



HAL
open science

Élaboration de fils capteurs destinés au monitoring de détection et de localisation des fuites de fluides sur des membranes d'étanchéité rapportées en matériaux composites

Julie Regnier

► **To cite this version:**

Julie Regnier. Élaboration de fils capteurs destinés au monitoring de détection et de localisation des fuites de fluides sur des membranes d'étanchéité rapportées en matériaux composites. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Centrale Lille Institut, 2022. Français. NNT : 2022CLIL0014 . tel-04041440

HAL Id: tel-04041440

<https://theses.hal.science/tel-04041440>

Submitted on 22 Mar 2023

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.

CENTRALE LILLE

THESE

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Spécialité : Mécanique des solides, des matériaux, des structures et des surfaces

Par

Julie REGNIER

DOCTORAT DELIVRE PAR CENTRALE LILLE

Titre de la thèse :

Elaboration de fils capteurs destinés au monitoring de détection et de localisation des fuites de fluides sur des membranes d'étanchéité rapportées en matériaux composites

Soutenue le 29/09/2022 devant le jury d'examen :

Président	<i>Loïc, DUPONT, Professeur, Université de Picardie Jules Verne</i>
Rapporteur	<i>Nathalie, SINTES-ZYDOWICZ, Docteur, MCF, Université de Lyon</i>
Rapporteur	<i>Éric, DANTRAS, Docteur, Université de Toulouse III Paul Sabatier</i>
Membre	<i>Jean-François, BRUN, Docteur, Université de Lille</i>
Directeur de thèse	<i>Aurélie, CAYLA, Professeur, Université de Lille, ENSAIT/GEMTEX</i>
Co-directeur de thèse	<i>Éric, DEVAUX, Professeur, Université de Lille, ENSAIT/GEMTEX</i>
Invité	<i>Nicolas, MARTIN, Docteur, Euramaterials</i>

Thèse préparée dans le Laboratoire GEMTEX
Ecole Doctorale ENGSYS 632

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

En premier lieu, j'adresse mes remerciements la Région Hauts-de-France et Banque Publique d'Investissement (BPI) pour le financement du projet MONI2TEX (projet FUI), coordonné par l'entreprise Max Perlès. Débuté en 2018, ce projet a permis de rassembler cinq partenaires industriels et universitaires de diverses compétences et expertises : Max Perlès, France Log, Adfors Saint Gobain, IMT Lille Douai et ENSAIT via le laboratoire GEMTEX. Ce fut une réelle opportunité d'avoir pu travailler sur ce sujet et échanger, discuter et partager ses connaissances avec chacun d'entre eux.

Je souhaite remercier mes directeurs et encadrants de thèse Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux pour m'avoir fait confiance et donné l'opportunité de participer des conférences, d'animer des travaux pratiques. Cela m'a permis de prendre de l'assurance dans la communication orale en public. Mes remerciements vont particulièrement à ma directrice de thèse, Aurélie Cayla, pour sa disponibilité, son suivi, ses conseils avisés, ses corrections et ses critiques constructives. J'ai pu structurer mon projet de recherche et m'améliorer dans mes présentations. Je lui suis très reconnaissante.

Mes remerciements vont également à Nathalie Sintès et Éric Dantras pour avoir accepté d'être rapporteurs de ces travaux ainsi que Jean-François Brun et Loïc Dupont pour avoir accepté d'être examinateurs. Je remercie Nicolas Martin (Euramaterials) d'avoir animé les réunions des consortiums et pour d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie chaleureusement l'ensemble du personnel de l'ENSAIT avec qui j'ai collaboré pendant ces 3 années. Particulièrement un grand merci à Sabine Chlebicki, Guillaume Lemort, Frédéric Veyet et Christian Catel de m'avoir formée sur les machines. Ils m'ont transmis et partagé leurs connaissances et leurs savoir-faire. Je souhaite également remercier Marion Houyvet qui a été d'une aide aussi précieuse qu'efficace concernant les tâches administratives.

Un grand merci à l'ensemble des étudiants qui m'ont assistée pendant ce projet : Manon Lambert, Clément Cloarec, Alice Langa et Adrien Lestradet. Je vous suis très reconnaissante pour votre contribution. Un grand merci également à Jean Ivars pour sa précieuse aide, ses cafés et sa bonne humeur. Je lui souhaite une bonne poursuite pour sa future thèse.

Merci aux doctorants et aux docteurs pour leur aide et leurs conseils, particulièrement Louis Marischal pour ses macros, ses protocoles et les réponses à mes nombreuses questions, Henri Lansiaux pour sa bonne humeur et sa playlist musicale dans le laboratoire de filage, et Vivien mon collègue de bureau. Je souhaite également remercier toutes les personnes de la MdS et particulièrement Bénédicte Stricht, future doctorante, pour m'avoir épaulée en extrusion et filage et aussi de prendre le relais sur les futures formations d'extrusion. Je lui souhaite une bonne continuation pour sa thèse.

Je tiens à remercier immensément Quentin Watel, doctorant au laboratoire GEMEX, qui a été à mes côtés matin, midi et soir et qui m'a soutenue et encouragée durant ces trois années. Je te suis très reconnaissante pour les réflexions échangées, les entraînements lors de présentations orales et les corrections à l'écrit.

Enfin, mille merci à ma famille et mes amis pour leur soutien indéfectible et leur affection.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE	5
LISTE DES ABREVIATIONS.....	11
INTRODUCTION GÉNÉRALE	12

Chapitre A. Etat de l'art : Systèmes de détection de fissures ou de fuites

Préambule	18
Partie I. Systèmes de détection de fuites sur une membrane	18
I. 1. Variation de la pression	18
I. 2. Variation de la longueur d'onde	19
I. 3. Variation de la conductivité électrique	20
I.3.a. Court-circuit	20
I.3.b. Câbles de détection.....	21
I.3.c. Instrumentation du textile de renfort de la membrane.....	23
Partie II. Composites Polymères Conducteurs (CPCs) : propriété électrique et mise en œuvre.....	24
II. 1. Définition des Composites Polymères Conducteurs (CPCs)	25
II.1.a. Charges électriquement conductrices.....	25
II.1.b. Mise en œuvre des mélanges monophasiques.....	29
II.1.c. Filage des mélanges monophasiques.....	30
II. 2. Mélanges biphasiques des Composites Polymères Conducteurs (CPCs).....	31
II.2.a. Miscibilité des polymères.....	31
II.2.b. Morphologie des mélanges immiscibles : Percolation de phase	33
II.2.c. Double percolation dans les mélanges biphasiques.....	35
Partie III. Les Composites Polymères Conducteurs comme détecteurs.....	37
III. 1. Détection chimique.....	37
III.1.a. Principe de la détection chimique.....	37
III.1.b. Modèle de prédiction.....	43
III. 2. Détection de contraintes mécaniques.....	44
III.2.a. Détection de contrainte en traction.....	44
III.2.b. Détection de contrainte en compression.....	46
III.2.c. Détection de contrainte en flexion.....	47
Conclusion du chapitre A	48

Chapitre B. Matériaux et Méthodes

Préambule	51
Partie I. Matériaux utilisés	51
I. 1. Fils métalliques	51
I. 2. Filaments en Composites Polymères Conducteurs.....	52
I.2.a. Charges conductrices : nanotubes de carbone (NTC)	52
I.2.b. Charges inertes : Nanocristaux de chitine (NCC)	53
I.2.c. Elastomère copolymère d'éthylène et de propylène (PBE).....	54
I.2.d. Polyamide 6.6 (PA6.6)	54
I.2.e. Polyéthylène téréphtalate (PET)	54
I.2.f. Polybutylène téréphtalate (PBT).....	55
I. 3. Membrane polyépoxyde	55
Partie II. Méthodes de mise en œuvre.....	55
II. 1. Mise en œuvre des fils de détection CPC.....	56
II.1.a. Extrusion.....	56
II.1.b. Filage	60
II.1.c. Thermocompression.....	61
II. 2. Elaboration d'une membrane en résine thermodurcissable.....	62
Partie III. Méthodes de caractérisations	64
III. 1. Caractérisation morphologique	64
III.1.a. Microscope électronique à balayage (MEB).....	64
III.1.b. Microscope électronique en transmission (MET)	65
III.1.c. Microscope optique.....	65
III.1.d. Energie de surface.....	65
III. 2. Caractérisation thermique.....	68
III. 3. Caractérisation rhéologique	69
III. 4. Caractérisation mécanique	69
III.4.a. Traction des monofilaments	69
III.4.b. Traction des multifilaments	70
III. 5. Caractérisation électrique	70
Partie IV. Protocole expérimental des types de détection	71
IV. 1. Détection de contraintes mécaniques	71
IV.1.a. Pont diviseur de tension	71
IV.1.b. Contrainte en traction	72
IV.1.c. Contrainte en flexion.....	73
IV. 2. Détection de solvants liquides.....	74
IV.2.a. Eau	74
IV.2.b. Absorption	74
IV.2.c. Court-circuit	75
Conclusion du chapitre B	76

Chapitre C. Systèmes de détection via l'utilisation de fils métalliques

Préambule	78
Partie I. Influence de la membrane sur la conductivité électrique des fils métalliques	78
I. 1. Propriétés électriques	78
I. 2. Influence de la mise en œuvre des fils dans la membrane polyépoxyde.....	79
I. 3. Influence de la flexion trois points.....	81
Partie II. Détection d'une fuite sur la membrane d'étanchéité instrumentée.....	82
II. 1. Principe d'absorption sur les fils métalliques	82
I.1.a. Influence de la nature chimique des fibres non conductrices	83
I.1.b. Influence du pourcentage de fibres conductrices dans le filé de fibres SS/PET	84
II. 2. Principe du court-circuit sur les fils métalliques	84
II. 3. Détection d'une fuite dans la membrane polyépoxyde.....	85
Conclusion du chapitre C	87

Chapitre D. Détection d'une contrainte mécanique par un monofilament $PBE_{NTC+NCC}$

Préambule	89
Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PBE	89
I. 1. Propriété rhéologique du PBE_{NTC}.....	89
I. 2. Morphologie du nanocomposite et localisation des NTC	90
I.2.a. Analyse de la morphologie par image MEB.....	90
I.2.b. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques du PBE_{NTC}	91
I. 3. Propriétés mécaniques du PBE_{NTC}	92
Partie II. Influence des NCC sur les propriétés du nanocomposite PBE_{NTC}.....	92
II. 1. Propriété rhéologique du $PBE_{NTC+NCC}$	93
II. 2. Morphologie du nanocomposite $PBE_{NTC+NCC}$ et localisation des charges	94
II.2.a. Analyse de la morphologie par image MEB	94
II.2.b. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques	95
II. 3. Propriétés mécaniques.....	95
Partie III. Systèmes de détection	96
III. 1. Propriétés électriques	96
III.1.a. Conductivité électrique du PBE_{NTC}	96
III.1.b. Conductivité électrique du $PBE_{NTC+NCC}$	97
III. 2. Détection de l'eau sur monofilament.....	98
III.2.a. Influence de la fraction massique des NTC	99
III.2.b. Influence de la fraction massique des NCC.....	100
I. 1. Détection d'une contrainte mécanique.....	100
I.1.a. Contrainte en flexion.....	101
I.1.b. Contrainte en traction cyclique.....	103
Conclusion du chapitre D	104

Chapitre E. Détection d'eau par monofilament à base de PA6.6_{3NTC}/PBE

PREAMBULE	106
Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PA6.6	106
I. 1. Propriété rhéologique du PA6.6_{3NTC}	106
I. 2. Analyse de la morphologie du nanocomposite à travers les propriétés thermiques	107
I. 3. Propriétés mécaniques du PA6.6_{3NTC}	108
Partie II. Influence du PBE sur les propriétés du nanocomposite PA6.6_{3NTC}	108
II. 1. Propriété rhéologique des mélanges	109
II. 2. Etude de la morphologie des mélanges	109
II.2.a. Co-continuité des mélanges	110
II.2.b. Localisation sélective des charges	111
II.2.c. Analyse de la morphologie des mélanges à travers les propriétés thermiques	113
II. 3. Propriétés mécaniques des mélanges	115
Partie III. Systèmes de détection d'eau et de contrainte mécanique	116
III. 1. Propriétés électriques du mélange	116
III. 2. Détection d'eau par monofilament	117
III.2.a. Prédiction de la détection de l'eau	117
III.2.b. Détection d'eau par absorption	119
III.2.c. Détection d'eau par court-circuit	120
III. 3. Détection de contrainte mécanique	121
Conclusion du chapitre E	122

Chapitre F. Détection d'eau via des filaments à base de PET_{NTC}/PBT

Préambule	124
Partie I. Propriétés du nanocomposite monophasique PET_{NTC}	124
I. 1. Fluidité du nanocomposite	124
I. 2. Propriétés physiques du nanocomposite	125
I.2.a. Comportement mécanique	125
I.2.b. Analyses thermiques	127
I. 3. Propriétés électriques	128
Partie II. Propriétés du mélange partiellement miscible PET_{NTC}/PBT	130
II. 1. Fluidité du mélange	130
II. 2. Morphologie des mélanges et localisation des charges	132
II.2.a. Analyse de la morphologie par images MEB	132
II.2.b. Analyse de la morphologie à travers les énergies de surface	132
II.2.c. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques	133
II. 3. Propriétés mécaniques	135
II. 4. Propriétés électriques	137
Partie III. Elaboration du filament de détection par filage en voie fondue	138
III. 1. Propriétés mécaniques	138
III.1.a. Influence des fractions massiques	138
III.1.b. Titre moyen des multifilaments	139
III. 2. Propriété électrique	141
Partie IV. Système de détection	141
IV. 1. Détection de l'eau par monofilaments	142
IV.1.a. Influence du taux de NTC	142
IV.1.b. Influence du taux de PBT	143
IV. 2. Détection de l'eau par multifilaments	144
IV.2.a. Influence de la mise en forme	144
IV.2.b. Influence de la conductivité ionique de l'eau	145
IV. 3. Détection mécanique par multifilaments	146
Conclusion du chapitre F	147
CONCLUSION GÉNÉRALE	148
ANNEXES	151
BIBLIOGRAPHIE	152
Valorisation du travail de recherche	168
Résumé/Abstract	169

LISTE DES ABREVIATIONS

LISTE DES ABREVIATIONS

ATG	Analyse thermogravimétrique
CNV / CNS	Coefficient négatif de vapeur / solvant
CVP / CSP	Coefficient positif de vapeur / solvant
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage (en anglais : Differential Scanning Calorimetry)
EO	Copolymère d'éthylène et d'octène-1
PBE	Elastomère copolymère éthylène et propylène
HDPE	Polyéthylène haute densité
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique en transmission
MFI	Indice de fluidité à chaud (en anglais, Melt flow index)
MT	Montmorillonite
NFC	Nanofibrilles de cellulose
OLE	Polyoléfine
PA12	Polyamide 12
PA6.6	Polyamide 6.6
PAC	Polyacrylate
PEBAX	Poly(amide12-b-tétraméthylèneglycol)
PBT	Polybutylène téréphtalate
PES	Polyéthersulfone
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalate
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PP	Polypropylène
PPO	Oxyde de polyphénylène
PS	Polystyrène
SS	Acier inoxydable (en anglais : Stainless Steel)
S_w	Sensibilité de la conductivité électrique à l'eau
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TRL	Taux de reprise légale
VIS	Viscose

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans le secteur de la production d'énergie électrique, il existe quatre principaux segments de marché : le nucléaire, le thermique, l'hydraulique et l'éolien. En 2019, le nucléaire a généré 70,6 % de la production d'électricité en France. Il représente la 3^{ème} source de production mondiale, soit 10 % en 2018 [1]. Cependant, sa production entraîne des déchets radioactifs nécessitant un besoin important d'étanchéité des structures afin d'éviter des pollutions accidentelles de l'environnement par des effluents liquides et gazeux potentiellement contaminés. L'Arrêté du 7 février 2012 fixe les règles générales concernant notamment la mise en place, l'entretien et la surveillance des installations nucléaires de base [2]. Il définit plus précisément l'usage de dispositifs de stockage et de rétention pour contenir des substances radioactives ou dangereuses en garantissant l'étanchéité et la résistance à l'action chimie et physique de ces fluides.

Les fuites de fluides peuvent être de diverses origines et dépendent de la nature du support. Actuellement, les ouvrages de stockage ou de rétention sont fabriqués en béton. Ce matériau possède une faible capacité de déformation avant fissure. En effet, il possède un module d'Young, définissant son modèle d'élasticité longitudinale, d'en moyenne 20 à 50 MPa contrairement à 203 MPa pour l'acier inoxydable [3]. Il est donc susceptible de présenter des microfissures ou des fissures. Afin de pallier ces phénomènes physiques, il est donc généralement consolidé par une membrane d'étanchéité. Cette dernière est un complexe multicouche composé de polyépoxydes et d'un textile de renfort. Elle permet d'absorber les contraintes mécaniques et chimiques en jouant un rôle de protection en cas de fuite.

C'est dans cette optique de protection de l'environnement et de sécurité publique que le projet MONI2TEX (Projet FUI) : « Développement de structures **TEX**tiles complexes dotées de capteurs **TEX**tiles intégrés, destinées au **MONI**toring de détection et de localisation des fuites de fluides » a vu le jour. Il vise à développer une membrane d'étanchéité fonctionnalisée rapportée sur des ouvrages en béton destinés au stockage ou à la rétention des fluides. L'objectif est d'insérer un capteur textile dans le renfort permettant ainsi la localisation de fuites sur cette membrane. Dans ce projet, la membrane polyépoxyde est composée d'une résine époxy et d'un durcisseur amine tandis que le renfort est un voile en fibres de verre (Figure 1).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

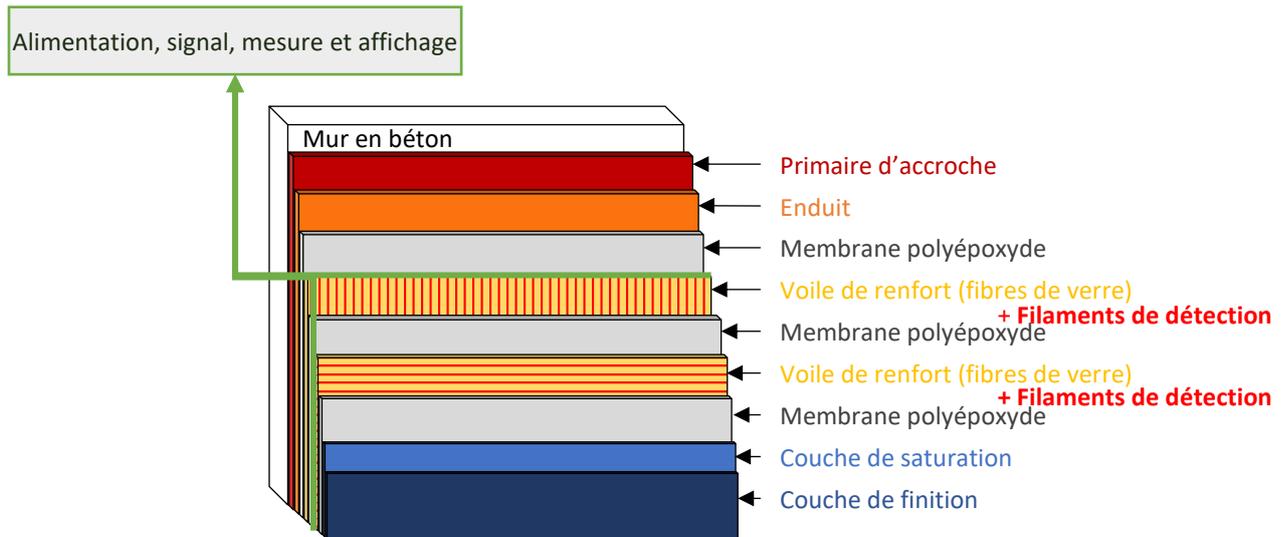


Figure 1 : Schéma de principe d'une membrane d'étanchéité fonctionnalisée incluant le capteur textile sous forme de filaments

Deux types de détections sont investigués :

- la détection de la déformation mécanique de la membrane d'étanchéité fonctionnalisée permettant l'anticipation ou la détection directe de l'apparition d'une fissure.
- la détection directe de fluides en cas de pénétration de ces derniers au sein de la fissure.

Ce type de membrane d'étanchéité pourrait non seulement être appliquée pour la surveillance de rétentions, stockages et transferts de fluides dans le domaine de la production d'énergie nucléaire mais également dans l'industrie chimique et agroalimentaire [4]. Dans le projet FUI MONI2TEX, l'eau est choisie comme liquide à détecter. En effet, elle est utilisée comme agent de refroidissement des centrales nucléaires et peut contenir des substances radioactives dangereuses pour la santé et l'environnement. Ce projet, porté par l'entreprise Max Perlès & Cie, rassemble 5 partenaires (industriels et académiques) autour d'un consortium (Figure 2) : l'IMT Lille Douai, France Log, Adfors une filière de Saint Gobain et le laboratoire GEMTEX.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

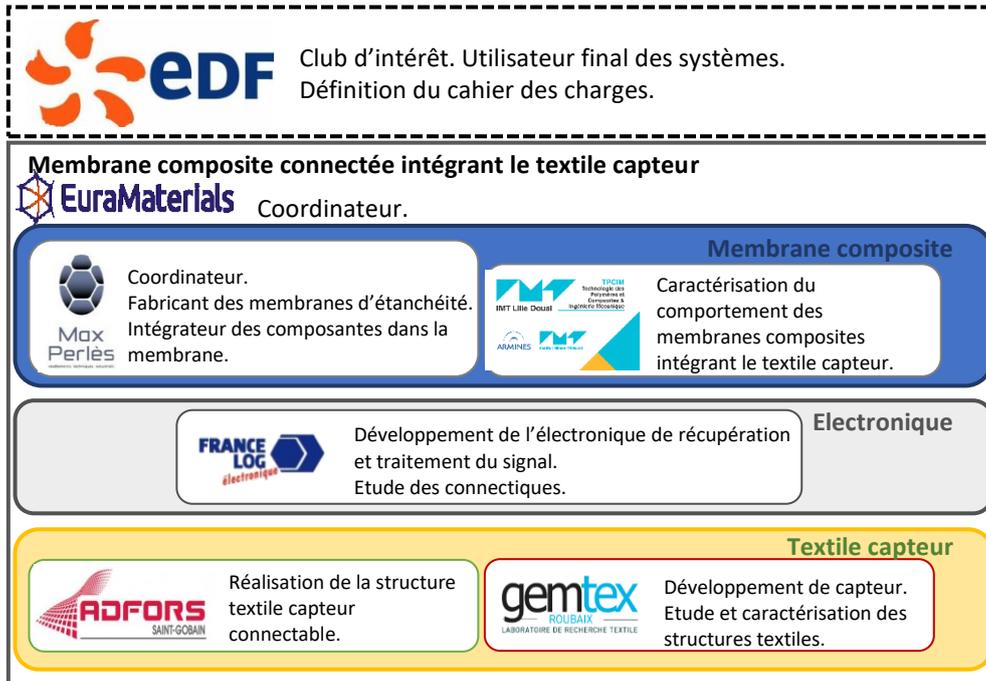


Figure 2 : Organisation du consortium du projet FUI MON2TEX

Chaque partenaire possède son savoir-faire qui est organisé autour d'une chaîne de valeur de fabrication. Max Perlès et l'IMT Lille Douai s'occupe de la partie élaboration et caractérisation de la membrane. France Log a pour objectif l'agencement du capteur au sein de la membrane d'étanchéité ainsi que le développement du système de récupération et d'affichage du signal électrique. La localisation de la fuite fait partie de l'agencement du capteur. Elle ne sera donc pas abordée dans cette thèse. Adfors et le laboratoire GEMTEX apportent leur savoir-faire sur la partie textile avec l'élaboration du voile de renfort et du filament de détection. Cette répartition permet à terme la conception et la mise en marché du produit innovant. Le projet est arrangé autour de 7 tâches de travail possédant chacune son leadership mais pour lesquelles l'ensemble des partenaires ont participé (Figure 3).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Développement du projet et de la PI	Tâche 2 : Spécifications techniques sur la conception et veille marché & sourcing sur les composants	
	Durée 6 mois	Leader Max Perlès
	Tâche 3 : Développement de la solution technologique capteur	Tâche 4 : Intégration de la solution technologique capteur dans une architecture textile
	Durée 36 mois	Leader Ensait
	Tâche 5 : Mise au point et caractérisation de membrane d'étanchéité fonctionnalisées	
	Durée 34 mois	Leader Max Perlès
Tâche 6 : Etude des systèmes de connectiques et d'électronique pour la gestion du signal issu des capteurs		
Durée 33 mois	Leader France Log	
Tâche 7 : Réalisation d'un démonstrateur technologique		
Durée 11 mois	Leader Max Perlès	

Figure 3 : Organisation du travail par tâches du projet MONI2TEX

Par conséquent, la finalité de ce produit repose à la fois sur la détection d'une déformation mécanique de la membrane et d'une infiltration d'eau. Pour répondre à cet enjeu, la multi-détection se base sur le principe de la variation de la conductivité électrique intrinsèque du fil en fonction des sollicitations. L'objectif est d'élaborer un fil possédant une résistance à la rupture élevée afin d'éviter qu'il ne se rompe et d'assurer l'intégrité du système de détection en cas de fissuration de la membrane. Les travaux de cette thèse, réalisés au laboratoire GEMTEX, se concentrent sur le développement de nouvelles formulations via l'utilisation de Composites Polymères Conducteurs (CPCs). Un CPC est un polymère intrinsèquement isolant, mélangé à une quantité de charges électriquement conductrices. Le seuil de percolation est défini par la concentration minimale de charges à incorporer dans le polymère pour apporter la conductivité électrique [5]. Il correspond donc au moment où le CPC passe d'un état isolant à électriquement conducteur. L'insertion de nanotubes de carbone (NTC) comme charges conductrices au sein d'un polymère isolant permet une bonne conductivité électrique et une bonne résistance à la corrosion. Les différents CPCs de ces travaux ont donc été formulés à partir de la même charge, les NTC. La mise en œuvre du fil de détection est importante pour élaborer un matériau souple qui résiste aux sollicitations de la membrane d'étanchéité. Par conséquent, la mise en œuvre par filage en voie fondue est privilégiée dans ce projet FUI MONI2TEX. Cependant, les NTC augmentent la viscosité du polymère rendant ce dernier difficile à filer. L'ajout de polymères isolants ou charges inertes dans le mélange est investigué afin de réguler cette viscosité et de développer le multifilament tout en gardant une bonne conductivité électrique. Le choix des polymères est restreint par la température de mise en œuvre du voile à échelle industrielle par l'entreprise Adfors de chez Saint Gobain, soit 230 °C. Ainsi, les polymères étudiés sont sélectionnés selon leur température de fusion, supérieure à cette température de fabrication du voile. En résumé, l'objectif de ces travaux est d'étudier différentes compositions pour la détection mécanique et chimique en essayant de garantir leur filabilité et leur intégrité lors de leur insertion dans le voile et de la fissuration de la membrane.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le premier chapitre (Chapitre A) présente l'étude bibliographique sur quelques systèmes de la détection de fuites de liquides existants puis se focalise sur la valeur ajoutée de l'utilisation des CPCs comme filaments de détection. L'état de l'art se consacre principalement sur les CPCs car ce sont des systèmes complexes pouvant générer différentes propriétés selon leurs morphologies, leurs mises en œuvre ou leurs formulations. Ainsi, différents systèmes ont été sélectionnés par la suite : monophasique contenant des charges inertes, biphasique immiscible, biphasique partiellement miscible. Les différents systèmes sont récapitulés sur la Figure 4. Le chapitre B expose les matériaux ainsi que les méthodes de mises en œuvre (extrusion, filage et presse chauffante) et de caractérisations expérimentales utilisées tout au long des études.

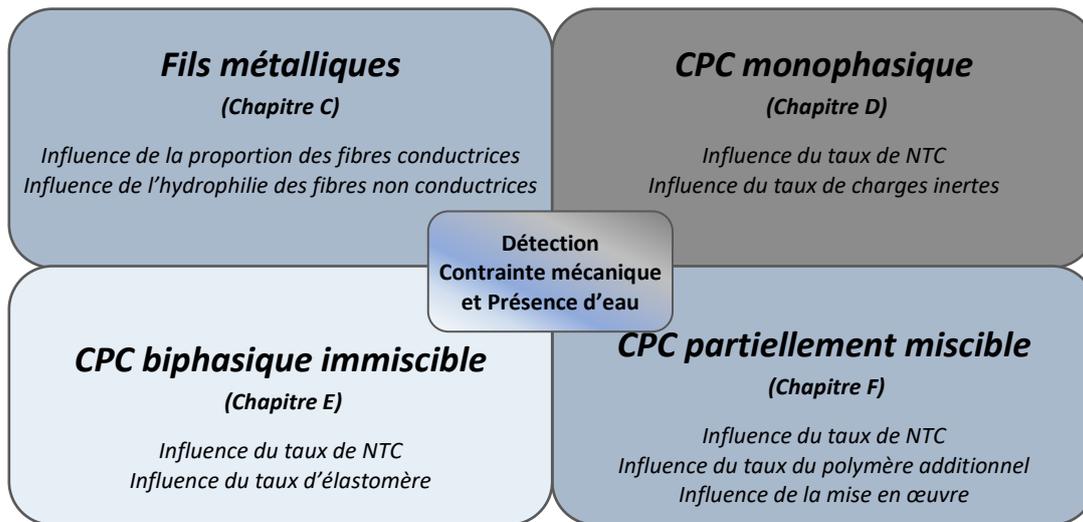


Figure 4 : Récapitulatif des systèmes CPCs étudiés dans ces travaux en fonction de l'application principale visée

Le chapitre C décrit la mise en place des systèmes de détection de l'eau et des contraintes mécaniques à travers l'étude des filés de fibres métalliques. Cela permet de mettre en avant les contraintes liées à la conception du capteur mais également les propriétés fonctionnelles et phénomènes impliqués dans la variation de la conductivité électrique lors des différents types de détection. Les trois derniers chapitres (Chapitre D, Chapitre E, Chapitre F) portent sur les études de trois formulations de CPCs. Le chapitre D développe le CPC monophasique composé d'une matrice en élastomère à base d'éthylène et de propylène (PBE), de NTC et de charges inertes, les nanocristaux de chitine (NCC). Élaboré sous forme de monofilaments en sortie d'extrusion, les différentes caractérisations du CPC soulignent l'efficacité de l'emploi du PBE comme détecteur de contraintes mécaniques. Dans le chapitre E, le système évolue en un système biphasique immiscible. Il met en œuvre un nanocomposite polyamide 6.6 (PA6.6) chargé en NTC pour améliorer la détection de l'eau et le PBE isolant comme renfort pour la résistance à la contrainte mécanique. Le dernier chapitre (Chapitre F) concerne l'étude d'un système biphasique partiellement miscible bien connu de la littérature pour sa facilité de mise en œuvre en filage par voie fondue : le polyéthylène téréphtalate (PET) chargé en NTC et le polybutylène téréphtalate (PBT). Il est tout d'abord étudié sous forme de monofilaments pour définir l'influence de ses composants sur ses propriétés (morphologiques, mécaniques, électriques, etc.). Certaines proportions sont ensuite sélectionnées pour être élaborées sous forme de multifilaments. Ses capacités de détection de l'eau et des contraintes mécaniques sont ensuite évaluées dans une dernière partie. Ce manuscrit se termine par une conclusion générale sur le sujet de recherche et le projet MONI2TEX.

Chapitre A. Etat de l'art.

Systèmes de détection de fissures ou de fuites

Préambule	18
Partie I. Systèmes de détection de fuites sur une membrane	18
I. 1. Variation de la pression	18
I. 2. Variation de la longueur d'onde	19
I. 3. Variation de la conductivité électrique	20
I.3.a. Court-circuit	20
I.3.b. Câbles de détection.....	21
I.3.c. Instrumentation du textile de renfort de la membrane.....	23
Partie II. Composites Polymères Conducteurs (CPCs) : propriété électrique et mise en œuvre	24
II. 1. Définition des Composites Polymères Conducteurs (CPCs)	25
II.1.a. Charges électriquement conductrices	25
II.1.b. Mise en œuvre des mélanges monophasiques.....	29
II.1.c. Filage des mélanges monophasiques.....	30
II. 2. Mélanges biphasiques des Composites Polymères Conducteurs (CPCs).....	31
II.2.a. Miscibilité des polymères.....	31
II.2.b. Morphologie des mélanges immiscibles : Percolation de phase	33
II.2.c. Double percolation dans les mélanges biphasiques.....	35
Partie III. Les Composites Polymères Conducteurs comme détecteurs.....	37
III. 1. Détection chimique.....	37
III.1.a. Principe de la détection chimique.....	37
III.1.b. Modèle de prédiction.....	43
III. 2. Détection de contraintes mécaniques.....	44
III.2.a. Détection de contrainte en traction.....	44
III.2.b. Détection de contrainte en compression	46
III.2.c. Détection de contrainte en flexion.....	47
Conclusion du chapitre A	48

Préambule

Il existe actuellement de nombreux systèmes pour la détection de fissures ou d'infiltrations de solvants disponible dans le commerce ou la littérature scientifique. Dans une première partie de ce chapitre A, un aperçu des produits du marché et de la recherche est évoqué afin de comprendre leur fonctionnement ainsi que leurs intérêts et inconvénients. À la suite de cette étude, l'état de l'art se concentre plus précisément sur l'élaboration et l'utilisation des CPCs pour la détection chimique et mécanique. La capacité des CPCs à détecter certains fluides ou certaines contraintes mécaniques dépend principalement de leur conductivité électrique et de la nature chimique de leurs composants. Par conséquent, le second paragraphe porte sur l'élaboration des CPCs. L'influence des paramètres de mise en œuvre sur leur conductivité électrique est investiguée. La dernière partie de ce chapitre indique les propriétés qui sont sollicitées selon les types de détection : solvants et mécaniques.

Partie I. Systèmes de détection de fuites sur une membrane

Dans la littérature [6–11], il existe un grand nombre de méthodes pour détecter un dommage sur une paroi. Elles sont basées sur le principe de variation d'une grandeur physique, convertie en signal électrique. Cette variation du signal indique une fissure ou une fuite. Les trois grandeurs physiques les plus utilisées dans la littérature sont : la pression, la longueur d'onde et la conductivité électrique.

I. 1. Variation de la pression

Une première méthode de détection de fissures sur une paroi est la différence de pression (en anglais, Comparative Vacuum Monitoring (CVM)). Elle permet non seulement d'avertir la présence d'une fissure, mais également de suivre sa propagation au cours du temps [7]. Des conduits de vide et d'air sont alternés en parallèle (Figure 5). Lors de la création d'une fissure, cette dernière crée une ouverture entre un conduit de vide et un conduit d'air impliquant une variation de pression dans ces deux conduits. La pression est mesurée en continu grâce à un débitmètre.

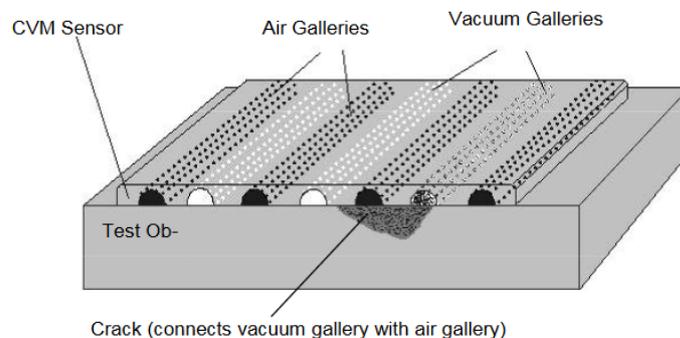


Figure 5 : Fonctionnement du Comparative Vacuum Monitoring [12]

Chapitre A. Etat de l'art.

Ces capteurs sont développés à partir d'une variété de matériaux, comme par exemple des autocollants en élastomère pour le suivi en surface [13] ou au sein d'une structure [7]. Ils ont l'avantage de pouvoir s'adapter facilement aux conditions environnementales tout en gardant une forte déformation. Cependant, leur installation est laborieuse. Le signal de départ doit être réglé de manière stable et suffisamment faible pour détecter de petites variations. Or, ces deux facteurs sont directement influencés par l'épaisseur et la perméabilité du matériau à contrôler [14].

I. 2. Variation de la longueur d'onde

La variation de la longueur d'onde à l'aide de fibres optiques peut convenir dans le domaine de la surveillance des infrastructures. Une onde émise se propage dans la fibre optique jusqu'à atteindre son extrémité. Elle est ensuite renvoyée grâce à deux miroirs en parallèles et séparés par une cavité. Sur la Figure 6, cette cavité est représentée entre les miroirs M_2 et M_3 . Elle permet de modifier la longueur de l'onde réfléchi qui est ensuite comparée à celle entre M_1 et M_2 . Une variation du milieu peut ainsi en être déduite [15].

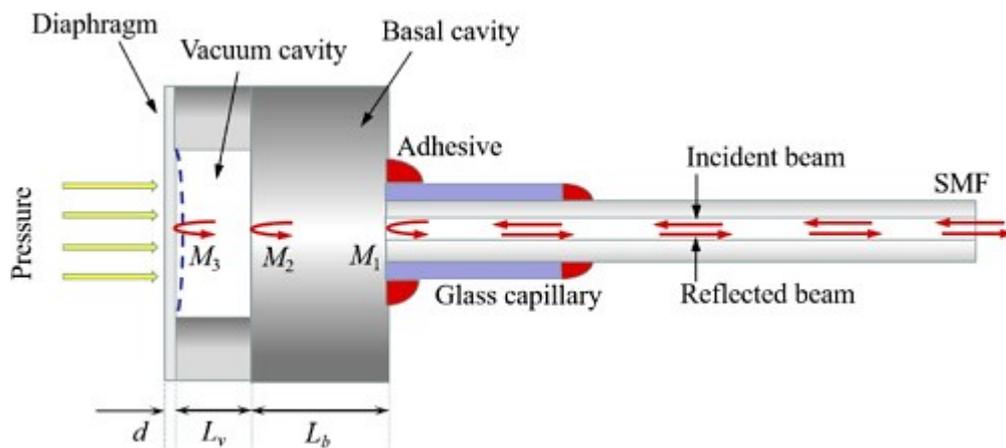


Figure 6 : Capteur de liquide en réflexion: Interféromètre de Fabry-Pérot [16]

A l'aide de sa résonance dans la cavité, la longueur d'onde réfléchi est obtenue en fonction de l'indice du milieu par lequel elle traverse (Eq. 1):

$$\lambda = \frac{2nL_v}{p} \quad \text{Eq. 1}$$

où λ est la longueur d'onde (m), n l'indice de la cavité, L_v la longueur de la cavité (m) et p un entier (constante).

Par cet indice, les variations observables peuvent être : la température, la pression ou la composition chimique d'un produit liquide se trouvant à l'extérieur ou dans la cavité [17]. Ce système de détection est particulièrement étudié pour la surveillance des fuites de fluides sur un pipeline car il peut opérer

Chapitre A. Etat de l'art.

sur une longue distance. Néanmoins, son installation est difficile en raison de sa dépendance aux variations de température et à d'autres facteurs environnementaux. Si la structure est endommagée, le détecteur à fibres optiques peut également l'être. Son remplacement n'est pas rentable et diminue la qualité de détection [18].

I. 3. Variation de la conductivité électrique

La méthode la plus simple à mettre en œuvre pour le suivi du vieillissement de la structure et pour la détection de contraintes extérieures est alors le suivi de la conductivité d'un fil électrique au sein de la structure.

I.3.a. Court-circuit

Le principe le plus étudié dans la littérature, utilisant la variation de la conductivité électrique, est le court-circuit. Il se base sur la création d'un chemin conducteur entre deux matériaux électriquement conducteurs sans contact initial. Ces matériaux peuvent être de diverses natures : encre [19], film [20], fils [21], etc. Pour la détection d'eau sous forme filamentaire, le court-circuit peut être réalisé avec des fils électriquement conducteurs tissés [22], brodés [23] ou tricotés en quinconce sur un support textile (Figure 7).

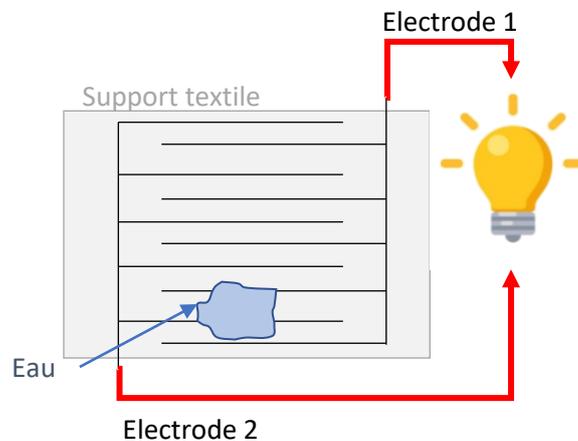


Figure 7 : Structure du principe du court-circuit

Dans l'étude de Xu *et al.* [22], un détecteur d'eau a été réalisé en utilisant le principe du court-circuit au sein d'un tissu double-face (Figure 8). Les fils conducteurs sont tissés en parallèle, sans contact initial, sur un support de fils non conducteurs en coton et polyester. Les fils du support permettent l'activation du signal en absorbant et répandant l'eau sur le textile pour créer une connexion entre les deux fils conducteurs et l'eau. Les fils métalliques étudiés sont composés : soit de filaments métallisés argent, soit 100 % d'acier inoxydable ou encore d'un mélange d'acier inoxydable et de PET en proportion massique 30/70.

Chapitre A. Etat de l'art.

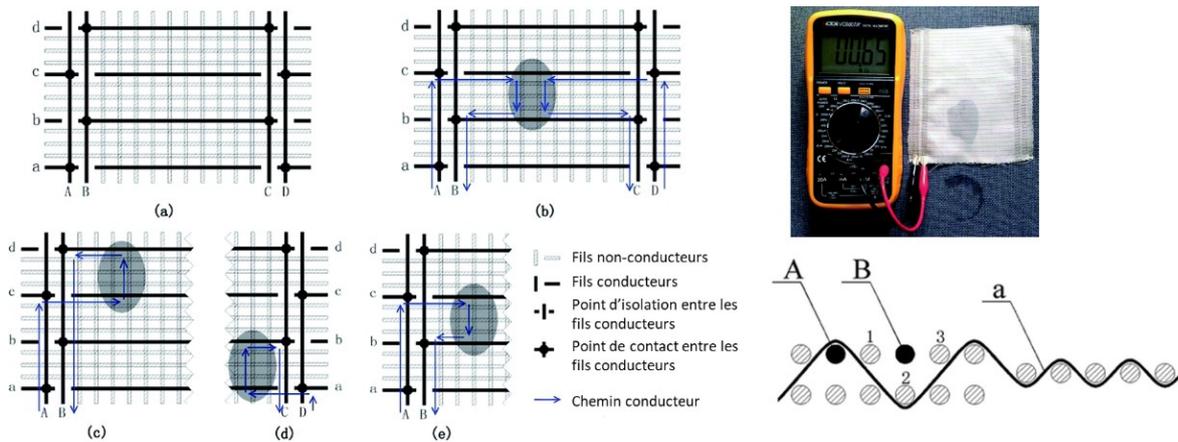


Figure 8 : Principe du court-circuit sur un tissu double-face [22]

La conductivité électrique est mesurée avant et après la dépose d'une goutte d'eau sur le textile, à l'aide d'un multimètre et de pinces crocodiles fixées aux électrodes (Figure 8). La présence de l'eau crée un court-circuit qui augmente la conductivité totale de l'échantillon. Afin de développer un système optimal, les fils de détection ont présenté une importante conductivité électrique, surface de contact et souplesse pour être insérés dans le tissu. Les fils d'acier inoxydable et de PET possèdent une résistance électrique trop élevée pour ce système (jusqu'à des centaines de $k\Omega/cm$) en raison de la répartition des fibres métalliques dans le mélange. Ainsi, selon cette étude [22], les fils les plus appropriés sont les multifilaments métallisés argent.

