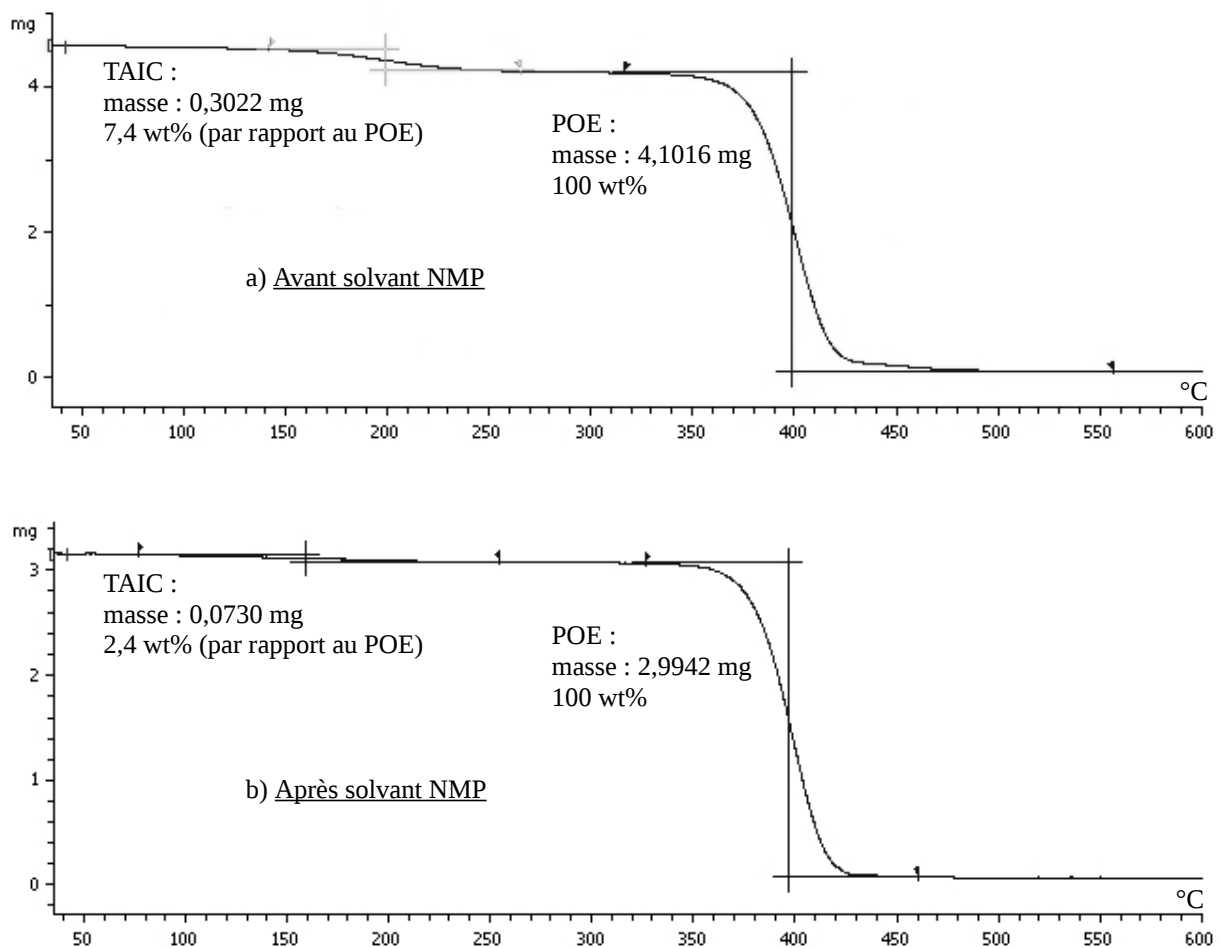


Figure 3.24: Thermogrammes de la formulation 3 a) avant immersion dans le solvant NMP et b) après immersion dans le solvant NMP.

Récapitulatif :

Les différents thermogrammes réalisés sur les trois formulations ne permettent pas de déterminer efficacement la répartition du TAIC dans le mélange. Dans un système ternaire, il est extrait à la fois avec le POE par l'eau et avec le polymère fluoré par la NMP. Lorsqu'il est seul avec la phase fluorée il n'est pas modifié par l'eau alors que dans le POE, la perte est élevée lors de l'immersion dans la NMP. La théorie la mieux adaptée est d'imaginer le TAIC majoritairement isolé à l'interface mais présent en plus petite quantité dans les deux phases.

Son incorporation dans la membrane est de toute façon nécessaire dans la suite du projet. Il est alors important de garder en tête qu'il risque d'être éliminé lors de l'extraction. Différentes caractérisations, notamment des mesures de modules et de conductivité nous dirons s'il est vraiment utile lors de l'irradiation.

3.2.3.3. Extrusion des films avec TAIC

Lors de l'extrusion, le TAIC est introduit dans l'extrudeuse baxis en même temps que le POE et le polymère fluoré. Afin d'accroître la réticulation sous irradiation et de limiter les pertes lors de l'extrusion puis de l'extraction du POE, le TAIC est incorporé avec un taux de 10 % en masse par rapport à la masse du polymère fluoré introduit (en général le pourcentage de co-agent est de 2 à 5 % en masse). Une ampoule à brome régule le débit goutte à goutte tout au long de l'extrusion. Cette ampoule est placée soit directement au dessus de la trémie d'alimentation avec les deux polymères (figure 3.25), soit au niveau de l'évent de dépressurisation disponible sur le fourreau (fin de zone 6) (figure 3.26). Toutefois, le contact entre la poudre de POE et le TAIC liquide adhère sur les parois de la trémie d'alimentation et provoque un bouchon empêchant la progression de la matière dans le fourreau. La seconde méthode qui présente l'avantage d'une alimentation séparée des poudres et des liquides est alors préférée.



Figure 3.25: Montage d'insertion du TAIC par la trémie d'alimentation.

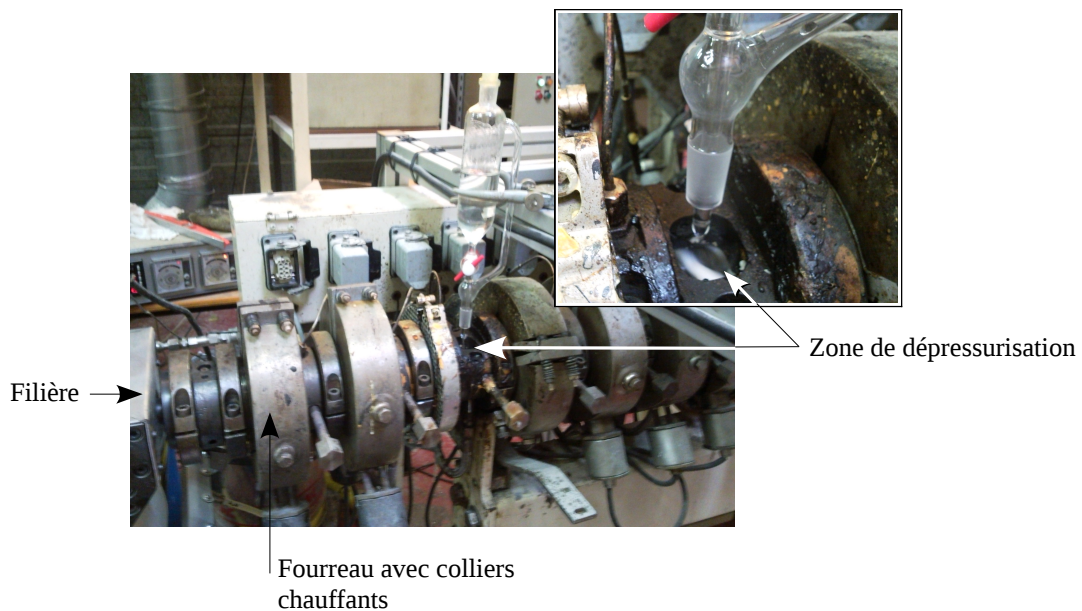


Figure 3.26: Montage d'insertion du TAIC par la zone de dépressurisation.