1.3.b. Câbles de détection

Concernant la détection de fuites de fluides pour les structures industrielles, certains produits sont déjà commercialisés. Ils se présentent sous forme de câbles électriques placés sous le tuyau d'alimentation du réservoir de stockage (Figure 9). Le tuyau d'alimentation, appelé pipeline, sert au transport d'une importante quantité de fluides sur une grande distance.

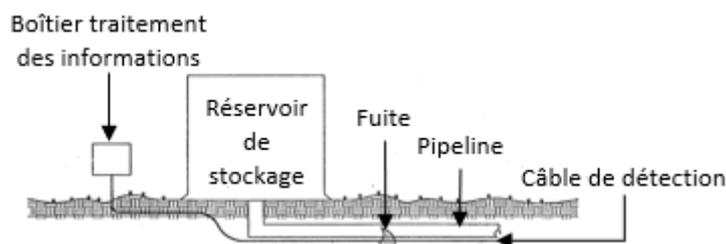


Figure 9 : Placement du câble de détection dans une structure de stockage [24]

Chapitre A. Etat de l'art.

La conductivité électrique de ces câbles permet à la fois la détection d'un fluide et la transmission des données [24]. Ils sont composés de plusieurs éléments métalliques et en polymères thermoplastiques [25]. Leurs composants peuvent varier selon solvant (Figure 10). La tresse a pour rôle l'isolation standard et l'absorption des contraintes en flexion. Souvent en PET, elle est hydrophobe à pores ouverts pour permettre la pénétration du liquide à l'intérieur du câble. La couche de détection est, quant à elle, en silicone afin d'isoler électriquement les fils métalliques. Cependant, elle reste microporeuse pour permettre au liquide d'accéder au fil de retour de détection. Ce fil est métallique et possède une impédance caractéristique. Il permet la transmission des énergies retour des impulsions incidentes qui peuvent être modifiées lorsqu'elles rencontrent un liquide.

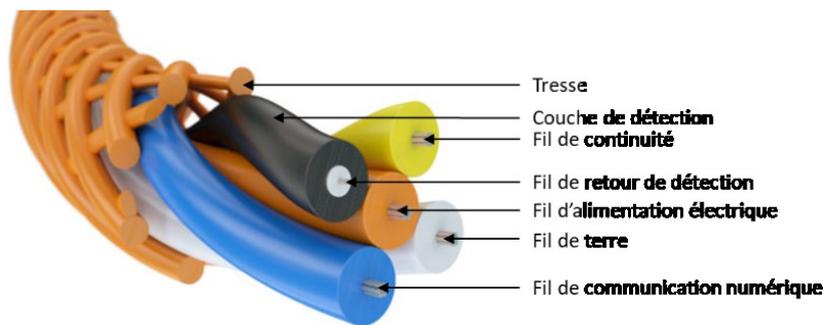


Figure 10 : Structure de câble de détection par l'entreprise TTK pour détecter les hydrocarbures [25]

Pour assurer la détection d'une fuite et la transmission des données, la conductivité électrique intrinsèque des fils qui composent le câble est alors modifiée avec la présence du liquide. Deux types de technologies sont actuellement utilisées pour mesurer la variation de la conductivité électrique [25] :

- la mesure de la conductivité électrique totale du câble,
- la mesure de la Réflectométrie dans le Domaine Temporel (TDR).

Mesure de la conductivité totale du câble :

Lors d'une fuite, le liquide fait varier la conductivité électrique totale du câble permettant ainsi sa détection [24]. Toutefois, dans cette configuration, la précision de la localisation dépend uniquement de la longueur du câble, de la surface de détection et du volume du liquide lors de la fuite. Par conséquent, plus ces deux paramètres sont importants, moins la localisation de la fuite est précise. Cette mesure n'offre donc pas un réel système de localisation sur de grandes distances.

Mesure de la Réflectométrie dans le Domaine Temporel (TDR) :

Elle permet de localiser une fuite grâce à des impulsions dans un fil électrique. Comme pour le principe de la variation de la longueur d'onde avec les fibres optiques, une impulsion électrique est envoyée dans le câble et absorbée au bout de ce dernier. Avec la présence d'une fuite, le liquide conducteur modifie l'impédance du fil et crée une modification de l'amplitude de l'impulsion émise. Une partie de cette dernière est alors réfléchiée vers la source et mesurée par le réflectomètre. Par corrélation avec la vitesse de propagation, la localisation de la fuite peut être ainsi calculée.

1.3.c. Instrumentation du textile de renfort de la membrane

En se basant sur la mesure de la conductivité totale du câble, des études de détection de contraintes mécaniques [26] ont été menées en incorporant des fils électriquement conducteurs dans une membrane d'étanchéité ou une paroi en béton (en anglais, Textile-Reinforced Concrete (TRC)). Une membrane d'étanchéité est un composite imperméable souvent ajoutée à la surface du mur pour compenser la fragilité du béton [27]. Elle est constituée d'un textile de renfort et d'un matériau thermodurcissable. L'ajout de fils conducteurs au textile permet d'améliorer ses fonctions en ajoutant le système de surveillance des comportements de la membrane. Ainsi, le textile intelligent peut suivre le vieillissement des grandes infrastructures et avertir d'une infiltration (contraintes chimiques) ou prévenir d'une fissuration (contraintes mécaniques) [28].

Dans leurs études, Goldfeld *et al.* ont exploré la détection de fissures et d'infiltration d'eau dans une plaque en béton composé de fils électriquement conducteurs en carbone [29] ou métalliques (en acier inoxydable) [30]. Ils ont utilisé la flexion quatre points pour créer une fissure reproductible. Tout d'abord, ils ont mis en place le système de détection pour la contrainte en flexion (contrainte mécanique) en utilisant la variation de la résistance du fil. Ce phénomène est basé sur la relation entre la résistance électrique, la longueur et la section du fil. Selon la configuration, le fil est sollicité en traction lors de la flexion quatre points s'il se situe dans la partie inférieure de la plaque (Figure 11). Sa résistance va augmenter et inversement si le fil est sollicité en compression (dans la partie supérieure de la plaque). Par conséquent, plus la sollicitation du fil est importante, plus la variation de la résistance est significative. Ils ont ensuite observé différents principes de détection d'infiltration d'eau dans la fissure.

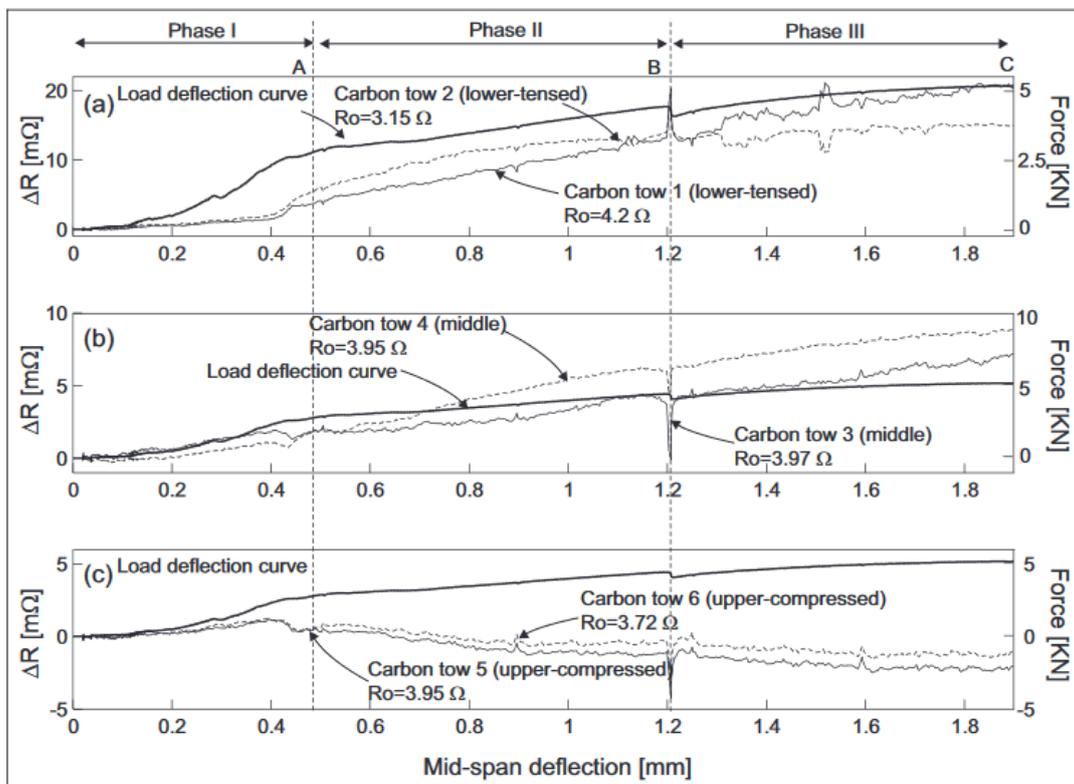


Figure 11 : Variation de la propriété électrique des mèches de carbone selon leur position au sein de la membrane en béton [29]

Chapitre A. Etat de l'art.

Le premier principe est le court-circuit. L'étude montre que l'eau peut être facilement détectée par le court-circuit à l'aide des fils métalliques. Néanmoins, cette configuration s'écarte de la détection de déformation de la membrane pour prévenir de la fissure. Les fils métalliques ont également le désavantage de s'oxyder avec le temps. Il en résulte une dégradation du matériau qui rouille qui se dissout dans l'eau. Dans leurs travaux [30], Goldfeld *et al.* utilisent des fils métalliques en acier inoxydable. Cet acier est un alliage de fer, de carbone et de chrome. Bien que le phénomène de corrosion soit atténué avec la présence d'une importante quantité de chrome, ce dernier s'oxyde en créant une couche protectrice le séparant de son environnement ; appelée couche passive. Le fil de détection en acier inoxydable perd alors de sa sensibilité à l'eau avec le temps.

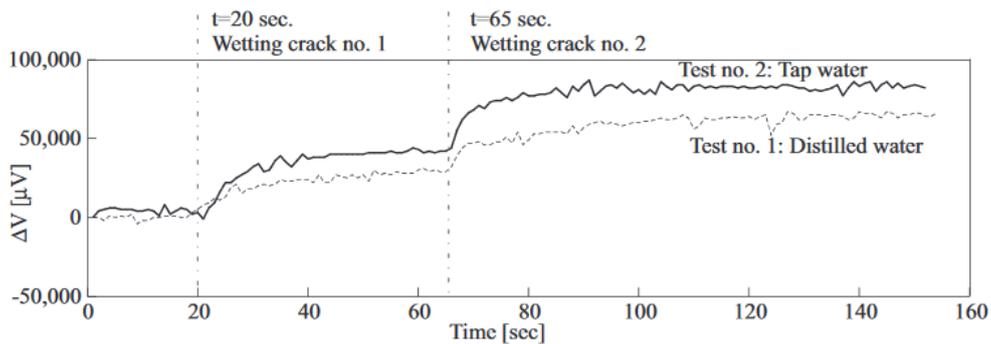


Figure 12 : Détection de l'infiltration d'eau à travers les deux fissures de la plaque en béton à l'aide du principe du court-circuit entre deux fils métalliques [30]

Le deuxième fait appelle à la variation de la conductivité électrique intrinsèque au fil pour détecter la présence d'eau. Pour cela, le fil de détection utilise sa propriété d'absorption pour modifier sa conductivité et transmettre l'information. L'intensité de la variation dépend du type d'eau (distillée, du robinet...) mais également de la nature chimique du fil. La variation de la conductivité électrique au sein du fil de carbone s'est révélée être la plus pertinente (environ 10–5 Ω). En conclusion de cette étude, le principe de variation de la conductivité électrique comme système de détection des infiltrations d'eau, semble être plus efficace avec les fils de carbone qu'avec les fils métalliques. De plus en plus d'études ont été réalisées en remplaçant des fils de renfort métalliques par des fils de renfort en carbone ou en CPCs contenant des charges carbonées pour améliorer la résistance du fil à la déformation de la structure en béton [31,32].

Partie II. Composites Polymères Conducteurs (CPCs) : propriété électrique et mise en œuvre

Dans la littérature, de nombreuses natures de fils peuvent être utilisées dans la détection de fluides. Comme introduit précédemment dans la partie I.3.c, les fils métalliques sont intéressants du fait de leur grande conductivité électrique avec le principe du court-circuit. Les Polymères Conducteurs Intrinsèques (PCI) et Composites Polymères Conducteurs (CPCs) possèdent une faible densité, une forte capacité d'allongement et la particularité de modifier leur conductivité électrique en fonction de

 Chapitre A. Etat de l'art.

l'affinité du polymère avec le fluide [33]. Ils peuvent être produits sous forme de films [34], de monofilaments [35], de multifilaments [36,37] ou de revêtement [38].

En ce qui concerne les *Polymères Conducteurs Intrinsèques*, la détection de fluide entraîne la variation de leur conductivité électrique due à des réactions d'oxydo-réduction ou acido-basique en présence du fluide [39]. Parmi les PCI, les principaux polymères sont le polyacétyle (PAN), polyaniline (PANI), polypyrrole (PPy) et le PEDOT-PSS [40–42]. Dans leur état initial, ils ne possèdent pas de propriété électrique. Il est donc nécessaire d'effectuer un dopage afin d'ajuster leur conductivité électrique au moment de leur synthèse [43], ce qui peut engendrer des problèmes de coût et de stabilité.

Les *Composites Polymères Conducteurs* sont composés d'une matrice isolante dans laquelle sont incorporées des charges conductrices. Si ces charges sont de l'ordre du nanomètre, alors le CPC est défini comme un nanocomposite. Avant d'étudier les différents capteurs CPCs de la littérature, les paramètres influençant les propriétés finales des systèmes mono et biphasiques chargés sont développés dans cette partie II.

II. 1. Définition des Composites Polymères Conducteurs (CPCs)

Les Composites Polymères Conducteurs sont donc issus d'un mélange entre une matrice isolante et des charges électriquement conductrices. La matrice désigne le polymère pouvant être thermodurcissable, thermoplastique ou élastomère. Quant aux charges conductrices, elles se distinguent selon leur nature : métalliques, carbonées ou PCI. Ainsi, les CPCs sont des matériaux de faible densité présentant une conductivité électrique modulable.

Il existe une multitude de facteurs influençant les propriétés du CPC. Ils peuvent être de l'ordre de la formulation comme la nature et le taux de charges ou de l'ordre de la mise en œuvre et mise en forme.

II.1.a. Charges électriquement conductrices

- **Influence de la nature des charges**

Il existe trois types de charges pour rendre un matériau électriquement conducteur : PCI, carbonée et métallique. Les charges métalliques comme l'inox, l'argent, le cuivre ou le nickel, ont l'avantage d'avoir une forte conductivité électrique et thermique avec une faible proportion dans le mélange [44,45]. Elles se trouvent sous forme de particules, de feuillets ou de microfibres. Cependant, du fait de leur importante énergie de surface, une couche d'oxyde présentant des propriétés isolantes peut se former à la surface des particules ce qui impacte leur conductivité électrique [46]. Les charges carbonées sont quant à elles, très utilisées dans les CPCs grâce à leur grande stabilité et leur faible coût. Représentés sur la Figure 13, il existe plusieurs types de charges carbonées selon leur forme et leur taille : le graphène, les nanotubes, les nanofibres et les noirs de carbone.

Chapitre A. Etat de l'art.

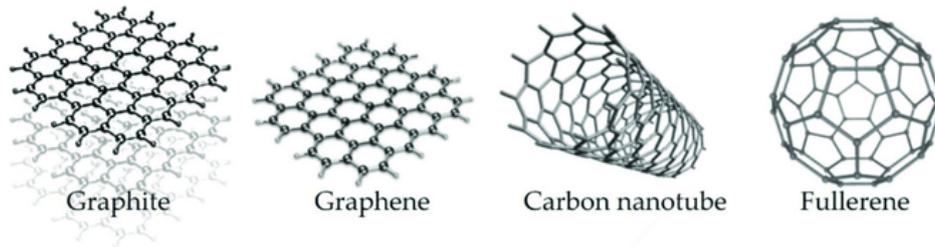


Figure 13 : Illustration des charges carbonées

Le **graphène** désigne une couche du graphite (une des trois formes naturelles du carbone). Il se présente sous forme de plaques bidimensionnelles d'épaisseur 1 à 10 nm et de largeur allant jusqu'à 1000 μm [47,48]. Il peut être synthétisé par plusieurs procédés comme par exemple l'extraction mécanique du graphite. Cette technique a été mise au point par Andre Geim en 2004 qui a reçu avec Konstantin Novoselov, le prix Nobel de physique en 2010.

Les **nanotubes de carbone** (NTC) se trouvent sous aspect de tubes de diamètre de 2 à 25 nm et de longueur allant d'environ 20 à 300 μm . Ils peuvent être composés d'une simple paroi (en anglais : Single-Walled Carbon NanoTubes (SWCNT)) ou de multiples parois (Multi-Walled Carbon NanoTubes (MWCNT)) (Figure 14). Ces parois sont des feuillets de graphène enroulés sur elles-mêmes et pouvant avoir une structure de type « zigzag », « chiral » ou « chaise ». Grâce à leur important rapport de forme (longueur/diamètre) et leur conductivité électrique d'environ 10^4 à 10^6 S/m, les NTC sont privilégiés dans les études pour le filage en voie fondue [49]. En effet, il permet d'obtenir une bonne propriété électrique avec un faible pourcentage en masse de charges.

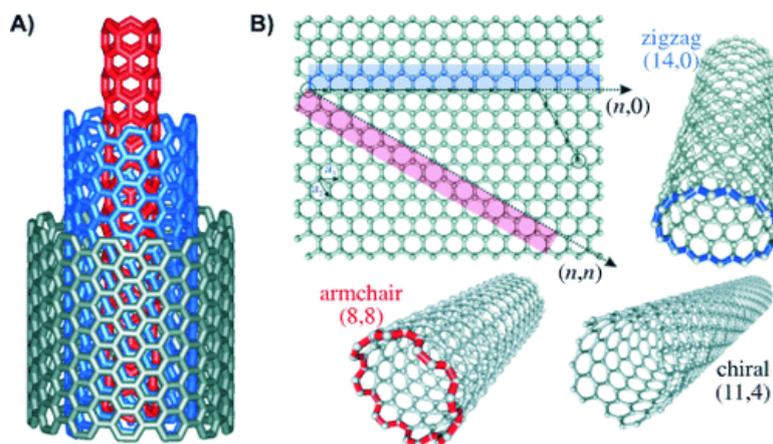


Figure 14 : Nanotubes de carbone à multiple-parois (A) représentés sous différentes structures (B) [50]

Les **nanofibres de carbone** sont également des structures cylindriques, de type fibrillaire et composées de feuillets de graphène s'apparentant aux nanotubes. Les arrangements des feuillets peuvent se trouver sous une structure en cône, radiale ou longitudinale. Les nanofibres ont un diamètre de 5 à 100 nm et une longueur d'environ 5 à 10 μm . Similairement à la synthèse la plus courante pour la

Chapitre A. Etat de l'art.

formation de NTC, les nanofibres sont synthétisées soit par craquage d'un hydrocarbure en phase vapeur sur un catalyseur métallique, soit par décomposition thermique d'un nanofil de polymère. Cette décomposition se déroule en trois étapes : la fabrication par électrospinning, l'oxydation puis la carbonisation [51].

Les **noirs de carbone** (CB) sont des particules de carbone sphériques, allant de 10 à 500 nm de diamètre [52]. Elles peuvent produire des agrégats de quelques dizaines à centaines de particules. Leur surface spécifique est généralement comprise entre 10 et 300 m²/g. Elles sont développées sous forme de poudre par décomposition thermique ou combustion incomplète d'hydrocarbures.

- **Influence du taux de charges et percolation électrique**

Pour passer d'un matériau isolant à électriquement conducteur, il est nécessaire d'ajouter une quantité de charges supérieure à la concentration critique, notée ϕ_c et appelée le seuil de percolation (Figure 15). La conductivité d'un CPC n'est pas une fonction linéaire au taux de charges. En effet, elle ne dépend pas uniquement des points de contact mais également de la distance entre les charges : c'est la conduction par effet tunnel. Plus le taux de charges dans un volume donné augmente, plus la distance entre elles diminue et plus la probabilité de contact est importante. Il y a donc plus ou moins des regroupements de charges en agglomérats permettant ainsi la création de chemins conducteurs.

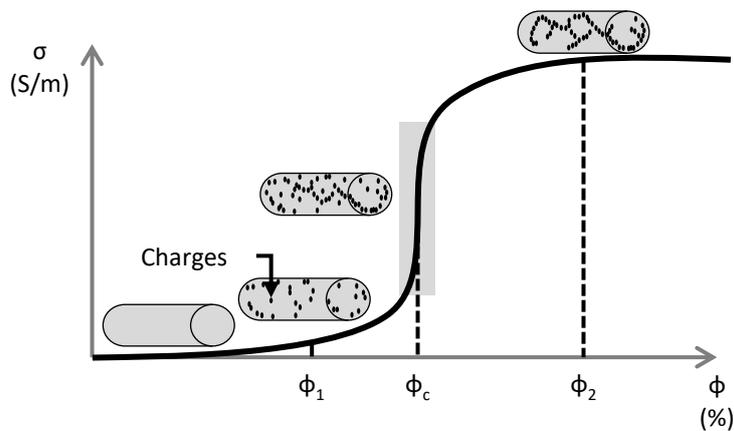


Figure 15 : Conductivité électrique σ en fonction du taux de charges ϕ dans la matrice

En dessous du seuil de percolation ($\phi_1 < \phi_c$), le taux de charges n'est pas suffisant pour créer des points de contact et rendre le CPC électriquement conducteur. Les charges et agglomérats de charges sont dispersés et isolés dans le polymère.

Au-dessus du seuil de percolation ($\phi_2 > \phi_c$), l'ajout de charges permet d'augmenter le nombre de chemins conducteurs possibles et, par conséquent, d'améliorer la conductivité électrique du CPC. Cette dernière se stabilise lorsque le taux de charges est trop important. Elle ne dépend alors plus que de la conductivité électrique des charges.

Le seuil de percolation est propre à chaque formulation. En effet, il est lié à de nombreux facteurs comme les paramètres de mise en œuvre [55], la nature des charges, leur interaction entre elles [53]

Chapitre A. Etat de l'art.

et avec la matrice [54]. Concernant la nature des charges, par exemple, Javadi Toghchi *et al.* [49] ont étudié le seuil de percolation d'un mélange de polyamide 6.6 (PA6.6) chargé en nanotubes ou en noirs de carbone. Ils ont observé l'apparition du seuil de percolation avec un taux de NTC plus faible qu'avec celui de CB seuls (Tableau 1). Par conséquent, un CPC nécessite un taux de NTC plus faible que de CB pour devenir électriquement conducteur.

Tableau 1: Seuil de percolation et conductivité électrique en fonction de la nature de la charge

Type de charges	ϕ_c (% en poids)	PA6.6 contenant en moyenne 5 % en poids de charges	
		Conductivité électrique (S/m)	Fluidité (g/10min) (280 °C ; 2,16 kg)
CB	15	10^{-6}	35
NTC	2	1	0
2,6 % NTC + 2,6 % CB		10^{-2}	15

Cependant, augmenter le taux de charges pour atteindre une conductivité électrique peut s'avérer être un frein à la mise en œuvre du CPC. En effet, la viscosité du mélange augmente avec la proportion de charges entraînant une diminution de ses propriétés mécaniques et rendant sa mise en œuvre complexe. L'ajout de différentes natures de charges carbonées et/ou inertes permettent d'améliorer le réseau conducteur sans trop augmenter la viscosité du mélange (Tableau 1). Un effet de synergie peut apparaître. Dans la littérature, de nombreux composants inertes sont étudiés dans le but de diminuer le seuil de percolation. Il existe par exemple : les nanocharges d'argile [56–58], de chitine [59,60] ou d'autres matériaux comme la cellulose [61–63]. La dispersion des charges carbonées dans la matrice peut être modifiée à l'aide de leur affinité avec les charges inertes. Cette affinité peut mener à un réseau plus organisé et potentiellement plus conducteur (Figure 16).

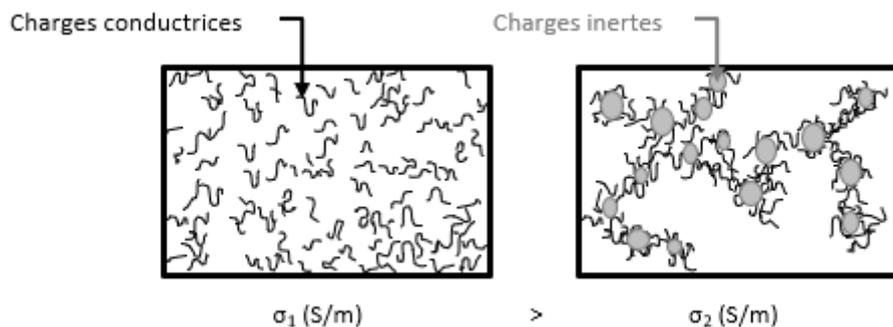


Figure 16 : Modification du réseau conducteur de NTC avec des nanocharges inertes avec σ_1 et σ_2 les conductivités électriques des mélanges 1 et 2 (S/m)

Ainsi le mélange de différentes natures de charges, appelé synergie, permet d'optimiser la propriété électrique et mécanique du CPC tout en limitant la concentration de charges et la viscosité du mélange.

II.1.b. Mise en œuvre des mélanges monophasiques

Les CPCs peuvent être développés selon trois procédés : la polymérisation *in-situ*, le mélange en voie solvant et le mélange en voie fondue afin d'obtenir des propriétés spécifiques.

La **polymérisation *in-situ*** est la méthode la plus utilisée pour la mise en œuvre d'élastomères [64,65] ou de polymères thermodurcissables comme la résine époxy [66]. Elle permet d'aboutir à la formation d'un hybride entre les chaînes de polymère et des nanoparticules. Elle se produit par un apport de chaleur dû à un rayonnement ou l'ajout d'un amorceur dans une solution de monomères et de charges. Par exemple, Li *et al.* ont étudié l'influence de la mise en œuvre par la polymérisation *in situ* sur les propriétés du composite polylactide (PLA) / NTC [67]. Ils ont observé une augmentation de la force d'interaction entre le PLA et les NTC en modifiant la surface des charges. Cette augmentation a permis d'améliorer les propriétés thermiques et électriques du nanocomposite.

Le **mélange en voie solvant** est privilégié pour la mise en œuvre des polymères chargés. Il se base sur la dispersion des charges dans un solvant souvent à l'aide d'un mélange mécanique ou ultrason [58]. Le polymère y est ensuite dissout, puis le solvant est évaporé pour ne garder que le polymère chargé. L'élimination du solvant peut se faire soit par voie humide comme pour le polyuréthane thermoplastique (TPU) [68,69] ou voie sèche comme pour le polychlorure de vinyle (PVC) [70]. Le mélange en voie solvant possède un impact sur les propriétés des mélanges. Par exemple, dans l'étude de Vehviläinen *et al.* [71], l'augmentation de la concentration du bain de coagulation améliore la ténacité, l'état de surface et la forme de la section des fibres cellulosiques. À l'inverse [72], Bouchard *et al.* ont observé une perte des propriétés mécaniques des fibres de polyéthersulfone (PES) / NTC due à la formation de macrovides dans le bain de coagulation d'eau.

Le **mélange en voie fondue** est un procédé thermomécanique. Il est l'un des procédés de mise en œuvre les plus rencontrés dans l'industrie grâce à sa simplicité de mise en œuvre et sa rapidité de production. Il consiste à mélanger des polymères à l'état fondu avec ou sans charges à travers une extrudeuse, selon la norme NF EN ISO 16396-1 (Figure 17). Pour élaborer un CPC, les granulés de polymères et les charges sont introduits dans l'alimentation et chauffés à différentes températures dans une mono ou bi-vis. La température de mise en œuvre couplée au cisaillement induit par la corotation des vis permettent de disperser et mélanger les charges dans le polymère fondu. Le mélange sort à travers une filière pour être étiré et refroidi. Ce procédé concerne essentiellement les polymères thermoplastiques car il se base sur la fluidité des polymères à l'état fondu ; au-dessus de leur température de fusion [73].

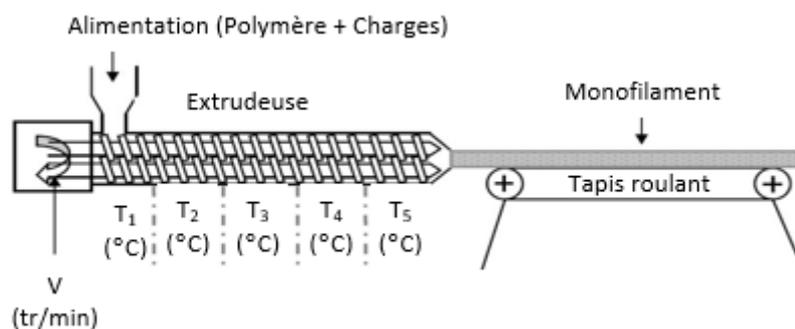


Figure 17 : Schéma du fonctionnement d'une extrudeuse

Chapitre A. Etat de l'art.

De nombreuses études ont été réalisées pour observer l'influence des paramètres de mise en œuvre sur la conductivité électrique des mélanges [74]. Dans les travaux de J.F Feller [75], la conductivité électrique d'un mélange à base de PBT et polyoléfine (OLE) chargé en CB a été améliorée en augmentant sa température d'extrusion. Dans une autre étude [55], il a constaté une augmentation de la conductivité électrique du mélange de PBT et de poly(amide12-b-tétraméthylèneglycol) chargé en noirs de carbone (PEBAX-CB) avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis de 25 à 50 rpm. Cette augmentation permet d'accentuer la contrainte de cisaillement appliquée au mélange lors de sa mise en œuvre. Ce phénomène a pour résultat une diminution de sa viscosité favorisant les CB à l'interface des deux polymères. Cependant, cette observation ne s'applique pas pour les très faibles vitesses de vis, soit 5 rpm. Autrement dit, la formation du réseau conducteur peut être détruite par une contrainte de cisaillement importante.

Par conséquent, les paramètres influençant les propriétés des CPCs peuvent donc être regroupés en deux catégories : les propriétés intrinsèques des matières et les paramètres de mise en œuvre (le profil des vis, les différentes températures, le cisaillement, etc.).

II.1.c. Filage des mélanges monophasiques

Lors du filage, le mélange qui se trouve à l'état fondu (en voie fondue) ou visqueux (en voie solvant) est convoyé vers plusieurs filières pour former des filaments. Ces filaments sont refroidis en sortie, regroupés pour constituer le multifilament puis étirés pour apporter les propriétés souhaitées (mécaniques, électriques, etc.) [76]. Il existe deux principales méthodes de filage.

Le **filage en voie solvant** consiste à mettre en solution le mélange avant de le mettre en forme à travers les filières. Par la suite, plusieurs méthodes sont utilisées pour former les filaments. Pour former les filaments, le solvant est ensuite éliminé soit par un bain coagulant (voie humide), soit à l'air (voie sèche).

Le **filage en voie fondue** se base sur le passage du mélange préalablement fondu par une étape d'extrusion, au travers des filières. Les filaments sont refroidis à l'air puis groupés pour former un multifilament. Une étape facultative d'ensimage peut être réalisée à partir d'un mélange d'huile et de tensioactifs pour permettre la cohésion des filaments et limiter les problèmes d'électricité statique. Cette méthode sera détaillée plus précisément dans le chapitre suivant (Chapitre B, partie II.1).

L'**électrospinning** est une méthode plus récente qui consiste à appliquer un champ magnétique entre un capillaire et un collecteur pour étirer des fibres de quelques dizaines de nanomètres de diamètre (Figure 18). Les filaments sont élaborés à partir de solutions de polymères ou de polymères à l'état fondu.

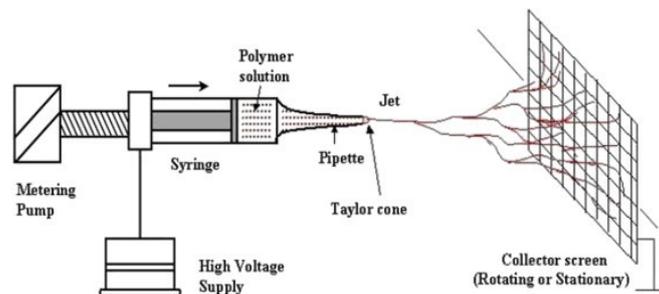


Figure 18 : Principe de l'électrospinning [77]

Chapitre A. Etat de l'art.

L'étape de filage peut s'avérer délicate pour mettre en forme des nanocomposites. Plusieurs études ont mis en avant la limite de la filabilité des CPCs selon la concentration de charges. Par exemple, Aubry *et al.* ont exposé la difficulté de filer en voie fondue un mélange de PLA chargé avec 4 % en poids de NTC [80]. Au-dessus du seuil de percolation électrique, les interactions entre les particules réduisent la fluidité du nanocomposite rendant sa mise en forme par filage complexe. Straat *et al.* ont observé la filabilité des polymères polypropylène (PP) et polyéthylène haute densité (HDPE) chargés [79]. A seulement 2 % en poids de NTC, le procédé de filage en voie fondue s'est avéré impossible dû à une importante viscosité du mélange induite par l'introduction des charges.

Néanmoins, il existe de nombreuses études dans la littérature relatant de l'impact des paramètres de filage sur les propriétés des mélanges. Dans leurs travaux, Straat *et al.* [79] ainsi que Pötschke *et al.* [78] ont analysé sur l'influence de l'étirage sur la conductivité électrique de leur mélange de polymères chargés en NTC. L'alignement des NTC et la distance intercharge augmentent avec le rapport d'étirage provoquant une perte de conductivité et dans le cas du PC/NTC une diminution de l'allongement à la rupture [78].

Dans leur étude sur le polyamide 12 (PA12) mélangé avec différentes charges carbonées [73], Marischal *et al.* ont constaté que l'alignement des charges n'est pas seulement lié à l'étirage mais aussi au débit de la pompe. L'augmentation de ce débit a entraîné une augmentation de la contrainte de cisaillement provoquant la destruction des agglomérats de charges. En revanche, une optimisation de la propriété électrique est réalisée en augmentant l'effet de torsion des multifilaments, soit de 10^{-6} à 4×10^{-5} S/m pour respectivement 0 à 20 tr/m pour le PA12 chargé à 11 % en poids de noirs de carbone.

Par conséquent, de nombreux travaux montrent que l'élaboration des multifilaments en filage voie fondue n'est pas possible avec un fort taux de charges. Ces dernières diminuent la fluidité du mélange empêchant l'étirage lors du passage sous forme multifilamentaire. L'optimisation des paramètres comme le débit de la pompe, l'étirage ou la torsion est alors nécessaire pour limiter la perte de la filabilité ou de la conductivité électrique des mélanges.

II. 2. Mélanges biphasiques des Composites Polymères Conducteurs (CPCs)

De plus en plus d'études portent sur les mélanges de différents polymères pour combiner leurs propriétés [81] ou simplifier leur mise en œuvre. Selon la miscibilité des polymères et leur fraction massique, le mélange peut se présenter sous différentes morphologies. Il peut être par exemple nodulaire, fibrillaire ou co-continue. La morphologie co-continue se forme à fraction équilibrée, autrement dit dans la zone d'inversion de phase. Cette zone indique la percolation de phase. La continuité des charges dans une phase (Partie II.1.a) et la continuité de chaque phase peuvent maintenir une propriété électrique tout en réduisant la teneur en charges. Ce phénomène morphologique se nomme la double percolation.

II.2.a. Miscibilité des polymères

La miscibilité est le terme employé pour désigner un mélange de polymères possédant un comportement similaire à un système monophasé. Autrement dit, les propriétés macroscopiques

Chapitre A. Etat de l'art.

(mécanique, rhéologique, thermique...) du mélange sont analogues à celles d'une morphologie à phase unique. Cette miscibilité est liée à différentes interactions entre les polymères comme les forces de Van der Waals ou les liaisons hydrogènes [82,83]. La notion de miscibilité permet de mettre en avant une bonne compatibilité du mélange ou une bonne affinité des polymères au niveau macromoléculaire. En d'autres termes, afin d'obtenir un mélange miscible, la dispersion d'un polymère dans l'autre doit être homogène et thermodynamiquement stable. Il existe plusieurs couples de polymères partiellement miscibles comme l'oxyde de polyphénylène (PPO) / polystyrène (PS) [84] ou le PET/PBT [85]. Une parfaite miscibilité entre deux polymères est rare.

Dans la plupart des cas, deux polymères de nature chimique différente conduisent souvent à un mélange incompatible provoquant leur démixtion, c'est-à-dire une morphologie à deux phases distinctes. Le mélange est alors défini comme immiscible. Les propriétés finales obtenues dépendent de la nature des polymères, des paramètres de mise en œuvre et par conjonction, de la morphologie du mélange. Il existe de nombreuses morphologies allant par exemple, d'une phase dispersée dans une autre à une co-continuité des phases. Par exemple, Segal *et al.* ont étudié un mélange immiscible de PP / TPU chargé de CB [86]. Ils ont constaté l'importance de la continuité des phases et le rôle des faibles interactions entre ces polymères sur la détection de différents alcools (méthanol, éthanol et 1-propanol). L'infiltration de ces solvants polaires à travers la région d'interface entraîne le gonflement d'une phase par sorption sélective. Cela provoque la modification de la morphologie du mélange et des réseaux conducteurs. Une variation de la conductivité électrique est observée. L'immiscibilité des phases a donc permis dans ce cas à l'amélioration de la détection de ces solvants.

Bien qu'insuffisants, les principes de la thermodynamique peuvent prédire la miscibilité d'un mélange [87,88]. La formule de Gibbs (Eq. 2), de l'enthalpie libre du mélange, notée ΔG , permet d'obtenir une première indication sur sa stabilité.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Eq. 2

où ΔG est l'énergie libre du mélange, ΔH l'enthalpie liée aux interactions, ΔS l'entropie du mélange et T la température (K).

$\Delta G < 0$ est la condition nécessaire mais non suffisante pour assurer la miscibilité. La dispersion d'un polymère dans l'autre peut être favorisée grâce à un ΔS élevé. Pour cela, une faible longueur des chaînes et une petite taille des molécules accroissent le nombre d'arrangements possibles. ΔG est donc lié à la structure chimique et aux interactions entre les chaînes. Les interactions entre les macromolécules de nature chimique différente sont généralement répulsives ($\Delta H > 0$) et plus faibles que celles d'une même nature. Ce phénomène rend les mélanges dans la plupart des cas, immiscibles.

À partir de ΔG , certaines études utilisent le modèle de Flory-Huggins pour comprendre le phénomène de dispersion dans les mélanges, et ainsi, prédire la miscibilité des polymères [89–92]. Ce modèle permet de décrire les phénomènes de dispersion des mélanges polymère / solvant (développé dans la partie suivante III.1.b) mais peut être adapté aux mélanges de polymères au moyen de certaines simplifications. Par exemple, le mélange est supposé incompressible, les chaînes isomoléculaires et les masses molaires doivent être comparables [93]. Par calcul dans la formule de ΔG , il définit le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, noté χ_{12} , pour estimer l'affinité des polymères. Pour favoriser la miscibilité, il est nécessaire d'obtenir un χ_{12} négatif ou faible. Or, plus l'énergie interfaciale est élevée, plus χ_{12} est important, et plus les phases sont immiscibles.

Chapitre A. Etat de l'art.

Ces modèles très théoriques sont difficiles à appliquer aux mélanges de polymères. Il existe des méthodes plus appropriées pour prédire ou analyser la miscibilité. Parmi elles, les viscosités et les énergies interfaciales sont utilisées dans certains modèles de prédiction tandis que les images au microscope électronique permettent de visualiser la morphologie du mélange.

II.2.b. Morphologie des mélanges immiscibles : Percolation de phase

Dans le cas de polymères immiscibles, les propriétés du mélange biphasique sont fortement influencées par sa morphologie [94,95]. Elle est définie par la nature du mélange (tension interfaciale, viscosité/élasticité [96,97] et propriétés intrinsèques des composants), la fraction volumique de la formulation [98] et les paramètres de mise en œuvre [99,100]. Il existe plusieurs types de morphologie selon la distribution spatiale, la taille, la forme et la composition (Figure 19).

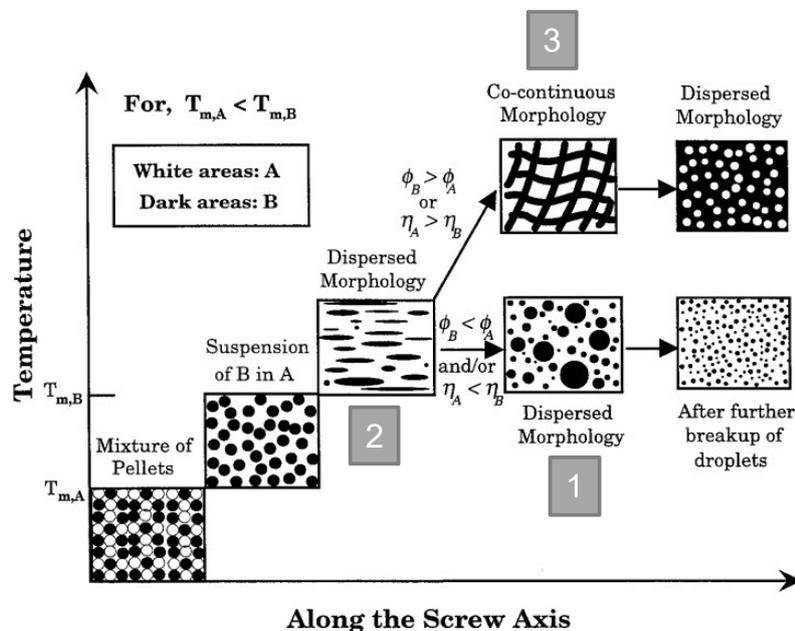


Figure 19 : Schéma du point d'inversion de phase en fonction des propriétés du mélange (T_m la température de fusion, ϕ la fraction volumique et η la viscosité) et des paramètres de mise en œuvre (température et cisaillement) [99]

La morphologie **nodulaire (sphérique)** se forme lorsque l'un des deux polymères se trouve en faible proportion par rapport à l'autre (Figure 19 : Morphologie 1). Elle est alors constituée de gouttelettes B, appelées nodules, dispersées et de tailles différentes dans l'autre polymère A, appelé matrice. Cette morphologie est souvent recherchée pour améliorer les propriétés d'impact [101,102].

La morphologie **fibrillaire** (Figure 19 : Morphologie 2) apparaît en augmentant le pourcentage de polymère B dans la matrice A. Le phénomène de coalescence intervient sous l'action de la tension de surface des nodules grâce à une déformation physique (cisaillement, chauffe) et un temps de contact suffisamment long [103]. Il en résulte le grossissement et la fusion de ces nodules sous forme de

Chapitre A. Etat de l'art.

fibrilles. Le passage de la morphologie nodulaire à fibrillaire dépend donc de plusieurs facteurs, comme : la rhéologie des phases, la température ou la nature de l'écoulement (un écoulement élongationnel est préférable pour la formation de fibrilles à partir de nodules). La morphologie fibrillaire permet notamment l'amélioration des propriétés mécaniques en traction [104].

La morphologie **co-continue** se manifeste à une certaine proportion des polymères : au point d'inversion de phase (Figure 19 : Morphologie 3). Le point d'inversion de phase correspond à la confusion entre la matrice A et la phase dispersée B. Ce point varie selon la nature du mélange, les paramètres de mise en œuvre appliqués tels que la température ou la vitesse de cisaillement [105]. La co-continuité est considérée comme la coexistence d'au moins deux structures continues dans un même volume. Cette morphologie co-continue permet d'obtenir des propriétés propres au mélange en combinant celles des deux composants.

De nombreux auteurs ont développé des modèles afin de prédire théoriquement la teneur minimale nécessaire pour obtenir une morphologie co-continue. Parmi ces modèles, celui proposé par Willemse *et al.* est basé sur le nombre capillaire (Eq. 3) [106]. Il fait appel à l'équilibre existant entre les forces de viscosité et l'énergie interfaciale entre deux polymères d'un mélange. Pour cela, il s'appuie sur des critères géométriques (Eq. 4).