Les films de K741 / POE sont extrudés avec différentes compositions allant de 30 % à 70 % volumique de POE. Le profil de vis ainsi que le profil de température sont les mêmes que précédemment et ne varient pas suivant les mélanges. Différentes épaisseurs sont obtenues allant de 10 μm à plus de 200 μm . Les films en sortie de filière sont de bonne qualité et réguliers, ils ne se déchirent pas et sont homogènes.

3.2.3.3.1 Mesure de la composition des films extrudés avec TAIC par thermogravimétrie

Comme précédemment, les mesures thermogravimétriques permettent de contrôler la formulation de la membrane après extrusion puis après extraction du POE. La présence du POE est très importante pour la réalisation de la porosité alors que le TAIC restant après extraction est essentiel pour la réticulation du polymère fluoré. Il convient donc de contrôler l'évolution de la formulation au cours des différentes étapes. Deux ATG sont donc réalisées sur la membrane de K741 / POE / TAIC extrudée avec 50 % massique (60 % volumique) de POE (figure 3.27).

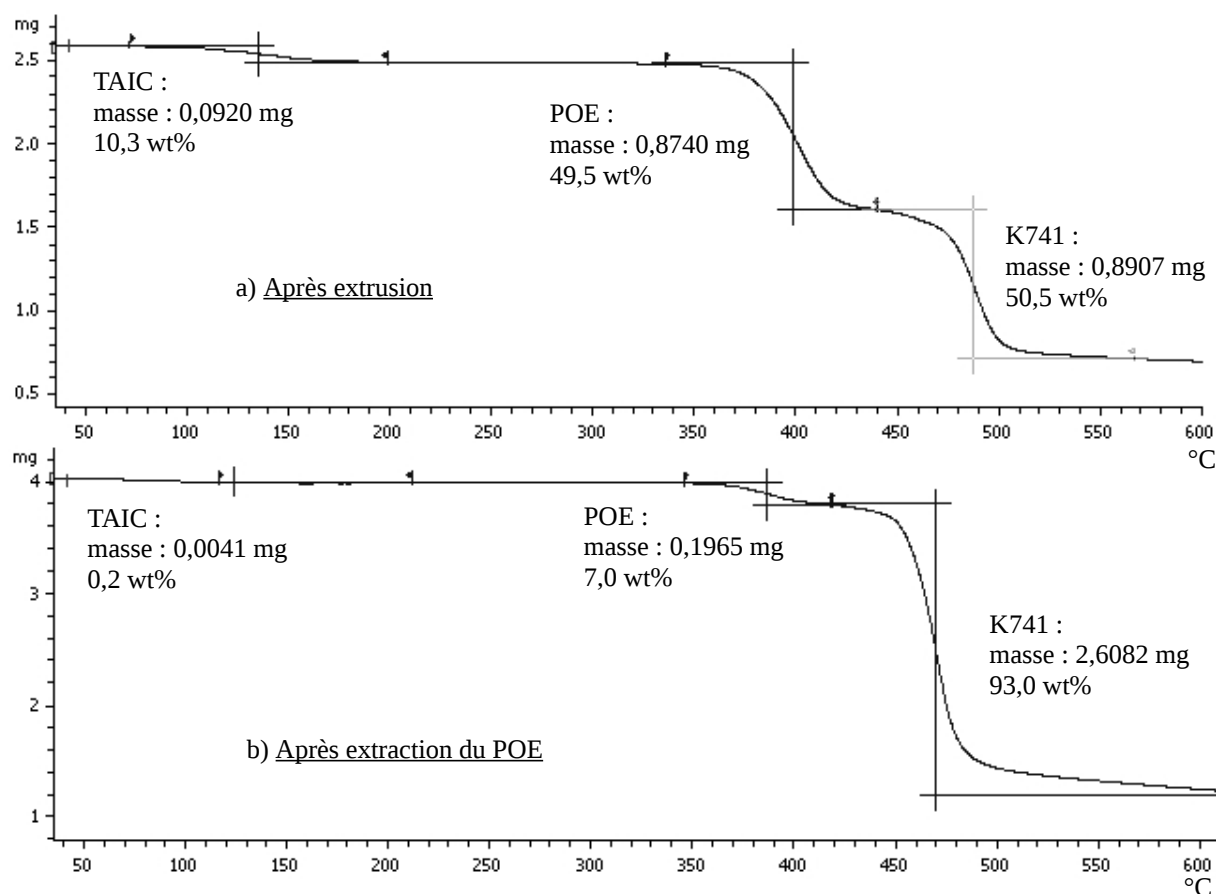


Figure 3.27: Thermogrammes ATG pour une membrane K741 / POE extrudée avec TAIC a) avant extraction du POE et b) après extraction du POE.

La présence des trois matériaux est clairement visible après extrusion (figure 3.27 a). La composition du mélange est alors de 50,5 % massique pour le K741 et de 49,5 % massique

pour le POE. Le TAIC est présent à 10,3 % massique par rapport au K741. Tous les composants sont donc présents dans les proportions initialement utilisées.

Après son extraction dans l'eau (figure 3.27 b), le POE reste présent à hauteur de 7 % massique (soit 7,7 % par rapport à sa masse initiale). Encore une fois, les limites de l'extraction sont atteintes. Lors de cette même extraction, le TAIC disparaît à plus de 98,5 % par rapport à sa masse initiale. Il ne reste dans le mélange que 1,5 % des 10 % utilisés au départ.

Comme observé dans la partie précédente avec des échantillons réalisés en mélangeur interne, le TAIC présent dans la membrane extrudée s'extrait en même temps que le POE, signifiant qu'il se trouve bien dans celui-ci. Cependant, une faible quantité de TAIC reste toujours présent dans la membrane après extraction. Il reste à savoir si cette faible quantité, si elle est placée dans le K741, sera suffisante pour la réticulation de la matrice.

3.2.4. Comparaison et caractérisation des membranes poreuses extrudées

La caractérisation des membranes est un point essentiel permettant de vérifier si les caractéristiques attendues sont atteintes. Les relations entre les laboratoires participant au projet permettent de proposer un large éventail de caractérisations plus ou moins poussées. Chaque laboratoire travaillant dans son propre domaine, les analyses et le matériel leur sont souvent très spécifiques. Par mesure de praticité et de reproductibilité ces analyses imposent d'être réalisées chez chaque partenaire. Les techniques de mesures de porosité par densité et de conductivité sont donc effectuées par Duygu Karabelli au LEPMI de Grenoble alors que les mesures de porosité par technique Gurley et les mesures de résistance mécanique sont réalisées chez batScap à Quimper. Lors de ces mesures, les membranes extrudées ont une épaisseur d'environ 60 µm et une composition initiale de POE de 60 % volumique. L'effet du TAIC et l'influence des trois doses d'irradiations sont étudiés. Le K741 est utilisé pour réaliser les membranes.

3.2.4.1. Mesure de la porosité des membranes par densité

La mesure de la porosité par densité eau est une technique simple pour calculer la porosité d'un échantillon. Grâce à la masse d'eau absorbée dans les pores et à sa densité, il est possible de remonter au volume qu'elle occupe et ainsi au volume total des pores. Une simple balance de précision munie d'un système de pesée adapté est nécessaire. Le graphique et le tableau suivant présentent les résultats obtenus (figure 3.28, tableau 3.4).

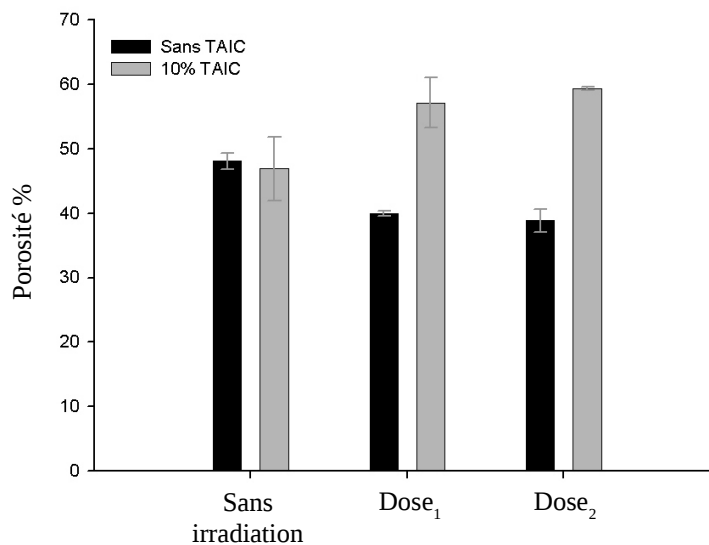


Figure 3.28: Porosité des différentes membranes, avec et sans TAIC et avec et sans irradiation.

Sans irradiation, l'ajout de TAIC ne modifie pas la porosité de la membrane qui représente 48 % en volume. Cette valeur est plus basse que celle attendue théoriquement. En effet, les 60 % volumique de POE compris dans la membrane devraient conduire à 60 % de porosité. L'extraction du POE incomplète explique en partie la diminution de cette valeur. S'il n'est pas solubilisé par l'eau, il peut gonfler au fond des pores lors de l'immersion de la membrane, diminuant ainsi le volume interne. Cependant la faible porosité doit essentiellement être due à l'apparition de pores refermés par exemple lors l'étirage de la membrane en sortie de filière.

	<i>Sans irradiation</i>	<i>Dose₁</i>	<i>Dose₂</i>
<i>Sans TAIC</i>	48 %	40 %	39 %
<i>Avec TAIC</i>	47 %	57 %	59 %

Tableau 3.4: Tableau récapitulatif des porosités des différentes membranes.

L'irradiation de la membrane sans TAIC a tendance à diminuer la porosité alors que l'irradiation avec TAIC l'augmente de façon significative. Cette augmentation est délicate à interpréter. Une explication consisterait à dire que la faible quantité de POE restant dans la membrane après extraction sélective a réticulé avec le TAIC. Ce POE, normalement libre de gonfler avec l'eau au fond des pores non débouchants, ne bouge plus. Le volume interne et la porosité ne sont donc pas modifiés.

Cette explication est appuyée par des expériences de solubilisation après irradiation d'échantillons composés de K741 / POE / TAIC. Qu'ils soit plongés dans l'eau ou dans la NMP, la masse n'est jamais modifiée et le gonflement jamais observé. La réticulation des deux phases est donc bien effective.

Le principal problème de cette technique de mesure de densité est l'utilisation d'eau. En effet en raison de la présence de POE hydrosoluble, elle est inadaptée.

3.2.4.2. Mesure de la porosité des membranes par méthode Gurley

Les techniques d'analyse de la porosité par méthode Gurley permettent de mesurer la perméabilité à l'air ou la résistance à l'air de matériaux fins tels que le papier et les membranes. L'essai de densité mesure le temps nécessaire à un volume d'air donné (25 cc à 300 cc) pour passer à travers une surface déterminée d'un matériau soumis à une faible pression uniforme. L'échantillon est maintenu tendu entre deux anneaux de serrage ayant un orifice circulaire de 6.45 cm². Ce type de mesures est particulièrement applicable aux industries d'impression afin de contrôler et sélectionner les matériaux selon l'absorption des liquides de type encre et vernis. Elles permettent aussi de caractériser les filtres, sacs et matériaux isolants où la porosité est primordiale.

Cette technique demande cependant un aspect de surface de la membrane irréprochable. La granulométrie ne doit pas être trop élevée et la membrane doit être en bon état. Ce n'est malheureusement pas le cas de tous les échantillons envoyés à batScap. Des mesures ont pu être réalisées sur des membranes contenant du TAIC, irradiées par une dose₁ et une membrane contenant du TAIC, sans irradiation.

Les résultats semblent montrer un temps de passage du volume d'air normé plus court pour l'échantillon irradié que pour celui non irradié. Cela traduit une porosité plus élevée pour le premier que pour le deuxième, conformément au résultat trouvé par porosité eau.

3.2.4.3. Mesure de la conductivité des membranes poreuses

La présence d'ions chargés électriquement dans l'électrolyte de la supercapacité assure le caractère conducteur de la solution. La conductimétrie est une méthode d'électroanalyse qui permet de mesurer les propriétés conductrices du dispositif. La conductivité σ d'un volume de solution se calcule à l'aide d'une cellule de mesure constituée de deux plaques parallèles de surface immergée S et séparées d'une distance e . σ est proportionnelle à la conductance G , qui mesure la facilité qu'a une solution à laisser passer le courant. La valeur de la conductivité σ d'une solution ionique dépend donc de la nature de la solution, mais aussi de la géométrie de la cellule de conductimétrie. Elle peut être déterminée par la relation

$$\sigma = G \frac{e}{S} \quad \text{Équation (3.4)}$$

avec σ en siemens par mètre (S/m), G en siemens (S), e en mètre (m) et S en mètre carré (m²). De plus la conductance G est l'inverse de la résistance de la cellule. σ devient alors

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} \quad \text{Équation (3.5)}$$

avec la résistance R en ohms (Ω).

La conductivité σ est caractéristique de la solution et dépend de la concentration des ions, de la nature de la solution ionique et de la température de la solution. L'électrolyte restant identique pour chaque échantillon analysé, l'expérience consiste à mesurer l'évolution de la conductivité sur une échelle de température allant de -30 à 60 °C.

L'électrolyte utilisée au laboratoire de Grenoble est constituée d'acétonitrile et de sel de tetraethylamonium tetrafluoroborate TEABF₄.

Les mesures de conductivité réalisées sur les différents mélanges sont présentées dans la figure suivante (figure 3.29). Les courbes montrent que les membranes ayant subi une dose d'irradiation présentent une conductivité plus faible que les membranes non irradiées. L'ajout de TAIC n'a quant à lui pas ou très peu d'effet.

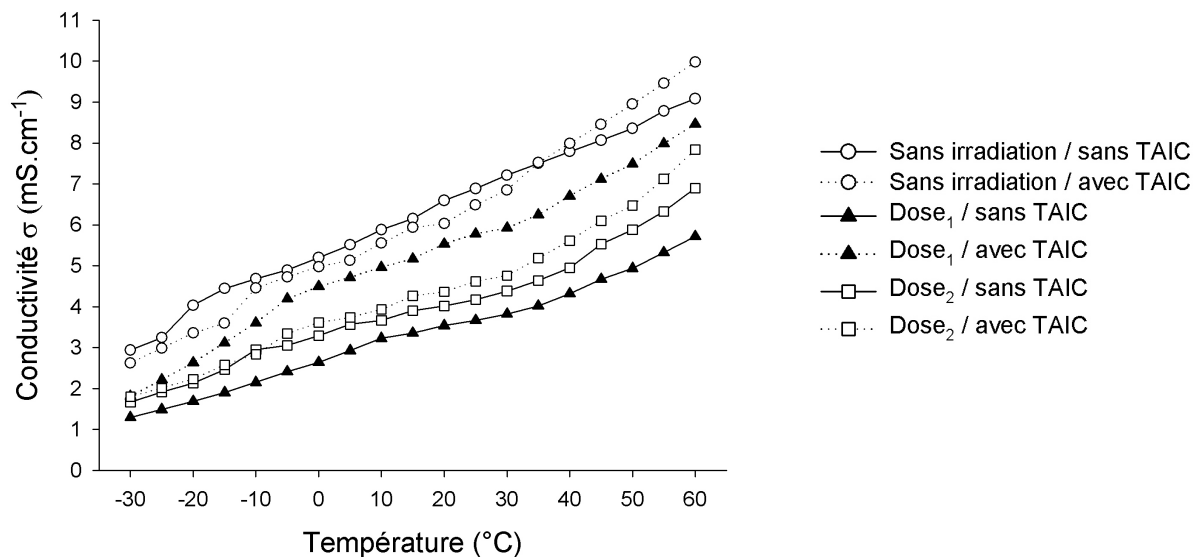


Figure 3.29: Courbes de conductivité des différents mélanges, de -30°C à 60°C.