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} B}{2\gamma_{12}} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{1}{\phi_{d,cc}} = 1,38 + 0,0213 \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\gamma_{12}} R_0 \right)^{4,2} \quad \text{Eq. 4}$$

où Ca est le nombre capillaire, η_m la viscosité de la matrice, $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement de mise en œuvre (Pa.s), B le diamètre de la phase dispersée (μm), γ_{12} l'énergie interfaciale entre le polymère 1 et le polymère 2 (mN/m), $\phi_{d,cc}$ le pourcentage en volume de la phase dispersée dans le mélange (% vol) et R_0 le rayon de la goutte primaire de la phase dispersée (μm).

Willemse *et al.* définissent une valeur du nombre capillaire $Ca_{crit} = 1$: correspondant au moment où l'énergie interfaciale devient supérieure à la contrainte de cisaillement. En partant d'un mélange où la phase dispersée est composée de particules allongées, ils ont défini le type de mélange :

- Si $Ca \gg Ca_{crit}$, alors la contrainte de cisaillement lors de la mise en œuvre est plus importante que l'énergie interfaciale. Les particules sont stables et permettent la formation de la morphologie co-continue. C'est un mélange distributif.
- Si $Ca \approx Ca_{crit}$ alors l'énergie interfaciale entraîne la rupture des particules en fines gouttelettes. La formation d'une morphologie co-continue n'est possible qu'à des fractions volumiques élevées. C'est un mélange dispersif.

Ainsi à travers le modèle de prédiction de Willemse *et al.* [106], il est possible de voir que de nombreux facteurs influencent la morphologie d'un mélange : la composition, l'énergie interfaciale, la viscosité des composants ou encore les paramètres de mise en œuvre avec la contrainte de cisaillement. Dans le projet MONI2TEX, un des composants du mélange est un CPC : un polymère contenant des charges carbonées. Par conséquent, il est plus pertinent d'étudier la co-continuité pour évaluer la conductivité électrique d'un mélange grâce à la double percolation : la percolation de phases et de charges.

II.2.c. Double percolation dans les mélanges biphasiques

La continuité de chaque phase dans le mélange combinée avec la continuité des charges dans une phase peut dans certains cas maintenir une propriété électrique tout en réduisant la teneur en charges. Par conséquent, ce phénomène morphologique est la double percolation [107].

Pour garantir une conductivité électrique, les charges nécessitent d'être dans la phase continue plutôt que dans la phase dispersée (Figure 20). Dans leur étude [108], Pan *et al.* ont travaillé sur la morphologie d'un mélange chargé CB à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de PS sous forme de film. Sans PMMA, le nanocomposite PS chargé avec 2 % en poids de CB n'atteint pas le seuil de percolation. Il est donc défini comme non-conducteur. Avec l'ajout d'un faible taux de PMMA, une morphologie nodulaire du PMMA et une localisation des CB uniquement dans le PS sont observées. L'augmentation de la teneur en PMMA a conduit à une augmentation de la concentration des charges dans la phase de PS jusqu'à obtenir une meilleure conductivité électrique avec la formation de la structure co-continue. En conclusion, la conductivité peut être améliorée en ajustant la proportion des polymères dans le mélange.

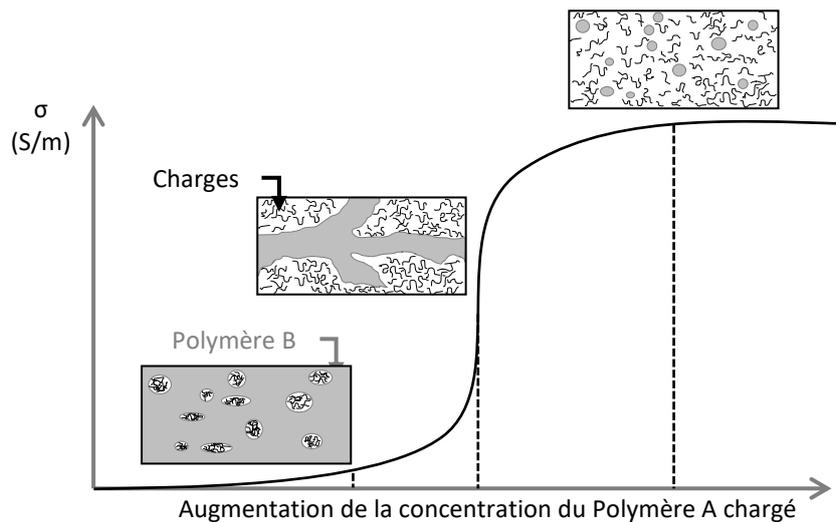


Figure 20 : Influence de la percolation de phase sur la conductivité électrique d'un CPC

Comme expliqué dans le chapitre II.2.a sur la miscibilité des polymères, de nombreux paramètres agissent sur les propriétés finales du mélange, notamment les propriétés électriques. En effet, les paramètres de formulation et de mise en œuvre peuvent provoquer une migration des charges à l'interface des polymères ou partiellement/totalement dans l'autre phase (Figure 21).

Chapitre A. Etat de l'art.

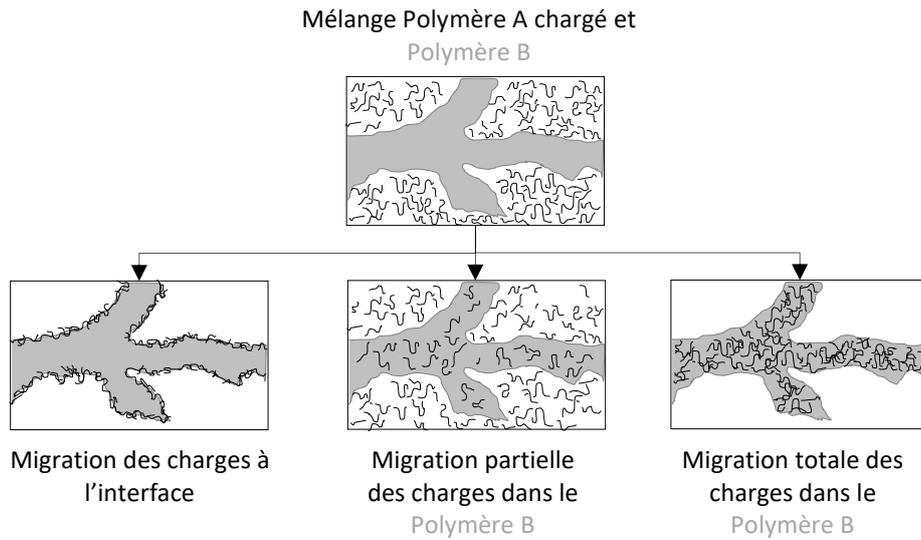


Figure 21 : Migration possible des charges dans un mélange biphasique dans une morphologie co-continue

À partir des tensions interfaciales harmoniques (Eq. 5) ou géométriques (Eq. 6), plusieurs études utilisent le coefficient de mouillabilité [109,110], noté ω_{A-B} , pour prédire la localisation des charges (Eq. 7).

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p} \quad \text{Eq. 5}$$

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} - 2\sqrt{\gamma_A^p \gamma_B^p} \quad \text{Eq. 6}$$

où γ_{A-B} est la tension interfaciale entre le polymère A et B (mN/m) et γ_A, γ_B les énergies de surfaces des polymères A et B (mN/m), « d » et « p » leur composantes dispersives et polaires.

$$\omega_{A-B} = \frac{\gamma_{NTC-B} - \gamma_{NTC-A}}{\gamma_{A-B}} \quad \text{Eq. 7}$$

où ω_{A-B} est le coefficient de mouillabilité entre le polymère A et B et γ l'énergie interfaciale entre deux composants du mélange (mN/m).

Trois situations peuvent être obtenues selon le résultat du coefficient de mouillabilité. Elles sont décrites ci-dessous (Tableau 2).

Tableau 2 : Localisation des charges dans le mélange selon le coefficient de mouillabilité

$\omega_{A-B} < -1$	$-1 < \omega_{A-B} < 1$	$1 < \omega_{A-B}$
Les charges ont migré partiellement ou totalement dans le Polymère B	Les charges ont migré à l'interface des deux polymères	Les charges sont restées dans le Polymère A

Chapitre A. Etat de l'art.

Dans leur même étude [108], Pan *et al.* ont calculé le coefficient de mouillabilité pour prédire la localisation des charges dans leur mélange immiscible PMMA/PS/CB. Il est important de noter que la morphologie et ses tensions interfaciales se forment lors de la mise en œuvre en voie fondue des composants. Pour prédire la localisation des CB, il est donc nécessaire de prendre en compte la température de mise en œuvre : 200 °C. Pour cela, un facteur thermique correctif défini par $-\frac{dy}{dT}=0,06$. Il permet d'ajuster les tensions superficielles des composants à 200 °C. Une prédiction de la localisation des CB dans la phase PS est émise et validée par images MET.

Partie III. Les Composites Polymères Conducteurs comme détecteurs

Trois types de détection sont possibles avec ce type de fil CPC : chimique, mécanique et thermique [111–113]. Toutes utilisent le principe de la variation de leur conductivité électrique générée par la variation de la distance intercharge ou par interactions, notamment avec le solvant pour la détection chimique. Ici, les détections chimiques et mécaniques vont être détaillées pour cette étude.

III. 1. Détection chimique

L'utilisation des CPCs pour la détection de solvants liquides ou gazeux a trouvé son intérêt dans le domaine textile grâce à la flexibilité du capteur ainsi qu'une bonne stabilité et répétabilité du signal. Contrairement aux autres systèmes de détection liquide (explicités dans la partie I), les polymères semi-conducteurs ont l'avantage d'avoir une facilité de mise en œuvre et d'utilisation. La détection chimique se base principalement sur la diffusion du solvant à l'intérieur du polymère.

III.1.a. Principe de la détection chimique

La détection chimique par les CPCs se sert de l'affinité des composants avec les molécules de solvant pour jouer avec le phénomène de percolation. Ce système de détection entraîne des interactions plus ou moins fortes entre les chaînes macromoléculaires et les molécules du solvant. Parmi ces interactions, il peut y avoir des liaisons chimiques faibles (Van der Waals, ioniques ou hydrogène) ou fortes (liaisons covalentes). Dans la plupart des cas, ces interactions provoquent une modification du réseau conducteur entraînant une variation de la conductivité électrique globale du capteur. L'intensité de la réponse dépend donc en partie de la concentration des charges et de l'affinité entre la matrice et le solvant. Ce phénomène de sorption n'est pas encore couramment utilisé dans l'industrie, mais se révèle pertinent dans la littérature [114–116].

Dans leurs travaux sur la détection de solvants organiques par des mélanges polymères/CB [117], Feller et Grohens ont synthétisé sous la forme d'un tableau plusieurs mélanges étudiés dans la littérature et permettant une bonne détection selon la nature du gaz. Par exemple, ils ont recoupé les résultats de différentes études pour conclure sur la diminution de la conductivité électrique du mélange PS/CB en présence de l'eau, de l'éthanol, du cyclohexane et du nitrobenzène [118–121]. D'un autre côté, le

Chapitre A. Etat de l'art.

mélange PP/CB détecte mieux les gaz comme l'éthanol, le méthanol, toluène et chloroforme [122]. Par conséquent, l'affinité du polymère avec le solvant pour la détection de liquides ou de gaz permet la sélectivité du capteur CPC. Une forte affinité permet au fluide de se diffuser à l'intérieur du CPC et de modifier le réseau conducteur de manière plus ou moins réversible. Ces affinités dépendent des interactions entre le solvant et les composants du CPC.

Deux phénomènes peuvent se produire simultanément lors de la diffusion du solvant dans la matrice. Le premier modifie la qualité des réseaux conducteurs [123]. Il fait appel à l'**affinité charges/solvant** et provoque la variation de la conductivité électrique par la perturbation électronique à la surface des charges. Il existe deux mécanismes d'interactions entre les charges et le solvant : la **physisorption** et la **chimisorption** [124]. La physisorption permet le transport de charges comme les protons (Figure 22) à travers la surface des charges carbonées en mettant en jeu des liaisons faibles. Elle favorise par exemple l'augmentation de la conductivité électrique d'un capteur d'eau ou d'humidité contenant des NTC [125,126] (Figure 22 : Layer II). La chimisorption permet, quant à elle, le transfert de charges entre le solvant et les NTC par la création de liaisons fortes (Figure 22 : Layer I).

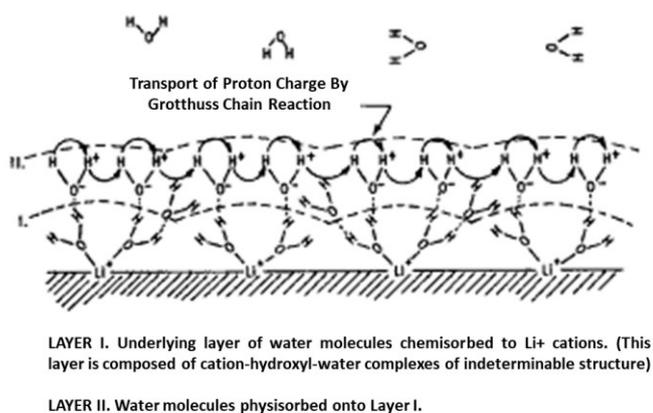


Figure 22 : Modèle physique simplifié d'adsorption d'eau (Layer I : chimisorption et Layer II : physisorption) d'un capteur d'humidité dopé au sel [125]

Dans leur étude [127], Varghese *et al.* ont conclu sur la sensibilité des types de nanotubes aux gaz réducteurs. Les NTC de **type-p** permettent d'observer une diminution de la conductivité électrique provoquée par l'augmentation des électrons sur leur bande de valence en présence de molécules d'eau ou de gaz réducteurs [128]. À l'inverse, les NTC de **type-n** sont caractéristiques d'une augmentation de la conductivité électrique causée par l'augmentation des électrons sur leur bande de conduction en présence de molécules réductrices. Cependant, du fait de l'instabilité des nanotubes de type-n à l'air, les plus fréquemment rencontrés dans la littérature sont de type-p [129].

Ces interactions entre les charges et le solvant sont souvent négligeables par rapport à l'**affinité matrice/solvant** [34]. Par exemple, Chen et Tsubokawa ont étudié un capteur à base de noirs de carbone greffés à un polyéthylène glycol [130]. La réponse à la vapeur de chloroforme diffère selon la concentration de CB dans le mélange et donc selon la distance entre les charges. Le seuil de percolation est observé à 6 % en poids CB. A cette concentration, un coefficient positif de vapeur (CPV) est constaté. C'est-à-dire : une diminution de la conductivité électrique en présence de chloroforme, pour les mélanges contenant un fort taux de CB (au-dessus du seuil de percolation). Au contraire, pour les mélanges sous le seuil de percolation, un coefficient négatif de vapeur (CNV) est mis en avant (Figure 23).

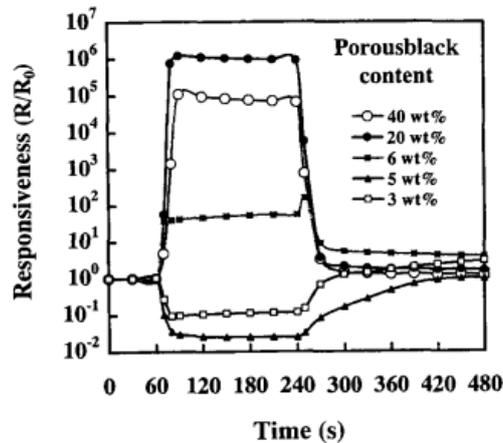


Figure 23 : Coefficient de vapeur positif ou négatif selon le taux de CB greffés avec du polyéthylène glycol [130]

• Coefficient positif de solvant (CPS) ou vapeur

Le coefficient positif de solvant est prépondérant dans la littérature. Il définit la perte de la conductivité électrique du CPC par le gonflement de la matrice et la dépercolation des charges (Figure 24). De façon analogue, aux capteurs CPCs de température, ce phénomène de sorption est appelé coefficient positif de solvant (CPS) [131] ou le plus souvent, le coefficient positif de vapeur (CPV) [132].

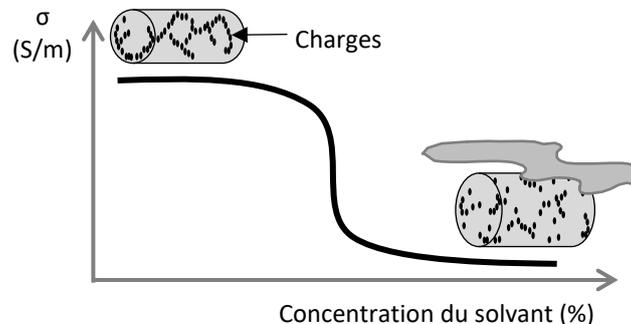


Figure 24 : CPV : Dépercolation électrique : comportement du polymère en contact avec le solvant

Pour étudier l'influence de l'affinité chimique solvant/CPCs sur ce coefficient [133], Castro *et al.* ont analysé différents polymères comme le PMMA et PLA chargés en NTC sous forme de films qu'ils déposent avec un spray couche par couche sur des électrodes interdigitées. Les signaux électriques sont étudiés pour la détection de différentes vapeurs (Figure 25). Une différence d'amplitude des sensibilités des polymères est constatée selon la nature chimique des solvants. L'allure des courbes dépend de la cinétique de diffusion du solvant dans la matrice. Le PLA et le PMMA démontrent tous deux une cinétique de diffusion plus rapide avec le dichlorométhane qu'avec le méthanol. Elle est visible par un palier de sensibilité plus important, noté A_r . Toutefois, le PLA possède une sensibilité plus importante avec la vapeur de dichlorométhane. Ces deux polymères présentent des

Chapitre A. Etat de l'art.

comportements réversibles et reproductibles avec tous les solvants utilisés dans l'étude. Par conséquent, l'affinité entre le polymère et le solvant agit sur la sélectivité et le temps de réponse [37]. Les propriétés du capteur CPC possède une influence sur les liaisons hydrogènes et de Van der Waals qui peuvent se créer entre les chaînes des polymères et les molécules du solvant.

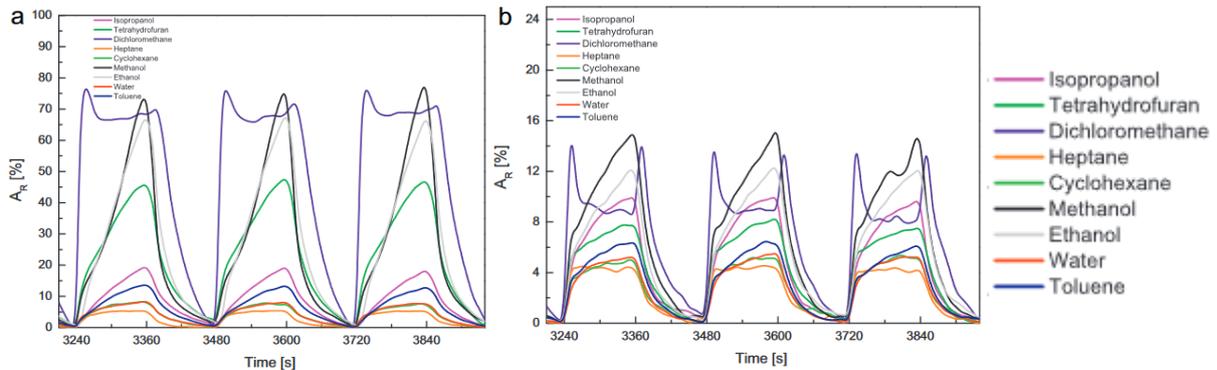


Figure 25 : Sensibilité des capteurs (a) PLA + 1 % en poids NTC et (b) PMMA + 1 % en poids NTC à différentes vapeurs de solvants [133]

Etudiés dans leurs travaux [134], Lu *et al.* ont observé des capteurs PC/NTC sous forme de films. Ils ont mis en évidence l'influence des paramètres de mise en œuvre et de détection sur la sensibilité des capteurs au contact de différentes vapeurs (méthanol, toluène, eau). Une meilleure sensibilité est constatée avec un film de faible épaisseur, une teneur en charges proche du seuil de percolation et un fort débit de gaz. Comme vu dans la partie II (Chapitre A), la formulation et la mise en œuvre du CPC [35] jouent un rôle important sur l'architecture des liaisons conductrices. De ce fait, elles conditionnent la conductivité électrique initiale du CPC et la détection des solvants.

• **Coefficient Négatif de Solvant (CNS) ou vapeur (CNV)**

A l'inverse, le coefficient négatif de vapeur peut être observable si, par exemple, le polymère se solubilise au contact du solvant [130]. Il se traduit par une augmentation de la conductivité électrique du CPC. Par exemple, Zhang *et al.* ont exploré un mélange PS/NTC sous forme d'un film pour la détection de vapeur de tétrahydrofurane (THF) [135]. Ils ont observé une augmentation de la résistance au contact du solvant, provoquée par le gonflement de la matrice (Figure 26). Cependant, passé un certain temps de contact, une légère diminution de la résistance apparaît. Ils ont émis l'hypothèse d'une baisse de la viscosité de la matrice favorisant la réagrégation des NTC et la reformation partielle des réseaux conducteurs. La sensibilité du capteur CPC dépend donc également du temps d'exposition au solvant à détecter.

Chapitre A. Etat de l'art.

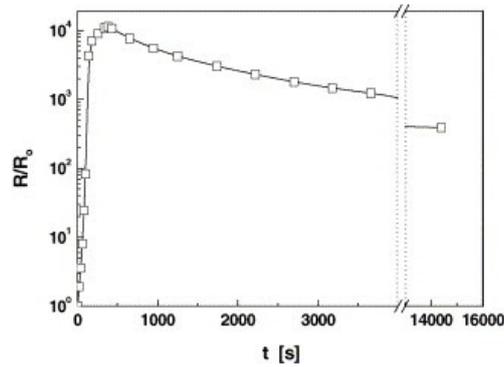


Figure 26 : Réponse du capteur PS/NTC à la vapeur de THF [135]

Ce coefficient négatif de vapeur (CNV) est également constaté dans l'étude de Chen *et al.* [132], à travers un polyuréthane à base d'eau (WPU) / CB à une teneur en charges proche et inférieure au seuil de percolation (Figure 27). Il explique le CNV par la rupture des liaisons hydrogènes entre le polymère et les charges au profil du polymère et les molécules de solvants polaires. La contrainte sur les charges étant moindre, une circulation permet la reconstruction du réseau conducteur [136]. En conséquence, Chen *et al.* remarquent que l'effet CNV est majoritairement basé sur la destruction/construction de liaisons hydrogènes [132]. Par conséquent, cet effet est donc moins visible avec des solvants non-polaires.

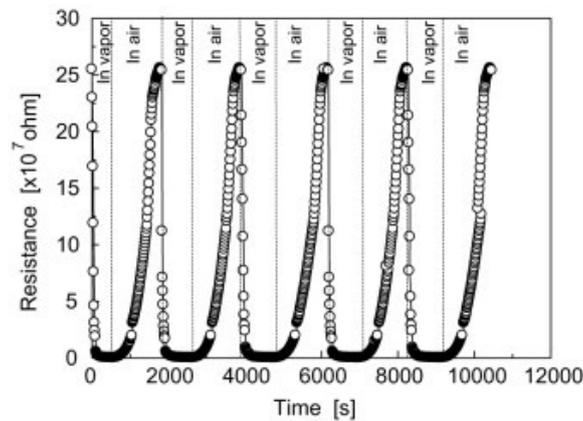


Figure 27 : Variation de la résistance d'un film de WPU + 0.5% en poids de CB en présence de vapeur d'acétone [132]

• Cas particulier des solvants conducteurs

Concernant les solvants conducteurs, d'autres phénomènes peuvent intervenir. C'est le cas pour la détection d'eau liquide ou d'humidité. Il est possible d'observer deux résultats contradictoires selon les études et les capteurs CPC : une diminution [34] ou une augmentation [137] de la conductivité électrique en présence d'eau. Il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes existants lors de la diffusion des molécules d'eau et leurs interactions avec les polymères. Dans leur étude [138], Yoo *et al.* expliquent ces deux résultats à travers un capteur d'humidité développé à partir d'un film de

Chapitre A. Etat de l'art.

polyimide/NTC. Ils considèrent que le capteur est formé à partir de plusieurs résistances : celle de la matrice absorbant l'eau (R_m), celle des charges (R_c) et celle induite par la distance interparticulaire (R_d) (Figure 28).

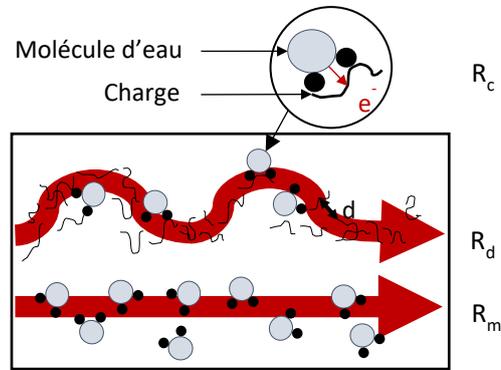


Figure 28 : Schéma des différentes interactions possibles entre les molécules d'eau et le capteur faisant varier la conductivité électrique

- R_m est influencée par la conductivité ionique de l'eau adsorbée et la concentration des charges. À une très faible concentration (bien inférieure au seuil de percolation), la distance entre les charges est importante. Elles sont donc isolées. La conductivité du CPC augmente à l'aide l'électrolyse de l'eau favorisée par les interactions entre les groupes polaires de la matrice et les molécules d'eau. Ces interactions permettent la diminution des interactions ioniques au sein des groupes polaires de la matrice provoquant l'augmentation de la mobilité des ions [126,139]. Dans le cas d'un composite à base d'un polymère hydrophobe, l'ajout d'acides [140] ou de sels inorganiques [141] dans le mélange permet d'augmenter la sensibilité à l'humidité. Par exemple, Su et Wang ont synthétisé un capteur d'humidité à base de PMMA/NTC dopés à l'hydroxyde de potassium KOH [142]. Par condensation capillaire, les molécules d'eau favorisent la dissociation électrolytique du sel et augmentent la mobilité ionique. À forte concentration de sels, ce phénomène permet d'améliorer la sensibilité du capteur PMMA/NTC/KOH à des faibles taux d'humidité.

- R_c varie avec les interactions entre les molécules d'eau et les charges. Ces interactions dépendent de nombreuses caractéristiques de la charge comme : la nature, la surface spécifique, la géométrie, et leur mobilité électronique. Comme vu précédemment (III.1.a), les NTC sont souvent utilisés dans la détection liquide ou gaz du fait de leur forte capacité d'adsorption et de leur capillarité. Ils peuvent augmenter leur conductivité électrique au contact du solvant (type-n) ou la diminuer (type-p). Plus la concentration de NTC dans le mélange est élevée, plus R_c est prépondérante sur la variation de la résistance globale.

- R_d est modifiée par la conductivité ionique de l'eau sorbée et la concentration de charges. Dans l'étude de Qi *et al.* [34], deux phénomènes entraînent la chute de la conductivité électrique lors de l'immersion d'un film de cellulose/NTC dans l'eau. Le premier est l'effet CPS avec le gonflement de la matrice dû à la diffusion (expliqué précédemment dans la partie III.1.a). Le deuxième est la physisorption des molécules d'eau par les NTC (détaillée également dans la partie III.1.a). Selon la polarité de la matrice, l'effet CNV peut également être pris en compte et participer à l'augmentation de la conductivité du CPC en présence d'eau [143,144].

Chapitre A. Etat de l'art.

Ainsi, dans leur étude [138], Yoo *et al.* ont conclu sur la prédominance de R_m sur la sensibilité du capteur possédant une proportion de NTC en dessous du seuil de percolation. Au niveau du seuil de percolation, ils ont observé la diminution de la sensibilité du capteur à l'humidité dû à deux phénomènes opposés en compétition : l'augmentation de R_d associée au gonflement de la matrice et la diminution de R_m causée par la mobilité ionique de l'eau. Au-delà du seuil, les phénomènes liés à R_c et R_d semblent jouer un rôle important sur la sensibilité du capteur.

En conclusion, les capteurs CPCs d'eau ou d'humidité peuvent s'avérer utiles dans une multitude de produits innovants. Cependant, la difficulté de prédiction de la sensibilité du capteur empêche l'expansion de ces systèmes dans le monde industriel. Notamment, le comportement des CPCs en présence de l'eau est encore assez mal défini. De nos jours, il est complexe de prédire une augmentation ou une diminution de la conductivité électrique du CPC au contact de l'eau.

III.1.b. Modèle de prédiction

Afin de prédire l'affinité du solvant avec le polymère de détection, certaines études [145–147] utilisent le paramètre d'interaction Flory-Huggins χ_{12} (Eq. 8).

$$\chi_{12} = \frac{V_1(\delta_2 - \delta_1)^2}{RT} \quad \text{Eq. 8}$$

où V_1 est le volume molaire du solvant (cm^3/mol), T la température (K), R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J/mol}$) et δ le paramètre de solubilité globale respectivement du polymère (indice 2) et du solvant (indice 1) ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$).

Comme vu précédemment dans la partie miscibilité des polymères II.2.a, les phénomènes de dispersions des mélanges polymères/solvants peuvent être représentés par χ_{12} . Autrement dit, ce paramètre permet d'exprimer de manière simple les interactions de Van der Waals entre les solvants et les chaînes des polymères. Plus χ_{12} est faible, plus l'affinité est forte. Dans leur étude [145], Kumar *et al.* ont utilisé ce paramètre pour prédire l'affinité du PLA/NTC avec différents types de solvants (Tableau 3). Ils ont constaté une cohérence entre la sensibilité du capteur à ces solvants avec le paramètre de Flory-Huggins. Ainsi dans le domaine de la détection des CPCs, ce modèle est une approche plus ou moins pertinente pour sélectionner la matrice du CPC selon son affinité chimique avec le solvant à détecter.

Tableau 3 : Modèle de prédiction sur la détection de différent solvant par un mélange PLA/NTC [145]

		Chloroforme	Méthanol	Toluène	Eau
Paramètre d'interaction	χ_{12} (PLA-solvant)	0,62	0,65	1,16	4,38
Sensibilité du capteur	PLA ₂ NTC	0,241	0,361	0,533	12,95
	PLA ₃ NTC	0,124	0,192	0,396	9,738

III. 2. Détection de contraintes mécaniques

La partie II.1 (Chapitre A) a permis d'introduire la relation entre les propriétés électriques et mécaniques du CPC, mettant en jeu la distance intercharge. En effet, il est possible de concevoir un capteur mécanique selon la nature de la matrice et le taux de charges incorporées. Tout comme la détection de solvant, le CPC peut modifier sa structure sous contrainte mécanique induisant une modification de la distance interparticulaire et par conséquent une variation de la conductivité totale du CPC : c'est la propriété de piézorésistivité. Selon la contrainte appliquée, différents comportements peuvent être étudiés [148–150]. Les contraintes en traction et compression seront abordées par la suite afin de mieux comprendre les comportements possibles des CPCs en flexion.

III.2.a. Détection de contrainte en traction

Les CPCs sont privilégiés pour le suivi électrique des contraintes mécaniques du fait de leur importante capacité de déformation. Parmi eux, les élastomères [151] et le TPU [152] permettent une détection électrique pouvant atteindre 50 à 217 % d'allongement avant leur rupture [153,154]. À l'inverse, les métaux sont recommandés avec les faibles variations [155].

La propriété électromécanique est observée à travers l'étude de la sensibilité électrique des CPCs à l'allongement. La réponse électrique, lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique, dépend notamment de la proportion de charges.

- **Avant le seuil de percolation**, à l'état initial, la conductivité électrique étant faible et la distance intercharge importante, la variation est difficilement détectable avec l'allongement.

- **Au niveau du seuil de percolation**, plusieurs phénomènes peuvent être observés. Flandin *et al.* les ont étudiés à travers un copolymère d'éthylène et d'octène-1 (EO) et de différents CB sous forme de plaques [156,157]. À l'état initial, la distance interparticulaire est juste suffisante pour rendre le CPC conducteur. Avec une faible élongation, la distance augmente et provoque une rupture partielle du réseau conducteur (Figure 29 ; cas I). En augmentant encore légèrement la contrainte, un réarrangement réversible des agrégats de charges et des chaînes de la matrice est provoqué par la diminution de la section du CPC. Ce réarrangement permet donc l'augmentation de la conductivité (Figure 29 ; cas II). En sortant du domaine réversible de l'élongation du CPC, une augmentation de la résistivité est observée. Autrement dit, une perte de la conductivité électrique est engendrée par la dépercolation de charges. La distance entre des particules sphériques augmente tandis que les nanotubes s'alignent induisant une rupture totale du réseau conducteur (Figure 29 ; cas III et IV).

Chapitre A. Etat de l'art.

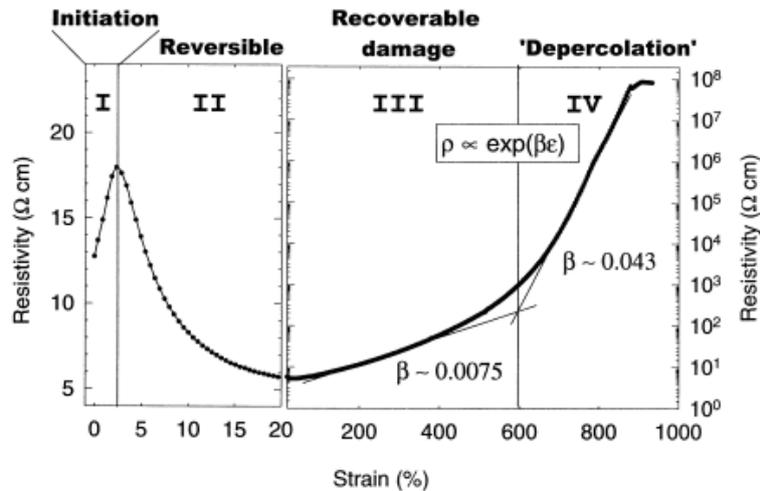


Figure 29 : Modélisation du comportement en traction du composite [157]

- **Après le seuil de percolation**, le taux de charges étant trop important, la distance augmente mais n'est pas suffisante pour induire la déconnexion du réseau conducteur (Figure 30). Le nombre important de points de contact entre les charges diminue la sensibilité à l'allongement du CPC.

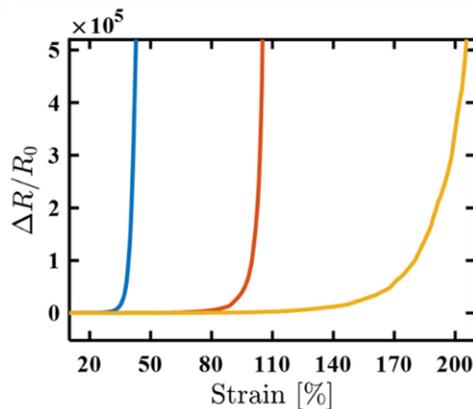


Figure 30 : Résistance d'un composite polyuréthane thermoplastique (TPU) chargé avec 0,3 (—), 0,5 (—) et 1 (—) % en poids NTC [154]

La proportion des charges dans le CPC n'est pas l'unique facteur intervenant dans la détection d'une contrainte en traction. De nombreux autres paramètres comme leur nature chimique, leur mise en œuvre, leur dispersion et leur alignement dans la matrice possèdent également un impact sur la conductivité par l'effet tunnel et donc sur la propriété piézorésistive [153,158,159]. Comme vu précédemment (Partie II.1.a), l'ajout de charges inertes dans les CPCs permet d'améliorer la propriété électrique en abaissant le seuil de percolation (Figure 31). Par exemple, les nanofibrilles de cellulose (NFC) aident à la dispersion des NTC et favorisent les interactions entre les charges carbonées et la matrice TPU [62]. Le rapport d'aspect global des NTC qui se regroupent le long des NFC, augmente. Ces modifications de morphologie amplifient la sensibilité du capteur à la traction et permettent d'augmenter l'échelle de déformation (jusqu'à 300 %).

Chapitre A. Etat de l'art.

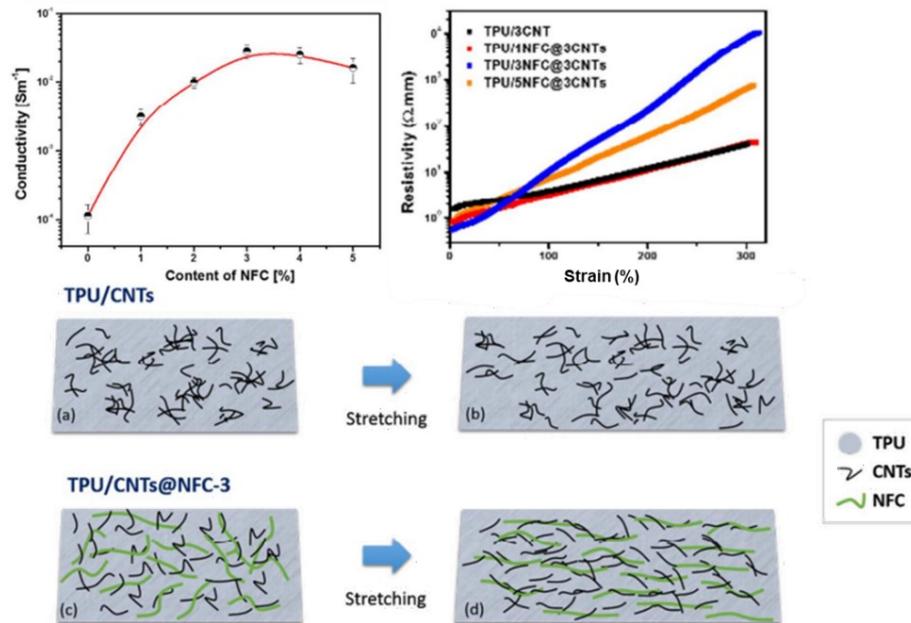


Figure 31 : Influence de l'ajout de NFC dans le mélange TPU/NTC sur la conductivité initiale, la sensibilité à la traction et schéma du comportement à la traction à une contrainte de 200 % [62].

III.2.b. Détection de contrainte en compression

Le comportement des CPCs en compression génère une variation de la conductivité électrique en fonction de son type de charges et de matrice. Pour la plupart des cas, la distance intercharge diminue sous une pression uniforme. La création de points de contact génère donc une augmentation de la conductivité (Figure 32a) [160].

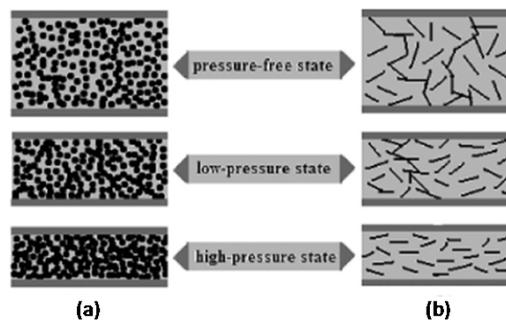


Figure 32 : Schéma du comportement en compression des CB (a) et NTC (b) dans un composite sous différentes pressions [161]

Pour une matrice hautement élastique, soit un module d'Young inférieur à 1 GPa et contenant des charges de types nanotubes ou nanofibres, les charges ont davantage tendance à se réarranger pour

s'aligner et détruire les réseaux conducteurs [162]. Cette déformation du composite et ce réarrangement entraînent une perte de la conductivité électrique totale (Figure 32b).

III.2.c. Détection de contrainte en flexion

Lors d'une flexion trois points, plusieurs contraintes entrent en jeu. En effet, en s'appuyant sur les mécanismes précités, il est possible de comprendre les variations de la conductivité du CPC en flexion en fonction de l'endroit de la prise de mesure. La face supérieure ; celle en contact avec la charge va être sollicitée en compression tandis que celle inférieure sera contrainte en traction. La fibre neutre ou autrement dit le plan médian, est la partie entre les deux zones. Aucune détection par variation de la conductivité électrique n'est possible dans cette zone car elle ne subit aucun allongement, ni compression durant la déformation (Figure 33).

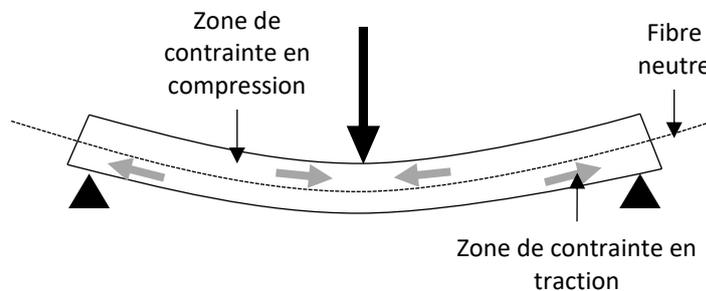


Figure 33 : Modélisation de la répartition des forces lors d'une flexion trois points

Selon l'endroit où se situe le capteur, les contraintes varient engendrant différentes variations électriques. Pour récapituler, en zone de compression, la conductivité électrique a tendance à augmenter avec la contrainte [163]. Selon Vaidya et Allouche, cette variation peut être expliquée par les changements microstructuraux au sein de la matrice [164]. D'autre part, en zone de traction, les capteurs signalent une perte de la conductivité électrique provoquée par l'allongement de la surface en tension qui augmente la distance interparticulaire.

Conclusion du chapitre A

Cette étude bibliographique a permis de comparer différents types de détection pour la surveillance des structures industrielles. Dans la plupart des cas, les détecteurs ne sont que des systèmes d'acquisition et nécessitent des systèmes de stockage ou d'affichage pour traiter les données. Ils sont donc utilisés pour transformer une quantité physique ou chimique observée en un signal utilisable. Dans le domaine environnemental, certains détecteurs de fissures ou fuites sont déjà sur le marché et peuvent être intégrés directement dans les parois des structures comme le CVM (Comparative Vacuum Monitoring) ou la fibre optique. Mais ces méthodes sont onéreuses et impliquent des difficultés d'installation et de maintenance. Le CVM utilise la variation de pression d'un conduit vide juxtaposé à un conduit d'air pour signaler une fissure entre les deux. La fibre optique permet quant à elle, une plus large gamme de détection en utilisant la variation de pression, de température ou de composition chimique au sein d'une cavité qui modifie la longueur d'onde émise dans la fibre. Des produits comme les câbles de détection utilisent la variation de la conductivité électrique pour signaler la présence d'une fuite de liquides ou de gaz sur les pipelines des cuves industrielles de stockage. Ils sont constitués en partie d'une gaine polymère pour capter la présence du liquide et de fils métalliques pour transmettre le signal. Bien que plus simple à installer et à utiliser, ce système de détection par variation électrique fait l'objet de nombreuses recherches dans le domaine textile (avec le principe du court-circuit) et composite (avec l'instrumentation des textiles de renfort). Cependant il n'a pas encore été commercialisé pour la détection de fissures au sein d'une paroi en béton ou une membrane d'étanchéité.

Ainsi, cette comparaison des différents systèmes a souligné l'intérêt de la variation de la conductivité électrique comme signal de détection. De plus, elle a mené pour ces travaux à l'utilisation des composites polymères conducteurs (CPCs) pour une double détection : à la fois fissure (mécanique) et fuite (chimique). Pour le développement d'un nanocomposite comme détecteur, plusieurs paramètres ont été étudiés. La sensibilité du CPC est majoritairement influencée par ses composants. La nature des charges la plus régulièrement employée dans la littérature, est le noir de carbone (CB). Cependant, certains travaux ont montré les avantages des nanotubes (NTC) pour l'élaboration de ce détecteur. Ils permettent de diminuer la quantité de charges dans le composite pour une même conductivité électrique. Ceci a confirmé le choix de la nature de la charge (NTC) pour l'élaboration du filament de détection au sein de ce projet MONI2TEX. Toutefois, l'incorporation de NTC dans un polymère diminue sa fluidité entraînant des difficultés de mises en œuvre. Or, la mise en œuvre par filage en voie fondue permet le développement d'un matériau souple pour la déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane. L'étude bibliographique a donc mis en avant des solutions permettant de pallier cette viscosité. Elles peuvent améliorer la mise en œuvre du nanocomposite en ajoutant, dans certains cas, des charges inertes ou un second polymère isolant.

Ainsi dans le cadre du projet MONI2TEX, l'étude expérimentale a pour but l'élaboration d'un multifilament de détection en CPC basé sur un mélange de polymères chargés en NTC. La détection de l'eau liquide (détection chimique) et la fissuration par la flexion trois points (détection de la contrainte mécanique) sont principalement étudiées à travers trois mélanges CPCs.