Il est intéressant de relever les valeurs de conductivité pour chaque échantillon à 25 °C (tableau 3.5). Ces valeurs peuvent ainsi être comparées avec celles obtenues par d'autres techniques de fabrication. Par exemple, le laboratoire de Grenoble fabrique, dans le cadre du projet, des membranes poreuses par méthode de séparation de phase. La conductivité obtenue sur ces membranes à 25 °C est alors de 10 à 14 mS.cm⁻¹. Les séparateurs commerciaux Celgard utilisés aujourd'hui possèdent eux une conductivité mesurée de l'ordre de 10 mS.cm⁻¹ à 25 °C.

<i>Conductivité à 25°C mS.cm⁻¹</i>			
	<i>Sans irradiation</i>	<i>Dose₁</i>	<i>Dose₂</i>
Sans TAIC	6,89	3,67	4,17
Avec TAIC	6,48	5,78	4,62

Tableau 3.5: Valeur de la conductivité pour les différents mélanges à 25°C.

Les membranes extrudées possèdent une conductivité d'environ 5 mS.cm⁻¹ à 25 °C. Bien que la valeur soit faible par rapport aux membranes commerciales et celles fabriquées par séparation de phase, elle n'est pas incohérente et l'ordre de grandeur est tout à fait acceptable.

3.2.4.4. Mesure de la résistance mécanique des membranes poreuses

Lors de sa fabrication, une supercapacité est enroulée sur elle même sous forme de cylindre. Les différentes couches la composant (électrodes, collecteurs de courant et membrane) sont alors soumises à de fortes tensions. Les propriétés de résistance à la traction sont importantes pour la membrane afin d'éviter les courts-circuits.

Les essais de traction réalisés sur les différentes membranes obtenues par extrusion sont spécifiques aux séparateurs poreux. Ils sont effectués selon des normes appliquées par batScap, qui imposent une largeur minimum de 30 mm et une longueur minimum de 100 mm. Les valeurs relevées lors de la manipulation sont la force à la rupture (newton) et l'allongement moyen à la rupture (%).

Le graphique suivant (figure 3.30) montre que les membranes ayant subi une dose d'irradiation présentent de manière générale une force et un allongement à la rupture plus faibles que les membranes non irradiées. L'ajout de TAIC n'a semble-t-il pas ou très peu d'effet.

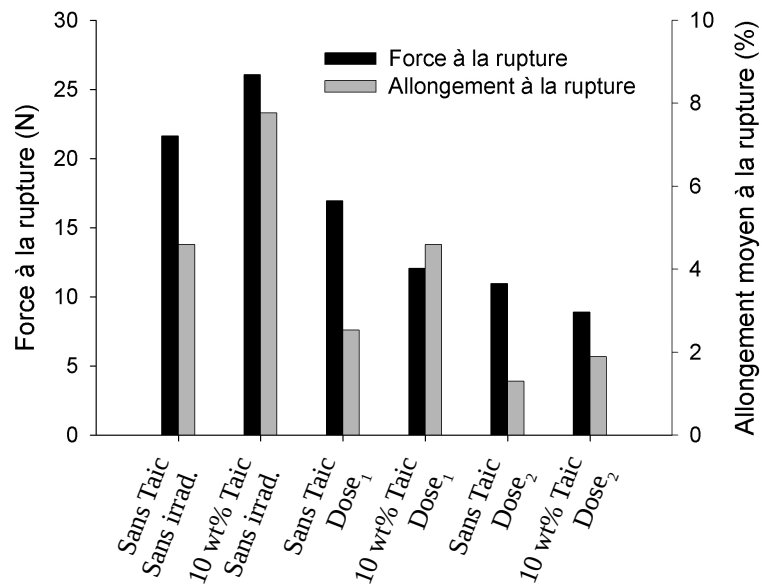


Figure 3.30: Données de la force à la rupture et de l'allongement moyen à la rupture pour les différents mélanges.

Il est normal de voir l'allongement à la rupture diminuer lorsque l'échantillon est réticulé. Les chaînes du polymère ne sont plus mobiles, l'échantillon ne s'allonge pas et rompt plus rapidement. Cependant la force à la rupture devrait augmenter au lieu de baisser comme montré sur le tableau précédent. Il est alors possible que l'irradiation détruit la structure de la matrice par des scissions de chaînes, entraînant alors les pertes de propriétés mécaniques observées ici.

3.3. Synthèse

La fabrication de membranes poreuses en utilisant l'extrusion est possible. D'abord produits grâce à une mini-extrudeuse de laboratoire, les films ont ensuite été parfaitement extrudés sur une extrudeuse baxis de plus grande capacité. Les membranes caractérisées par microscopie électronique présentent une morphologie poreuse et sont composées d'une matrice très orientée, typique d'un matériau extrudé puis étiré en sortie de filière. La vérification de la formulation de la membrane à chaque étape de sa fabrication par ATG ne

révèle aucune perte de composant ni aucune dégradation apparente. Cette même méthode révèle que, bien qu'il reste certaines zones inaccessibles, l'extraction du POE est très efficace.

Loin d'être médiocre, les résultats de conductivité et de traction ne semblent pas suffisamment bons pour égaler les membranes actuelles. L'irradiation des membranes extrudées avec un co-agent ne prouve pas forcément l'efficacité de la technique pour améliorer ces résultats. L'effet de l'ajout du TAIC suivi de l'irradiation n'apporte pas ou peu d'effet sur les essais de conductivité, de porosité ou de résistance à la traction. Le problème de la mauvaise dispersion du TAIC dans le polymère ciblé (le polymères fluoré) en est très certainement la raison. La réticulation du polymère fluoré semble pourtant effective. En effet lorsqu'on plonge un échantillon irradié dans le solvant NMP, aucune solvation et aucun gonflement n'est visible.

Malgré des valeurs d'épaisseur de 60 μm et de porosité de 60 % adaptés aux besoins de l'étude, les cibles demandées par le cahier des charges initial pour la fabrication du séparateur (épaisseur de 20 μm , porosité > 70 %) ne sont pas respectées. Même si cette technologie permet d'atteindre les limites du domaine de continuité et une épaisseur de film inférieure à 10 μm , l'extraction du POE est difficile voire impossible sans la détérioration de la membrane dans l'eau due à sa faible épaisseur. Il est donc essentiel d'améliorer cette étape d'extraction.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les besoins constants d'amélioration de la portabilité, de la durée de vie et de la puissance fonctionnelle des sources d'énergie incitent les chercheurs à explorer de nouvelles technologies. Une solution encourageante dans l'amélioration des dispositifs de stockage d'énergie consiste à utiliser les supercondensateurs, seuls ou couplés à des systèmes de batteries. De nombreux points restent cependant à perfectionner dans l'élaboration et la fabrication de ces supercondensateurs.

Dans ce contexte, le but de cette thèse était d'étudier la possibilité d'utiliser un nouveau moyen de fabrication des membranes séparatrices utilisées dans les dispositifs supercondensateurs, par le biais de mélanges de matériaux polymères, l'enjeu technologique venant de l'utilisation d'une technique d'extrusion biphase, viable et transférable à l'échelle industrielle. La technique visée est donc l'extrusion d'un film constitué de deux matériaux incompatibles suivie de l'extraction de l'une des phases, permettant ainsi d'aboutir à la porosité. La morphologie co-continue constitue dans ce cas une combinaison optimale de la structure créée par le mélange des deux polymères.

La première partie de ce mémoire rappelle l'évolution des technologies de ces dernières décennies et offre un état de l'art des différents dispositifs utilisés aujourd'hui. Les aspects technologiques associés à ces composants ont ainsi été abordés. Les supercondensateurs, et plus spécifiquement le rôle et les différentes techniques de mise en œuvre des séparateurs poreux ont été développés.