Le premier est à base d'un élastomère copolymère d'éthylène et de propylène (PBE) mélangé à des charges carbonées (des NTC) et à des charges inertes, des nanocristaux de chitine (NCC). Il est étudié principalement pour la détection mécanique. Pour cela, la variation de la conductivité dépend essentiellement du type de la contrainte appliquée sur le matériau, en traction ou en compression.

Chapitre A. Etat de l'art.

Le deuxième mélange exploré dans ce projet MONI2TEX est un mélange immiscible d'un polymère thermoplastique, le polyamide 6.6 (PA6.6) chargé en NTC et du PBE. L'ajout de l'élastomère est utilisé pour assurer la résistance à la fissuration de la membrane polyépoxyde tandis que le PA6.6 chargé sert à la détection de l'eau. L'influence de la morphologie du mélange est alors observée sur ses propriétés électrique, mécanique et de détection. Pour la détection chimique, selon l'affinité des composants avec l'eau et leur fraction massique, un effet CPS (coefficient positif de solvant) ou CNS (coefficient négatif de solvant) est attendu. Autrement dit, la variation de la conductivité électrique dépend du phénomène prépondérant entre le gonflement de la matrice, et les interactions entre le polymère et le solvant qui favorisent la mobilité ionique.

Le dernier mélange permet d'étudier les paramètres de mise en œuvre en extrusion puis essentiellement les paramètres de filage par voie fondue sur les propriétés mécaniques, électriques et de détection. Dans la plupart des cas, la mise en forme par filage est plus difficile à assurer sur des polymères immiscibles chargés. Par conséquent, ce dernier mélange se consacre sur l'élaboration d'un multifilament en PET chargé et PBT. La principale complexité est de conserver le seuil de percolation à l'étape d'étirage. Cette difficulté nécessite une importante quantité de charges, ce qui diminue la filabilité du mélange.

En conclusion, les protocoles de tests de détection sont dans un premier temps mis en place à travers une étude des fils métalliques en acier inoxydable. Cette étude permet d'observer l'influence des propriétés de différents fils métalliques sur leur sensibilité à l'eau et à la contrainte en flexion. Une fois les paramètres de tests fixés, les trois mélanges CPCs sont investigués afin de développer un multifilament en voie fondue suffisamment résistant à la fissuration et qui possède une forte sensibilité à l'eau. Dans toutes les études, les paramètres du capteur (nature et proportion des composants, morphologie) et de sa mise en œuvre (température, cisaillement, forme du capteur...) sont examinés sur les propriétés de détection.

Chapitre B.

Matériaux et Méthodes

Préambule	51
Partie I. Matériaux utilisés.....	51
I. 1. Fils métalliques.....	51
I. 2. Filaments en Composites Polymères Conducteurs	52
I. 3. Membrane polyépoxyde	55
Partie II. Méthodes de mise en œuvre.....	55
II. 1. Mise en œuvre des fils de détection CPC.....	56
II. 2. Elaboration d'une membrane en résine thermodurcissable	62
Partie III. Méthodes de caractérisations	64
III. 1. Caractérisation morphologique	64
III. 2. Caractérisation thermique	68
III. 3. Caractérisation rhéologique.....	69
III. 4. Caractérisation mécanique	69
III. 5. Caractérisation électrique.....	70
Partie IV. Protocole expérimental des types de détection	71
IV. 1. Détection de contraintes mécaniques	71
IV. 2. Détection de solvants liquides	74
Conclusion du chapitre B	76

Préambule

Le chapitre A a permis de montrer les différents facteurs influençant la sensibilité d'un capteur chimique ou de contrainte mécanique en CPC. L'importance de la nature des composants, de la conductivité initiale et de la morphologie du mélange a été mise en avant. Ce chapitre B va permettre de décrire les matériaux et méthodes utilisés dans les chapitres suivants pour les différents systèmes de détection. Une première partie est consacrée aux matériaux pour le développement du fil capteur détaillant les fils métalliques, les charges et les polymères ainsi que pour le développement de la membrane polyépoxyde avec la description de ses composants. Leurs procédés de mise en œuvre sont présentés dans une deuxième partie. Enfin, les différentes méthodes de caractérisations et les protocoles de détection sont détaillés dans les deux dernières parties.

Partie I. Matériaux utilisés

I. 1. Fils métalliques

Dans un premier temps, des fils métalliques commerciaux sont utilisés afin de mettre en place les systèmes de détection de l'eau, la mise en œuvre dans la membrane polyépoxyde des fils et la fissuration de celle-ci. Souvent étudié dans les renforts composites [30], l'acier inoxydable (en anglais, Stainless steel (SS)) est choisi en raison de sa faible dégradation causée par la corrosion en présence d'eau. Les filés de fibres sont composés de fibres d'acier inoxydable (SS) et de fibres non conductrices : Polyacrylate (PAC), Viscose (VIS) ou Polyéthylène téréphtalate (PET) (Tableau 4). Ces mélanges en proportion massique 20/80 permettent d'évaluer l'influence l'hydrophilie des fibres non conductrices sur la détection de l'eau. La variation des fractions massiques du mélanges SS/PET permet d'examiner la sensibilité des fils en présence de l'eau ou soumis à une flexion trois points au sein de la membrane. Les fractions massiques des composants sont notées en indice dans les abréviations. Tous les filés de fibres sont fournis par la société IMATTEC, à l'exception du fil SS₆₀/PET₄₀, fourni par CREAMFIBRES (Figure 34). Ils possèdent approximativement le même titre permettant la comparaison, soit 200 Tex.

Tableau 4 : Récapitulatif des différents filés de fibres en acier inoxydable (SS)

	Fraction massique du mélange (%)	Conductivité électrique du fil (S/m)	Abréviation
Acier inoxydable /Polyacrylate	20/80	$8,95 \times 10^3$	SS ₂₀ /PAC ₈₀
Acier inoxydable /Viscose	20/80	$1,55 \times 10^4$	SS ₂₀ /VIS ₈₀
Acier inoxydable /Polyéthylène téréphtalate	5/95	$6,52 \times 10^2$	SS ₅ /PET ₉₅
Acier inoxydable /Polyéthylène téréphtalate	10/90	$1,37 \times 10^3$	SS ₁₀ /PET ₉₀
Acier inoxydable /Polyéthylène téréphtalate	20/80	$1,39 \times 10^3$	SS ₂₀ /PET ₈₀
Acier inoxydable /Polyéthylène téréphtalate	40/60	$1,85 \times 10^4$	SS ₄₀ /PET ₆₀
Acier inoxydable /Polyéthylène téréphtalate	60/40	$2,76 \times 10^3$	SS ₆₀ /PET ₄₀

Chapitre B.

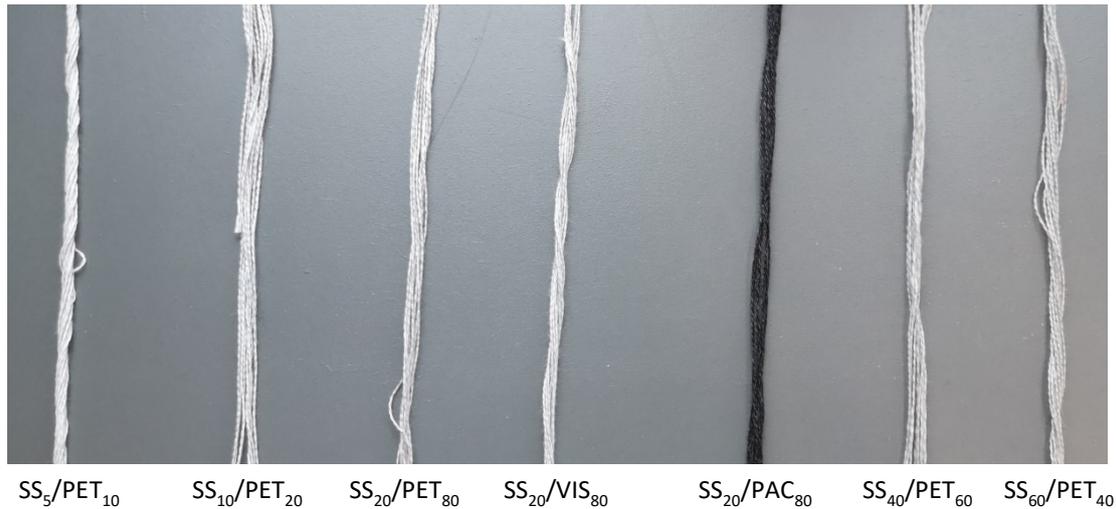


Figure 34 : Photo des filés de fibres métalliques employés dans ces travaux

I. 2. Filaments en Composites Polymères Conducteurs

L'étude s'est ensuite portée sur les CPCs. Les mélanges sont réalisés à partir de la même charge conductrice : les nanotubes de carbone (NTC). Ils sont élaborés à partir d'un nanocomposite (élastomère ou polymère thermoplastique chargés) dans lequel est incorporé un composant additionnel (charges inertes ou polymère thermoplastique). Le nanocomposite est employé pour les détections de contrainte mécanique et de solvant. Le composant additionnel permet quant à lui, d'optimiser le mélange pour assurer le maintien mécanique lors de la fissuration de la membrane ou d'améliorer la fluidité pour l'étape de filage. Ils ont été sélectionnés selon leur température de fusion afin de pouvoir être intégré dans le voile de verre. En effet, durant sa production, le voile passe dans un four à une température aux alentours de 230 °C. Afin d'éviter toute dégradation du filament de détection, les polymères thermoplastiques choisis ont tous une température de fusion supérieure à cette température de production (230 °C).

I.2.a. Charges conductrices : nanotubes de carbone (NTC)

Les nanotubes de carbone à parois multiples (NTC) sont utilisés pour apporter la propriété conductrice à chaque nanocomposite. Les NTC de référence NC 7000 sont produits par la société Nanocyl (Sambreville, Belgique) (Figure 35). Ils sont élaborés par le procédé CCVD (en anglais, Catalytic Chemical Vapor Deposition). Cette technique de fabrication est basée sur la décomposition d'un gaz contenant un hydrocarbure puis une étape de purification. Elle permet la production de NTC à grande échelle avec un fort degré de pureté du carbone (environ 90 %). Ils possèdent une longueur moyenne d'environ 1,5 μm , un diamètre de 9,5 nm, une surface spécifique de 250 à 300 m^2/g et une résistivité électrique volumique d'environ $10^{-4} \Omega/\text{cm}$.

Chapitre B.

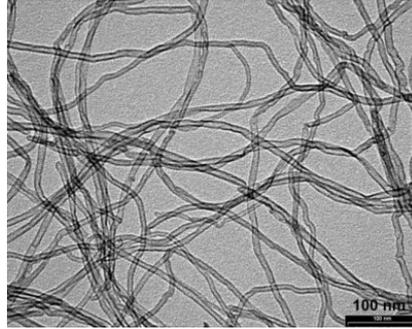


Figure 35 : Image MET des nanotubes de carbone Nanocyl NC 7000 [165]

1.2.b. Charges inertes : Nanocristaux de chitine (NCC)

Les nanocristaux de chitine (NCC) sont développés par l'université d'Amiens. Ils sont utilisés dans le but d'améliorer la formation des chemins conducteurs de NTC dans la matrice en modifiant leur dispersion. La chitine est un biopolymère issu de la polymérisation de monomères de N-acétyl-D-glucosamine. Tout comme la cellulose, cette molécule de formule chimique $(C_8H_{13}NO_5)_n$ est un polysaccharide. Elle est présente naturellement dans de nombreuses espèces animales et fongiques. Elle est extraite en deux ou trois étapes : la déminéralisation par hydrolyse acide, la déprotéinisation par hydrolyse basique et le blanchiment [166,167]. Cette dernière étape est facultative et permet d'éliminer les pigments [168]. Les nanocristaux de chitine ont une forme d'aiguille et une taille moyenne allant de 200 à 300 nm (Figure 36).

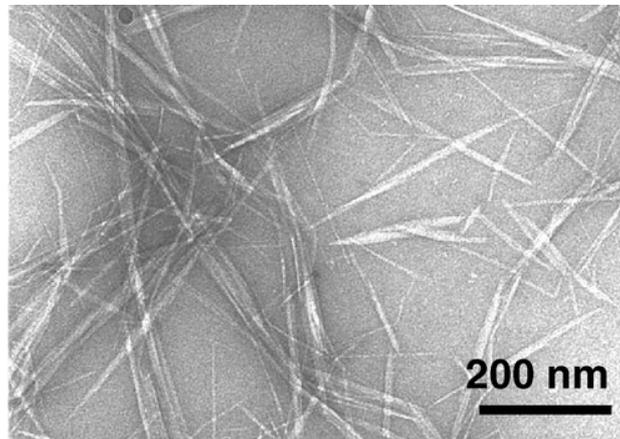


Figure 36 : Image MET des NCC [169]

Une analyse thermogravimétrique (ATG) est effectuée afin de connaître la température de dégradation de la chitine. Cela permet de définir le profil de température du mélange lors de sa mise en œuvre en voie fondue. Pour cette expérience, un échantillon de 3 mg est placé dans un creuset en céramique. La mesure est ensuite réalisée à l'aide de la machine TGA/DSC 3+ ((METTLER TOLEDO, Zaventem, Belgique) avec chauffage sous air. La température augmente progressivement de 25 °C (température ambiante) à 600 °C avec un pas de 10 °C/min et une mesure simultanée de la masse de

Chapitre B.

l'échantillon. La diminution de cette masse définit l'état de dégradation. La température à 95 % de la masse initiale est ensuite déterminée. En conclusion, elle correspond à la température lorsque la chitine perd 5 % de sa masse initiale indiquant ainsi la température maximale à ne pas dépasser lors de la mise en œuvre par extrusion, soit 207 °C.

1.2.c. Elastomère copolymère d'éthylène et de propylène (PBE)

Dans un premier temps, le filament de détection est développé à partir d'un élastomère à base d'un copolymère d'éthylène et de propylène (PBE) afin de résister aux sollicitations mécaniques dans la membrane d'étanchéité et éviter de se rompre lors de la fissuration. L'élastomère employé est le Vistamaxx 3000 distribué par l'entreprise ExxonMobil Chemical (Houston, Texas, USA). Faisant partie des matériaux à base de polyoléfine, il est constitué de propylène isotactique avec une distribution aléatoire d'éthylène. Il est produit par copolymérisation à partir d'un catalyseur métallocène. Il contient 11 % en poids d'éthylène et possède une température de ramollissement à 65 °C [170].

1.2.d. Polyamide 6.6 (PA6.6)

Le second mélange CPC est élaboré à partir du polyamide 6.6 (PA6.6). De formule chimique $(C_{12}H_{22}N_2O_2)_n$ (Figure 37), ce polymère thermoplastique est un polymère issu de la polycondensation entre des fonctions acide carboxylique et amine. Il est principalement utilisé pour la détection de l'eau. La référence employée est le TORZEN™ U4803 NC01 produit par Invista (Wichita, KS, USA). Selon sa fiche technique [171], il possède un point de fusion de 263 °C. Son élongation à la rupture est de 50 % selon la norme ISO 527 et sa résistivité surfacique de $8.10^{14} \Omega$ selon la méthode normée IEC 60093.

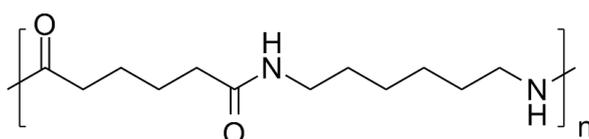


Figure 37 : Formule semi-développée du polyamide 6.6

1.2.e. Polyéthylène téréphtalate (PET)

Le troisième mélange CPC met en œuvre le polyéthylène téréphtalate (PET). Ce polymère est un thermoplastique semi-cristallin de formule chimique $(C_{10}H_8O_4)_n$ (Figure 38). De la famille des polyesters, il est synthétisé par polycondensation de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol. Il possède une température de fusion de 245°C. Ses mises en œuvre les plus connues sont en filage voie fondue pour l'élaboration de multifilaments dans le domaine de l'habillement textile et en injection pour les bouteilles en plastique. La référence utilisée est le POLYESTER CHIP 5140, fournis par INVISTA Resign & Fibers (Hattersheim am Main, Allemagne) [172].

Chapitre B.

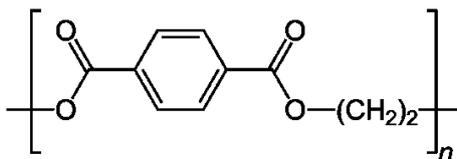


Figure 38 : Formule semi-développée du polyéthylène téréphtalate

1.2.f. Polybutylène téréphtalate (PBT)

Le polybutylène téréphtalate (PBT) est mélangé au PET dans la troisième formulation CPC. Également fourni par INVISTA Resin & Fibers (Hattersheim am Main, Allemagne), il est référencé sous le nom PBT 2000. Tout comme le PET, le PBT est un polymère thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyesters. Il est produit par polycondensation d'acide téréphtalique ou de téréphtalate diméthylique avec du 1,4-butanediol. Sa formule chimique est $(C_{12}H_{12}O_4)_n$ (Figure 39). Il a l'avantage de cristalliser plus rapidement que le PET et d'avoir une plus grande mobilité de ses chaînes macromoléculaires [173]. En l'incorporant au PET, il peut donc améliorer la fluidité du mélange et simplifier sa mise en œuvre. Sa température de fusion est d'environ 230 °C [174].

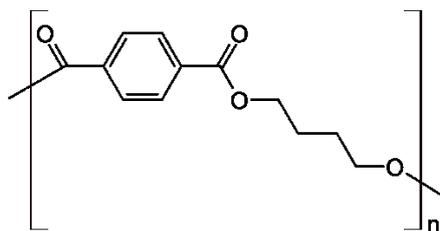


Figure 39 : Formule semi-développée du polybutylène téréphtalate

1.3. Membrane polyépoxyde

Utilisée pour le projet MONI2TEX, la membrane polyépoxyde imperméable est composée d'une base et d'un durcisseur [175]. Elle est fournie par Max Perlès, le coordinateur du projet. La base comprend en grande majorité le produit de réaction de la résine époxydique : bisphénol-a-épichlorhydrine [176]. Le durcisseur est, quant à lui, produit à partir d'alcool benzylique et de 3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine [177].

Partie II. Méthodes de mise en œuvre

Le CPC de détection est tout d'abord élaboré en voie fondue par extrusion. Il est tout d'abord étudié sous forme de monofilaments, autrement appelés joncs, pour sélectionner les compositions filables. Une fois toutes les formulations caractérisées, certaines sont développées sous forme de multifilaments en filage voie fondue. Avant toute mise en œuvre, les granulés de polymères sont

Chapitre B.

étuvés pendant 16 h entre 50 et 80 °C selon le nanocomposite. Les fils de détection métalliques ou CPCs sont ensuite incorporés dans la membrane polyépoxyde pour reproduire une membrane d'étanchéité sans le voile de renfort, selon la méthodologie décrite dans ce chapitre B (Partie II.2).

II. 1. Mise en œuvre des fils de détection CPC

II.1.a. Extrusion

Les différents CPCs réalisés en extrusion sont récapitulés sur la Figure 40 et détaillés dans les paragraphes ci-dessous. Le premier CPC porte sur l'élaboration du nanocomposite monophasique composé de l'élastomère PBE chargés en NTC et NCC. Le deuxième CPC est un mélange biphasique entre le nanocomposite PA6.6 chargé en NTC et l'élastomère PBE comme polymère additionnel. Dans ce mélange, le PBE n'est alors plus utilisé comme polymère de détection mais de renfort pour garantir la déformation du filament lors de la fissuration de la membrane. Le troisième CPC est constitué par le mélange partiellement miscible entre le PET chargé en NTC et le PBT.

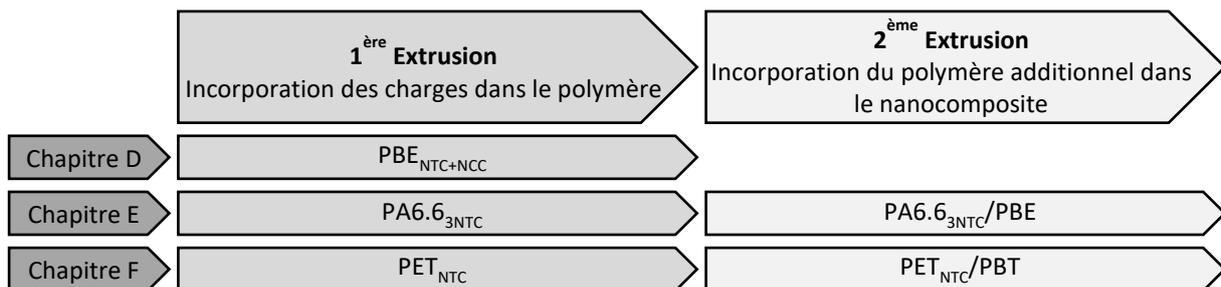


Figure 40 : Récapitulatif des nanocomposites et mélanges réalisés en extrusion

L'extrusion est le procédé le plus adapté pour étudier différentes formulations d'un même mélange sans nécessité une grande quantité de produits en comparaison au filage en voie fondue. Une seule extrusion est réalisée pour élaborer les nanocomposites contrairement aux mélanges biphasiques PA6.6_{3NTC}/PBE ou partiellement miscibles PET_{NTC}/PBT. Ces deux extrusions successives permettent d'incorporer les NTC dans un des polymères pour favoriser leur dispersion et leur localisation [178].

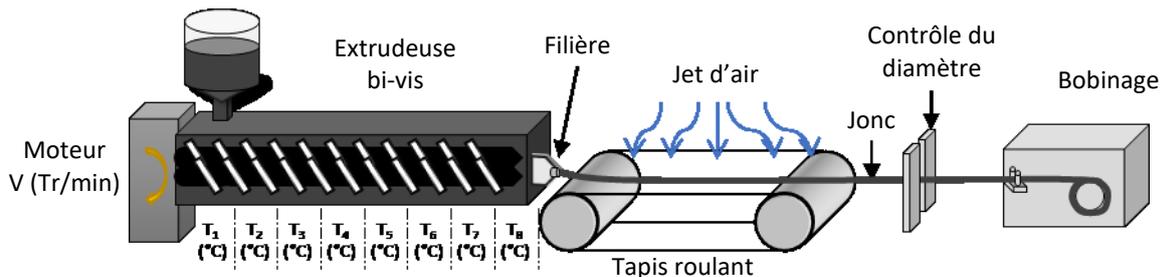


Figure 41 : Principe de fonctionnement de l'extrusion avec système de bobinage

Chapitre B.

L'extrudeuse utilisée est la Process 11 Parallel Twin-Screw Extruder de Thermofisher Scientific (Waltham, Massachusetts, USA). Elle possède un rapport L/D de 40 : c'est-à-dire, une longueur de vis de 440 mm pour un diamètre de 11 mm [179]. Sa vitesse de rotation est fixée à 100 tr/min. Elle est équipée de 8 zones de température correspondant à un profil de vis alternant des zones de cisaillement et de malaxage. Ces températures sont définies selon la nature du mélange et de sa viscosité (détaillé ci-dessous pour chaque mélange). La pression dans l'extrudeuse augmente avec le pourcentage de NTC. Par conséquent, l'augmentation des dernières températures est nécessaire pour atténuer ce phénomène. Les granulés et les poudres sont introduits dans la zone d'alimentation, fondus puis convoyés dans les zones de cisaillement et de malaxage avant de sortir par une filière de 2 mm de diamètre (Figure 41). Le monofilament, autrement appelé jonc, est déposé sur un tapis roulant pour le refroidir et l'étirer au diamètre souhaité (Figure 42). Dans ces travaux, un faible étirage est appliqué afin d'obtenir un diamètre de $1,1 \pm 0,3$ mm. Cela permet d'éviter tout impact sur la morphologie et pouvoir comparer les échantillons. Le diamètre est contrôlé à l'aide d'un appareil de mesure à laser ODAC 14XY de Zumbach Electronic AG (Suisse). Le monofilament est ensuite bobiné à l'aide de la machine de bobinage fourni par l'entreprise Maschinenbau Kitz GmbH (Allemagne).



Figure 42 : Photo d'un monofilament d'élastomère chargé mis en œuvre par l'extrusion Process 11

Seul le mélange PA6.6_{3NTC} est réalisé avec une autre extrudeuse. Elle est référencée sous le nom de ThermoHaake PTW 16/25p avec un rapport L/D de 25, soit une longueur de vis de 400 mm pour un diamètre de 16 mm, avec seulement 5 zones de température. La vitesse de rotation est également fixée à 100 tr/min. Le PA6.6_{3NTC} en sortie est ensuite granulé pour réaliser la seconde extrusion avec la Process 11 pour ajouter le PBE.

Mélange PBE_{NTC+NCC}

Le PBE est mélangé avec plusieurs teneurs en NTC et NCC pour définir le seuil de percolation et la sensibilité des mélanges à différentes contraintes mécaniques ainsi qu'à l'eau. L'ajout des NCC est étudié pour observer son impact sur les propriétés. Les températures appliquées selon les zones de la

Chapitre B.

Figure 41 sont : 125 °C – 175 °C – 200 °C – 205 °C – 205 °C – 205 °C – 200 °C – 200 °C. Les différentes formulations extrudées sont décrites selon l'abréviation :

$$PBE_{XNTC+YNCC}$$

où X est la fraction massique de NTC allant de 0,5 à 5 % en poids et Y est la fraction massique de NCC, soit 0 - 1 - 10 % en poids.

Mélange PA6.6_{3NTC}/PBE

Pour améliorer la détection des infiltrations d'eau, l'étude suivante est portée sur l'incorporation du PBE dans le polymère thermoplastique chargé. Le PA6.6 est sélectionné car il est connu pour avoir un taux de reprise légal (TRL) et une polarité supérieure au PBE (Tableau 5). Ainsi, le PA6.6 est utilisé pour la détection de l'eau et le PBE pour la résistance à la fissuration de la membrane.

Tableau 5 : Caractéristiques principales pour le choix du polymère de détection de l'eau

	TRL (%)	Polarité (x^p)
PA6.6	4.5	0.344
PBE	0.4	0.06

Le PA6.6 est tout d'abord mélangé avec 3 % en poids NTC (PA6.6_{3NTC}). Le profil de températures utilisé est 260 °C – 270 °C – 275 °C – 275 °C – 280 °C. Il est ensuite combiné en différentes proportions de PBE, soit de 0 à 50 % en poids, selon les températures d'extrusion 215 °C – 275 °C – 285 °C – 285 °C – 278 °C – 275 °C – 270 °C – 270 °C. Un exemple d'abréviation des mélanges vierges est donné sur la Figure 43.

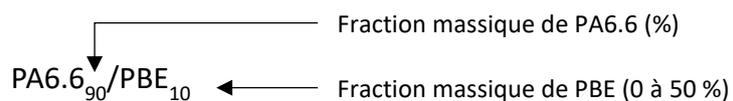


Figure 43 : Exemple d'abréviation des mélanges vierges PA6.6/PBE en fonction des fractions massiques

Les mêmes fractions massiques de PBE sont appliquées pour élaborer les mélanges chargés, soit de 0 à 50 % en poids PBE dans le nanocomposite PA6.6_{3NTC}. Un exemple d'abréviations est donné sur la Figure 44 ci-dessous.

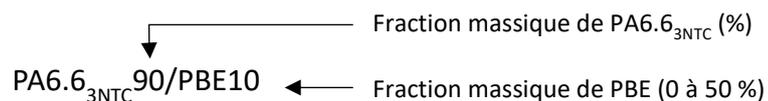


Figure 44 : Exemple d'abréviation des mélanges chargés PA6.6_{3NTC}/PBE en fonction des fractions massiques

Chapitre B.

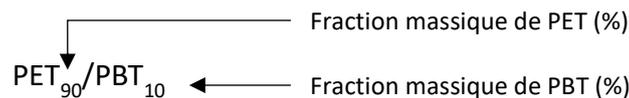
Mélange PET_{NTC}/PBT

Comme vu dans le chapitre A, la filabilité d'un mélange dépend de nombreux paramètres comme sa viscosité élongationnelle, sa morphologie, et l'interface entre ses polymères constitutifs. Pour étudier cette mise en œuvre par filage voie fondue, le mélange PET_{NTC}/PBT est élaboré et caractérisé sous forme de monofilaments pour sélectionner les formulations avant de passer à l'étape de filage (Tableau 6). Les zones de température appliquée sur l'extrudeuse sont 215 °C – 275 °C – 280 °C – 280 °C – 275 °C – 270 °C – 265 °C – 265 °C. Pour les mélanges contenant plus de 3 % en poids de NTC, les dernières zones de température sont augmentées du fait de la quantité plus importante de charges carbonées.

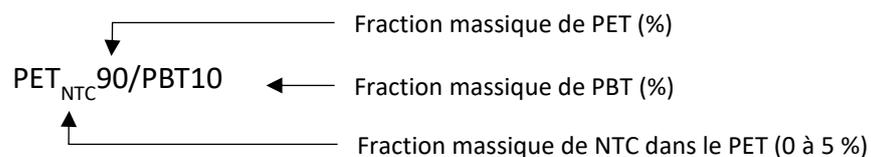
Tableau 6 : Etude PET_{NTC}/PBT : Récapitulatif des mélanges extrudés

Fraction massique de PBT (%)		0	10	20	30	40	100
	0	x	x	x	x	x	x
Fraction	0,5	x	x	x			
massique de	1	x	x	x			
NTC dans le	1,5	x	x	x			
nanocomposite	2	x	x	x			
PET_{NTC}	3	x	x	x	x	x	
(%)	4	x	x	x	x		
	5	x	x	x	x		

Les mélanges vierges contiennent 0, 10, 20, 30, 40 ou 100 % en poids PBT. Ils sont nommés selon l'exemple de la Figure 45 ci-dessous.

Figure 45 : Exemple d'abréviations du mélange vierge PET/PBT en fonction des fractions massiques (%)

Les mélanges chargés sont quant à eux, composés de 0,5 à 5 % en poids de NTC dans le PET. Le PBT est ensuite ajouté par la deuxième extrusion selon les mêmes proportions que les mélanges vierges, soit de 0 à 40 % en poids. Leur abréviation est illustrée sur la Figure 46.

Figure 46 : Exemple d'abréviations du mélange chargé PET_{NTC}/PBT en fonction des fractions massiques de chaque composant (%)

Chapitre B.

II.1.b. Filage

Certaines compositions du mélange PET_{NTC}/PBT sont développées sous forme de multifilaments à l'aide du pilote de filage Spinboy I de Busschaert Engineering (Outrijve, Belgique). Pour cela, les granules du mélange préalablement extrudés sont étuvés 5 h à 140 °C afin d'éliminer l'humidité et de faciliter la mise en œuvre. Les granules sont ensuite introduits dans une extrudeuse mono-vis (Figure 47). Comme pour l'extrusion bi-vis, elle permet de faire fondre le mélange selon un profil de température adapté aux propriétés rhéologiques, puis de le convoyer et de le mettre sous pression avant de le faire passer à travers les filières. La mono-vis a un rapport L/D de 30. À la fin de la mono-vis, le mélange fondu est transporté vers une pompe volumétrique pour garantir un débit constant en sortie de filière.

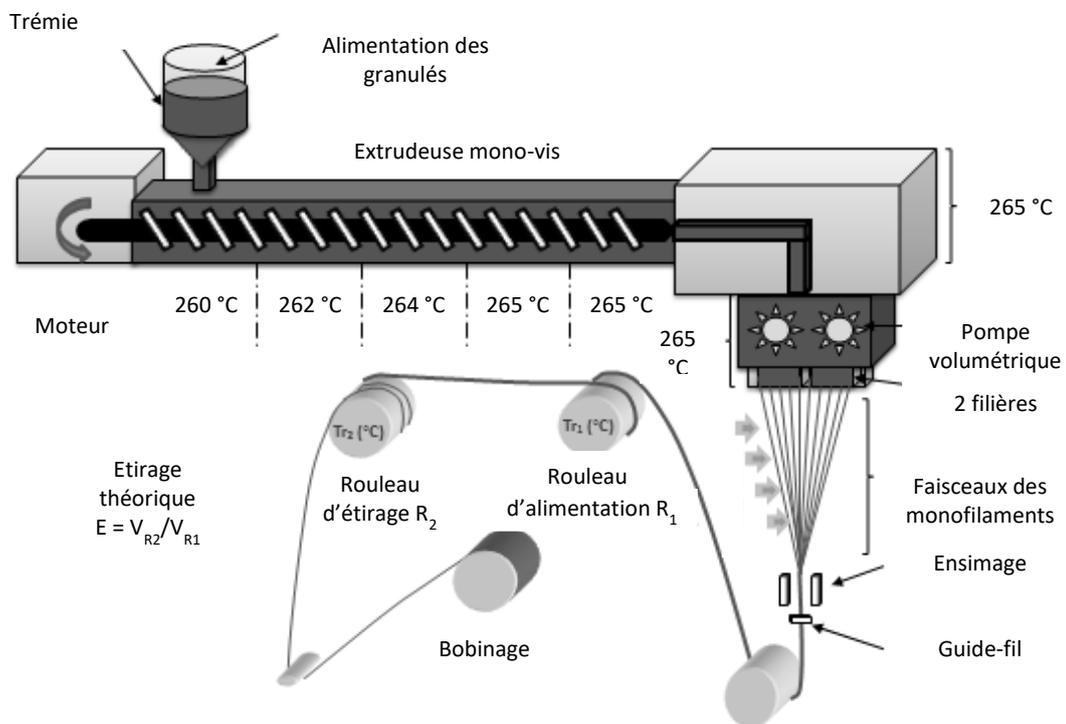


Figure 47 : Principe de fonctionnement du pilote de filage en voie fondue Spinboy I avec le profil de température des mélanges

Deux filières peuvent être employées. Elles possèdent chacune 40 trous de 1,2 mm de diamètre afin d'obtenir des monofilaments continus. Les deux faisceaux de 80 monofilaments sont ensuite rassemblés et ensimés, puis étirés par un système de rouleaux chauffants (Figure 48).

Chapitre B.



Figure 48 : Photo d'un multifilament PET_{NTC}/PBT réalisé par le pilote de filage en voie fondue SPINBOY I

L'ensimage est un mélange à base d'huile et d'eau. Il a trois fonctions principales :

- donner une cohésion entre les filaments pour améliorer la qualité du bobinage et les étapes de transformation textile,
- réduire les coefficients de frottement sur les organes métalliques,
- dissiper l'effet électrostatique des frottements.

L'étirage est ensuite appliqué entre les deux rouleaux R_1 et R_2 . Pour ce faire, le polymère doit être à l'état caoutchoutique. Les rouleaux R_1 et R_2 sont chauffés au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère. L'étirage influence l'état cristallin du polymère et les propriétés mécaniques des filaments en orientant les chaînes macromoléculaires parallèlement à l'axe de la fibre. Sachant que la vitesse du rouleau d'étirage R_2 est toujours plus grande que celle du rouleau d'alimentation R_1 , il est alors possible de calculer ce taux d'étirage théorique noté E par le rapport de la vitesse de R_2 sur celle de R_1 (Figure 47).

Le titre théorique (masse linéique) du multifilament est obtenu selon les paramètres du pilote de filage par l'équation empirique suivante (Eq. 9) :

$$\text{Titre} = \frac{M_V \times D_p \times V_p}{V_{R2}} \times 1000 \quad \text{Eq. 9}$$

où le titre est en Tex (g/km), M_v est la masse volumique du polymère (g/cm^3), D_p la vitesse de rotation de la pompe volumétrique (tr/min), V_p le volume de la pompe ($3,5 \text{ cm}^3$), V_{R2} la vitesse du rouleau d'étirage (m/min).

II.1.c. Thermocompression

La mise en œuvre de films a permis d'appliquer des modèles de prédiction de morphologies des mélanges et de localisation des charges dans les CPC. Les calculs des énergies de surface permettent de prédire la localisation des charges dans le mélange immiscible $PA66_{NTC}/PBE$. De plus, à l'aide de la

Chapitre B.

mesure des angles de contact, il est possible d'obtenir une première conclusion sur la sensibilité à l'eau des différents mélanges.

Les différents films sont réalisés au moyen d'une thermo-presse de la marque Dolouets (France) en chauffant 4 g de granulés entre deux plaques de métal recouvertes de Téflon (Figure 49).

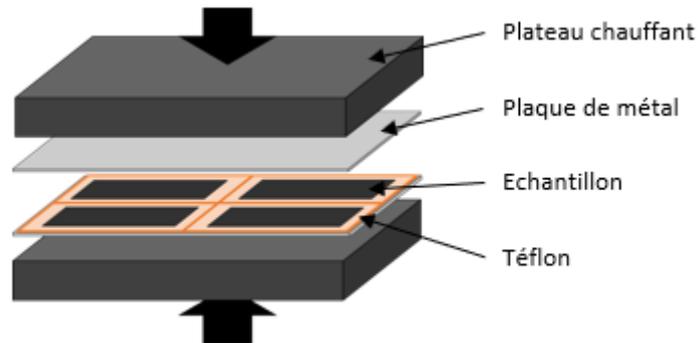


Figure 49 : Schéma de la presse chauffante employée

Les températures des plateaux chauffants sont définies selon la nature chimique des polymères du mélange (Tableau 7). Les granulés fondent pendant 5 min sans pression à la température de chauffe. Puis, tout en maintenant la température, des pressions de 10 puis 20 bars sont appliquées pendant 30 s pour réaliser le film. Il possède une faible épaisseur d'environ $0,8 \text{ mm} \pm 0,04 \text{ mm}$ et un état de surface parfaitement lisse. Le mélange est ensuite refroidi sous pression (20 bars) jusqu'à descendre en dessous de leur température de cristallisation.

Tableau 7 : Température des plateaux chauffants de la thermo-presse

Nature du film	$T_{\text{mise en œuvre}}$ (°C)
PA6.6	285
PBE	205
PET	275
PBT	240
PA6.6 _{NTC} /PBE	285

II. 2. Elaboration d'une membrane en résine thermodurcissable

Comme précisé dans la description des matériaux (Chapitre B, Partie I.3), la membrane polyépoxyde est composée d'une base époxy contenant des pigments dans des oxydes synthétiques et d'un durcisseur aminé. La base et le durcisseur sont mélangés dans un bécher à température ambiante dans les proportions en poids de 3 g de base pour 1 g de durcisseur. La résine polymérise en présence du durcisseur dans un moule pendant huit heures à température et humidité ambiante.

Chapitre B.

Un moule a été conçu afin de garantir les mêmes dimensions pour chaque système (Figure 50). Il permet de former des membranes, mesurant 70 x 60 x 3 mm (Figure 51), en plusieurs étapes. Une première partie du mélange époxy-amine est coulée dans la partie inférieure du moule puis les fils sont déposés dans les encoches. Une précharge de 70 g de chaque côté est nécessaire pour maintenir les fils métalliques tendus avec une tension équivalente entre chaque essai. La partie supérieure du moule est ensuite imbriquée sur la partie inférieure et le mélange époxy-amine est de nouveau coulé pour les couvrir.

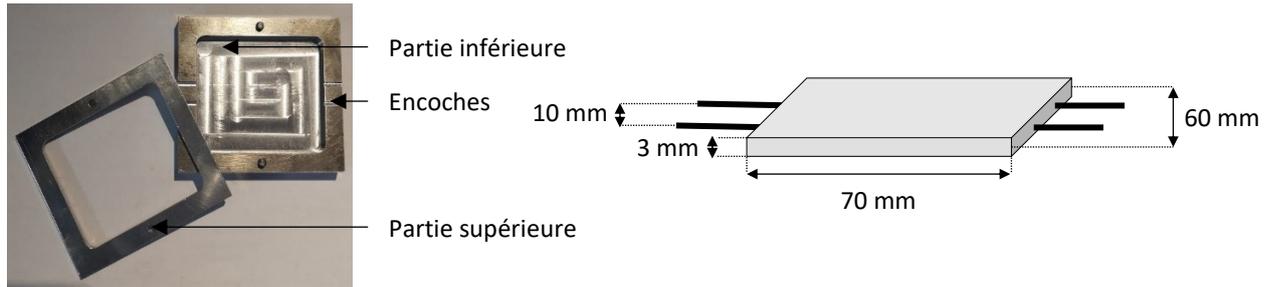


Figure 50 : Moule conçu pour la mise en œuvre des fils de détection dans la membrane

Figure 51 : Dimension de la membrane

Le mélange est assez visqueux. Lors de la création des échantillons, il se forme des microbulles dans la membrane difficiles à éviter, même lors d'une polymérisation sous vide (Figure 52). L'influence de la mise en œuvre des fils capteurs dans la membrane polyépoxyde est observée en comparant leur conductivité électrique initiale et leur conductivité électrique une fois insérés dans la membrane.

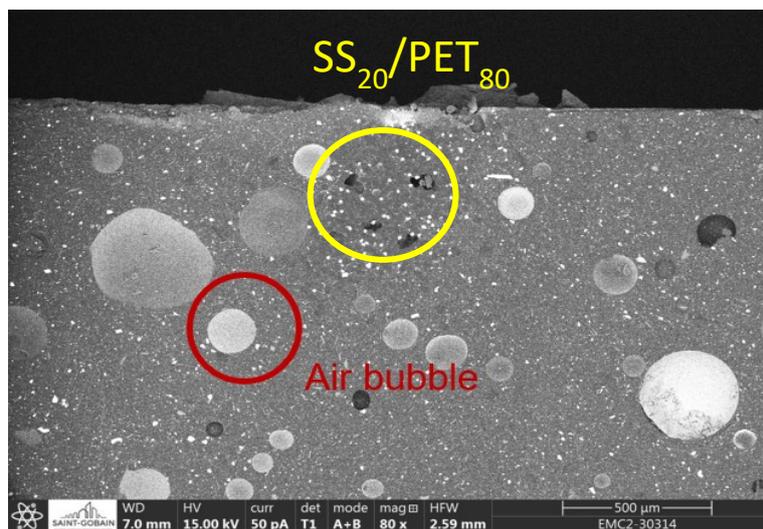


Figure 52: Image MEB des bulles d'air (—) et du filé de fibres SS₂₀/PET₈₀ (—) dans la membrane

Partie III. Méthodes de caractérisations

III. 1. Caractérisation morphologique

III.1.a. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les échantillons sont observés au microscope électronique à balayage (MEB) afin de visualiser l'influence de la membrane sur les fils de détection, ainsi que la morphologie des filaments. La visualisation des fils dans la membrane est réalisée par l'entreprise partenaire Adfors de chez Saint Gobain (Tableau 8). La membrane est tout d'abord préparée en la coupant à l'épaisseur souhaitée avec une scie de précision de coupe à basse vitesse IsoMet Low Speed Saw (BUEHLER, Esslingen am Neckar, Allemagne). La surface d'observation est ensuite polie et métallisée. Les filaments sont, quant à eux, préparés par cryofracture. Ils sont immergés dans un bain d'azote puis cassés au scalpel. Ils sont ensuite sélectionnés pour être examinés en coupe longitudinale ou transversale en les fixant sur des plots grâce à un scotch carbone (Figure 53).



Figure 53 : Préparation des échantillons par cryofracture

La métallisation avec une fine couche de 5 nm d'or permet de faciliter l'observation des échantillons en stabilisant les images. Cette technique est utilisée par l'université d'Amiens pour observer les échantillons $PBE_{NTC+NCC}$ et PET_{NTC}/PBT à l'aide du MEB de référence Environnemental Quanta 200 FEG (société FEI Compagny). Les échantillons sont observés en coupe longitudinale et transversale au microscope à haute résolution sous une imagerie de contraste de charge à 5 kV et sous différents grossissements (Tableau 8). Ces images MEB permettent d'étudier la localisation et la dispersion des charges ainsi que les différentes morphologies des CPCs en fonction des mélanges.

Tableau 8 : Conditions de réalisation des images MEB des différents échantillons

	Lieu de réalisation	MEB	Charge (kV)	Préparation	Métallisation
Membranes	Adfors de Saint Gobain	MEB FEG SCIOS	10	Polissage ionique	Platine
$PA6.6_{3NTC}/PBE$	Université de Lille	Schottky SU5000	5	Cryofracture	-
$PBE_{NTC+NCC}$ PET_{NTC}/PBT	Université d'Amiens	Environnemental Quanta 200 FEG	5	Cryofracture	Or (Couche de 5 nm)

Chapitre B.