Les interrogations sur le développement et la mise en place des différentes morphologies amenées par l'utilisation des mélanges de polymères incompatibles ont été discutées. L'étude des systèmes multiphasiques et des mécanismes responsables de leur formation est un domaine de recherche à part entière. De nombreux outils comme les observations microscopiques, l'extraction sélective et les mesures rhéologiques semblent être des outils adaptés et efficaces à leur caractérisation.

Le second chapitre traite de l'étude de la morphologie et plus précisément de la détermination du domaine de continuité des mélanges binaires de polymères utilisés pour la

fabrication du séparateur. Quatre systèmes composés de deux homopolymères et de deux copolymères fluorés différents mélangés avec du POE ont ainsi été caractérisés. L'utilisation d'outils classiques tels que la technique d'extraction sélective et la microscopie électronique à balayage ont permis de définir les limites du domaine de continuité des quatre mélanges. Trois des systèmes étudiés, le K761, le KF2821 et SB2745, présentent le même domaine de continuité situé entre 60 et 65 % volumique de POE. Le quatrième système présente une fenêtre beaucoup plus étroite de 40 à 50 % alors qu'il est co-continu à 60 %. Malgré cette différence, l'évolution de la morphologie mise en évidence par MEB est la même que pour les trois autres mélanges. Les différentes structures « gouttelettes dispersées », « phase partiellement co-continue » et « phase entièrement co-continue » sont clairement identifiables de chaque côté du diagramme de continuité. De plus, comme les caractéristiques rhéologiques et le comportement en fondu sont similaires pour les quatre mélanges, la différence observée sur le domaine de continuité du K741 ne peut être attribuable qu'à l'extraction du polymère par le solvant, moins efficace ou plus lente que pour les autres mélanges. Une différence intervenant lors de la formulation industrielle ou lors de la synthèse du polymère comme l'ajout d'un additif en est peut-être la cause.

L'outil rhéologique, qui s'intéresse particulièrement à l'évolution du module de conservation G' à basse fréquence, a donc permis, en accord avec la bibliographie, d'établir un lien entre le comportement viscoélastique et le domaine de continuité des mélanges. Cependant, alors que l'élasticité doit dépendre de la morphologie à basse fréquence, celle des polymères fluorés empêche la relaxation des différentes phases. L'excès d'élasticité imposé par l'aire interfaciale du mélange binaire est alors masqué par un pseudo-plateau induit par l'élasticité des composants.

Néanmoins, le comportement similaire des quatre systèmes traduit une importance mineure de la structure chimique des chaînes en comparaison avec les caractéristiques rhéologiques des matériaux purs. De plus, alors que l'observation des systèmes par microscopie électronique présente une même allure de l'évolution de la morphologie pour les quatre mélanges, les différences révélées sur la taille des réseaux de POE et de polymères fluorés dépendent seulement des valeurs de viscosités et du rapport de viscosités des polymères, différents pour chaque composant. Les propriétés rhéologiques des matériaux gouvernent donc le développement de la morphologie et la stabilité de la structure.

Le dernier chapitre se consacre à la fabrication du séparateur par méthode d'extrusion. Les caractérisations des mélanges de polymères et de l'évolution de la morphologie du chapitre précédent ont permis de connaître la composition à utiliser pour obtenir les films poreux. Après des tests réalisés grâce à une mini-extrudeuse de laboratoire, les films ont été extrudés avec une composition de 60 % volumique de POE. L'épaisseur finale a été fixée à 60 μm . L'utilisation d'un film plus fin s'avère délicate au moment de l'extraction du POE. Les observations microscopiques ont montré que la morphologie co-continue était bien présente avec ce procédé. La matrice est très orientée du fait de l'étirage en sortie de filière. L'espace inter-filaments laissé par le POE après extraction est entre 1 μm et 10 μm . Malgré une réticulation effective et une limitation du gonflement dans l'électrolyte de la matrice, la technique d'irradiation n'améliore pas les propriétés mécaniques ni la conductivité du séparateur. La mauvaise dispersion du co-agent entre les phases en est sûrement la cause.

Au terme de ce travail, l'objectif de réaliser une membrane poreuse par méthode d'extrusion est atteint. De plus le transfert de technologie à échelle industrielle est facilement imaginable. L'utilisation d'eau et de POE non toxique en font une technique écologiquement propre. Malgré tout, le coût élevé des matériaux est un frein important pour l'industriel. Mais la membrane ne peut pas être utilisée telle quelle dans un supercondensateur. Des essais réalisés grâce à un dispositif permettant de recréer les conditions réelles d'utilisation ont en effet permis de mettre en évidence les faibles performances du supercondensateur combiné avec la membrane extrudée. Les caractéristiques essentielles pour un séparateur ne sont donc pas atteintes et les faibles valeurs de densité et de porosité ne rivalisent pas avec les membranes utilisées actuellement à base de cellulose ou de PP / PE.

Perspectives

Perspectives

De nombreuses pistes sont envisageables afin de compléter les différents axes abordés au cours de l'étude.

Les tests de caractérisation des membranes doivent en premier lieu être plus poussés. Alors que les tests de conductivité donnent des résultats acceptables, ils restent très liés à la porosité. Afin de les améliorer, il faut avant tout pouvoir contrôler et caractériser de manière efficace cette porosité. Cependant, les mesures de porosité par densité eau ne semblent pas adaptées en raison de l'hydrosolubilité du POE. L'utilisation d'un autre solvant est délicate en raison d'une possible évaporation de celui-ci. Les mesures de porosité par méthode Gurley et mesures de traction effectuées par batScap ont besoin d'être approfondies. L'aspect non régulier des membranes testées en est très certainement la cause principale. La distance géographique et les prises de contact quelques fois difficiles n'ont pas permis de conclure convenablement. Cependant ces résultats sont intéressants dans le fait qu'ils indiquent que les membranes extrudées n'atteignent pas les propriétés générales des membranes PP / PE et cellulosiques. En parallèle, des mesures de porosité par technique BET (Brunauer-Emmet-Teller) ont été tentées sur les échantillons poreux. Mais la technique, efficace avec des grains de silice ou des grains de noir de carbone, ne l'est pas dans le cas de nos échantillons présentant un réseau poreux trop gros.

L'outil rhéologie en fondu nous a permis d'établir de nombreux résultats sur les mélanges POE / polymères fluorés. Cependant, la théorie avancée nécessite d'être renforcée par l'élaboration et la caractérisation de systèmes modèles permettant sa généralisation. Même si cet outil rhéologique en fondu semble être une des techniques les mieux adaptées dans le cadre de ces travaux, les mesures rhéologiques à l'état solide peuvent faire l'objet d'une étude complémentaire. En effet, elles peuvent mettre en évidence les différences entre les phases dispersées et les phases co-continues par mesure du module G' [81], utiliser la relation entre le maximum de $\tan \delta$ et la composition à température donnée pour déterminer la région d'inversion de phase dans un mélange binaire [82] ou encore déterminer les effets de la structure sur les propriétés de résistance à l'impact [83]. Les mesures rhéologiques en solide

ont ainsi prouvé leurs intérêts en faisant l'objet de nombreuses études dans le domaine des mélanges de polymères.

Un point important mis en évidence dans cette étude est l'extraction du POE. En effet, le bon déroulement de cette opération assure à la membrane une conductivité importante. Il a cependant été démontré que le POE reste présent dans celle-ci à des taux faibles. La présence de ce POE est susceptible de modifier le comportement du séparateur dans l'électrolyte ou par exemple lors de l'étape d'irradiation γ . La température de l'eau utilisée ne jouant pas de rôle apparent, le temps d'immersion est le seul paramètre variable possible. Ainsi, afin de s'assurer d'une extraction la plus complète possible, le film extrudé devra subir un trempage dans l'eau pour une durée prédéterminée. Cette durée dépendra notamment de l'épaisseur du film extrudé. Afin de contrôler et d'affiner le film étiré, une technique d'étirage biaxiale peut être testée en sortie de filière. Cependant une étude complète sur le comportement de la matrice et le comportement des pores sera à effectuer en parallèle, l'étirage de la structure risquant de boucher le réseau de pores ou de détruire la morphologie continue.

Malgré la réticulation de la matrice observée, la réticulation par irradiation n'a pas montré les effets attendus sur la membrane. La mauvaise répartition du TAIC dans le mélange en est sûrement la cause. L'utilisation d'un nouveau co-agent de réticulation semble être une voie intéressante à explorer. L'utilisation des dérivés vinyliques et allyliques (tels que par exemple les divinylbenzène, diéthylèneglycol bis-allylcarbonate, propylèneglycol bis-allylcarbonate ou encore triallyltrimellitate) ou les dérivés acryliques et méthacryliques (tels que par exemple les triméthylolpropane triacrylate, triméthacrylate, polyéthylèneglycol diacrylate ou encore décaméthylèneglycol diméthacrylate) peut ainsi être testée à la place du TAIC.

Afin d'améliorer la porosité du matériau final, une évolution technologique consisterait à utiliser des mélanges ternaires de polymères immiscibles. En effet, alors que le projet a fait appel à un mélange binaire de polymères, d'autres études utilisent des mélanges comportant jusqu'à cinq polymères différents [53]. En multipliant le nombre de phases percolantes, chacune des phases se retrouvera à plus faible concentration, aboutissant à des réseaux tridimensionnels plus fins. Il peut être ainsi intéressant d'ajouter à nos systèmes un troisième polymère afin de diminuer la taille des pores et d'augmenter leur concentration. Le polymère

et le solvant sélectif utilisés devront respecter l'aspect économique et écologique du projet. L'utilisation de polymères peu chers comme le polystyrène (PS) ou le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) semblent alors appropriée. Leurs solvants sélectifs, respectivement le cyclohexane et l'acide acétique, pourront être récupérés par traitement en fin d'extraction.

Lors de cette étude, le film est extrudé directement par la bivi. Or cette technologie n'est pas adaptée à la réalisation de films et est surtout utilisée pour réaliser des mélanges extrudés en jonc suivi d'une granulation. Il est cependant possible d'installer en cascade une extrudeuse bivi, réalisant la granulation des mélanges, suivie d'une extrudeuse monovi, plus adaptée pour la fabrication des films. Les films obtenus seront ainsi plus homogènes, et présenteront probablement de meilleures caractéristiques. Il faut néanmoins veiller à ne pas dégrader les matériaux par l'ajout de cisaillement et de contraintes thermiques.

Dans tous les cas, la membrane ne peut pas être utilisée telle quelle dans un supercondensateur. Les améliorations les plus importantes concernent avant tout la diminution de l'épaisseur et le contrôle de l'extraction du POE.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] GIEC / IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change, <http://www.ipcc.ch/>
- [2] N. R. Washburn, C. G. Simon, A. Tona, H. M. Elgendy, A. Karim, and E. J. Amis, “Co extrusion of biocompatible polymers for scaffolds with co-continuous morphology,” *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 60, pp. 20-29, 2002.
- [3] H. Bramfeldt, P. Sarazin, and P. Vermette, “Smooth muscle cell adhesion in surface-modified three-dimensional copolymer scaffolds prepared from co-continuous blends,” *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 91, pp. 305-315, 2009.
- [4] D. Riscanu, B. D. Favis, C. Feng, and T. Matsuura, “Thin-film membranes derived from co-continuous polymer blends: preparation and performance,” *Polymer*, vol. 45, pp. 5597-5609, 2004.
- [5] T. Matsuura, *Synthetic Membranes and Membrane Separation Processes*, 1st ed. CRC Press, 1993.
- [6] M. Winter and R. J. Brodd, “What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?,” *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4245-4270, 2004.
- [7] W. Bernd, “Investigations on Storage Technologies for Intermittent Renewable Energies: Evaluation and recommended R&D strategy,” *Investire-Network*. [Online]. Available: <http://www.itpower.co.uk/investire/>. [Accessed: 04-Mar-2011].
- [8] P. Arora and Z. (John) Zhang, “Battery Separators,” *Chemical Reviews*, vol. 104, pp. 4419-4462, 2004.
- [9] L. Antoni, J.-P. Poirot-Crouzier, F. Roy, and X. Glipa, “Pile à combustible GENEPAC.” *Techniques de l'ingénieur*, 2007.
- [10] J. Pluchet and P. Destruel, “Etat de la R&D dans le domaine des batteries pour véhicules électriques au Japon.” *Ambassade de France au Japon*, 2010.
- [11] J.-C. Lassègues, “Supercondensateurs.” *Techniques de l'ingénieur*, 2001.
- [12] S. Raël, B. Davat, and F. Belhachemi, “Supercondensateurs à couche double électrique : principes de fonctionnement et comportement électrique,” 2002.
- [13] A. Burke, “Ultracapacitors: why, how, and where is the technology,” *Journal of Power Sources*, vol. 91, no. 1, pp. 37-50, 2000.

- [14] B. E. Conway, *Electrochemical supercapacitors : scientific fundamentals and technological applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [15] G. Gouy, *Comt. Rend.*, vol. 149, pp. 654, 1909, *J.Phys.*, vol. 4, no. 9, pp. 457, 1910.
- [16] D.L. Chapman, *Phil.Mag.*, vol. 6, no. 25, pp. 475, 1913.
- [17] Celgard, "Polypropylene Membrane." [Online]. Available: <http://www.celgard.com/products/default.asp>. [Accessed: 04-Mar-2011].
- [18] H. Lewis, C. Grun, and A. Salkind, "Cellulosic separator applications: new and improved separators for alkaline rechargeable cells," *Journal of Power Sources*, vol. 65, no. 1-2, pp. 29-38.
- [19] I. Kuribayashi, "Characterization of composite cellulosic separators for rechargeable lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 63, no. 1, pp. 87-91, 1996.
- [20] V. L. Pushparaj et al., "Flexible energy storage devices based on nanocomposite paper," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, no. 34, pp. 13574-13577, 2007.
- [21] D. Hou, J. Wang, D. Qu, Z. Luan, and X. Ren, "Fabrication and characterization of hydrophobic PVDF hollow fiber membranes for desalination through direct contact membrane distillation," *Separation and Purification Technology*, vol. 69, no. 1, pp. 78-86, 2009.
- [22] K. Karakulski, W. A. Morawski, and J. Grzechulska, "Purification of bilge water by hybrid ultrafiltration and photocatalytic processes," *Separation and Purification Technology*, vol. 14, no. 1-3, pp. 163-173, 1998.
- [23] Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. D. Freeman, *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley and Sons, 2006.
- [24] N.-Y. Yuan, R.-Y. Tsai, M.-H. Ho, D.-M. Wang, J.-Y. Lai, and H.-J. Hsieh, "Fabrication and characterization of chondroitin sulfate-modified chitosan membranes for biomedical applications," *Desalination*, vol. 234, no. 1-3, pp. 166-174, 2008.
- [25] G. Bayramoğlu and M. Y. Arıca, "A novel pH sensitive porous membrane carrier for various biomedical applications based on pHEMA/chitosan: preparation and its drug release characteristics," *Macromolecular Symposia*, vol. 203, no. 1, pp. 213-218, 2003.
- [26] O. W. Reif, "Microfiltration Membranes : Characteristics and Manufacturing," *Advances In Biochemical Engineering/Biotechnology*, 2006.
- [27] Advantec MFC, Inc., "Coated Cellulose Acetate Membrane Filters." [Online].

Available: http://www.advantecmf.com/filtration/membranes/mb_cmf.shtml.

[Accessed: 04-Mar-2011].