III.1.b. Microscope électronique en transmission (MET)

Les monofilaments du mélange PA6.6_{3NTC}/PBE sont également observés au microscope électronique en transmission (MET) à l'université de Lille. Le microscope est fourni par l'entreprise Field Electron and Ion Company (Oregon, Etats-Unis). Cela permet d'étudier avec plus de précision la localisation et la dispersion des charges dans les différentes formulations. Les échantillons sont préparés par la méthode d'ultramicrotomie pour avoir des surfaces propres et planes. Les différentes phases sont détectables grâce aux NTC présents dans un des polymères.

III.1.c. Microscope optique

Les diamètres des multifilaments sont caractérisés au microscope optique B1 Advanced Series de MOTIC, en coupe transversale. Les diamètres sont ensuite utilisés :

- dans le calcul de la conductivité électrique des monofilaments
- pour comparer le titre théorique, calculé à partir des paramètres de la machine de filage et le titre expérimental.

Le titre moyen peut être calculé en fonction de ces diamètres (Eq. 10) :

$$\text{Titre} = S \times d \times 10^{-3} \quad \text{Eq. 10}$$

où le titre est exprimé en Tex, S est la section moyenne (ronde) (μm) et d la densité du mélange.

III.1.d. Energie de surface

La mesure des énergies de surface est utilisée pour prédire l'affinité des polymères avec l'eau concernant la détection chimique et la localisation des charges dans un mélange. Elle est réalisée à l'aide de la mesure de l'angle de contact d'une goutte déposée sur un film. Pour déterminer les énergies de surface, deux liquides apolaires (le diiodométhane et le α -bromonaphtalène) et un polaire (l'eau distillée) sont employés. Ils sont tout d'abord analysés pour vérifier leur pureté. Cette vérification est faite à l'aide d'un tensiomètre GBX qui permet de calculer leur tension de surface à l'aide d'une lame de platine (Figure 54).

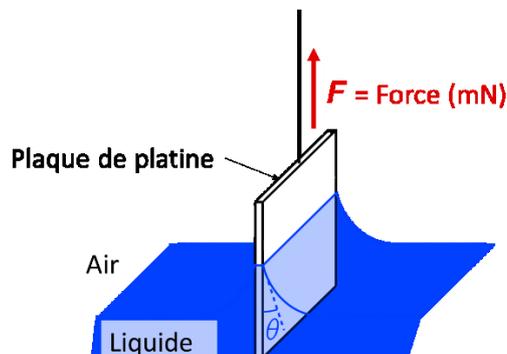


Figure 54 : Schéma du principe du tensiomètre GBX

Chapitre B.

Pour cela, l'appareil emploie le principe de Wilhelmy [180] en mesurant la force exercée sur la plaque en immersion. Il prend donc en compte les paramètres liés au mouillage et à la poussée d'Archimède (Eq. 11). Les tensions de surface des trois liquides sont présentées dans le Tableau 9.

$$F = mg = p\gamma \cos \theta - \rho gAd \quad \text{Eq. 11}$$

où F est la force mesurée (N), m la masse (g), p le périmètre de la plaque en contact (m), γ la tension de surface du liquide (mN/m), θ l'angle de contact ($^\circ$), ρ la masse volumique du liquide (g/m^3), A l'aire de la section de la plaque (m^2) et d la profondeur d'immersion (m).

Tableau 9 : Tensions de surface des liquides employés

Liquides	γ_L (mN/m)	γ_L^D (mN/m)	γ_L^P (mN/m)
Diiodométhane	44,75	42,72	2,03
α -bromonaphtalène	35,53	35,53	0,00
Eau	72,93	21,70	51,23

Une fois les tensions de surface des liquides relevées, les mesures des angles de contact entre les gouttes et les films sont réalisées. Pour cela, l'appareil Digidrop de l'entreprise GBX Scientific LTD (France) permet de visualiser la goutte et de calculer directement l'angle de contact à l'aide d'une micro-seringue, d'un plateau dynamique et d'une caméra (Figure 55).

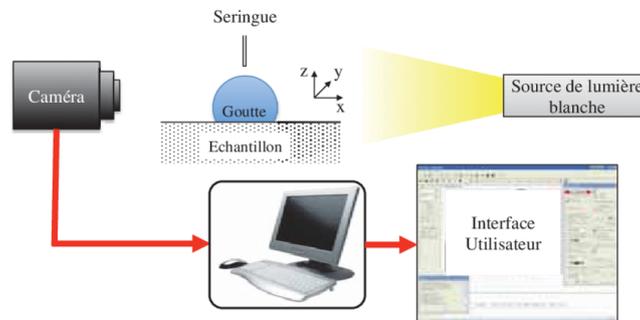


Figure 55 : Schéma du principe d'utilisation du Digidrop [181]

L'état de surface du film et le volume de la goutte sont des paramètres importants car ils peuvent influencer la mesure de l'angle. La durée est fixée à 20 s afin d'atteindre l'équilibre stable du système, c'est-à-dire la forme de la goutte permettant de minimiser son énergie [182]. Plus le liquide possède une grande affinité énergétique avec le film, plus le mouillage de la goutte sera important (Figure 56).

Chapitre B.

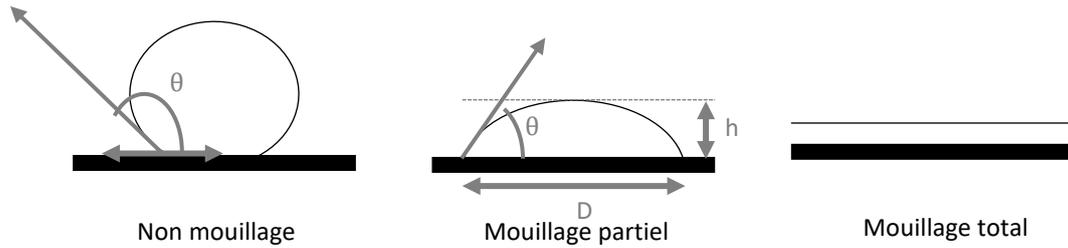


Figure 56 : Type de mouillages selon l'affinité du liquide sur un solide

Le logiciel utilise la formule ci-dessous (Eq. 12) pour calculer l'angle de contact, noté θ . Il se base sur la forme de la goutte en s'appuyant sur sa hauteur (h) et la longueur (D) en contact avec le solide.

$$\theta = 2 \tan^{-1}\left(\frac{2h}{D}\right) \quad \text{Eq. 12}$$

En récupérant l'angle de contact, il est possible de déterminer l'énergie de surface du solide ainsi que ses composantes polaires et dispersives à l'aide de la méthode de Fowkes [183] (Eq. 13). En utilisant un liquide apolaire, la composante polaire de son énergie de surface devient nulle. Il est alors possible de récupérer les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide.

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^D \times \gamma_S^D}}{\gamma_L} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^P \times \gamma_S^P}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{Eq. 13}$$

où γ est l'énergie de surface (mN/m) avec les indices du liquide (L), du solide (S) et des composantes dispersive (D) et polaire (P).

En négligeant les autres interactions comme les interactions ioniques, covalentes ou métalliques, la somme de la composante polaire et dispersive est égale à l'énergie de surface totale, soit (Eq. 14) :

$$\gamma = \gamma_S^P + \gamma_S^D \quad \text{Eq. 14}$$

Enfin, les énergies de surface des films peuvent être injectées dans les formules des tensions interfaciales géométriques et harmoniques entre deux polymères. Ces dernières valeurs sont ensuite utilisées dans la formule du coefficient de mouillabilité pour prédire la localisation des charges dans un mélange de polymères immiscibles. Ces formules des tensions interfaciales et du coefficient de mouillabilité sont développées dans le chapitre A, partie II.2.c. « Double percolation dans les mélanges biphasiques ».

III. 2. Caractérisation thermique

La caractérisation thermique est réalisée par calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry (DSC)). Elle est basée sur la comparaison de l'énergie thermique fournie ou emmagasinée par l'échantillon à celle de l'énergie d'une référence (un creuset d'aluminium vide constituant le corps inerte) à une température donnée. Elle permet donc de définir les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c), de fusion (T_f) et les enthalpies correspondantes des mélanges. Selon l'échantillon à analyser, entre 0,5 et 20 mg sont prélevés et mis dans un creuset d'aluminium percé. Le creuset est déposé dans la machine DSC3+ (METTLER TOLEDO, Zaventem, Belgique). Pour les paramètres de mesure, deux cycles de températures identiques sont réalisés successivement afin d'éliminer l'historique thermique de l'échantillon avec le premier cycle et de pouvoir comparer les échantillons avec le deuxième (Figure 57). Un cycle correspond à une montée et une descente en température. Les mesures sont réalisées sous azote afin de contrôler la descente en température de l'atmosphère du four et d'éviter la thermo-oxydation. Le profil de température du PBE_{NTC+NCC} est fixé de -20 °C jusqu'à 150 °C tandis que pour le PA6.6_{3NTC}/PBE et le PET_{NTC}/PBT les températures varient entre -20 °C et 300 °C.

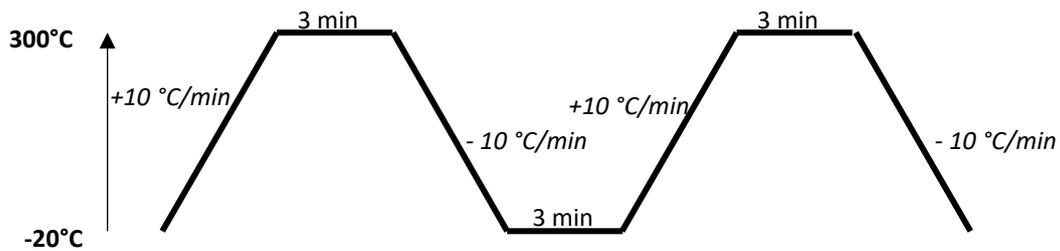


Figure 57 : Profil de température pour l'analyse DSC

À partir de l'enthalpie de fusion et de l'enthalpie standard de fusion 100 % cristallin, le taux de cristallinité noté χ_c du polymère de détection est calculé (Eq. 15) :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ \times Y_d} \times 100 \quad \text{Eq. 15}$$

où χ_c est le taux de cristallinité du polymère de détection (%), ΔH_f l'enthalpie de fusion (J/g) et ΔH_f° l'enthalpie standard de fusion 100 % cristallin (J/g) et Y_d la proportion du polymère de détection dans le mélange.

Les enthalpies standard de fusion 100 % cristallin sont tirées de la littérature, soit 226 J/g pour le PA6.6 [184] et 140 J/g pour le PET [185]. Les valeurs des températures de transitions thermiques et le taux de cristallinité permettent de montrer la miscibilité des polymères ainsi que l'influence des NTC sur les propriétés thermiques d'un polymère.

Chapitre B.

III. 3. Caractérisation rhéologique

L'indice de fluidité à l'état fondu (en anglais, Melt Flow Index (MFI)) permet de déterminer le temps d'écoulement du polymère ou du mélange selon des paramètres fixés : température et poids. Cette mesure, en g/10 min, est réalisée par le Melt Flow Tester (Thermo-Haake) en suivant la norme ISO 1133. Un poids de 2,16 kg est appliqué sur le piston qui pousse l'échantillon à travers une filière de 2 mm pendant 15 sec à la température fixée (Figure 58).

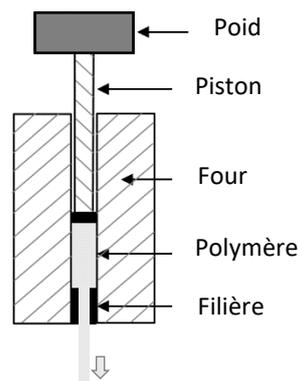


Figure 58 : Mesure de l'indice de fluidité (MFI)

La valeur de MFI donne une indication sur la filabilité du mélange à la température du test. Pour que le polymère soit filable en voie fondue à l'aide du pilote de filage Spinboy I, la valeur optimale de MFI, condition nécessaire mais non suffisante, est comprise généralement entre 15 et 30 g/10 min.

III. 4. Caractérisation mécanique

III.4.a. Traction des monofilaments

L'influence des proportions des composants est évaluée sur les propriétés mécaniques de chaque mélange. Celles-ci sont caractérisées sur les monofilaments en traction uni-axiale à l'aide du banc de traction Criterion de MTS (Créteil, France) équipé d'un capteur de force 10 kN. Les essais sont réalisés sous une atmosphère standard (20 ± 2 ° 65 ± 5 %HR). L'espacement des mâchoires et la vitesse de déplacement de la traverse varient selon les mélanges (Tableau 10). Pour chaque essai, l'évolution de la force en fonction du déplacement est mesurée. Le diamètre moyen de l'échantillon est préalablement évalué grâce à un pied à coulisse. Par la suite, la courbe d'évolution de la force en fonction de l'allongement est tracée. À partir de cette courbe, les propriétés comme l'allongement à la rupture (%), la contrainte à la rupture (MPa) et le module d'Young (MPa) entre 1 et 2 % de déformation sont déterminées. Ces résultats représentent une moyenne obtenue sur 10 essais par formulation.

Chapitre B.

Tableau 10 : Paramètres des essais de traction selon les mélanges étudiés

Mélange	Distance entre les mors (mm)	Vitesse de l'essai (mm/min)	Précharge (N)
PBE _{+NTC+NCC}	50	500	1
PA6.6 _{NTC} /PBE	150	100	2
PET _{NTC} /PBT	150	100	2

III.4.b. Traction des multifilaments

La machine utilisée pour la caractérisation des propriétés mécaniques des multifilaments est le banc de traction ZWICK 1456 fourni par l'entreprise Zwick GmbH & Co KG (Allemagne). Elle est manipulée selon la norme ISO 5079 avec 10 essais par échantillons conditionnés (20 ± 2 °C, 65 ± 5 %HR). La norme préconise une distance de 20 mm avec une vitesse de 20 mm/min et une précharge de 0,2 N. Le titre d'un filament du multifilament peut être mesuré grâce au vibroscope (Lenzing Instruments) selon la norme ISO 1973:1995. Le vibroscope utilise un dispositif d'excitation et d'un champ d'observation afin de mesurer le titre par phénomène de résonance. Le banc de traction permet de définir l'allongement à la rupture (%), la contrainte à la rupture (MPa) et le module d'Young (MPa) entre 0,5 et 1 % de déformation des filaments.

III. 5. Caractérisation électrique

Pour la caractérisation électrique des fils métalliques, ces derniers sont connectés à un ohmmètre (TTi computing multimeter model 1906, 51 Digit, Aim-THURLBY THANDAR INSTRUMENTS, Huntingdon, UK). Pour les CPCs, le système utilisé est la caractérisation électrique IV. Elle est réalisée par un système 2 points à l'aide d'un source-mètre Keithley 2461 (Cleveland, Ohio, États-Unis). Une tension (U) est délivrée dans un système allant de -0,5 V à 15 V avec un pas de 0,1 V. L'intensité (I) du courant est ensuite mesurée. La longueur de l'échantillon est fixée à 10 cm entre les pinces grip-fils (Figure 59). De la laque d'argent est ajoutée sur les filaments CPCs au niveau des pinces pour améliorer la connectique (Figure 60). Pour les multifilaments, une torsion de 25 tr/m est appliquée afin de garantir les mêmes points de contact sur les filaments.

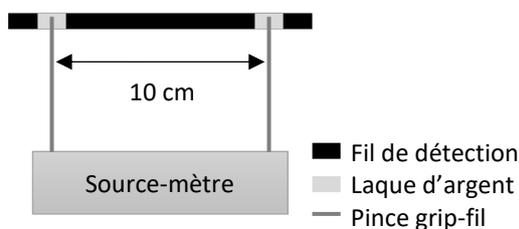


Figure 59 : Dispositif de mesure de la conductivité électrique des CPCs

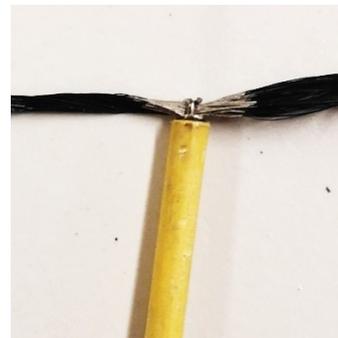


Figure 60 : Type de pinces grip-fil utilisées avec la laque d'argent

Chapitre B.

En traçant une courbe de l'intensité en fonction de la tension, une droite peut alors être obtenue (Figure 61). Le coefficient de la pente correspondant à cette droite indique la conductance, notée G (Eq. 16). À partir de cette donnée, il est possible de calculer la résistance R et la conductivité électrique σ de l'échantillon (Eq. 17).

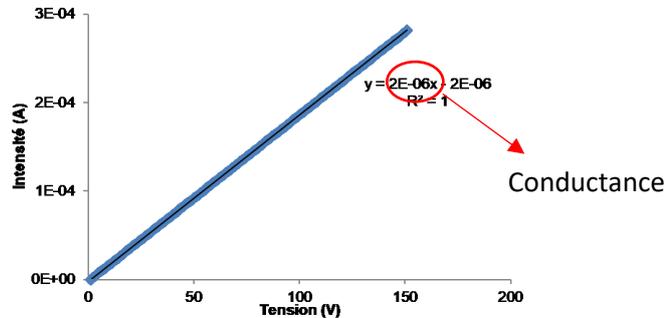


Figure 61 : Courbe de l'intensité en fonction de la tension d'un filament conducteur

$$\text{Conductance : } G \left(\frac{I}{U} \right) = \frac{1}{R} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\text{Conductivité électrique : } \sigma = \frac{L}{R \times S} \quad \text{Eq. 17}$$

où G est la conductance (S), R la résistance (Ω), σ la conductivité électrique du fil métallique (S/m), L la longueur de l'échantillon entre les deux pinces ($L = 0,1$ m) et S la section (m^2).

Partie IV. Protocole expérimental des types de détection

IV. 1. Détection de contraintes mécaniques

IV.1.a. Pont diviseur de tension

Pour suivre la variation de la résistance lorsque le fil de détection est soumis à une contrainte mécanique, un pont diviseur de tension est mis en place (Figure 62). Un boîtier Keithley Data Acquisition (Digital KUSB 3100, Ohio, US) permet l'alimentation du circuit (V_E) en 5 V et la transmission des données électriques grâce à sa connexion à un ordinateur. D'après la Figure 62, le pont diviseur de tension se compose de deux résistances branchées en parallèle. L'une représente le capteur (R_c) et l'autre le potentiomètre (une boîte de résistance à décades) (R_p).

Chapitre B.

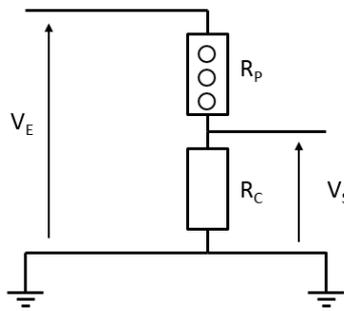


Figure 62 : Pont diviseur de tension

La tension de sortie V_S est mesurée et enregistrée par le logiciel d'acquisition quickDAQ. Elle est ensuite utilisée pour calculer la résistance du capteur à l'aide de la loi d'Ohm (Eq. 18) :

$$R_c = \frac{V_S R_p}{V_E - V_S} \quad \text{Eq. 18}$$

où R_c est la résistance du capteur (Ω), V_S la tension de sortie (V), V_E la tension d'entrée (V) et R_p la résistance du potentiomètre (Ω).

Avant chaque application d'une contrainte mécanique, le pont diviseur de tension doit être à l'équilibre. Autrement dit R_p et R_c doivent être égales. Ceci implique que V_S est égale à 2,5 V. Les mesures électriques et mécaniques se font simultanément pour être sur la même base de temps. Plus la variation électrique provoquée par la contrainte mécanique est importante, plus V_S s'éloigne de l'équilibre du pont, et plus les instabilités de mesures sont importantes.

IV.1.b. Contrainte en traction

La détection de la contrainte mécanique en traction est réalisée sur les monofilaments. En utilisant le même banc d'essai Criterion de MTS (Minnesota, USA) ainsi que les mêmes paramètres de tests (Chapitre B, partie III. 4), le pont diviseur de tension est ajouté pour suivre l'évolution de la conductivité en fonction de l'allongement. Pour cela, il est nécessaire d'isoler le bâti métallique du fil conducteur. Par conséquent, des isolants textiles et du scotch sont posés sur les mors du banc de traction. De plus, pour améliorer la connectique et la stabilité du signal, les fils de cuivre sont enroulés puis recouverts de laque d'argent sur le filament avec un écart de 10 cm (Figure 63).

Chapitre B.

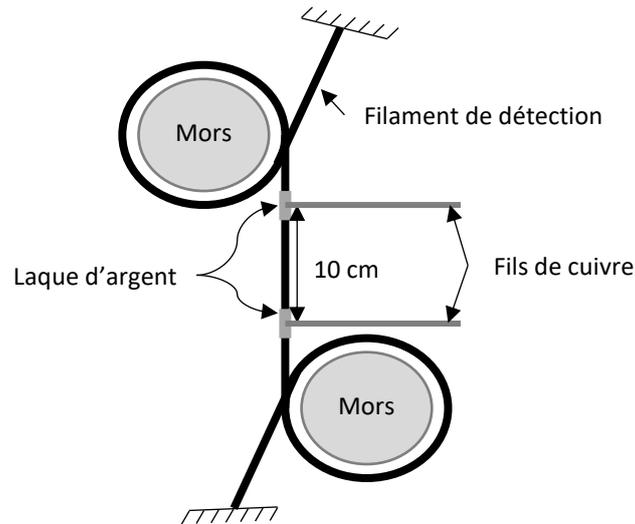


Figure 63 : Schéma du suivi de la conductivité électrique pendant un test en traction

Des tests de détection en traction cyclique sont réalisés sur le mélange $PBE_{NTC+NCC}$. Ils sont effectués sur 5 échantillons de 50 mm. La vitesse d'essai est de 10 mm/min sur 10 cycles avec une précharge de 0,2 N. Un cycle monte jusqu'à 30 % d'allongement, ce qui permet de rester dans la zone d'élasticité du mélange étudié.

IV.1.c. Contrainte en flexion

La flexion trois points est paramétrée de manière à réaliser une fissure reproductible sur la membrane. Cette caractérisation permet de vérifier si le fil ne se rompt pas pendant la fissuration de la membrane, puis d'étudier la détection mécanique, et par la suite, d'examiner l'infiltration de l'eau dans la fissure. Le banc d'essai utilisé est l'Instron (MA, US) avec un capteur de 2 kN. La membrane est placée sur les appuis simples de machine de flexion séparés de 50 mm (Figure 64). Elle est soumise à une charge concentrée appliquée au centre de la membrane. La précharge est réglée à 2 N avec une vitesse de 2 mm/min. La vitesse du test est ensuite réglée pour être quasi-statique à 0,25 mm/min jusqu'à la fissuration de la membrane.

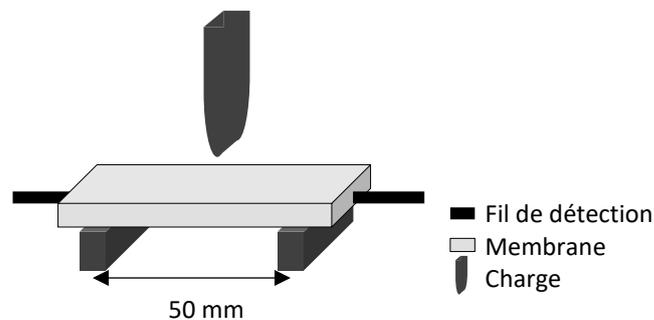


Figure 64 : Flexion trois points d'une plaque de membrane polyépoxyde contenant un fil électriquement conducteur

IV. 2. Détection de solvants liquides

IV.2.a. Eau

Afin de réduire les incertitudes liées à l'eau et rendre les protocoles de détection reproductibles, la qualité du liquide est contrôlée avant chaque essai. Sa tension superficielle est mesurée par le tensiomètre « 3S Scales » de GBX Instruments. Les systèmes de détection mis en place dépendent directement de la conductivité ionique [30]. Ce paramètre est contrôlé avec un conductimètre (Tacussel electronic type cdrv 62) et une solution étalon (KCL, Fischer Scientific) de conductivité 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à une température de 25 °C. Les valeurs de tensions de surface augmentent légèrement de 72 ± 2 mN/m pour l'eau déminéralisée à $74 \pm 0,2$ mN/m pour les solutions contenant 10, 20 et 35 g/l de NaCl. La conductivité ionique, quant à elle, augmente brusquement entre 0 et 10 g/l de NaCl dans le bain. L'eau salée est simulée avec 35 g/l et possède une conductivité ionique de 5,54 S/m. L'influence des conductivités ioniques sur le principe d'absorption sera traitée dans le dernier chapitre (Chapitre F).

IV.2.b. Absorption

Le principe de détection par absorption (Figure 65) repose sur la modification de la résistance initiale du fil lorsqu'il est trempé dans le solvant liquide. Les conductivités électriques du fil de détection sec et immergé sont récupérées à l'aide de la caractéristique IV (détaillée dans le Chapitre B, Partie III. 5).

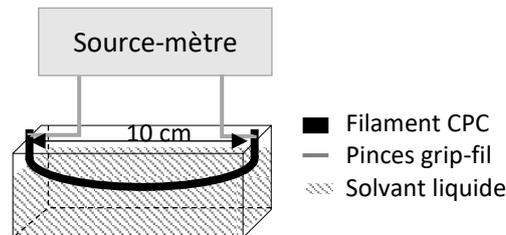


Figure 65 : Système de détection de solvant liquide

Pour comparer les différentes formulations, la sensibilité du fil de détection, notée S_w , est calculée (Eq. 19). Elle correspond au taux de variation de la conductivité électrique entre le fil de détection avant et après 24 h en immersion.

$$S_w = \frac{\sigma_f - \sigma_i}{\sigma_i} \times 100 \quad \text{Eq. 19}$$

où S_w est la sensibilité à l'absorption (%), σ_i représente la conductivité électrique initiale (du fil avant immersion) en S/m et σ_f est la conductivité électrique finale (du fil de détection immergé) en S/m.

Chapitre B.

Pour les multifilaments, de la membrane polyépoxyde est rajoutée entre les pinces grip-fils afin de les isoler de l'eau et éviter les erreurs de mesure avec le phénomène de capillarité (Figure 66).

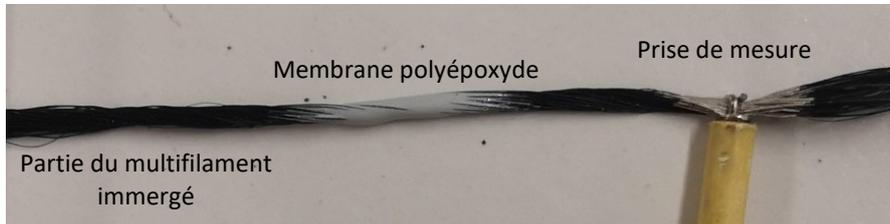


Figure 66 : Ajout de la membrane époxy sur le multifilament pour la détection de l'eau par absorption

IV.2.c. Court-circuit

Le court-circuit est basé sur la création d'un chemin conducteur entre deux fils de détection et un solvant conducteur (Figure 67). Dans ces travaux, le signal électrique est détecté lorsque l'eau à l'état liquide fait le lien entre les deux fils en parallèle. Pour comparer les différentes formulations, la conductance est calculée (Chapitre B, partie III. 5) par la caractéristique IV. L'étalement de la goutte le long des fils et les propriétés d'absorption pourraient faire varier la conductance du circuit. Par conséquent, pour rendre le test reproductible, un carré de 3 × 3 cm de papier absorbant est ajouté sur les fils parallèles afin de déposer la goutte d'eau.

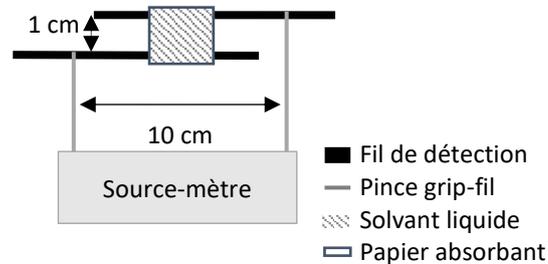


Figure 67 : Système de détection de solvant liquide conducteur par court-circuit

Conclusion du chapitre B

Ce chapitre a permis de détailler tous les matériaux et méthodes employés dans les études suivantes. Dans le but de développer le fil de détection adapté à la déformation de la membrane ainsi qu'aux infiltrations d'eau, les propriétés des fils métalliques et CPCs sont caractérisées. Comme vu dans le chapitre A, leur mise en œuvre influence leur morphologie et leur sensibilité. Une attention particulière a donc été apportée à l'élaboration des CPCs.

Dans une première partie, les fils métalliques et les polymères utilisés ont été explicités afin de comprendre le rôle de chaque composant dans les détections chimiques et mécaniques. Les fils métalliques sont utilisés pour la mise en place des protocoles de détection de l'eau par absorption et court-circuit ainsi que la détection de la fissuration. Par la suite, ces protocoles sont appliqués sur les fils CPCs. Leur mise en œuvre en extrusion ou filage en voie fondue a été exposée dans une deuxième partie.

Afin de comprendre le comportement des CPCs à ces détections, un modèle de prédiction pour localiser les charges dans le mélange a été décrit à l'aide de la tension de surface des composants. Des images aux microscopes électroniques vont permettre d'observer la morphologie des mélanges et de vérifier ces prédictions. Les caractérisations des propriétés thermiques et rhéologiques sont définies afin de comparer les différentes formulations et comprendre l'influence des proportions sur la filabilité des CPCs.

Le seuil de percolation est observable par la propriété électrique en comparant les différentes formulations d'un mélange. Avec les propriétés mécaniques, il permet d'approfondir la compréhension des comportements des CPCs aux différentes détections qui ont été définies dans la dernière partie de ce chapitre (Partie IV).

Chapitre C.

Systèmes de détection via l'utilisation de fils métalliques

Préambule	78
Partie I. Influence de la membrane sur la conductivité électrique des fils métalliques	78
I. 1. Propriétés électriques	78
I. 2. Influence de la mise en œuvre des fils dans la membrane polyépoxyde.....	79
I. 3. Influence de la flexion trois points	81
Partie II. Détection d'une fuite sur la membrane d'étanchéité instrumentée.....	82
II. 1. Principe d'absorption sur les fils métalliques.....	82
II. 2. Principe du court-circuit sur les fils métalliques	84
II. 3. Détection d'une fuite dans la membrane polyépoxyde	85
Conclusion du chapitre C	87

Préambule

Dans un premier temps, des fils métalliques commerciaux sont utilisés pour mettre en place les tests de détection d'eau et de la fissuration de la membrane. Ce choix a permis d'appréhender les propriétés des fils mises en jeu lors des différentes détections (propriété électrique, mécaniques, hydrophilie, etc.). Ces fils à base d'acier inoxydable (SS) sont décrits dans le chapitre B, partie I.1. Ils se trouvent sous forme de filés de fibres mélangées avec de la viscose (VIS), du polyacrylate (PAC) ou du PET en différentes proportions. Ce chapitre expose dans une première partie, leur propriété électrique et la variation de leur conductivité lors de l'introduction dans la membrane et sous contrainte de flexion trois points. Les détections de la présence d'eau (via le suivi de la conductivité électrique) sur les filés de fibres puis dans la membrane fissurée sont présentées dans une deuxième partie.

Partie I. Influence de la membrane sur la conductivité électrique des fils métalliques

I. 1. Propriétés électriques

Dans un premier temps, la propriété électrique des filés de fibres est définie avant d'observer sa variation sous la contrainte mécanique en flexion trois points. Pour cela, elle est mesurée avec la caractéristique IV décrite dans le chapitre précédent (Chapitre B, partie III.5). La Figure 68 récapitule la conductivité électrique de chaque filé de fibres selon leur formulation. Le graphique présente l'influence de la fraction massique de SS dans le mélange SS/PET et l'influence de la nature des fibres non-conductrices (PET, PAC et VIS) dans le mélange avec uniquement 20 % en poids de SS.

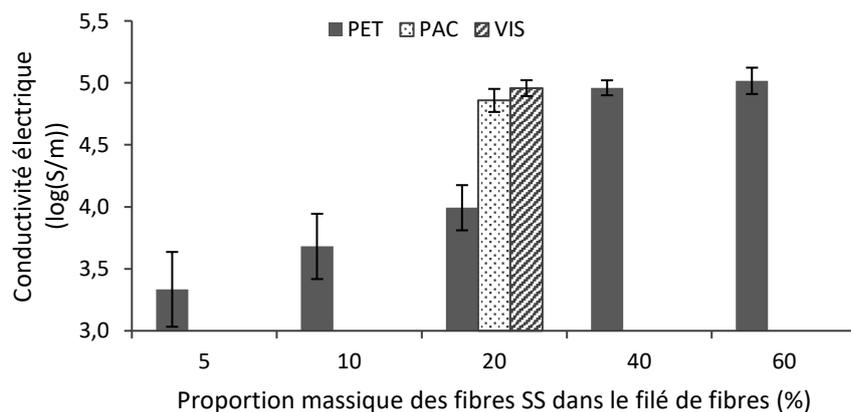


Figure 68 : Conductivité électrique des filés de fibres en fonction de la proportion de SS dans le mélange et de la nature des fibres non conductrices dans le mélange contenant 20 % en poids de fibres SS

Concernant les mélanges SS/PET, comme il est possible de le supposer, la conductivité électrique augmente avec la proportion de fibres métalliques. Elle est de respectivement 10^3 S/m et 10^5 S/m pour

Chapitre C.

les mélanges SS₅/PET₉₅ et SS₆₀/PET₄₀. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation des points de contact entre les fibres métalliques avec l'augmentation de leur proportion dans le filé de fibres.

Concernant les mélange SS₄₀/PET₆₀ et SS₆₀/PET₄₀, la croissance de la conductivité est plus faible. Par hypothèse, le changement de fournisseur peut engendrer une différence de torsion ainsi que de la finesse et de la longueur des fibres impactant le nombre de points de contact. La variation d'un de ces paramètres peut modifier la conductivité électrique du filé de fibres.

Concernant les mélanges SS₂₀/PAC₈₀ et SS₂₀/VIS₈₀, ils possèdent la même conductivité électrique, soit d'en moyenne 8×10^4 S/m. Bien que les trois fils en proportion 20/80 soient du même fournisseur, celle du SS₂₀/PET₈₀ est légèrement inférieure, soit 1×10^4 S/m.

I. 2. Influence de la mise en œuvre des fils dans la membrane polyépoxyde

L'élaboration de la membrane par moulage peut modifier la conductivité électrique initiale des fils métalliques. Présentée dans la Figure 69 en gris, cette variation est mesurée entre la conductivité initiale et celle des fils après moulage (Eq. 20).

$$\text{Taux de variation (\%)} = \frac{\sigma_r - \sigma_i}{\sigma_i} \times 100 \quad \text{Eq. 20}$$

où σ_i est la conductivité initiale des fils (S/m) et σ_r est la conductivité des fils placés dans la membrane (S/m).

L'évolution est caractérisée par deux comportements : une diminution ou une augmentation. La variation du mélange SS₅/PET₉₅ est négative, indiquant une perte de la conductivité. À partir de 10 % en poids de SS dans le filé de fibres, la variation devient positive.

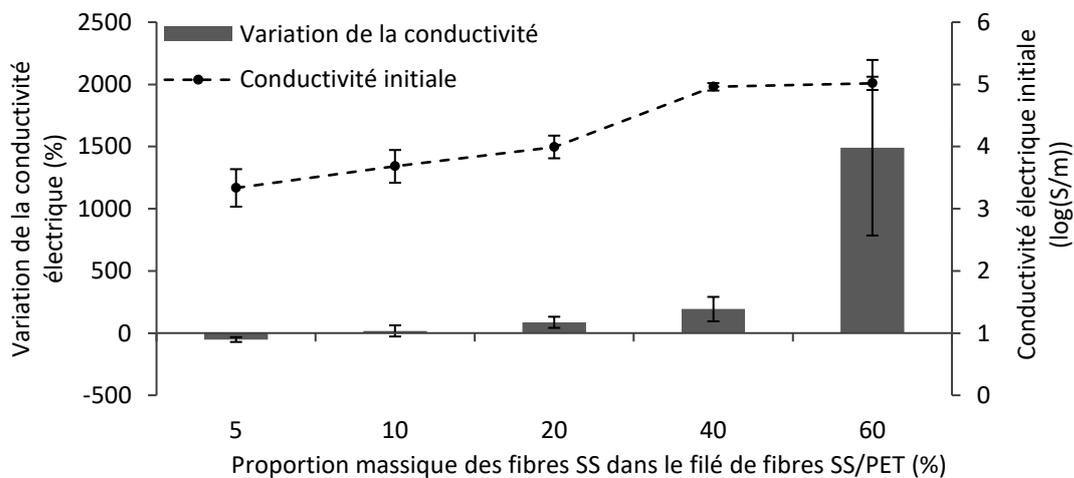


Figure 69 : Variation de la conductivité des filés de fibres après leur moulage dans la membrane en fonction du pourcentage de SS dans le mélange

Chapitre C.

Par hypothèse, la diminution de la conductivité électrique pour le SS₅/PET₉₅ peut être provoquée par une séparation des fibres au sein de la membrane. L'augmentation de la conductivité pour les mélanges contenant 20 à 60 % en poids SS peut être causée par la compression des fibres SS par la membrane. Ce phénomène engendre une augmentation des points de contacts entre les fibres. La variation de la conductivité lors de la mise en œuvre des fils de fibres dans la membrane peut donc être corrélée avec leur propriété électrique initiale (trait en pointillés). Plus la proportion de fibres métalliques est grande, plus la conductivité électrique initiale est importante et plus sa variation dans la membrane l'est également. Ces deux phénomènes (séparation et compression) sont visibles par images MEB entre les fibres SS, en blanc et la membrane, plus sombre (Figure 70).

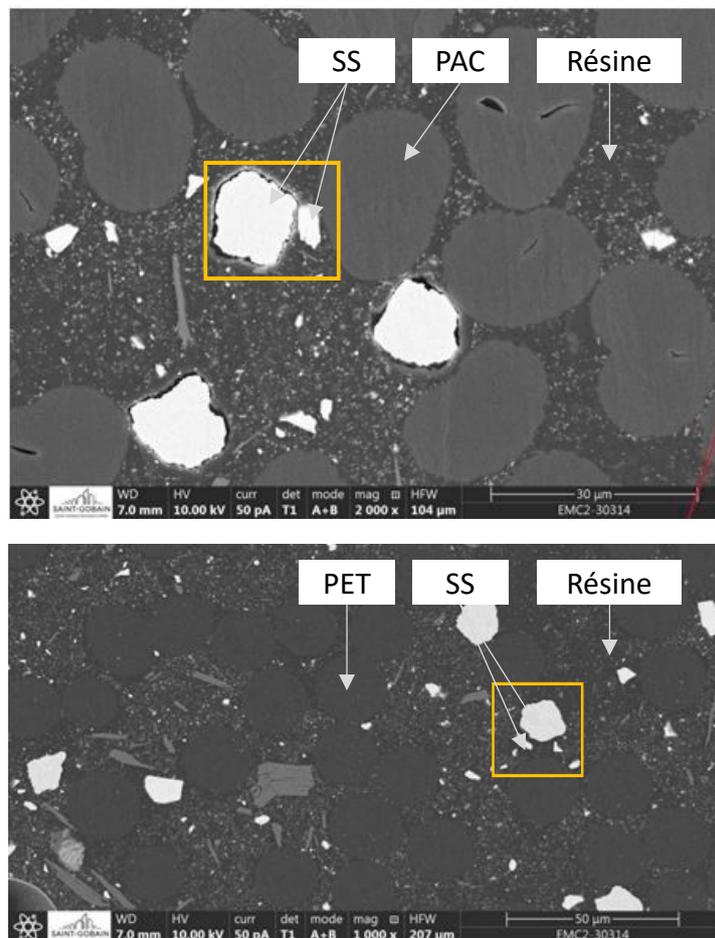


Figure 70 : Images MEB des fils résinés : SS₂₀/PAC₈₀ (en haut) et SS₂₀/PET₈₀ (en bas)

Le phénomène compression a été mentionnée par Pereira *et al.* [186], sur des fils de SS/PET dans des pourcentages en poids 20/80. Ces fils de détection sont insérés dans une structure tissée en coton afin de détecter une solution de NaCl. Une pression est appliquée pour faire pénétrer la solution dans le tissu. Ils ont observé une augmentation de la conductivité avec la pénétration de la solution dans le tissu puis une diminution de la conductivité électrique en retirant la pression. Ce phénomène est également étudié par Tseghai *et al.* [187], dans leurs travaux sur les capteurs de pression résistifs dans un tissu 100 % en acier inoxydable. Ainsi la variation dépend de la proportion des fibres conductrices dans le mélange mais également de la manière de mettre en œuvre les fils dans la membrane. Dans

Chapitre C.

ces travaux, la grande viscosité du mélange époxy-amine et le moulage à la main engendrent la formation de bulles, rendant l'homogénéisation des résultats de variations difficile. Par exemple, le SS_{10}/PET_{90} possède une variation de 17 % avec un écart-type de 45 %. En conclusion, la séparation des fibres par la membrane semble être plus observable sur les fils possédant une faible fraction massique de fibres SS. En revanche, la compression des fibres par la membrane semble être le phénomène prédominant lorsque le mélange contient une importante proportion de fibres électriquement conductrices, ce qui permet d'augmenter leur nombre de points de contact. Cependant, il est difficile de prédire ces phénomènes avec le procédé manuel de mise en œuvre du fil dans la membrane.

I. 3. Influence de la flexion trois points

La mesure de la conductance durant le processus de la flexion trois points a plusieurs avantages : analyser si le fil se casse à l'intérieur de la membrane, détecter l'apparition de la fissure sur la membrane et interpréter le comportement à travers la variation de la conductivité électrique du fil soumis à la contrainte. Toutes les fractions massiques des filés de fibres SS/PET sont étudiées. La conductivité électrique et la force appliquée sur la membrane sont observées en fonction du déplacement du mors supérieur du banc d'essai de flexion. Une perte du signal électrique est remarquée pour quasiment la totalité des formulations des fils métalliques lors de l'apparition de la fissure sur la membrane. Bien que les fils SS_5/PET_{95} et SS_{10}/PET_{90} ne se soient pas cassés pendant la flexion trois points, aucune variation de la résistance n'a pu être détectée après fissuration en raison de leur faible proportion de fibres métalliques.

À partir de 20 % en poids de fibres SS, les échantillons de filés de fibres insérés dans la membrane ont montré différents comportements en flexion. La Figure 71 montre la rupture du fil SS_{20}/PET_{80} soumis à la contrainte en flexion. Cette rupture est définie par la résistance électrique infinie.

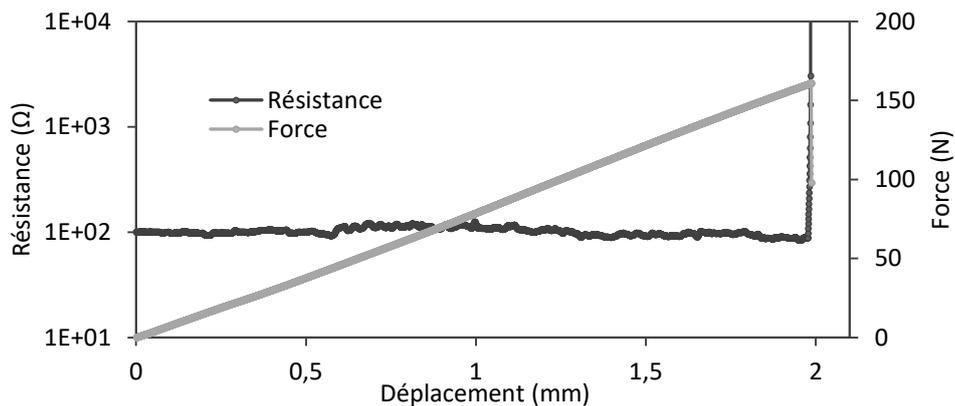


Figure 71 : Perte de la conductivité lors la flexion trois points d'une membrane contenant le filé de fibres SS_{20}/PET_{80}

À l'inverse, sur la Figure 72, le signal de la résistance augmente brutalement mais reste observable après fissure. Sur la Figure 72a, lors de la fissuration de la membrane, il est possible de constater un plateau de résistance. Néanmoins, lorsque la force appliquée sur la membrane est retirée, le filé de

Chapitre C.

fibres retrouve une propriété électrique identique à celle juste avant fissuration, soit 130 Ω . La Figure 72b illustre les échantillons qui ont conservé leur propriété électrique durant la fissuration de la membrane. Sur cet essai (Figure 72b), la résistance est mesurée à 108 Ω après la fissuration de la membrane.

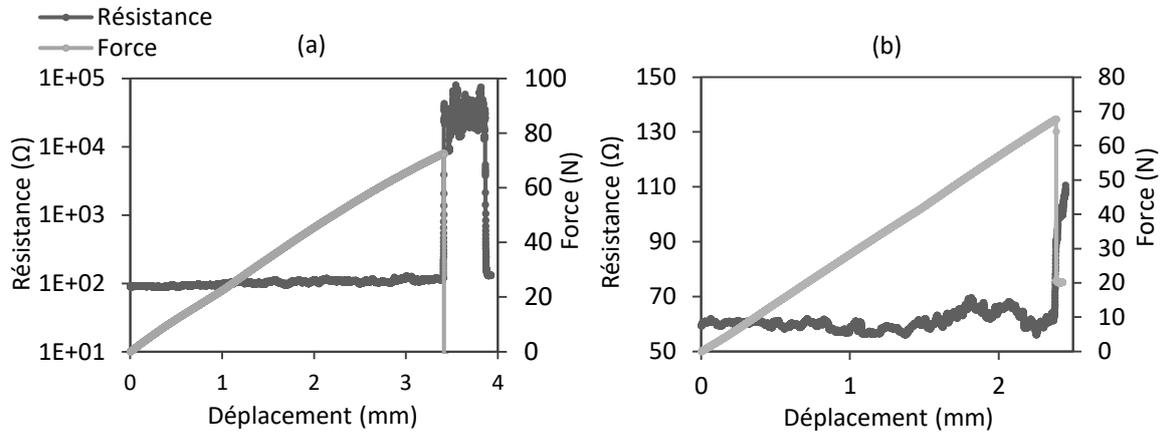


Figure 72 : Suivi de la résistance durant la flexion trois points d'une membrane contenant le fil SS20/PET80 : (a) perte puis regain, (b) continuité de la propriété électrique après fissuration

Ainsi, les formulations avec minimum 20 % en poids de fibres SS peuvent montrer une perte totale, momentanée ou partielle du signal lors de la formation d'une fissure sur la membrane. Par hypothèse, l'augmentation de la résistance électrique au moment de la fissuration peut s'expliquer par un glissement des fibres entre elles engendrant la réduction des points de contact entre les fibres conductrices. Avec un processus de flexion à quatre points, Quadflied *et al.* [188] ont également étudié le résultat d'une diminution de la conductivité électrique des fils SS dans le béton jusqu'à la fissuration du composite. De manière générale, la variation de la résistance est plus faible lorsque le fil contient de nombreux points de contact entre ses fibres conductrices à l'état initial.

Partie II. Détection d'une fuite sur la membrane d'étanchéité instrumentée

Les principes de détections d'eau sont étudiés directement sur les fils métalliques afin de valider les protocoles, avant d'être adaptés sur la membrane d'étanchéité fonctionnalisée.

II. 1. Principe d'absorption sur les fils métalliques

Comme décrit dans le chapitre B, partie IV.2, la sensibilité du détecteur d'eau (S_w) est basée sur la variation de la propriété électrique du fil sec (conductivité initiale) puis immergé (conductivité finale). En comparant les différents fils par le principe d'absorption, certaines hypothèses sont émises concernant leur comportement en présence de l'eau.

Chapitre C.

I.1.a. Influence de la nature chimique des fibres non conductrices

L'importance de la propriété hydrophile des fils est étudiée à travers les valeurs de la sensibilité à l'eau des filés de fibres SS_{20}/VIS_{80} , SS_{20}/PAC_{80} et SS_{20}/PET_{80} . La Figure 73 présente la sensibilité à l'eau déminéralisée en fonction de la nature des fibres non conductrices dans les mêmes proportions. Elle met en évidence l'augmentation de la sensibilité avec la propriété hydrophile du matériau non conducteur.

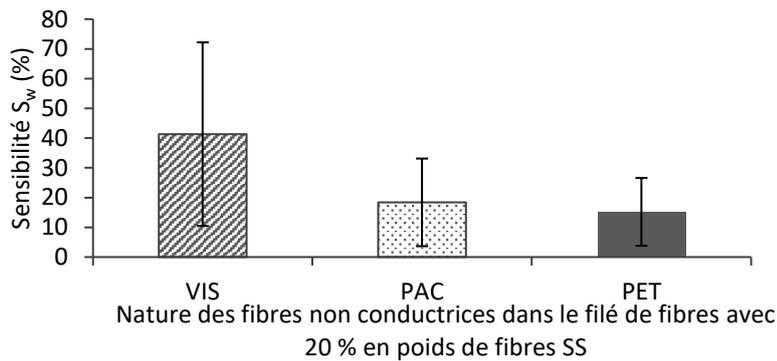


Figure 73 : Comparaison des sensibilités à l'eau déminéralisée en fonction de la nature des fibres non conductrices dans le mélange avec des fibres SS

Le SS_{20}/VIS_{80} et SS_{20}/PAC_{80} montrent une S_w un peu plus élevée que celui du mélange avec le PET. Les reprises d'humidité du VIS et du PAC sont approximativement les mêmes : 14 % à une température de 20 °C et une humidité relative de 65 %. À l'inverse, le PET connu pour sa propriété hydrophobe possède un taux de reprise légal de 1,5 % [189,190]. Par conséquent, plus le fil est hydrophile, plus il absorbe l'eau. Cela permet de créer de nouveaux chemins conducteurs entre les molécules d'eau et les fibres SS, ce qui augmente la sensibilité. Dans leurs travaux sur le développement d'un anneau conducteur de filés de fibres en SS/PET ou SS/VIS [191,192], Shahzad *et al.* ont observé les effets des paramètres de mise en œuvre et de l'humidité relative sur les propriétés électromécaniques des fils. Dans une partie de leur étude, ils ont analysé l'influence des fibres non conductrices dans le mélange sur les capteurs d'humidité. Dans leur étude, le fil SS/PET est moins affecté en réponse à un changement d'humidité relative (de 44 % à 88 %) que le fil SS/VIS, qui est plus hydrophile.

Toutefois, sur la Figure 73, les écart-types représentés par les barres d'erreur des sensibilités sont particulièrement élevés 31, 15 et 19 % pour les mélanges contenant respectivement des fibres de VIS, PAC et PET. Ils permettent d'indiquer l'instabilité des valeurs de sensibilité. D'après l'étude de Yin *et al.* [11], cela peut être dû à la formation d'une couche de passivation à la surface de la fibre métallique et non homogène sur toutes les fibres. Ce phénomène peut créer des disparités dans les valeurs des conductivités, et donc dans les valeurs du S_w .

Chapitre C.

I.1.b. Influence du pourcentage de fibres conductrices dans le filé de fibres SS/PET

L'influence du taux des fibres métalliques dans le filé de fibre SS/PET est étudiée sur la sensibilité des fils à l'eau déminéralisée. Sur la Figure 74, la S_w est représentée en fonction des proportions de fibres SS allant de 5 à 60 % en poids. La sensibilité la plus élevée est observée pour le mélange en faible pourcentage de fibres conductrices. Elle semble diminuer avec l'augmentation des fibres SS dans le mélange.

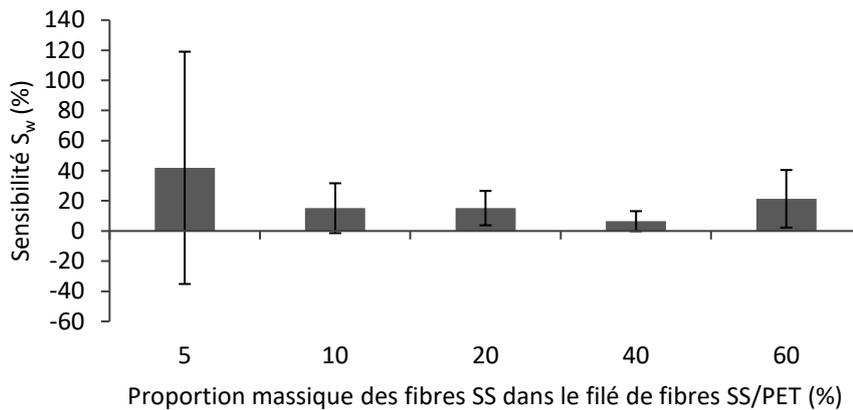


Figure 74 : Influence de la proportion de SS sur la sensibilité à l'eau des filés de fibres SS/PET

Par hypothèse, la goutte d'eau absorbée permet de créer de nouveaux chemins conducteurs entre les fibres métalliques générant l'augmentation de la conductivité électrique du filé de fibres. Ce phénomène semble s'atténuer avec l'augmentation de la proportion de fibres SS. Les points de contact entre les fibres étant plus importants, la possibilité de créer de nouvelles liaisons entre l'eau et les fibres diminue. Par conséquent, les filés de fibres les plus conducteurs semblent moins sensibles à l'eau. Tout comme les filés de fibres avec différentes natures de fibres non conductrices, les barres d'erreur représentant les écart-types sont importantes. Par exemple, le SS₅/PET₉₅ possède une sensibilité à l'eau d'en moyenne 41 % mais avec un écart type de 77 %. Ceci implique une instabilité des valeurs de conductivité électrique due à la structure en filé de fibres qui ne favorise pas l'uniformisation des échantillons d'une même formulation.

En conclusion, la sensibilité relativement faible et les écart-types élevés confirment l'incompatibilité de ces fils avec le principe d'absorption pour la détection d'une infiltration d'eau. Cette conclusion est également observable dans les travaux de Gaubert *et al.* sur l'évaluation de la sensibilité des fils SS/PET pour la détection de l'eau [21].

II. 2. Principe du court-circuit sur les fils métalliques

Le court-circuit se base sur la création d'un chemin conducteur à l'aide d'une goutte d'eau déposée entre deux fils conducteurs. Le signal généré par ce système dépend de la configuration du circuit, des propriétés de l'eau qui sont toutes les deux fixées (détaillées dans le Chapitre B, partie IV.2) et

Chapitre C.

des propriétés des filés de fibres. La Figure 75 met en relation la formulation et la conductivité électrique initiale (trait pointillé) des filés de fibres avec la conductance du court-circuit (trait plein). Le taux de fibres SS est illustré sur la Figure 75a tandis que la nature des fibres non conductrices est exposée sur la Figure 75b.

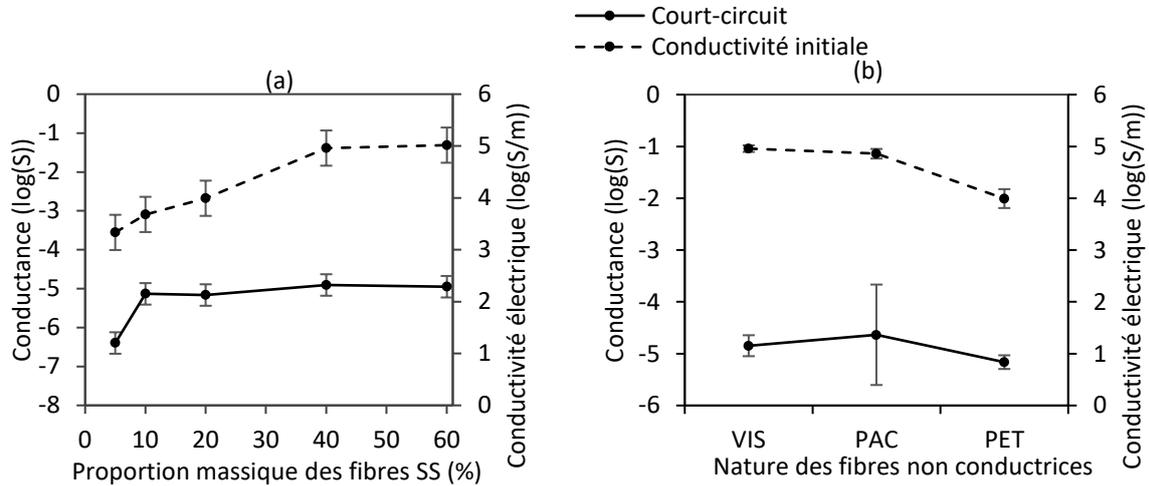


Figure 75 : Conductance (trait plein) évalué lors du court-circuit des filés de fibres SS/PET en fonction du taux de fibres métalliques dans le filé de fibres (a), la nature des fibres non conductrices dans les mélanges contenant 20 % en poids de SS (b) et de leur propriété électrique initiale (Trait pointillé)

La conductance augmente avec la proportion de SS dans le mélange. Par conséquent, le signal de détection peut être corrélé avec la conductivité initiale (des fils secs) (trait pointillé). Le fil en SS₆₀/PET₄₀ présente le signal le plus important, soit $1,2 \times 10^{-5}$ S en raison de sa conductivité initiale élevée, soit 10^5 S/m. La Figure 75b montre que la conductance ne semble pas dépendre de la nature des fibres non conductrices. Les mélanges contenant 20 % en poids de fibres métalliques, possèdent approximativement la même conductivité électrique, soit 10^4 S/m, ainsi que la même conductance d'environ 10^{-5} S. Par conséquent, la nature des fibres non conductrices ne joue pas un rôle prépondérant dans le court-circuit. La capacité du détecteur en court-circuit dépend essentiellement de la conductivité initiale électrique des fils.

II. 3. Détection d'une fuite dans la membrane polyépoxyde

Les deux principes de détection de l'eau (absorption et court-circuit) sont testés avec les membranes fissurées par la flexion trois points contenant les fils SS₂₀/PET₈₀ sans le voile de renfort. En ce qui concerne le principe d'absorption, la sensibilité à l'eau du fil dans la membrane (S_w') est calculée de la même manière, c'est-à-dire avec la variation de la conductivité électrique avant et après insertion d'eau dans la fissure.

Une augmentation de la conductivité électrique et de la sensibilité à l'eau du fil SS₂₀/PET₈₀ après son insertion dans la membrane est observable (Figure 76). La conductivité du filé de fibres dans la membrane double, soit de $1,5 \times 10^3$ à 3×10^3 S/m. La sensibilité à l'eau, quant à elle, augmente de $15 \pm$

Chapitre C.

11 % à 44 ± 36 %. L'hypothèse émise correspond une augmentation des chemins conducteurs entre les fibres conductrices par l'absorption de l'eau. Ce phénomène semble être légèrement accentué avec la compression du fil inséré dans la membrane.

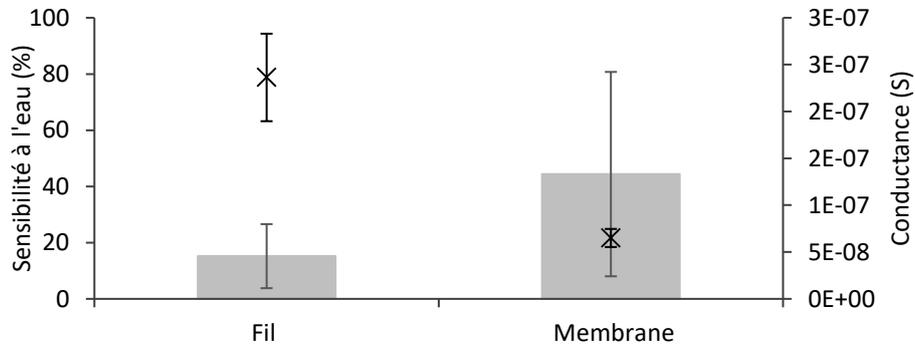


Figure 76 : Principes de détection de l'eau (absorption et court-circuit) sur fil et sur le fil dans la membrane: Influence de la mise en œuvre dans la membrane

Pour comparer les valeurs de court-circuit (Figure 76), la conductance du circuit dans la membrane est légèrement plus faible en raison de toutes les manipulations de mise en œuvre et de la création de la fissure. Cependant, le signal du court-circuit peut être assuré même en cas de casse d'un fil à l'intérieur de la membrane. Ceci s'explique par la création de chemins électriquement conducteurs entre les deux fils et la goutte d'eau à l'intérieur de la fissure. En conclusion, le principe du court-circuit paraît le plus approprié pour la détection de l'eau avec des fils métalliques.

Conclusion du chapitre C

Cette étude a permis d'examiner l'influence de certaines propriétés des fils métalliques sur la détection de l'eau. La variation des conductivités électriques est étudiée lors du moulage, de la fissuration de la membrane et du contact avec l'eau. Pour cela, des filés de fibres métalliques à base d'acier inoxydable et de fibres non conductrices (avec différentes hydrophilies) sont utilisés.

Des images MEB permettent de supposer des fortes interactions entre les fils métalliques et la membrane polyépoxyde. La mise en œuvre des fils dans la membrane modifie leur conductivité électrique en comprimant ou en séparant les fibres. De plus, la fissuration de la membrane détériore les fils en provoquant leur rupture totale ou en réduisant les points de contact entre les fibres conductrices, diminuant ainsi la conductivité.

D'autre part, deux principes de détection de l'eau ont été examinés. En ce qui concerne le principe d'absorption, certaines hypothèses ont été émises. La sensibilité du détecteur augmente avec la propriété hydrophile des fibres non conductrices et une faible proportion de fibres SS dans le mélange. Toutefois, les valeurs de sensibilité des fils métalliques sont très faibles, contrairement à leurs écart-types. Par conséquent, le signal est défini comme instable. Ainsi, le principe d'absorption peut être plus adapté aux fils CPC (Chapitre A, Partie III.1). En ce qui concerne le principe du court-circuit, le signal est basé non seulement sur la capacité de création des chemins conducteurs entre l'eau et les filés de fibres, mais aussi sur la conductivité initiale des fils secs composant le circuit. Le principe du court-circuit a l'avantage d'assurer la détection d'une infiltration d'eau même si les fils électriquement conducteurs se rompent dans la membrane. Cependant, la configuration du court-circuit ne permet pas le suivi continu de la conductivité électrique. Il est donc impossible de faire agir les fils de détection comme des jauges de contrainte (détection de la contrainte mécanique). C'est pourquoi, les études suivantes portent sur l'élaboration d'un CPC visant à améliorer la capacité du fil pour la détection de fissures et d'infiltrations d'eau par le principe d'absorption.

Chapitre D.

Détection d'une contrainte mécanique par un monofilament $PBE_{NTC+NCC}$

Préambule	89
Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PBE	89
I. 1. Propriété rhéologique du PBE_{NTC}	89
I. 2. Morphologie du nanocomposite et localisation des NTC	90
I. 3. Propriétés mécaniques du PBE_{NTC}	92
Partie II. Influence des NCC sur les propriétés du nanocomposite PBE_{NTC}.....	92
II. 1. Propriété rhéologique du $PBE_{NTC+NCC}$	93
II. 2. Morphologie du nanocomposite $PBE_{NTC+NCC}$ et localisation des charges	94
II. 3. Propriétés mécaniques.....	95
Partie III. Systèmes de détection	96
III. 1. Propriétés électriques	96
III. 2. Détection de l'eau sur monofilament	98
I. 1. Détection d'une contrainte mécanique	100
Conclusion du chapitre D	104

Préambule

Le chapitre C a permis de mettre en place les protocoles de détection d'eau et d'une contrainte mécanique. Les filés de fibres ont montré une grande fragilité lors de la casse de la membrane. Par conséquent, l'élaboration du fil de détection s'est portée sur les CPCs afin de garantir sa déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane. Une première formulation est sélectionnée à base d'un élastomère copolymère statistique d'éthylène et de propylène (PBE) et de charges conductrices. Les élastomères sont bien connus pour leur fort allongement à la rupture. Les charges conductrices utilisées sont les NTC, introduits dans le PBE en différentes proportions (0,5 à 6 % en poids). Comme vu dans le chapitre A, partie II.1, les NTC augmentent la viscosité des mélanges rendant ainsi la mise en œuvre en voie fondue difficile. Or, la combinaison avec des charges inertes peuvent améliorer la formation du réseau conducteur et diminuer la proportion de charges conductrices au seuil de percolation (ϕ_c) [56,58]. Des nanocristaux de chitine (NCC) sont donc ajoutés au mélange en différents pourcentages (1 et 10 % en poids). Les formulations sont développées sous forme de monofilaments par extrusion. L'influence des NTC et NCC sur les propriétés du nanocomposite et de détections est explorée dans ce chapitre.

Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PBE

La caractérisation des propriétés morphologiques, rhéologiques et mécaniques permet de définir le rôle de chaque type de charge sur les différentes formulations du $PBE_{NTC+NCC}$. Dans cette première partie, l'ajout des nanotubes de carbone est observé sur le PBE en sortie d'extrusion sans charge inerte. Les nanocomposites élaborés en monofilament ont un diamètre d'en moyenne $1 \pm 0,2$ mm.

I. 1. Propriété rhéologique du PBE_{NTC}

L'influence des charges carbonées est examinée sur la fluidité du PBE vierge afin de s'assurer de sa filabilité en voie fondue. Elle est mesurée à l'aide du Melt Flow tester sous une charge de 2,16 kg à 190 °C. La température est fixée sous la température de dégradation des NCC (207 °C) afin de pouvoir par la suite comparer les fluidités des nanocomposites avec et sans charges inertes (Partie III.1). Les indices de fluidité (MFI) sont évalués selon le pourcentage de NTC dans le PBE (Figure 77).

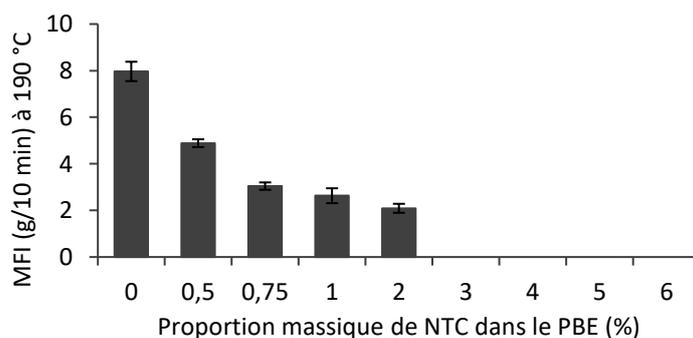


Figure 77 : Indice de fluidité (2,16 kg, 190°C) en fonction du taux massique de NTC dans le PBE (%)

Chapitre D.

La Figure 77 montre la diminution de la fluidité avec l'ajout des nanotubes. Ce phénomène est largement étudié dans la littérature [193,194]. Le réseau des NTC et leurs interactions avec le PBE réduisent la mobilité des chaînes macromoléculaires entraînant ainsi la diminution la fluidité du mélange. À partir de 3 % en poids NTC, la mesure n'a pas pu être réalisée à cause d'une trop faible fluidité du mélange chargé.

I. 2. Morphologie du nanocomposite et localisation des NTC

I.2.a. Analyse de la morphologie par image MEB

Les images MEB de la Figure 78 présente des coupes transversales du PBE_{1NTC} sous différents grossissements. Cela permet d'observer la dispersion des NTC dans le nanocomposite. Les NTC sont difficilement observables sur ces images (Figure 78). Le nanocomposite paraît lisse et homogène. Il est donc impossible de conclure sur leur distribution, la formation d'agglomérats ou leur dispersion dans le PBE.

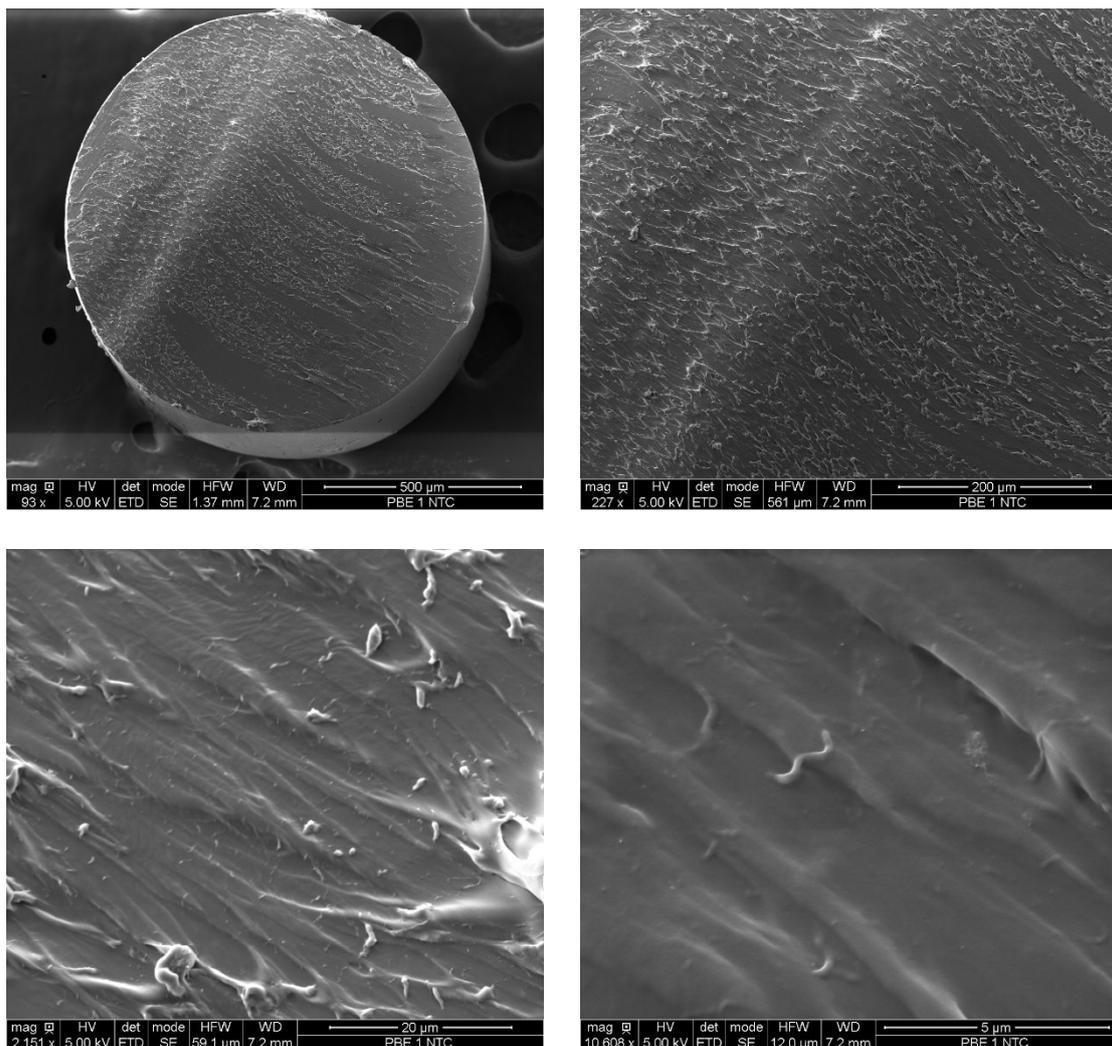


Figure 78 : Images MEB du PBE_{1NTC} sans chitine sous différents grossissements : 500, 200, 20 et 5 μ m

Chapitre D.

La morphologie des nanocomposites PBE_{NTC} n'est pas observable à travers ces images MEB. Pour approfondir l'étude et comprendre le rôle des NTC dans le PBE, une analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques est réalisée.

1.2.b. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques du PBE_{NTC}

Les propriétés thermiques sont étudiées afin de confirmer l'influence des charges carbonées sur la fluidité de l'élastomère. Une analyse par DSC est réalisée sous azote comprenant deux cycles allant de -20 °C à 150 °C avec un pas de 10 °C/min . Le procédé est décrit dans le chapitre B, partie III.2. Seul le deuxième cycle (seconde montée et descente en température) est évalué pour effacer l'historique thermique des échantillons. La Figure 79 montre les pics de fusion (a) et cristallisation (b) du PBE_{NTC} selon la fraction massique des NTC. Le PBE est un copolymère statistique contenant du propylène et une faible proportion d'éthylène, soit 11 % en poids [195]. Une seule température de fusion et de cristallisation du PBE vierge sont observés à respectivement 69 et 25 °C .

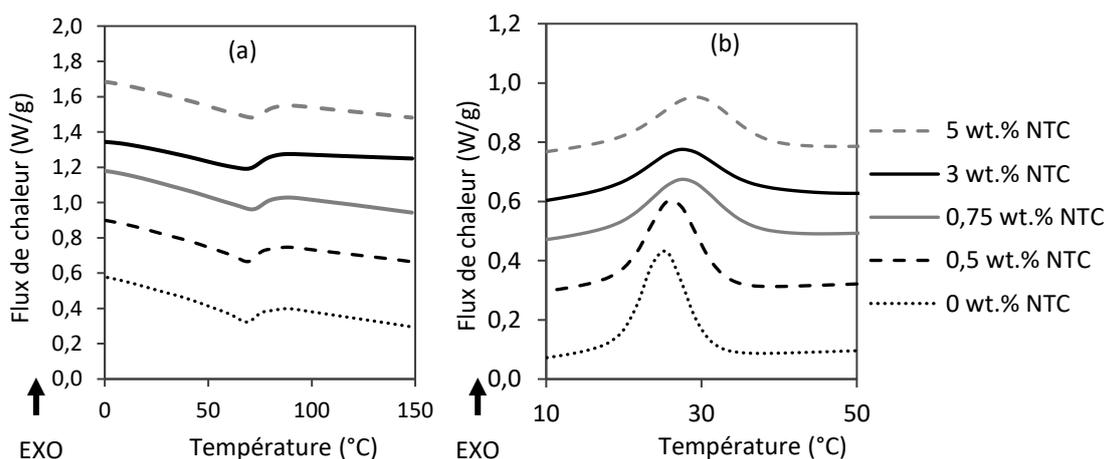


Figure 79 : Thermogrammes de fusion (a) et de cristallisation (b) du PBE_{NTC}

L'incorporation de NTC n'a pas d'influence sur la température de fusion mais modifie la température de cristallisation. La température de fusion est de $70 \pm 1\text{ °C}$ tandis que la température de cristallisation augmente de 5 °C entre 0 et 5 % en poids de NTC. Cette augmentation de la température est due aux interactions entre les NTC et les chaînes macromoléculaires de polymère. L'introduction d'une faible quantité de charges diminue leur mobilité accélérant la cinétique de cristallisation [196]. Ce phénomène est appelé l'effet de nucléation. Plus la concentration des NTC est élevée, plus l'effet est important. Cependant, le taux de cristallinité n'a pas pu confirmer ce rôle d'agents nucléants. Ce résultat est expliqué dans l'étude de Zhu *et al.* [197] portant sur un nanocomposite d'élastomère chargé en nanofibres de carbone. Selon eux, l'augmentation du taux de cristallinité est difficile à identifier car le PBE est composé de propylène et éthylène, deux composants cristallins contribuant à sa cristallinité.

I. 3. Propriétés mécaniques du PBE_{NTC}

Les propriétés mécaniques du PBE_{NTC} sont observées afin d'estimer la faisabilité de son incorporation dans le process industriel de fabrication du voile de verre et sa capacité de déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane. L'influence des nanocharges carbonées dans le PBE est examinée. La Figure 80 illustre le comportement du nanocomposite à travers son module d'Young en fonction du taux de NTC. De manière générale, il s'accroît avec la proportion de NTC. À faible concentration de charges, une légère augmentation du module est relevée, soit de 7 MPa avec l'introduction de 0,5 % en poids de NTC dans le PBE. Entre 2 et 3 % en poids, un saut de 13 MPa est observé. Celui-ci correspond au seuil de percolation électrique, développé dans le paragraphe suivant (Chapitre D, Partie II.1). Du fait de la formation du réseau conducteur et leurs interactions avec la matrice, l'ajout des NTC semble augmenter la rigidité du PBE.

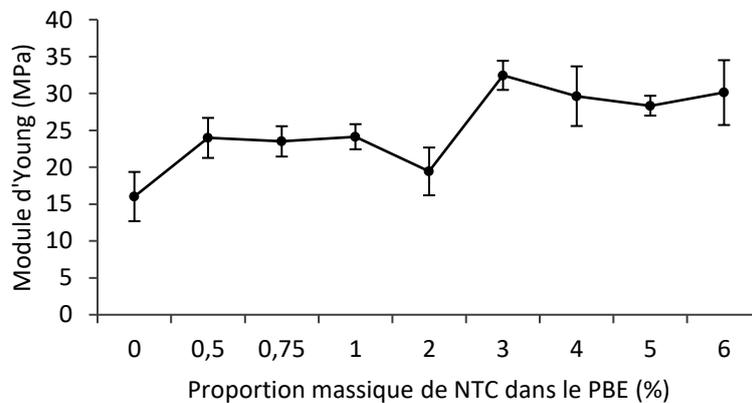


Figure 80 : Influence du taux de NTC dans le PBE sur le module d'Young

Le module d'Young du PBE_{2NTC} est légèrement inférieur comparé aux nanocomposites contenant 0,5 à 1 % en poids de NTC. La formulation (PBE_{2NTC}) proche du seuil de percolation électrique induit une grande variation dans la formation du réseau. Cette variation provoque un écart-type du module d'Young un peu plus important.

Partie II. Influence des NCC sur les propriétés du nanocomposite PBE_{NTC}

Dans cette deuxième partie, l'ajout des nanocristaux est investigué sur les monofilaments en sortie d'extrusion. Ils possèdent le même diamètre pour pouvoir les comparer au PBE_{NTC}, soit $1 \pm 0,2$ mm. L'utilité des nanocristaux est déterminée sur les propriétés du nanocomposite. Dans une troisième partie, l'influence des charges inertes et carbonées est explorée sur la détection d'eau par le principe d'absorption avant leur mise en œuvre dans la membrane puis sur la détection de contrainte mécanique.

Chapitre D.

II. 1. Propriété rhéologique du PBE_{NTC+NCC}

L'influence des charges inertes est évaluée sur la fluidité du PBE vierge pour essayer d'améliorer la filabilité du nanocomposite. Elle est mesurée à l'aide du MFI sous la même charge et température (2,16 kg ; 190 °C). Cela permet de comparer les indices de fluidité (MFI) du PBE_{NTC} et PBE_{NTC+NCC} selon le pourcentage de NTC et NCC dans le nanocomposite (Figure 81).

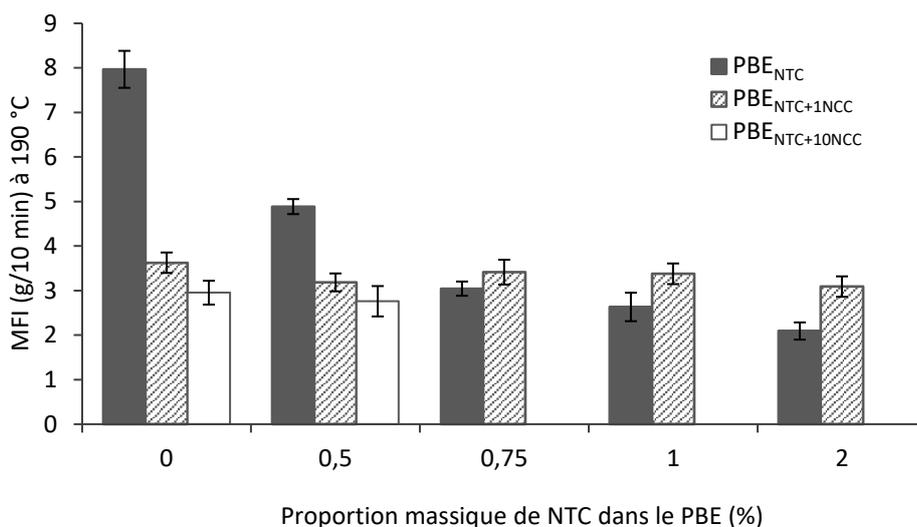


Figure 81 : Indice de fluidité (2,16 kg, 190°C) en fonction du taux massique de NTC et de NCC dans le PBE (%)

En ajoutant 1 % en poids de NCC, la diminution de la fluidité du polymère vierge est notable pour le PBE et PBE_{0,5NTC} mais ne varie pas significativement en augmentant ce taux à 10 % en poids de NCC. L'incorporation d'une faible quantité de charges inertes dans le polymère vierge semble agir de la même manière que les charges carbonées. Autrement dit, l'indice de fluidité entre le PBE et le PBE_{1NCC} diminue de 4,3 g/10min.

Cependant, la fluidité du PBE_{NTC+1NCC} ne varie pas en fonction de la proportion massique de NTC. L'ajout des NCC limite la perte de fluidité provoquée par les charges conductrices à partir de 0,75 % en poids de NTC. Cette conclusion est également observée à travers l'étude de Feller *et al.* [56]. Ils ont examiné l'influence de l'ajout de la nanocharge inerte argileuse montmorillonite (MT), soit de 0,5 à 1,25 % en poids dans un polyéthylène (PE) et PP chargé avec respectivement 17,7 et 7 % en poids de CB. Selon eux, les charges inertes et carbonées forment des agglomérats, réduisant ainsi les interactions entre les CB et le polymère, stabilisant la fluidité. Afin de valider cette hypothèse pour cette étude du PBE_{NTC+NCC}, la morphologie du nanocomposite est examinée à travers des images MEB et ses propriétés thermiques.

Chapitre D.

II. 2. Morphologie du nanocomposite $PBE_{NTC+NCC}$ et localisation des charges

II.2.a. Analyse de la morphologie par image MEB

La Figure 82 montre les images MEB du $PBE_{0,5NTC+10NCC}$ (Figure 82a-c) sous différents grossissements. Ces coupes transversales permettent de visualiser les charges inertes et carbonées afin d'étudier l'influence des charges inertes sur la morphologie du nanocomposite. Les NTC et les NCC sont différenciables par leur forme. Les nanocristaux sont comparables à des aiguilles [198] tandis que les NTC peuvent se courber. D'après la Figure 82c, les NTC semblent se localiser préférentiellement dans les agglomérats avec les nanocristaux. Ceci peut donc expliquer la chute de la fluidité avec l'incorporation du NCC dans le PBE vierge, limitant la mobilité des chaînes. La stabilisation de la fluidité avec l'ajout de NTC dans le $PET_{NTC+1NCC}$ peut s'expliquer par la localisation des charges qui semble être dans les agglomérats de chitine.

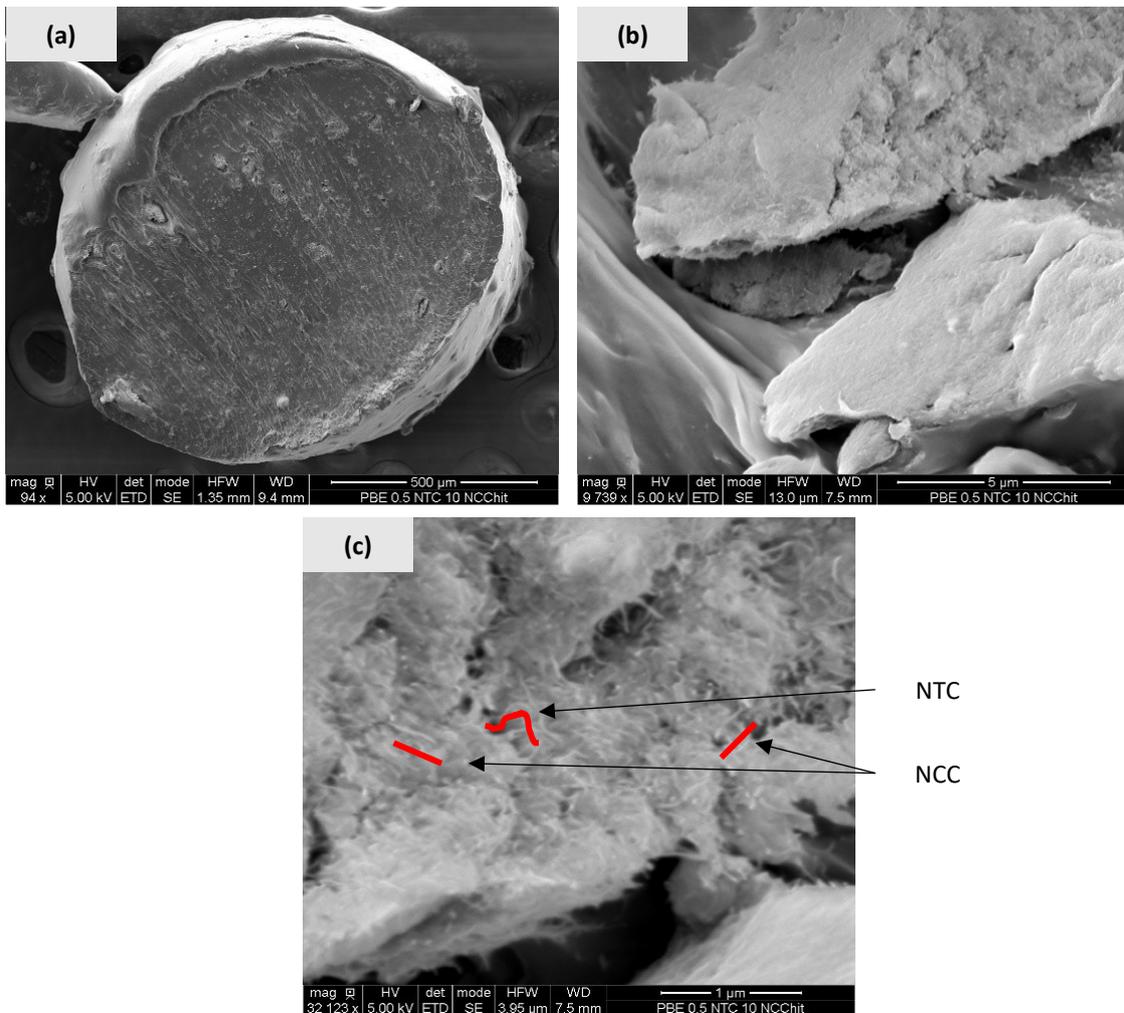


Figure 82 : Images MEB : $PBE_{0,5NTC+10NCC}$ sous différents grossissements : 500 (a), 5 (b) et 1 (c)

II.2.b. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont étudiées afin d'examiner l'influence des charges inertes sur la fluidité de l'élastomère. Pour cela, une analyse par DSC est réalisée sous les mêmes conditions. Autrement dit, deux cycles sont effectués de -20 °C à 150 °C en 10 °C/min (Chapitre B, partie III.2). Les résultats sont également extraits du deuxième cycle.

La Figure 83 montre l'influence de la proportion des charges inertes NCC sur les températures de fusion (a) et de cristallisation (b) du nanocomposite. Les nanocristaux ne semblent pas agir sur ces températures. En effet, la température de fusion est de $69 \pm 0,2\text{ °C}$ et celle de cristallisation est de $25 \pm 0,8\text{ °C}$. Des résultats identiques sont observés dans l'étude de Liu *et al.* sur l'incorporation des nanocristaux de chitine dans un film en latex [199].