- [28] D. Karabelli, "Les électrolytes à séparateur PVdF macroporeux pour batteries au lithium et supercondensateurs," Université de Grenoble, LEPMI, 2011.
- [29] R. L. Douglas, "Membrane Materials Science," *ACS Symposium Series*, vol. 269, pp. 1-21, 1985.
- [30] D. R. Lloyd, K. E. Kinzer, and H. S. Tseng, "Microporous membrane formation via thermally induced phase separation. I. Solid-liquid phase separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 52, no. 3, pp. 239-261, 1990.
- [31] C. A. Smolders, A. J. Reuvers, R. M. Boom, and I. M. Wienk, "Microstructures in phase-inversion membranes. Part 1. Formation of macrovoids," *Journal of Membrane Science*, vol. 73, no. 2-3, pp. 259-275, 1992.
- [32] S. Ramaswamy, A. R. Greenberg, and W. B. Krantz, "Fabrication of poly (ECTFE) membranes via thermally induced phase separation," *Journal of Membrane Science*, vol. 210, no. 1, pp. 175-180, 2002.
- [33] D.-J. Lin, C.-L. Chang, C.-K. Lee, and L.-P. Cheng, "Preparation and characterization of microporous PVDF/PMMA composite membranes by phase inversion in water/DMSO solutions," *European Polymer Journal*, vol. 42, no. 10, pp. 2407-2418, 2006.
- [34] S. Rajabzadeh, T. Maruyama, T. Sotani, and H. Matsuyama, "Preparation of PVDF hollow fiber membrane from a ternary polymer/solvent/nonsolvent system via thermally induced phase separation (TIPS) method," *Separation and Purification Technology*, vol. 63, no. 2, pp. 415-423, 2008.
- [35] G.-L. Ji, B.-K. Zhu, Z.-Y. Cui, C.-F. Zhang, and Y.-Y. Xu, "PVDF porous matrix with controlled microstructure prepared by TIPS process as polymer electrolyte for lithium ion battery," *Polymer*, vol. 48, no. 21, pp. 6415-6425, 2007.
- [36] Z.-Y. Cui, Y.-Y. Xu, L.-P. Zhu, J.-Y. Wang, Z.-Y. Xi, and B.-K. Zhu, "Preparation of PVDF/PEO-PPO-PEO blend microporous membranes for lithium ion batteries via thermally induced phase separation process," *Journal of Membrane Science*, vol. 325, no. 2, pp. 957-963, 2008.
- [37] C. Zhen-Yu, X. You-Yi, Z. Li-Ping, W. Jian-Yu, and Z. Bao-Ku, "Investigation on PVDF-HFP microporous membranes prepared by TIPS process and their application

- as polymer electrolytes for lithium ion batteries,” *Ionics*, vol. 15, no. 4, pp. 469-476, 2009.
- [38] G. C. Li, P. Zhang, H. P. Zhang, L. C. Yang, and Y. P. Wu, “A porous polymer electrolyte based on P(VDF-HFP) prepared by a simple phase separation process,” *Electrochemistry Communications*, vol. 10, no. 12, pp. 1883-1885, 2008.
- [39] E. Reverchon and S. Cardea, “PVDF–HFP Membrane Formation by Supercritical CO₂ Processing: Elucidation of Formation Mechanisms,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 26, pp. 8939-8945, 2006.
- [40] H. Matsuyama, H. Yano, T. Maki, M. Teramoto, K. Mishima, and K. Matsuyama, “Formation of porous flat membrane by phase separation with supercritical CO₂,” *Journal of Membrane Science*, vol. 194, no. 2, pp. 157-163, 2001.
- [41] W. Gilbert, *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure (On the Magnet and Magnetic Bodies, and on That Great Magnet the Earth)*, London, Peter Short, 1628.
- [42] J. Zeleny, “The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces,” *Physical Review*, vol. 3, no. 2, pp. 69-91, 1914.
- [43] H. Wei, F. Yu, M. Zuwei, and R. Seeram, “Polymers for Tissue Engineering,” *Polymers for Biomedical Applications*, vol. 977, pp. 310-335, 2008.
- [44] S. Y. Chew, J. Wen, E. K. F. Yim, and K. W. Leong, “Sustained Release of Proteins from Electrospun Biodegradable Fibers,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 4, pp. 2017-2024, 2005.
- [45] Qi, “Encapsulation of Drug Reservoirs in Fibers by Emulsion Electrospinning: Morphology Characterization and Preliminary Release Assessment,” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 8, pp. 2327-2330, 2006.
- [46] Y. Feng, F. Meng, R. Xiao, H. Zhao, and J. Guo, “Electrospinning of polycarbonate urethane biomaterials,” *Frontiers of Chemical Engineering in China*, 2010.
- [47] K. M. Yun, C. J. Hogan Jr., Y. Matsubayashi, M. Kawabe, F. Iskandar, and K. Okuyama, “Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers,” *Chemical Engineering Science*, vol. 62, no. 17, pp. 4751-4759, 2007.
- [48] Z. Dong, S. J. Kennedy, and Y. Wu, “Electrospinning materials for energy-related applications and devices,” *Journal of Power Sources*, vol. In Press, Corrected Proof.

- [49] A. R. S. Priya, A. Subramania, Y.-S. Jung, and K.-J. Kim, "High-Performance Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cell Based on an Electrospun PVdF–HFP Membrane Electrolyte," *Langmuir*, vol. 24, no. 17, pp. 9816-9819, 2008.
- [50] S. Lee, "Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers," *Fibers and Polymers*, vol. 10, no. 3, pp. 295-301, 2009.
- [51] J. A. Kent, Ed., *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. Boston, MA: Springer US, 2007.
- [52] G. H. Kirby, T. R. Armstrong, and B. L. Armstrong, "Economic Fabrication of Membrane Materials."
- [53] S. Ravati and B. D. Favis, "3D porous polymeric conductive material prepared using LbL deposition," *Polymer*, vol. 52, no. 3, pp. 718-731, 2011.
- [54] P. Pötschke and D. R. Paul, "Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends," vol. 43, no. 1, p. 87, 2003.
- [55] J. Lyngaae-Jorgensen, K. L. Rasmussen, E. A. Chtcherbakova, and L. A. Utracki, "Flow induced deformation of dual-phase continuity in polymer blends and alloys. Part I," *Polymer Engineering & Science*, vol. 39, no. 6, pp. 1060-1071, 1999.
- [56] L. A. Utracki, "On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends," *Journal of Rheology*, vol. 35, no. 8, p. 1615, 1991.
- [57] G. I. Taylor, "The Formation of Emulsions in Definable Fields of Flow," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, vol. 146, no. 858, pp. 501 -523, 1934.
- [58] G. I. Taylor, "The Viscosity of a Fluid Containing Small Drops of Another Fluid," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 138, no. 834, pp. 41-48, 1932.
- [59] H. Grace†, "Dispersion Phenomena In High Viscosity Immiscible Fluid Systems And Application Of Static Mixers As Dispersion Devices Such Systems," *Chemical Engineering Communications*, vol. 14, no. 3, pp. 225-277, 1982.
- [60] R. A. De Bruijn, "Deformation and break-up in simple shear flows," Eindhoven University of Technology, 1989.
- [61] N. Tokita, "Analysis of Morphology Formation in Elastomer Blends," *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 50, pp. 292-300, 1977.
- [62] B. D. Favis, "Polymer alloys and blends: Recent advances," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 69, no. 3, pp. 619-625, 1991.