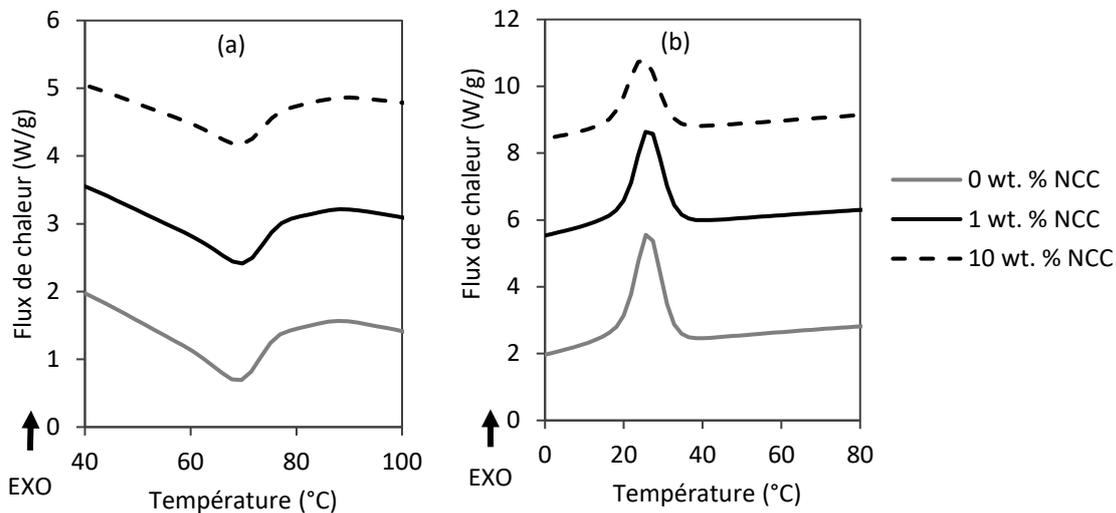


Figure 83 : Courbes DSC : thermogrammes de fusion (a) et de cristallisation (b) du $PBE_{0,5NTC+NCC}$

Les nanocristaux de chitine ne semble pas jouer un rôle d'agents nucléant sur les chaînes macromoléculaires du PBE. C'est pourquoi une augmentation de la fluidité est observable sur les nanocomposites $PBE_{1NTC+1NCC}$ et $PBE_{2NTC+1NCC}$.

II. 3. Propriétés mécaniques

L'influence des charges inertes est évaluée sur les propriétés mécaniques des PBE_{NTC} . La Figure 84 expose le module d'Young des nanocomposites en fonction de la concentration de NCC. Les mélanges sont classés en fonction de leur taux du plus foncé (0 % en poids NCC) au plus clair (10 % en poids NCC).

En ajoutant les charges inertes, une diminution significative d'en moyenne 8 MPa des modules est notable. Comme pour les propriétés rhéologiques, cette diminution ne semble pas dépendre de la quantité de NCC mais simplement de leur présence dans l'élastomère. Par hypothèse, la formation

Chapitre D.

d'agglomérats dans le PBE crée des faiblesses, c'est-à-dire des concentrations de contraintes dans les monofilaments.

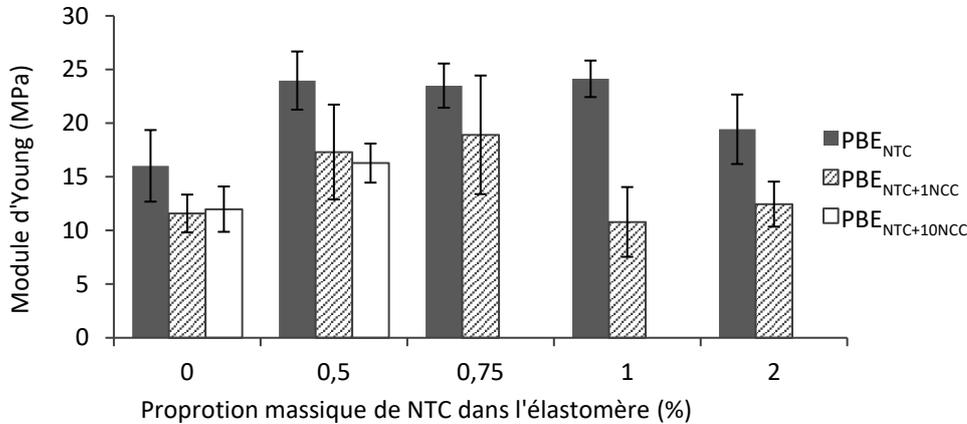


Figure 84 : Influence des fractions massiques des charges sur le module d'Young du PBE

Partie III. Systèmes de détection

La sensibilité des monofilaments au contact de l'eau est tout d'abord étudiée avant d'investiguer la détection d'une fissuration (jauge de déformation) avec les filaments dans la membrane. Seule la détection de l'eau par absorption est observée dans cette étude. Elle a pour objectif de vérifier l'efficacité de la variation de la conductivité électrique intrinsèque comme système de détection d'une fuite d'eau sur une membrane d'étanchéité. Par la suite, la détection d'une fissure par la flexion trois points est analysée en fonction de la proportion de NTC dans le PBE. Le rôle des NTC dans la détection mécanique est ensuite approfondi à l'aide du suivi de la résistance électrique sous un autre type de déformation, en traction cyclique.

III. 1. Propriétés électriques

La conductivité électrique des monofilaments est présentée sur la Figure 85 et Figure 86. Elle est mesurée par caractéristique IV telle que décrite dans le chapitre B, partie III.5.

III.1.a. Conductivité électrique du PBE_{NTC}

La Figure 85 permet d'étudier le seuil de percolation défini dans le chapitre A, partie II.1.b. La conductivité électrique augmente avec le pourcentage de NTC dans le mélange. Le seuil de percolation du PBE_{NTC} , noté Φ_c est visible par un saut de conductivité entre 2 et 3 % en poids de NTC.

Chapitre D.

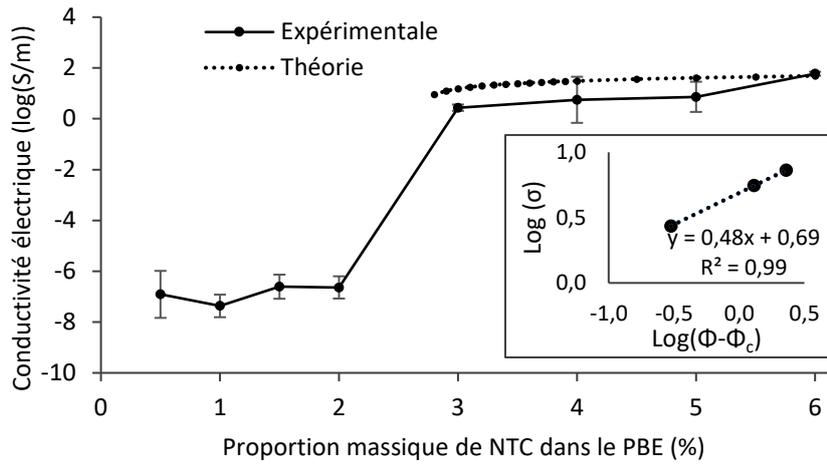


Figure 85 : Courbe de percolation électrique expérimentale et théorique du PBE_{NTC}

Pour affiner ce résultat, le modèle de Kirkpatrick [200] et Zallen [201] est utilisé pour évaluer théoriquement ce seuil de percolation. Pour cela, l'équation régissant la conductivité électrique, notée σ , au-dessus du seuil de percolation est définie (Eq. 21).

$$\sigma = \sigma_c (\Phi - \Phi_c)^t \quad \text{Eq. 21}$$

où σ est la conductivité électrique (S/m), Φ la concentration de charges (%), c l'indice des paramètres critique au seuil de percolation et t l'exposant critique du modèle.

Afin de définir avec précision la concentration de charges critique (Φ_c), une régression linéaire de $\log(\sigma)$ en fonction de $\log(\Phi - \Phi_c)$ est réalisée (Figure 85) [202]. Elle permet de définir la valeur de l'exposant critique t en incrémentant la valeur de Φ_c jusqu'à trouver la meilleure extrapolation linéaire à l'aide de l'équation ci-dessus (Eq. 21). Ainsi, on observe le meilleur R^2 pour une valeur de t égale à 0,48 et de Φ_c à 2,7 % en poids. Ce seuil est proche des valeurs de la littérature concernant les élastomères contenant des charges carbonées [197,203]

III.1.b. Conductivité électrique du PBE_{NTC+NCC}

La Figure 86 illustre l'influence des NCC sur la conductivité électrique des monofilaments. Seules les formulations se situant sous le seuil de percolation sont extrudées avec des NCC. L'objectif est d'observer si l'ajout de ces charges inertes améliorent les chemins conducteurs et, par conséquent, la conductivité des nanocomposites. Le PBE_{NTC} est représenté en gris tandis que le PBE_{NTC+NCC} est en rayé pour les formulations contenant 1 % en poids de NCC et en blanc pour 10 % en poids.

Chapitre D.

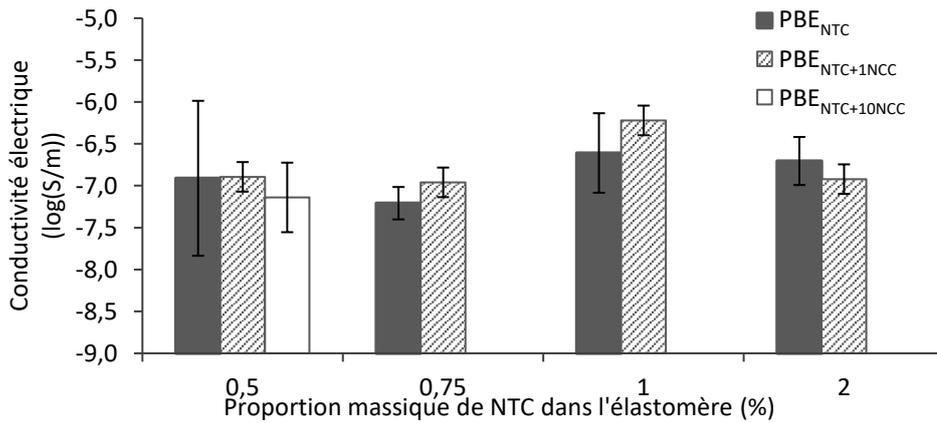


Figure 86 : Conductivité électrique des mélanges PBE_{NTC+NCC}

Contrairement à l'hypothèse de départ, l'ajout de NCC ne permet pas de réduire la quantité nécessaire de NTC pour atteindre le seuil de percolation. En effet, à faible concentration de NTC (c'est-à-dire sous le seuil de percolation), la conductivité électrique des PBE_{NTC+NCC} est quasiment similaire à celle des PBE_{NTC}. À 0,75 et 1 % en poids de NTC, une augmentation de la conductivité est notable avec l'ajout de 1 % en poids de NCC dans le nanocomposite. Par hypothèse, la formation de chemins conducteurs est favorisée à l'intérieur des agglomérats de NTC et NCC mais est réduite entre chaque (Figure 87). Par conséquent, ce phénomène modifie significativement la dispersion des NTC dans le PBE mais limite l'amélioration de la conductivité électrique des nanocomposites [56,58].

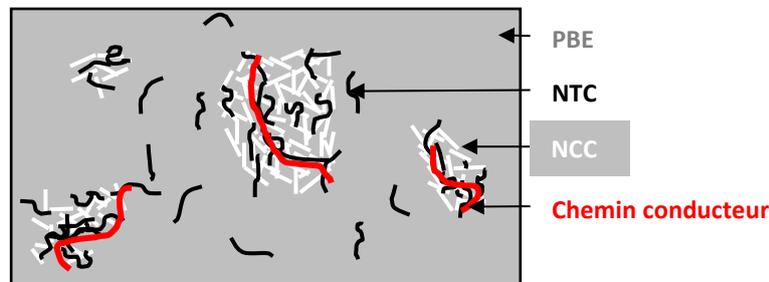


Figure 87 : Hypothèse : schéma de la formation des réseaux conducteurs avec l'ajout de NCC

III. 2. Détection de l'eau sur monofilament

L'influence des NTC et NCC dans le mélange est investiguée sur la détection de l'eau par le principe d'absorption. Les conductivités avant immersion et après 24 h dans l'eau déminéralisée sont mesurées comme selon le protocole décrit dans le Chapitre B, partie IV.2.b. L'objectif de ce chapitre D est l'élaboration d'un filament de détection permettant à la fois le suivi de la contrainte mécanique pour la prévention de fissures et la détection d'une infiltration d'eau. Par conséquent, le court-circuit n'est pas étudié sur ce mélange.

Chapitre D.

III.2.a. Influence de la fraction massique des NTC

La sensibilité à l'eau est présentée sur la Figure 88 à travers les formulations contenant 0,5, 2 et 5 % en poids de NTC sans charge inerte. Une meilleure sensibilité à l'eau est remarquée pour les nanocomposites ayant une conductivité électrique inférieure et proche du seuil de percolation, c'est-à-dire contenant environ 2 % en poids de NTC.

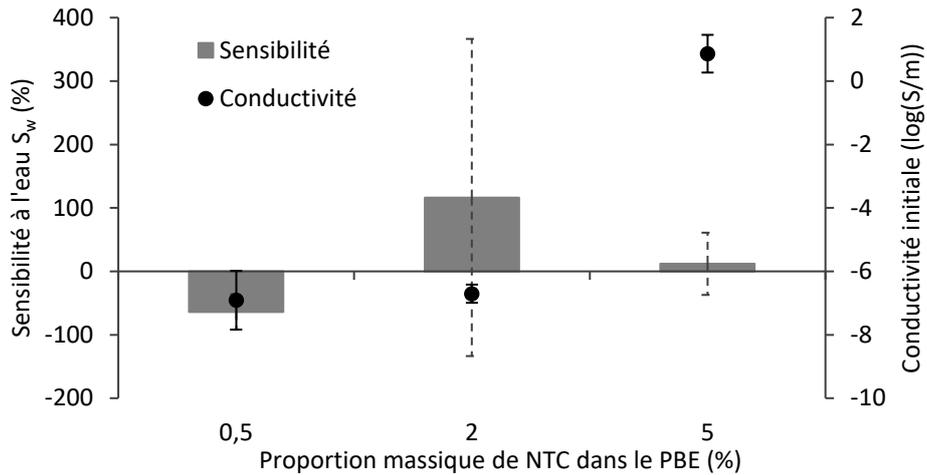


Figure 88 : Sensibilité à l'eau des mélanges $PBE_{NTC+NCC}$ en fonction du taux de NTC et de NCC

Notable par sa faible composante polaire (1,77 mN/m), le PBE ne possède pas une bonne affinité avec l'eau. Par conséquent, le phénomène prépondérant intervenant dans la variation de la propriété électrique peut être dû, comme pour les fils métalliques, aux interactions entre les molécules d'eau et les charges conductrices. Comme représenté sur le schéma de la Figure 89, l'eau adsorbée par physisorption crée de nouveaux réseaux conducteurs entre les charges par la création de liaisons faibles. Ce phénomène s'accroît lorsque la fraction massique des NTC diminue aux alentours du seuil de percolation.

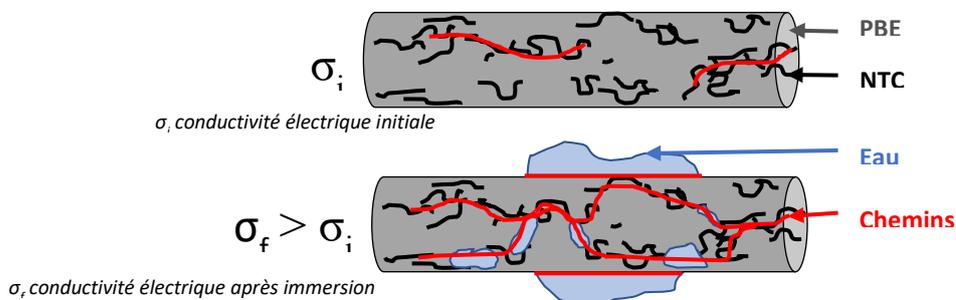


Figure 89 : Schéma de la création de chemins conducteurs entre l'eau et les charges du PBE_{2NTC} après 24 h immergé dans l'eau

Chapitre D.

Pour des faibles concentrations de NTC ($PBE_{0,5NTC}$), la distance intercharge est importante à l'état initial. En présence de l'eau, cette répartition des NTC dans le polymère permet de supposer un effet CPS. Autrement dit, avec à la présence de l'eau, une légère augmentation de la distance intercharge peut provoquer une perte de la conductivité électrique du monofilament.

III.2.b. Influence de la fraction massique des NCC

D'après la Figure 90, l'ajout de NCC semble augmenter légèrement la sensibilité, soit de 8 % entre le $PBE_{0,5NTC}$ et le $PBE_{0,5NTC+10NCC}$. Ces nanocristaux ont une meilleure affinité avec l'eau que le PBE. Ils possèdent un angle de contact d'environ 33° [204] contrairement au PBE qui est considéré comme hydrophobe avec un angle de contact mesuré à environ 93° . Par hypothèse, l'eau absorbée par les agglomérats de chitine par chimisorption, permet la diminution de la conductivité électrique en augmentant les électrons sur la bande de valence des charges conductrices. Ce phénomène d'absorption est étudié dans d'autres études [205].

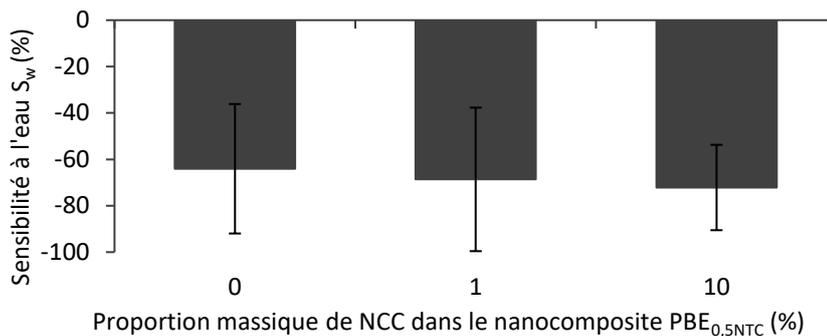


Figure 90 : Sensibilité à l'eau des nanocomposites $PBE_{0,5NTC+NCC}$ selon la fraction massique de NCC

De manière globale, les barres d'erreurs représentant les écart-types sont très importantes. Par exemple, le $PBE_{0,5NTC}$ possède une sensibilité -64 ± 28 %. Cela indique une grande disparité dans la variation de la conductivité électrique des monofilaments d'une même formulation au contact de l'eau. Avec une conductivité électrique très faible (entre 10^{-6} et 10^{-7} S/m) et un polymère hydrophobe, il est donc difficile de conclure sur une bonne sensibilité des $PBE_{NTC+NCC}$ ainsi que de prédire les phénomènes intervenant dans la détection de l'eau par absorption.

I. 1. Détection d'une contrainte mécanique

La détection de la contrainte mécanique permet de justifier l'utilisation de l'élastomère comme filament de détection. En effet, le chapitre C a permis de soulever le problème de rupture des fils métalliques lors de la fissuration de la membrane. C'est pourquoi, l'élaboration du détecteur s'est portée vers les CPCs et premièrement vers les élastomères. Ces derniers apportent une flexibilité et

Chapitre D.

une élongation supérieure à celle des fils métalliques afin de ne pas casser lors de la fissuration de la membrane (Figure 91).

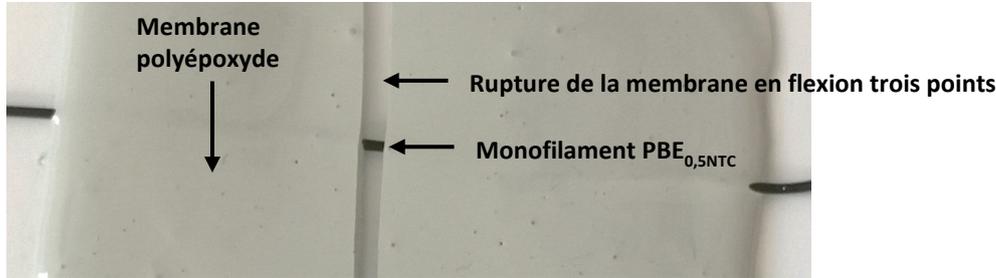


Figure 91 : Déformation à la rupture du PBE_{0,5NTC} lors de la fissuration de la membrane en flexion trois points

Comme exposé sur la Figure 91, aucun monofilament PBE_{NTC} ne s'est rompu durant la flexion trois points. De plus, un phénomène de glissement du monofilament dans la membrane est remarqué. Il semble indiquer une mauvaise adhésion entre les deux matériaux (le PBE_{NTC} et la membrane). Cette mauvaise qualité d'interface favorise la déformation du filament lors de la formation d'une fissure sur la membrane. Par la suite, le suivi de la résistance électrique durant les tests de flexion trois points est réalisé sur les différentes formulations PBE_{NTC}.

1.1.a. Contrainte en flexion

La résistance des monofilaments est mesurée en fonction de la force appliquée sur la membrane à l'aide d'un pont diviseur de tension comme décrit dans le chapitre B, partie IV.1. Les Figure 92 et Figure 93 représentent le suivi de la résistance (trait noir) et mécanique (trait gris) en fonction du déplacement de la traverse sur la membrane. La force suit la même évolution pour chaque échantillon. Elle augmente jusqu'à en moyenne 300 N avec un déplacement maximal d'environ 2 à 3 mm. Le test mécanique s'arrête lorsqu'une chute de la force de plus de 100 N est détectée. Elle correspond alors à la fissuration de la membrane. À l'inverse, la résistance ne suit pas la même évolution pour chaque échantillon et dépend de leur conductivité initiale. Le comportement électrique des monofilaments peut donc être corrélé au seuil de percolation électrique. Il peut donc être découpé en deux zones distinctes.

- **Sous le seuil de percolation électrique :**

Les monofilaments ayant une conductivité électrique sous le seuil de percolation électrique sont les nanocomposites contenant 0,5 à 2 % en poids de NTC. La Figure 92 illustre leur comportement électrique travers l'exemple d'un échantillon de PBE_{0,5NTC}. La résistance ne varie pas avec l'augmentation de la force pendant le test de flexion. Elle reste constante à environ $10^7 \Omega$ pour chaque échantillon. Par hypothèse, la résistance des monofilaments sous le seuil de percolation est trop élevée pour que la variation de la distance intercharge induise une variation électrique.

Chapitre D.

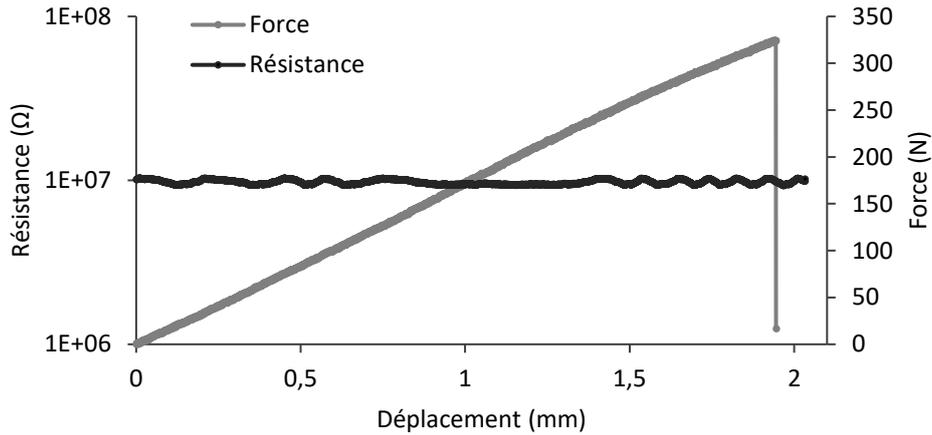


Figure 92 : Suivi de la résistance du PBE_{0,5NTC} pendant le test en flexion

- **Au-dessus du seuil de percolation électrique :**

Les monofilaments qui possèdent une conductivité électrique supérieure au seuil de percolation électrique sont les nanocomposites contenant plus de 3 % en poids de NTC. La Figure 93a indique une augmentation brutale de la résistance lors de la fissuration, soit d'environ $10^3 \Omega$, ce qui lui confère un comportement de détecteur. Néanmoins, durant un test de flexion, la résistance peut également augmenter proportionnellement avec celle de la force comme sur la Figure 93b. Bien que la variation soit faible, la résistance augmente de $4,01 \times 10^3$ à $4,05 \times 10^3 \Omega$ pour une force de 0 à 200 N. L'échantillon peut donc se comporter simultanément comme un détecteur au moment de la fissuration et un capteur avec l'augmentation de la force sur la membrane.

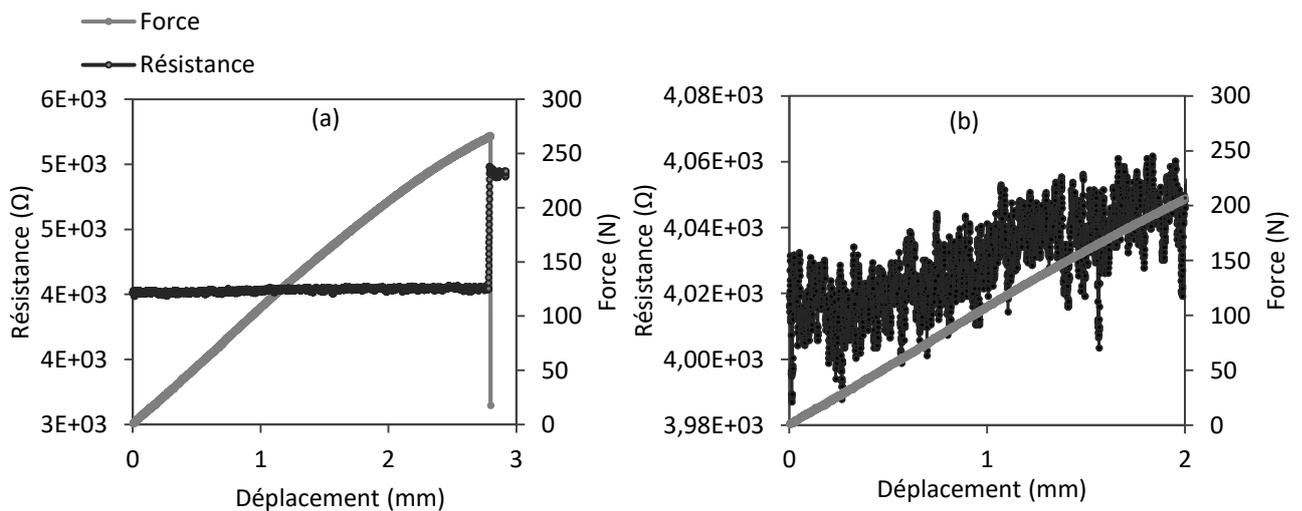


Figure 93 : Suivi de la résistance d'un échantillon de PBE_{5NTC} pendant un test de flexion : comportement de détection (a) et de jauge de déformation (b)

Chapitre D.

I.1.b. Contrainte en traction cyclique

Selon l'endroit où est placé le filament de détection dans la membrane d'étanchéité d'une cuve de stockage, il peut être sollicité en compression ou en traction. Aussi, des essais de contrainte en traction cyclique sont réalisés sur les monofilaments ayant une conductivité électrique supérieure au seuil de percolation afin de simuler leur comportement dans la membrane. Le PBE_{5NTC} est sélectionné pour effectuer le suivi électrique lors du test en traction cyclique. D'après l'étude des propriétés mécaniques (paragraphe I. 3 ci-dessus), la limite du cycle est fixée à 30 % d'allongement comme précisée dans le chapitre B, partie IV.1.b. L'objectif est de rester dans la zone d'élasticité du nanocomposite. La Figure 94 présente un exemple de résultat obtenu lors des essais.

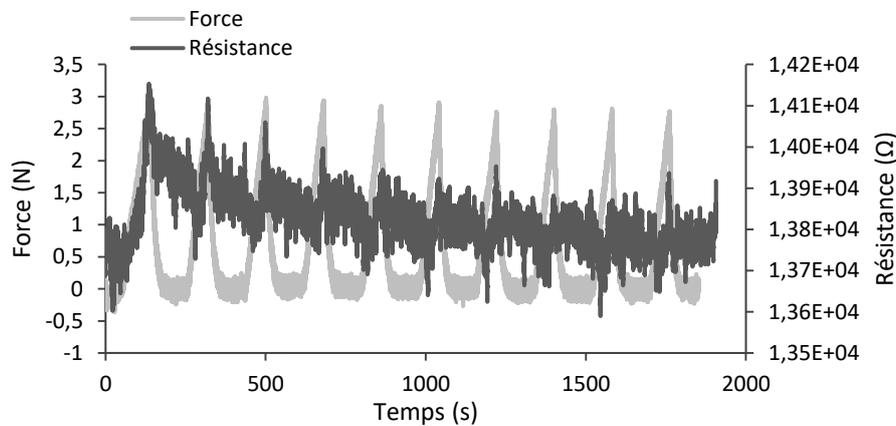


Figure 94 : Suivi de la résistance durant un essai de traction cyclique du PBE_{5NTC}

La force (en gris clair) et la résistance (en noir) sont présentées en fonction du temps. Une nette augmentation de la résistance lors du premier cycle est observée. Au niveau des cinq premiers cycles, le monofilament se comporte comme un capteur. Ses pics de résistance correspondent aux pics d'allongement. Autrement dit, la propriété électrique suit celle mécanique du monofilament. Lors de la contrainte, la résistance augmente avec l'allongement. Cela peut être dû à une augmentation de la distance intercharge, une parallélisation et une déconnexion des NTC entre eux [197,203,206]. Cependant, ces pics de résistance au maximum de l'allongement sont de moins en moins visibles après le cinquième cycle. Lors de la relaxation, la résistance ne revient pas tout à fait à son état initial et diminue entre chaque nouveau cycle. Cela signifie que la conductivité électrique du monofilament entre chaque cycle augmente. Ce phénomène est causé par un alignement et réarrangement des NTC modifiant le réseau conducteur initial.

Conclusion du chapitre D

Afin de pallier les problèmes de déformation à la rupture du fil lors de la fissuration, le choix de cette étude s'est porté vers les CPC à base d'un élastomère chargé. Ainsi, l'élaboration d'un nanocomposite en PBE chargé en nanotubes de carbone a été investigué. Dans le but d'améliorer la formation du réseau conducteur et la détection de l'eau, des charges inertes en NCC ont été incorporées.

Bien que la dispersion des NTC dans le PBE n'ait pas pu être visualisée aux images MEB, il est intéressant de relever leur influence sur les propriétés du polymère. Une augmentation de la température de cristallisation et une diminution de sa fluidité avec l'incorporation d'une faible concentration de charges sont observables. Les propriétés électriques, mécaniques et de détections dépendent fortement de la concentration des charges. En effet, un seuil de percolation est noté à 2,7 % en poids de NTC. Un saut du module d'Young aux alentours de cette concentration est constaté. La formation du réseau conducteur au sein de la matrice PBE augmente la rigidité du nanocomposite. Concernant la détection à l'eau par le principe d'absorption, la sensibilité semble être plus importante avec une quantité de charges proche de celle au seuil de percolation. Cependant, les écart-types supérieurs aux valeurs des moyennes rendent les résultats difficilement exploitables. La détection mécanique est, quant à elle, uniquement visible pour les nanocomposites au-dessus du seuil. Certains échantillons ont un comportement de détection tandis que d'autres ont montré un comportement de type jauge de déformation (capteur) c'est-à-dire une augmentation de la résistance liée avec l'augmentation de la déformation de la membrane.

Contrairement à l'hypothèse de départ, l'ajout de NCC n'a pas permis l'amélioration de la propriété électrique en réduisant la concentration de NTC nécessaire au seuil de percolation. Visible par images MEB, la formation d'agglomérats avec les NTC limite la formation de réseaux conducteurs entre eux en réduisant la dispersion des NTC dans la matrice. De plus, cela a créé des faiblesses dans le monofilament mises en évidence à travers les propriétés mécaniques et la diminution du module d'Young. Cependant, ces agglomérats permettent de simplifier la mise en œuvre en stabilisant la fluidité du nanocomposite, quelle que soit sa concentration de charges conductrices. Concernant la détection de l'eau, l'ajout de NCC ne s'est pas révélé efficace à faible concentration. C'est pourquoi dans le chapitre suivant un polymère thermoplastique hydrophile est utilisé avec cet élastomère afin d'améliorer la morphologie et sensibilité à l'eau.

Le chapitre suivant fait l'objet d'étude d'un mélange immiscible d'un polymère thermoplastique (Polyamide 6.6) chargé en NTC et de l'élastomère PBE pour garder la résistance à la fissuration. Le polymère thermoplastique choisi pour la détection de l'eau est le PA6.6. Il a l'avantage d'avoir une propriété hydrophile ainsi qu'une température de fusion supérieure à 230 °C pour garantir son insertion dans le procédé industriel de la fabrication du voile. L'influence de la morphologie du mélange est étudiée sur les propriétés thermiques, rhéologiques, mécaniques, électriques et de détections.

Chapitre E.

Détection d'eau par monofilament à base de PA6.6_{3NTC}/PBE

PREAMBULE.....	106
Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PA6.6	106
I. 1. Propriété rhéologique du PA6.6 _{3NTC}	106
I. 2. Analyse de la morphologie du nanocomposite à travers les propriétés thermiques	107
I. 3. Propriétés mécaniques du PA6.6 _{3NTC}	108
Partie II. Influence du PBE sur les propriétés du nanocomposite PA6.6_{3NTC}	108
II. 1. Propriété rhéologique des mélanges	109
II. 2. Etude de la morphologie des mélanges	109
II. 3. Propriétés mécaniques des mélanges.....	115
Partie III. Systèmes de détection d'eau et de contrainte mécanique.....	116
III. 1. Propriétés électriques du mélange	116
III. 2. Détection d'eau par monofilament.....	117
III. 3. Détection de contrainte mécanique	121
Conclusion du chapitre E	122

PREAMBULE

Ce chapitre s'intéresse au développement d'un CPC à travers un mélange immiscible chargé. À la suite de l'étude du PBE_{NTC+NCC} vue dans le chapitre précédent, la formulation du filament de détection a évolué afin d'améliorer la sensibilité à l'eau. Ainsi, le polyamide 6.6 (PA6.6) chargé est utilisé pour la détection de l'eau tandis que le PBE devient un polymère isolant. Ce dernier permet de garantir le renfort mécanique du mélange. Il a pour objectif d'apporter l'élongation et la flexibilité nécessaire pour la mise en œuvre par filage en voie fondue et pour la déformation à la rupture lors de la flexion trois points. Autrement dit, il ne joue plus le rôle de polymère de détection mais de polymère de renfort en diminuant les risques de casse lors de la fissuration de la membrane. Le mélange est réalisé en plusieurs ratios pour observer l'influence du PBE sur les propriétés et sensibilités des monofilaments. Pour rappel, 3 % en poids de NTC sont ajoutés au PA6.6 car il correspond à la concentration de charges au seuil de percolation [49]. Le taux de PBE incorporé dans le PA6.6_{3NTC} varie de 0 à 50 % en poids. Le diamètre des monofilaments est approximativement de 1,2 mm. La comparaison de ses formulations permet d'indiquer la filabilité ou non de ce mélange.

Partie I. Influence des NTC sur les propriétés du PA6.6

I. 1. Propriété rhéologique du PA6.6_{3NTC}

L'influence de l'ajout de NTC sur les propriétés rhéologiques est étudiée dans le cadre de l'analyse de la fluidité. La Figure 95 montre l'indice de fluidité du PA6.6 vierge et PA6.6_{3NTC} sous une charge de 2,16 kg et une température de 270 °C. Une perte de la fluidité du PA6.6 est remarquée avec l'ajout de 3 % en poids de NTC, soit de 64 g/10min.

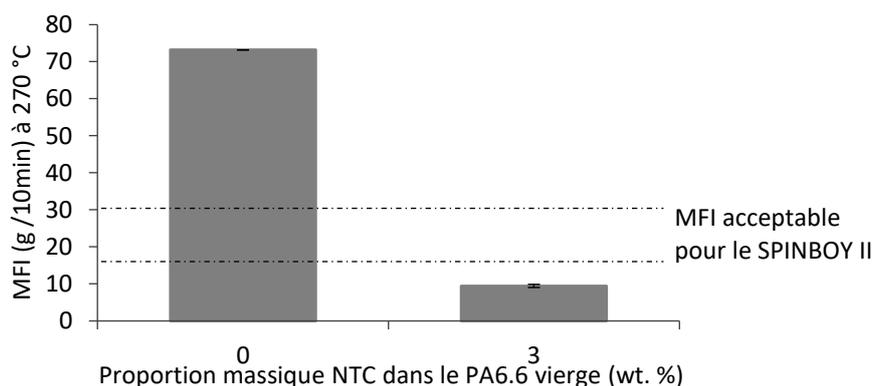


Figure 95 : Indice de fluidité (2,16 kg, 270 °C) en fonction de l'ajout de 3 % en poids de NTC dans le PA6.6

Par conséquent, l'ajout de NTC génère des interactions de Van der Waals supplémentaires entre les chaînes macromoléculaires du PA6.6, ce qui réduit leur mobilité [207]. Ce phénomène a également été étudié par Javadi Toghchi *et al.* [49] sur des nanocomposites de PA6.6 chargés en NTC ou CB. Le MFI

Chapitre E.

diminue et tombe alors en dessous de la limite acceptable pour la mise en œuvre par filage voie fondue avec le pilote SPINBOY I, soit entre 15 et 30 g/10min (bornes en pointillé). Cependant, pour passer sous forme de multifilaments, il est difficile de filer un mélange possédant un indice de fluidité inférieur à cette limite. La faible élasticité des filaments peut engendrer des casses. Pour améliorer la filabilité du nanocomposite, le PBE est introduit dans la partie suivante (Partie II).

I. 2. Analyse de la morphologie du nanocomposite à travers les propriétés thermiques

L'étude des transitions thermiques révèle l'influence des NTC sur la cristallinité du PA6.6. Pour cela, les mesures sont réalisées sous azote à 10°C/min, à l'aide de la DSC décrite dans la partie III.2 du chapitre B. Tout comme l'étude du PBE_{NTC+NCC}, les thermogrammes sont étudiés sur le deuxième cycle afin d'éliminer l'historique thermique des échantillons lors du premier cycle. Il est possible de comprendre le rôle des NTC sur le PA6.6 vierge. La Figure 96 permet de comparer les transitions de fusion et de cristallisation du deuxième cycle du PA6.6 extrudé avec et sans NTC.

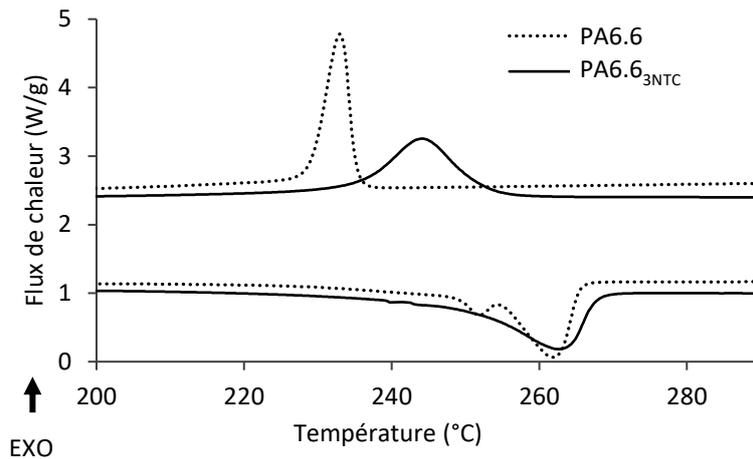


Figure 96 : Influence des NTC sur les paramètres de cristallisation du PA6.6

L'ajout des NTC ne semble pas modifier la température de fusion du polyamide, d'environ 262 °C. Cependant, il joue un rôle important sur son comportement de cristallisation. Sa température de cristallisation augmente de manière notable, d'environ 13 °C. Ainsi, sa cristallisation commence plus vite avec l'introduction des NTC. De plus, une légère augmentation du taux de cristallinité peut être observable : de 29 à 33%. Très régulièrement observé dans la littérature [196,208–210], les NTC ont donc un effet d'agents nucléants sur le PA6.6, c'est-à-dire qu'ils interagissent avec les chaînes du polymère, réduisant leur mobilité.

Chapitre E.

I. 3. Propriétés mécaniques du PA6.6_{3NTC}

Afin de garantir son intégration dans le voile de verre et sa déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane, l'ajout des NTC est analysé sur les propriétés mécaniques du PA6.6 vierge. La Figure 97 présente la contrainte à la rupture (a) et l'allongement à la rupture (b) ainsi que la courbe force-allongement (c) du PA6.6 vierge et chargé.

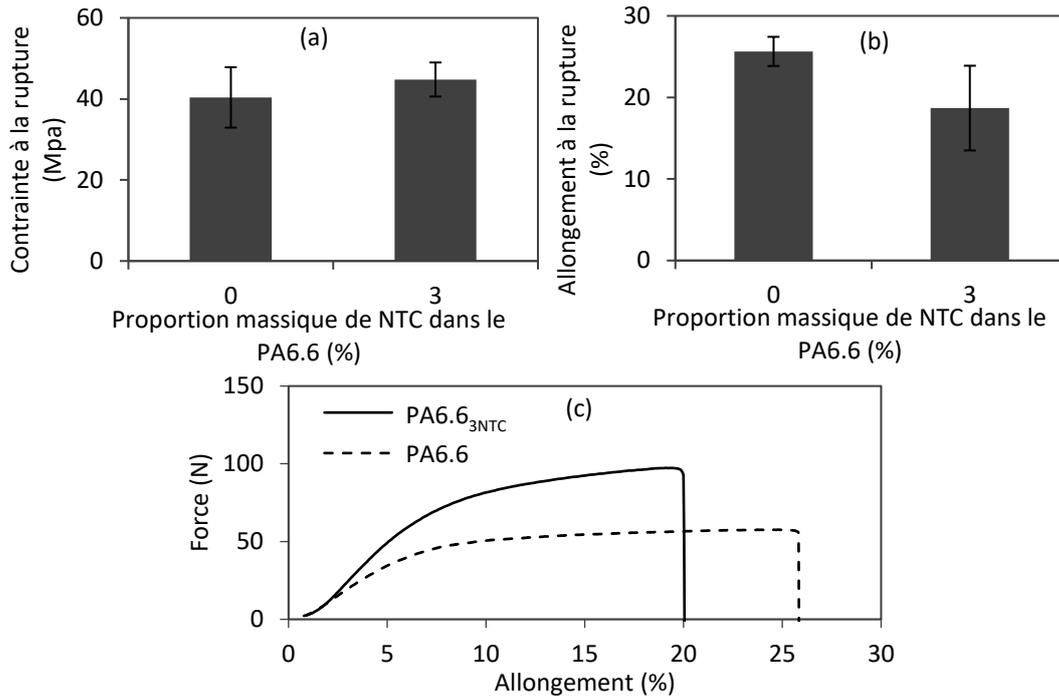


Figure 97 : Influence de l'ajout de NTC sur les propriétés mécaniques du PA6.6 : contrainte à la rupture (a), allongement à la rupture (b) et la courbe de la force

L'ajout de 3 % en poids de NTC augmente la contrainte à la rupture du PA6.6 de 5 MPa (Figure 97a) et diminue son allongement à la rupture de 7 % (Figure 97b). Ces résultats sont visibles sur la courbe de la force en fonction de l'allongement sur la Figure 97c. Ils sont similaires à l'étude de Clingerman *et al.* sur les monofilaments de PA6.6 mélangé à différentes charges carbonées [211]. Leurs interactions avec les chaînes macromoléculaires du PA6.6 entraînent une augmentation de la force nécessaire pour rompre le monofilament. De plus, cette réduction de la mobilité des chaînes provoque la diminution de l'allongement à la rupture. Cette diminution peut être accentuée par la formation d'agglomérats qui fragilisent le nanocomposite.

Partie II. Influence du PBE sur les propriétés du nanocomposite PA6.6_{3NTC}

L'ajout du PBE est étudié dans cette deuxième partie afin d'améliorer les propriétés rhéologiques et mécaniques du nanocomposite en vue de son élaboration en filage et son insertion dans le procédé

Chapitre E.

industriel. La fraction massique du PBE varie de 10 à 50 % en poids dans le PA6.6_{3NTC}. Les mélanges sont élaborés en monofilament par extrusion et possèdent un diamètre similaire au nanocomposite, soit d'environ $1,2 \pm 0,1$ mm.

II. 1. Propriété rhéologique des mélanges

Dans le but d'améliorer la filabilité du mélange, l'influence de la proportion de PBE est explorée sur la propriété rhéologique du nanocomposite. Sur la Figure 98, l'indice de fluidité est mesuré en fonction du taux de PBE avec les mêmes paramètres que pour le PA6.6_{3NTC} (2,16 kg, 270 °C). Une augmentation de la fluidité du PA6.6 chargé est observable avec l'ajout de PBE.