- [63] J. J. Elmendorp and A. K. Van Der Vegt, "A study on polymer blending microrheology: Part IV. The influence of coalescence on blend morphology origination," *Polymer Engineering and Science*, vol. 26, no. 19, pp. 1332-1338, 1986.
- [64] U. Sundararaj and C. W. Macosko, "Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization," *Macromolecules*, vol. 28, no. 8, pp. 2647-2657, 1995.
- [65] I. Fortelny and J. Kovar, "Theory of coalescence in immiscible polymer blends," *Polymer Composites*, vol. 9, no. 2, pp. 119-124, 1988.
- [66] G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, "Morphology-processing relationships in polyethylene-polyamide blends," *Polymer Engineering and Science*, vol. 30, no. 9, pp. 553-565, 1990.
- [67] T. Jansseune, J. Mewis, P. Moldenaers, M. Minale, and P. L. Maffettone, "Rheology and rheological morphology determination in immiscible two-phase polymer model blends," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 93, no. 1, pp. 153-165, 2000.
- [68] J. He, W. Bu, and J. Zeng, "Co-phase continuity in immiscible binary polymer blends," *Polymer*, vol. 38, no. 26, pp. 6347-6353, 1997.
- [69] W. Bu and J. He, "The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, no. 9, pp. 1445-1456, 1996.
- [70] P. Sarazin and B. D. Favis, "Stability of the co-continuous morphology during melt mixing for poly(ϵ -caprolactone)/polystyrene blends," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 45, no. 7, pp. 864-872, 2007.
- [71] J. K. Lee and C. D. Han, "Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer," *Polymer*, vol. 40, no. 23, pp. 6277-6296, 1999.
- [72] C. H. Arns, M. A. Knackstedt, A. P. Roberts, and V. W. Pinczewski, "Morphology, Cocontinuity, and Conductive Properties of Anisotropic Polymer Blends," *Macromolecules*, vol. 32, no. 18, pp. 5964-5966, 1999.
- [73] H. Verhoogt, J. van Dam, A. P. de Boer, A. Draaijer, and P. M. Houpt, "Confocal laser scanning microscopy: a new method for determination of the morphology of polymer blends," *Polymer*, vol. 34, no. 6, pp. 1325-1329, 1993.
- [74] C. Marieta, P. M. Remiro, G. Garmendia, I. Harismendy, and I. Mondragon, "AFM

- approach toward understanding morphologies in toughened thermosetting matrices,” *European Polymer Journal*, vol. 39, no. 10, pp. 1965-1973, 2003.
- [75] M. Steffens, M. Falter, M. Bäcker, and C. Oligschleger, “AFM investigations of the surface morphology of buffer layers for all-chemical solution coated conductors,” *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 97, p. 012165, 2008.
- [76] A. H. Tsou and W. H. Waddell, “Morphology of Elastomer Blends by Dynamic AFM,” *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, vol. 55, no. 7-8, pp. 382-387, 2002.
- [77] S.-J. Park, “Atomic force microscopy study of surface morphology of GaAs grown by atomic layer epitaxy using trimethylgallium and arsine,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 12, no. 3, p. 1623, 1994.
- [78] C. Z. Chuai, K. Almdal, and J. Lyngaae-Jørgensen, “Phase continuity and inversion in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends,” *Polymer*, vol. 44, no. 2, pp. 481-493, 2003.
- [79] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [80] I. Langmuir, “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. PART I. Solids,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, no. 11, pp. 2221-2295, 1916.
- [81] W. P. Gergen, R. G. Lutz, and S. Davison, *Hydrogenated block copolymers in thermoplastic elastomer interpenetrating polymer networks*, vol. 2. .
- [82] K. Dedecker and G. Groeninckx, “Reactive compatibilisation of A/(B/C) polymer blends. Part 2. Analysis of the phase inversion region and the co-continuous phase morphology,” *Polymer*, vol. 39, no. 21, pp. 4993-5000, 1998.
- [83] W. A. Heeschen, “A quantitative image analysis method for the determination of cocontinuity in polymer blends,” *Polymer*, vol. 36, no. 9, pp. 1835-1841, 1995.
- [84] J. Huitric, P. Médéric, M. Moan, and J. Jarrin, “Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends,” *Polymer*, vol. 39, no. 20, pp. 4849-4856, 1998.
- [85] M. Castro, C. Carrot, and F. Prochazka, “Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends,” *Polymer*, vol. 45, no. 12, pp. 4095-4104, May. 2004.

- [86] M. Castro, F. Prochazka, and C. Carrot, "Cocontinuity in immiscible polymer blends: A gel approach," *Journal of Rheology*, vol. 49, no. 1, p. 149, 2005.
- [87] S. Steinmann, W. Gronski, and C. Friedrich, "Cocontinuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion," *Polymer*, vol. 42, no. 15, pp. 6619-6629, 2001.
- [88] S. Steinmann, W. Gronski, and C. Friedrich, "Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with cocontinuous morphology," *Rheologica Acta*, vol. 41, no. 1-2, pp. 77-86, 2002.
- [89] J.-F. Bonnet, "Polymères Fluorés." *Techniques de l'ingénieur*, 2004.
- [90] C. Heitner-Wirguin, "Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications," *Journal of Membrane Science*, vol. 120, no. 1, pp. 1-33, 1996.
- [91] F. G. Will, "Bromine Diffusion Through Nafion® Perfluorinated Ion Exchange Membranes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 1, p. 36, 1979.
- [92] M. Lopez, B. Kipling, and H. L. Yeager, "Ionic diffusion and selectivity of a cation exchange membrane in nonaqueous solvents," *Analytical Chemistry*, vol. 49, no. 4, pp. 629-632, 1977.
- [93] M. Castro, "Contrôle de la morphologie d'un mélange de polymères lors de l'extrusion de films : application aux batteries lithium - polymère," Université Jean Monnet Saint-Etienne, 2004.
- [94] R. Y. Ting and R. C. Little, "Characterization of drag reduction and degradation effects in the turbulent pipe flow of dilute polymer solutions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 17, no. 11, pp. 3345-3356, 1973.
- [95] S. Brouillet-Fourmann, C. Carrot, N. Mignard, and F. Prochazka, "On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch," *Applied Rheology*, vol. 12, no. 4, pp. 192-199, 2002.
- [96] A. Bottino, G. Capannelli, S. Munari, and A. Turturro, "Solubility parameters of poly(vinylidene fluoride)," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 26, no. 4, pp. 785-794, 1988.
- [97] E. H. Kerner, "The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 69, no. 8, pp. 808-813, 1956.
- [98] J. F. Palierne, "Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension,"

- Rheologica Acta*, vol. 29, no. 3, pp. 204-214, 1990.
- [99] H. M. Lee, O. O. Park, "Rheology and dynamics of immiscible polymer blends," *Journal of Rheology*, vol 38, no. 5, pp. 1405-1425, 1994.
- [100] D. Owens, R. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol 13, no.8, pp. 1741-1747, 1969.
- [101] D. Kaelble, "Dispersion-polar surface tension properties of organic solids," *Journal Adhesion*, vol 2, pp. 66-81, 1970.
- [102] R.J. Roe, "Surface Tension of Polymer Liquids," *Journal of Phys Chem*, vol 72, no. 6, pp. 2013-2017, 1968.
- [103] L. Boulange-Petermann, in Contact Angle, *Wettability and Adhesion*, vol. 3, K.L. Mittal Ed, VSP, Utrecht, The Netherlands, 2003.
- [104] S. Wu, "Calculation of interfacial tension in polymer system," *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia*, C34, pp. 19-30, 1971.
- [105] H. Schonhorn, F.W. Ryan, "Sharpe LH. Surface tension of a molten polychlorotrifluoroethylene," *Journal of Polymer Science, Part A-2: Polymer Physics*, vol. 4, no. 3, pp. 538-542, 1966.
- [106] B. D. Favis, J. P. Chalifoux, "The Effect of Viscosity ratio on the Morphology of Polypropylene / Polycarbonate Blends During Processing," *Polymer Engineering and Science*, vol. 27, no. 20, pp. 1591-1600, 1987.
- [107] V. Everaert, L. Aerts, G. Groeninckx, "Phase morphology development in immiscible PP / (PS / PPE) blends influence of the melt-viscosity ratio and blend composition," *Polymer*, vol. 40, no. 24, pp. 6627-6644, 1999.
- [108] L. Dumas, "Post-modification par irradiation de séparateurs macroporeux – Application Supercondensateur," L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Ingénierie des Matières Plastique, IMP@INSA, 2011.
- [109] S. Rouif, "Modification physico-chimiques des polymères par ionisation." *Techniques de l'ingénieur*, 2008.
- [110] S. Rouif, "Modification des polymères par irradiation : réticulation et radiogreffage."