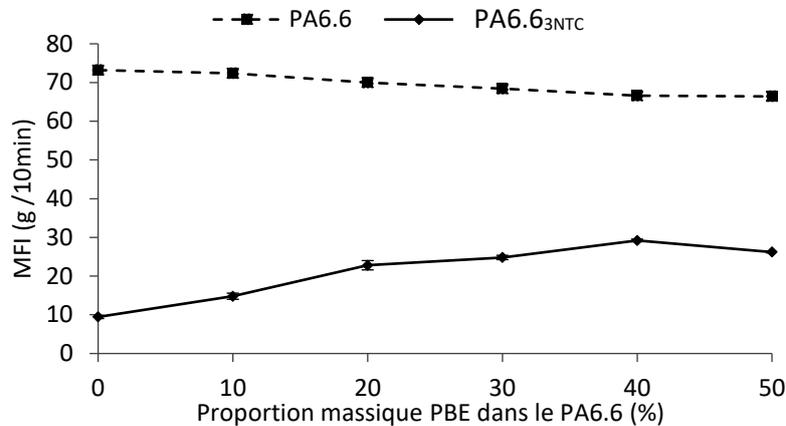


Figure 98 : Melt Flow Index (2,16 kg ; 270 °C) : Influence du PBE sur la fluidité des mélanges

L'ajout de PBE ne semble pas avoir d'influence sur la fluidité du PA6.6 vierge. Cependant, l'indice de fluidité du nanocomposite augmente significativement avec l'introduction du PBE dans le PA6.6_{3NTC}, soit de 17 g/10min de 0 à 50 % en poids de PBE. L'élastomère permet donc de réduire la perte de fluidité due à l'introduction des NTC dans le PA6.6 mais ne compense pas complètement l'ajout des NTC. Pour rappel, un mélange filable par le pilote de filage SPINBOY I nécessite un indice de fluidité compris entre 15 et 30 g/min. Cette limite est atteinte dès l'ajout de 20 % en poids de PBE. Ce composant additionnel permet donc d'améliorer la filabilité du mélange par voie fondue [212].

II. 2. Etude de la morphologie des mélanges

La visualisation de la morphologie est importante pour comprendre les différents comportements des mélanges face aux contraintes mécaniques et détections de l'eau. Pour cela, le chapitre A (partie II.2) a permis d'appréhender l'influence de la formulation du mélange sur sa morphologie et d'intégrer la notion de la double percolation. Il est possible d'observer ce phénomène à l'aide d'images MEB. Dans cette étude, la continuité de la phase PA6.6_{3NCT} est recherchée pour obtenir une bonne conductivité

Chapitre E.

électrique. La localisation des NTC dans le PA6.6 est favorisée par la segmentation du procédé qui est composé de deux extrusions successives. La première permet l'incorporation des NTC dans le PA6.6 et la deuxième permet l'ajout du PBE dans le nanocomposite en différentes proportions.

II.2.a. Co-continuité des mélanges

Les images MEB réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre B (Partie III.1.b), mettent en évidence la morphologie du mélange. Dans un premier temps, le PA6.6_{3NTC} est visualisé (Figure 99a) afin de le différencier de l'élastomère dans les mélanges en proportions 90/10 (Figure 99b-c) et 60/40 (Figure 99d-e). Il est possible de distinguer les NTC sous forme de taches blanches sur le polyamide (fond gris). Les images des mélanges montrent deux phases polymériques bien distinctes, confirmant l'immiscibilité du mélange.

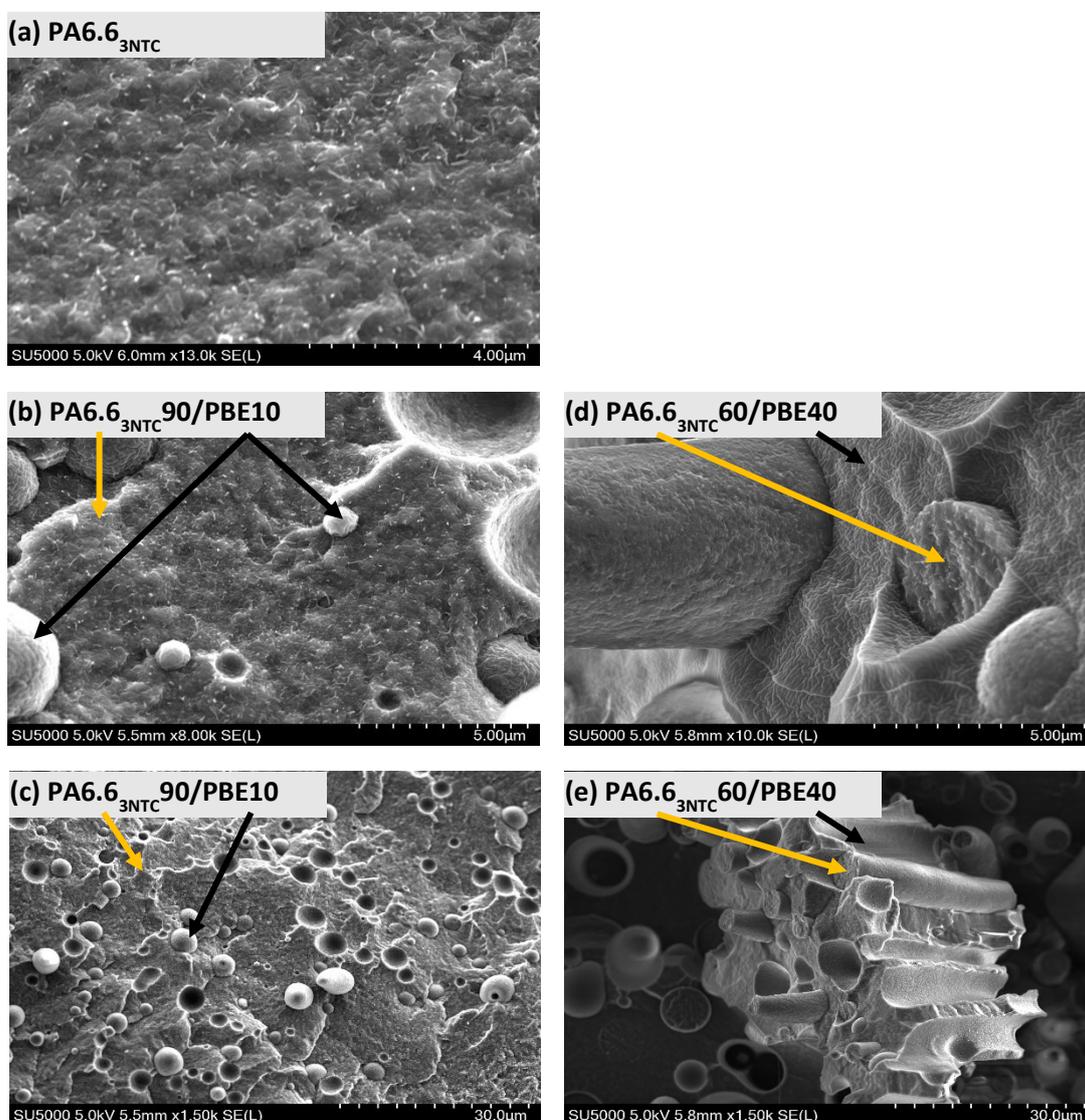


Figure 99 : Morphologie par images MEB du nanocomposite PA6.6_{3NTC} mélangé au PBE en différentes proportions massiques

Chapitre E.

Pour la proportion 90/10, l'image MEB (Figure 99b-c) révèle une morphologie nodulaire du PBE dans le PA6.6_{3NTC}. Le PBE est alors sous forme de sphères dans la matrice polyamide. Ce type de morphologie est confirmé dans d'autres études [213,214] comme celle de Taraghi *et al.* sur le mélange PC/NTC/PBE [215].

À l'inverse, pour PA6.6_{3NTC}60/PBE40, la Figure 99d et la Figure 99e indiquent une morphologie fibrillaire du PA6.6_{3NTC} dans le PBE. Par conséquent, l'ajout de 40 % en poids de PBE dans le mélange permet d'obtenir une inversion de phase. Par supposition, les sphères de PBE coalescent et s'étirent jusqu'à passer l'inversion de phase. Le PBE est alors la matrice du CPC. Il est donc possible d'émettre l'hypothèse que le seuil de percolation de phase se trouve entre 10 et 40 % en poids de PBE (Figure 100). Pour affiner ce seuil, l'inversion de phase est étudiée sur les différentes propriétés des monofilaments (thermiques, rhéologiques, mécaniques, électriques...).

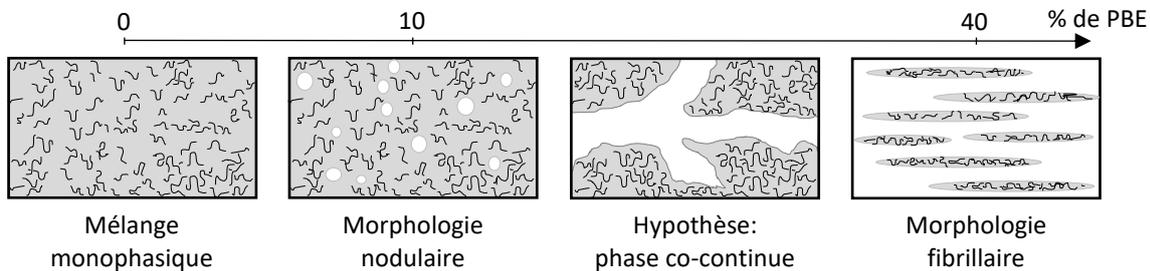


Figure 100 : Hypothèse de l'évolution de la morphologie du PA6.6_{3NTC}/PBE en fonction du taux massique de PBE

II.2.b. Localisation sélective des charges

Pour valider cette hypothèse d'évolution de la morphologie et s'assurer que les NTC restent au sein du polyamide, la localisation des NTC est étudiée. Comme explicité dans le chapitre A (Partie II.2.c), lorsqu'il s'agit d'un mélange biphasique, les charges peuvent migrer pendant de leur mise en œuvre en voie fondue. Leur migration dans le deuxième polymère peut être partielle ou totale. Dans cette étude, si la migration des NTC dans le PBE est partielle alors le seuil de percolation électrique pourra être visible à un très faible pourcentage de PBE. Si elle est totale, alors le PBE devient le polymère de détection. Or, comme vu dans l'étude précédente (Chapitre D), le PBE a une faible composante polaire et par conséquent, possède une mauvaise affinité avec les charges.

Deux méthodes sont mises en place pour évaluer la localisation des charges. La méthode théorique, avec l'évaluation du coefficient de mouillabilité, est développée dans la partie : « Double percolation dans les mélanges biphasiques » (Chapitre A, partie II.2.c). La méthode pratique permet de valider les résultats théoriques en utilisant les images MET.

Pour rappel, le coefficient de mouillabilité ω_{A-B} est obtenu à partir des tensions interfaciales harmoniques ou géométriques entre deux polymères (Chapitre A, Eq. 5 à 7). Il peut être classé en trois résultats :

- $\omega_{A-B} < -1$: Migration totale des charges dans le PBE,
- $-1 < \omega_{A-B} < 1$: Migration à l'interface des polymères,
- $1 < \omega_{A-B}$: Pas de migration des charges (les NTC restent dans le PA6.6).

Chapitre E.

Cette méthode est réalisée par goniométrie permettant de calculer les énergies de surfaces de chaque polymère du mélange. Elle est décrite dans le chapitre B, partie III.1.a. Les essais sont réalisés à température ambiante et reportés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Angles de contacts (°) entre les liquides et les polymères

	Liquide polaire		Liquides apolaires	
	Eau		Diiodométhane	α -bromonaphtalène
PA6.6	69 \pm 1,8		40,6 \pm 7,8	30,8 \pm 7,2
PBE	93,9 \pm 1,5		52,4 \pm 4,9	44,5 \pm 4,7

Or les tensions interfaciales se modifient lors de la mise en œuvre en voie fondue, soit à 285 °C. Pour être au plus proche de cette température, un facteur thermique correctif est proposé par Asai *et al.* [109] : $\frac{\partial \gamma}{\partial T} \approx 0,06$ mN/m/K. Il permet de rectifier les énergies de surface à la température d'extrusion (Tableau 12). Les facteurs correctifs exacts de chaque polymère sont trouvés dans le Handbook Polymer, partie VI. [216,217] tandis que les résultats des énergies de surface des NTC sont issus de la littérature [218,219].

Tableau 12 : Energies de surface des polymères à 285 °C

	Energie de surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)	Facteur correctif (mN/m/K)
PA6.6	25,7	19,6	6,1	-0,065
PBE	14	13,2	0,8	-0,058
NTC	27,8	17,6	10,2	

À partir de ces valeurs, les tensions interfaciales (γ) géométriques et harmoniques puis les coefficients de mouillabilité ($\omega_{PA6.6-PBE}$) correspondants sont calculées et regroupées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Valeurs géométriques et harmoniques des tensions interfaciales entre chaque composant du mélange PA6.6_{NTC}/PBE et de son coefficient de mouillabilité

		PA6.6/PBE	PA6.6/NTC	PBE/NTC
γ (mN/m)	Géométrique	5,7	1,1	8,6
	Harmonique	3,1	0,6	5,5
$\omega_{PA6.6-PBE}$ (mN/m)	Géométrique		1,4	
	Harmonique		1,6	
Prédiction de la localisation des NTC			PA6.6	

Le coefficient de mouillabilité du mélange PA6.6_{NTC}/PBE est supérieur à 1. Cela signifie que les NTC sont localisés dans le PA6.6 après l'élaboration du mélange. Cet effet est renforcé par la mise en œuvre par deux extrusions successives. Cette prédiction peut se justifier par les énergies de surface des deux polymères. Tout comme les NTC, le PA6.6 possède une forte composante polaire, soit 6,1 mN/m, contrairement à celle du PBE, soit 0,8 mN/m, à 285 °C. Il est possible de le remarquer dans le Tableau

Chapitre E.

11 un angle de contact élevé entre le PBE et le liquide polaire (94 °). Comme avec l'eau, le PBE a donc une mauvaise interaction avec les charges. Cette prédiction est confirmée par les images MET (Figure 101). Dans les mélanges contenant 10 et 40 % en poids de PBE, les NTC (tâches noires) n'ont pas migré dans le PBE (couleur plus claire) ou ne se sont pas agrégés à l'interface des deux polymères. Ils possèdent une bonne dispersion dans la phase polyamide.

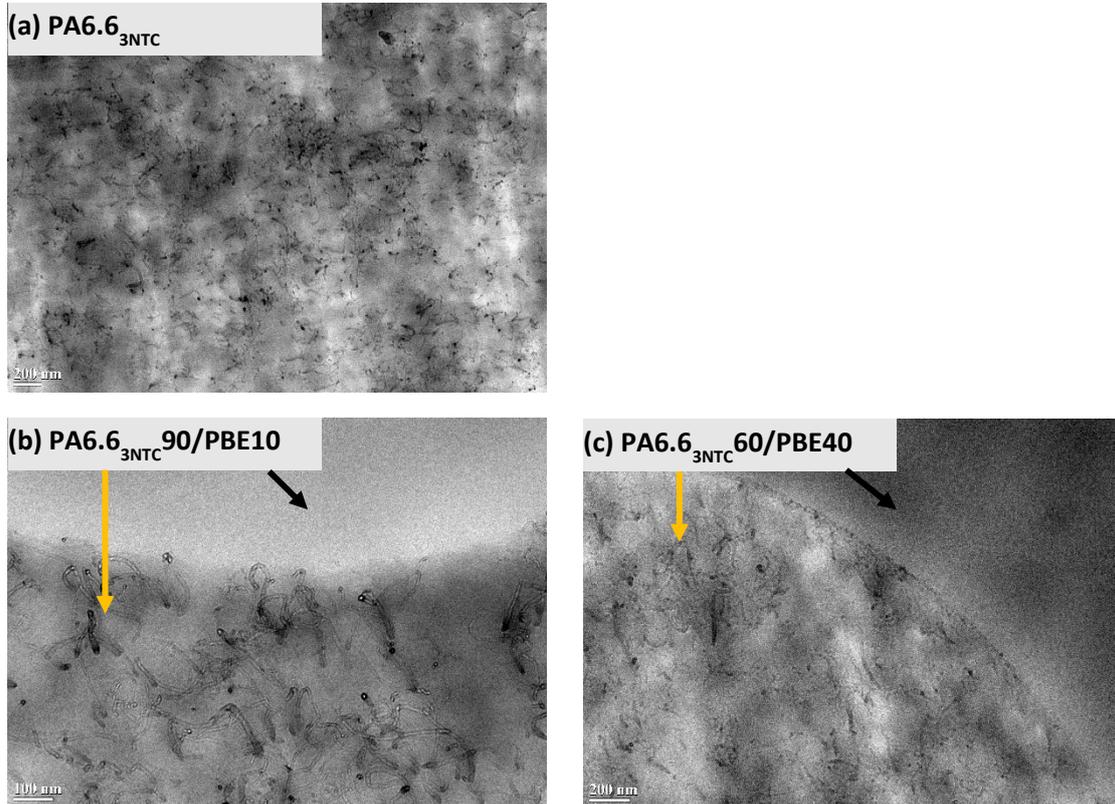


Figure 101 : Images MET du mélange PA6.6_{3NTC} (a), PA6.6_{3NTC}90/PBE10 (b) et PA6.6_{3NTC}60/PBE40 (c)

II.2.c. Analyse de la morphologie des mélanges à travers les propriétés thermiques

Les morphologies des mélanges sont également examinées à travers les propriétés thermiques. L'influence de la fraction massique de PBE est observée sur transitions thermiques et la cristallinité du PA6.6. Les mesures sont réalisées comme pour les analyses du nanocomposite, c'est-à-dire sous azote à 10 °C/min, à l'aide de deux cycles.

La Figure 102 présente les courbes d'élévation en température (Figure 102a) et de refroidissement (Figure 102b) du polyamide chargé en fonction du pourcentage d'élastomère. Deux températures de cristallisation sont observables. L'une est aux alentours de 22 °C pour le PBE et l'autre à 243 °C pour le PA6.6. L'apparition de la température de cristallisation correspondant à l'élastomère n'est visible qu'à partir de 30 % en poids, lors de l'inversion de phase, c'est-à-dire lorsque la matrice du CPC devient l'élastomère.

Chapitre E.

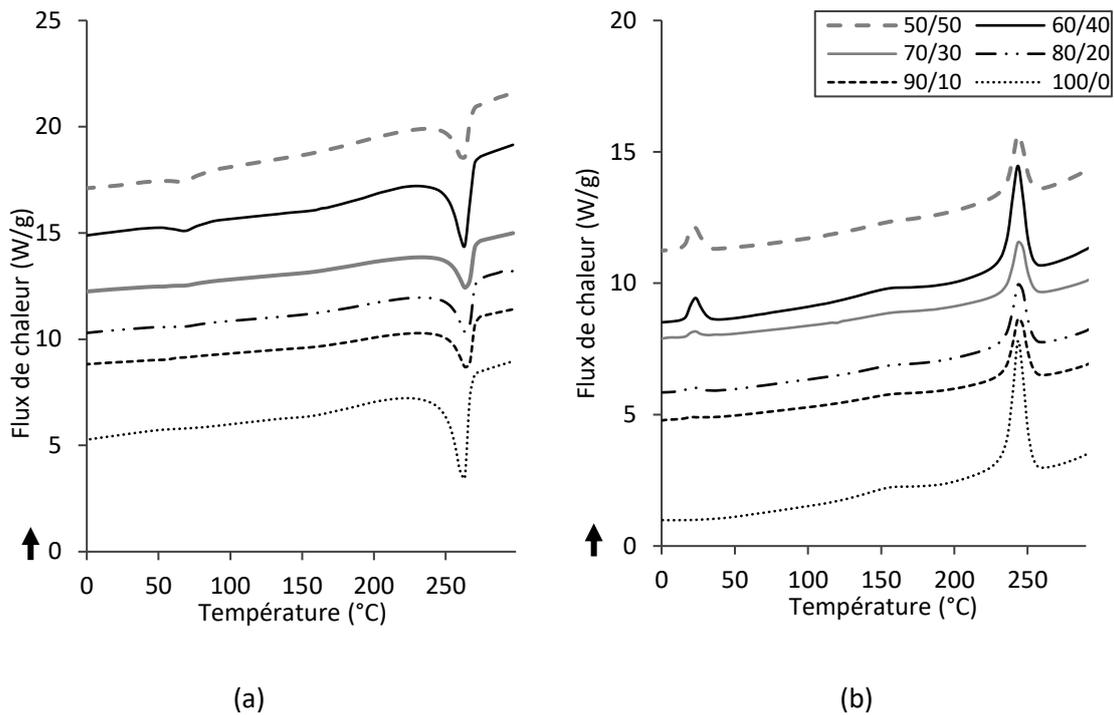


Figure 102 : Thermogramme de fusion et de cristallisation du mélange PA6.6_{3NTC}/PBE

De plus, le taux de cristallinité du PA6.6 dépend de l'enthalpie de fusion. Ce paramètre est visible sur la Figure 102a par l'intégration du pic de fusion. Il ne semble pas varier avec la fraction massique de PBE. En effet, le taux de cristallinité, calculé à l'aide de l'Eq. 15 (Chapitre B, Partie III.2), reste stable avec l'incorporation du PBE, soit de $30 \pm 1 \%$.

La Figure 103 représente les températures de fusion et de cristallisation des mélanges chargés et vierges en fonction du taux d'élastomère. Aucune variation n'est constatée pour la température de fusion avec l'ajout du PBE dans les mélanges vierges et chargés. Les courbes des températures de cristallisation restent stables avec l'ajout du PBE mais confirment le rôle d'agents nucléants des NTC, quelle que soit la fraction massique du mélange. Par conséquent, l'élastomère ne semble pas avoir d'influence sur le comportement thermique du PA6.6.

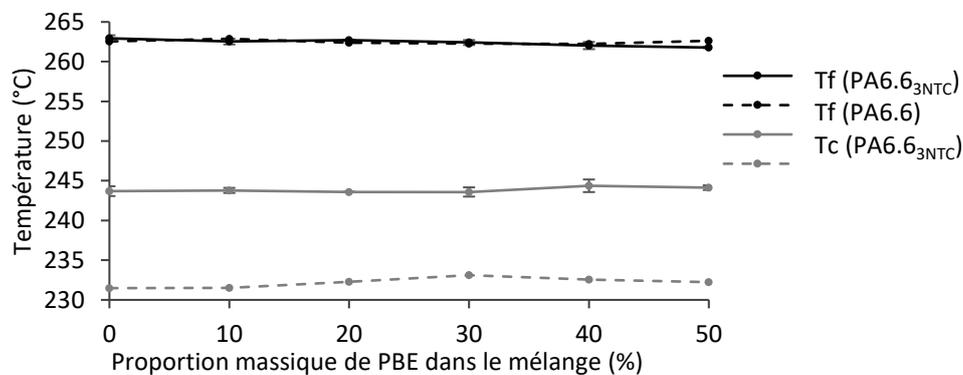


Figure 103 : Influence du taux de PBE sur la température de fusion (Tf) et de cristallisation (Tc) du PA6.6 vierge et chargé avec 3 % en poids de NTC

II. 3. Propriétés mécaniques des mélanges

Les propriétés mécaniques sont étudiées pour observer l'influence de l'élastomère sur les mélanges vierges (Figure 104) et chargés (Figure 105). La Figure 104 montre le module d'Young des mélanges vierges en fonction de la proportion de PBE dans le PA6.6. L'introduction de 30 % en poids de l'élastomère diminue le module d'Young des mélanges. Cette perte de rigidité est plus importante aux alentours de l'inversion de phase, soit de 174 MPa entre 30 et 40 % en poids de PBE dans le PA6.6. En effet, avec un taux de PBE supérieur à 30 % en poids, le mélange possède une morphologie fibrillaire avec la phase majoritaire en PBE. Cette phase majoritaire permet d'augmenter l'élasticité du monofilament. Ce résultat est également visible dans l'étude de Da Silva *et al.* où l'ajout de l'élastomère provoque la diminution du module d'Young du mélange PP/ Ethylène-propylène-diène monomère (EPDM) [213].

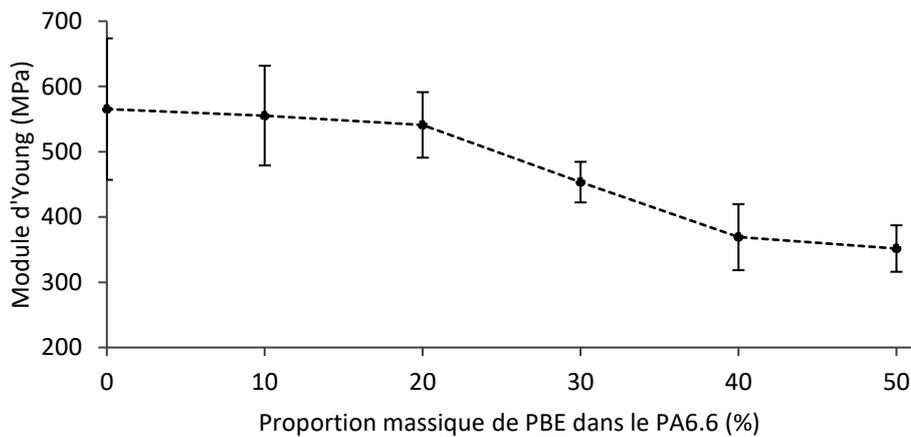


Figure 104 : Module d'Young du mélange vierge PA6.6/PBE en fonction de la proportion d'élastomère

En ce qui concerne les mélanges chargés, la Figure 105 présente l'allongement à la rupture (a) et la contrainte à la rupture (b). Ces propriétés diminuent avec l'ajout de PBE dans le mélange. Avec une proportion massique inférieure à 30 % de PBE, la contrainte et l'allongement à la rupture varient faiblement, respectivement entre 44 et 32 MPa et entre 18 et 14 %. À l'inverse, après 30 % en poids, les propriétés mécaniques baissent brusquement à 4 % et 10 MPa. Cette variation peut être corrélée au changement de la morphologie caractérisé par l'inversion de phase. Avec une faible proportion d'élastomère, les nodules de PBE permettent de limiter la perte de l'allongement du monofilament avant la rupture causé par l'introduction de NTC. À l'inverse, avec un pourcentage élevé d'élastomère, l'interface entre les fibrilles de PA6.6_{3NTC} et la phase PBE augmente, provoquant la rupture prématurée du monofilament. Par hypothèse, cette perte des propriétés mécaniques peut être provoquée par la faible cohésion de l'interface entre les deux polymères.

Chapitre E.

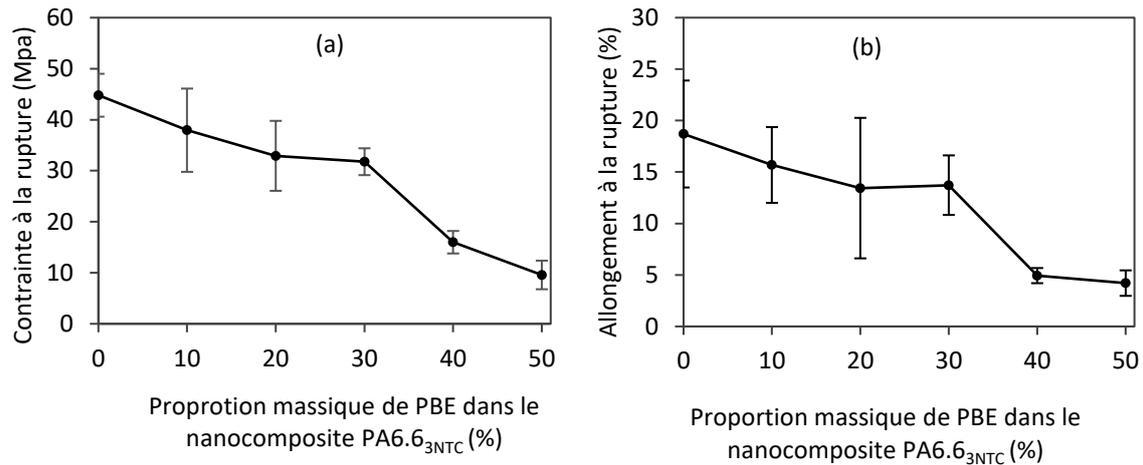


Figure 105 : Contraite à la rupture (a) et allongement à la rupture (b) des mélanges PA6.6_{3NTC}/PBE en fonction de la proportion d'élastomère

Ces résultats sont confirmés dans l'étude de Qiu *et al.* [220] sur un mélange polyamide 6/élastomère polyoléfinique. Ils ont observé une diminution de la résistance à la rupture avec l'ajout d'élastomère dans le mélange. Selon eux, ce résultat est prévisible en raison : de l'immiscibilité du mélange possédant une faible interaction d'interface, et de la contrainte à la rupture de l'élastomère plus faible que celle du polyamide 6. Ces hypothèses sont également vérifiées avec d'autres études sur l'influence de l'élastomère sur des mélanges contenant un polymère thermoplastique chargé [215,221].

Partie III. Systèmes de détection d'eau et de contrainte mécanique

À la suite de la caractérisation des propriétés du mélange PA6.6_{3NTC}/PBE, l'influence de la morphologie avec l'inversion de phase est explorée sur le comportement de détection de l'eau et de la fissuration. Dans un premier temps, l'affinité entre l'eau et les polymères est définie pour donner une prédiction de la sensibilité des monofilaments à travers le principe d'absorption. Par la suite, le court-circuit est développé uniquement sur cette formulation afin d'approfondir les propriétés des CPCs entrant en jeu pour ce principe. Dans un dernier temps, la contrainte à la fissuration est vérifiée. Cela permet de vérifier le choix d'un système biphasique pour l'application finale.

III. 1. Propriétés électriques du mélange

Comme suggéré dans le chapitre A, la conductivité électrique ne dépend pas uniquement de la dispersion des NTC dans le PA6.6 mais également de la morphologie des phases. La structure de la phase isolante influence la propriété électrique à travers le phénomène de la double percolation. Pour étudier ce phénomène, le taux de NTC est fixé au seuil de percolation du PA6.6, c'est-à-dire à 3 % en poids selon l'étude de Javadi Toghchi *et al.* [49]. La propriété électrique est observée en fonction de la proportion massique de PBE dans le mélange. D'après la Figure 106, une diminution de la conductivité

Chapitre E.

électrique des monofilaments avec l'ajout de PBE est observée. Cette diminution est surtout marquée à partir de 30 % en poids.

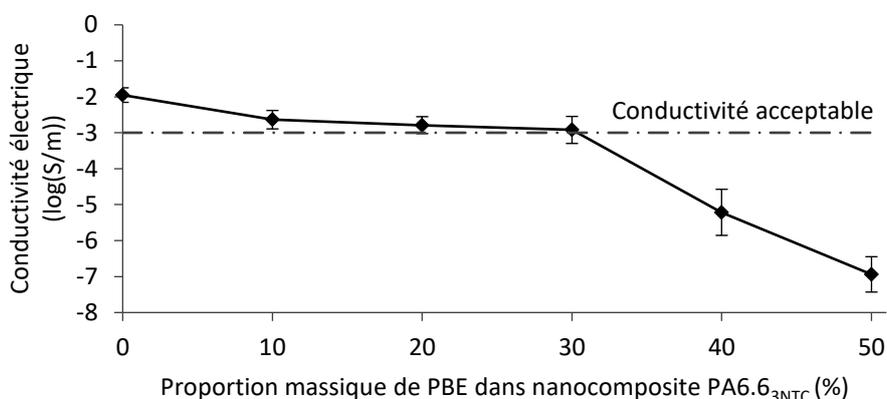


Figure 106 : Propriété électrique des monofilaments en fonction du taux de PBE dans le mélange

En ajoutant une faible proportion de PBE dans le PA6.6_{3NTC}, une morphologie nodulaire du PBE dans la matrice a été observée dans le paragraphe précédent (Partie II.2). Ainsi, la matrice étant le PA6.6_{3NTC}, les mélanges contenant moins de 30 % en poids de PBE ont une conductivité électrique acceptable d'environ 10^{-3} S/m. Une conductivité est définie comme acceptable lorsque qu'elle permet la mesure par des appareils usuels. Au-delà de 30 % en poids, l'inversion de phase augmente la distance entre les charges contenues dans les fibrilles de PA6.6 entraînant une forte diminution de la conductivité électrique des monofilaments.

III. 2. Détection d'eau par monofilament

Cette partie II.1 regroupe les deux principes de la détection d'eau (par absorption et court-circuit), ainsi que les études de prédiction de l'affinité du mélange avec l'eau selon les fractions massiques et la morphologie. Tous les essais de détection d'eau sont réalisés sur les monofilaments avant leur mise en œuvre dans la membrane.

III.2.a. Prédiction de la détection de l'eau

Deux types d'études peuvent être réalisés en amont de la détection de l'eau pour anticiper la sensibilité des monofilaments. D'une part, le paramètre d'interactions de Flory-Huggins utilise les paramètres de solubilité d'un polymère et du solvant pour prédire de manière simple les interactions de Van der Waals qui peuvent se créer entre les deux. D'autre part, la mesure de l'angle de contact peut également donner une indication sur l'affinité du mélange avec l'eau. Elle permet de définir la propriété hydrophile d'un film en contact avec une goutte d'eau.

Chapitre E.

- **Modèle de Flory-Huggins**

Le modèle de Flory-Huggins, développé dans le chapitre A, partie III.1.e, est appliqué pour prédire l'affinité du polymère avec l'eau. Comme la morphologie varie en fonction de la formulation, la matrice en contact avec l'eau n'est pas la même selon la proportion de PBE. Jusqu'à 30 % en poids d'élastomère, la matrice est le PA6.6_{3NTC}. Au-delà, la matrice devient le PBE. Par conséquent, les interactions entre l'eau et la matrice changent, modifiant la sensibilité du monofilament. Le Tableau 14 montre le paramètre de Flory-Huggins, noté χ_{1-2} , du PA6.6 et PBE avec l'eau. Sa valeur est plus faible avec le polyamide (2,89), qu'avec l'élastomère (7,14). En conclusion, les mélanges semblent avoir une meilleure affinité avec une matrice en polyamide, c'est-à-dire, avec une faible proportion de PBE.

Tableau 14 : Paramètre de Flory-Huggins χ_{1-2} (Polymère-Eau) selon le polymère du mélange

		Eau
	Volume molaire (cm^3/mol)	18,1
	Paramètre de solubilité ($\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$)	47,9
PA66	28	2,89
PBE	16,6	7,14

- **Angle de contact**

L'affinité de la matrice avec l'eau peut également être étudiée à travers les angles de contact. La méthode, décrite dans le Chapitre B, partie III.1.a, est basée sur l'observation par goniométrie d'une goutte d'eau déposée sur un film. Autrement dit, elle s'appuie sur la mesure de l'angle de contact entre la goutte et le solide. La Figure 107 montre l'influence de la proportion d'élastomère dans le mélange sur les angles de contact.

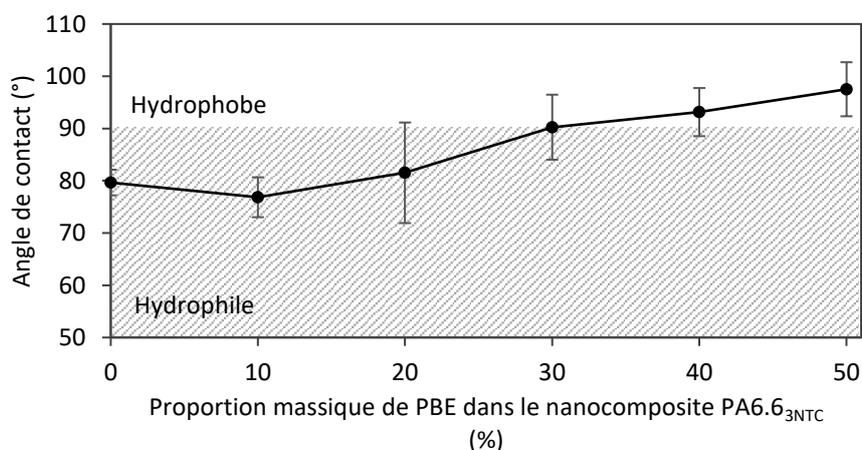


Figure 107 : Angle de contact : Etude de la propriété hydrophile ou hydrophobe des mélanges PA6.6_{3NTC}/PBE en fonction de la proportion massique d'élastomère

Chapitre E.

L'ajout d'élastomère augmente l'angle de contact. Il possède une composante polaire très faible, soit 1,77 mN/m à température ambiante, contrairement à celle du PA6.6_{3NTC}, soit 4,27 mN/m. Ainsi, plus il y a d'élastomère dans le mélange, plus l'angle de contact est important. Il est possible de remarquer qu'à l'inversion de phase, à 30 % en poids de PBE, l'angle de contact est à 90°, soit à la limite entre une propriété hydrophile et hydrophobe. Par conséquent, les mélanges avec une faible proportion d'élastomère, possèdent une propriété définie comme hydrophile (angle de contact inférieur à 90°). Cette hydrophilie est favorisée par la morphologie nodulaire du PBE dans la matrice en polyamide chargé. À l'inverse, la morphologie fibrillaire avec une matrice en élastomère présente un angle de contact supérieur à 90°, et donc une propriété hydrophobe. Le caractère hydrophile du mélange dépend de la nature du polymère le plus en contact avec la goutte d'eau, donc de la nature de la matrice. Tout comme la prédiction avec le modèle de Flory-Huggins, les mélanges avec une faible proportion d'élastomère, ou autrement dit avec une matrice en polyamide, semble avoir une meilleure affinité avec l'eau. Pour confirmer ces prédictions, l'étude de la sensibilité est ensuite réalisée.

III.2.b. Détection d'eau par absorption

La sensibilité du détecteur d'eau (S_w) par le principe d'absorption est basée sur la variation de la conductivité électrique intrinsèque du filament. Elle correspond au taux entre la conductivité initiale du monofilament (sec) et celle du monofilament immergé après 24 h. L'état de l'art a permis de mettre en avant l'influence de la conductivité initiale et de la morphologie des mélanges sur la détection de l'eau (Chapitre A, partie III.1). La sensibilité est représentée sur la Figure 108 (en gris) en fonction de la proportion de PBE dans le PA6.6_{3NTC} et de la conductivité initiale des mélanges (trait noir). D'après la Figure 108, il est possible de distinguer deux types de variations.

- Les mélanges à conductivité initiale élevée ont une sensibilité **positive**: de 43±13 % à 28±20 % avec un pourcentage de 0 à 30 % en poids de PBE.
- Les mélanges à faible conductivité ont une sensibilité **négative**: respectivement -26±22 % et -51±30 % pour 40 et 50 % en poids de PBE.

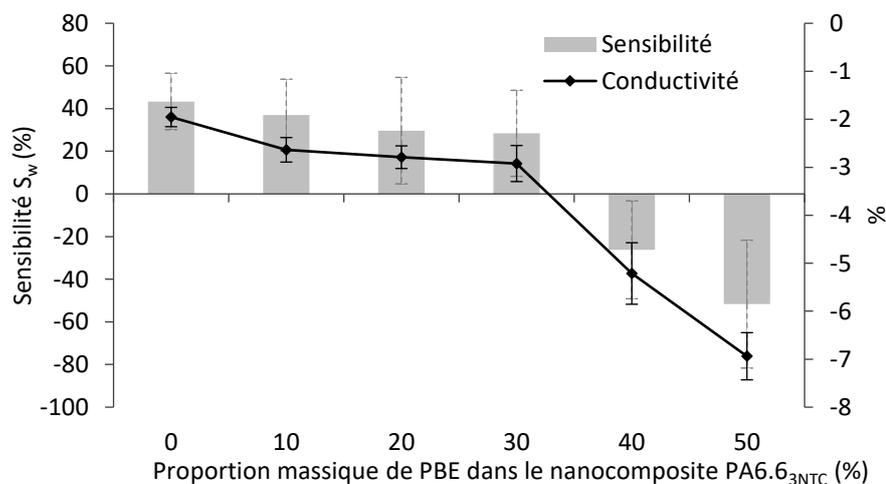


Figure 108 : Sensibilité à 24 h d'immersion dans l'eau des mélanges PA6.6_{3NTC}/PBE en différents ratios

Chapitre E.

En comparant les valeurs de S_w des mélanges, il est possible d'émettre des hypothèses concernant l'influence de la morphologie. Pour les échantillons ayant une morphologie nodulaire avec une matrice en PA6.6_{3NTC}, l'augmentation de la conductivité semble s'expliquer par les interactions entre l'eau, la matrice et les NTC. L'eau adsorbée permet d'augmenter le nombre de chemins conducteurs entre les NTC. De plus, elle crée des interactions ioniques entre les groupements polaires du polyamide, améliorant la mobilité ionique.

A l'inverse, une S_w négative est lié à l'inversion de la morphologie du mélange. Par hypothèse, l'eau permet l'effet CPS. Autrement dit, le gonflement des fibrilles PA6.6_{3NTC} entraînent l'augmentation de la distance entre les NTC et réduisent la conductivité du monofilament.

En conclusion, l'affinité entre l'eau et la matrice qui est visible par l'augmentation de la conductivité, semble plus importante sur les mélanges avec une faible proportion massique d'élastomère. Ces phénomènes sont donc en adéquation avec les prédictions réalisées dans le paragraphe précédent à travers le modèle de Flory-Huggins et de l'angle de contact.

III.2.c. Détection d'eau par court-circuit

Comme vu précédemment, signal du court-circuit dépend de plusieurs paramètres : la distance entre les deux monofilaments parallèles, leurs propriétés et celles de l'eau (fixées dans la Partie IV.2 (Chapitre B)). L'électrolyse de l'eau permet le transport des ions H^+ entre l'anode et la cathode. Dans cette étude, l'eau est uniquement perçue comme un interrupteur qui ferme le circuit électrique par son contact avec les deux monofilaments. L'influence de sa conductivité ionique sera traitée postérieurement dans le chapitre F. Dans la Figure 109, la conductance du court-circuit n'est mise en corrélation qu'avec conductivité initiale du monofilament selon le taux de PBE.

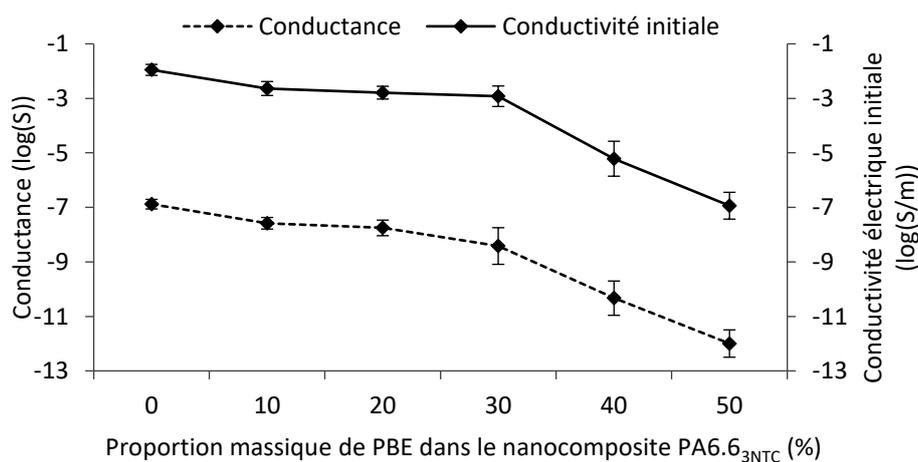


Figure 109 : Court-circuit (trait pointillé) et conductivité initiale (trait plein) des monofilaments en fonction de leur formulation

Le signal de détection est d'environ 10^{-7} à 10^{-9} S pour les mélanges allant de 0 à 30 % en poids de PBE. Comme pour la conductivité initiale, il diminue brutalement lors de l'inversion de phase. Pour le

Chapitre E.

PA6.6_{3NTC}60/PBE40, la conductance est de 10^{-11} S. Le signal est donc meilleur lorsque la propriété électrique du monofilament est élevée et donc lorsque le taux de PBE est faible.

III. 3. Détection de contrainte mécanique

À la suite de l'étude de la détection d'eau, les monofilaments sont mis en œuvre dans la membrane afin d'étudier l'influence du PBE dans le PA6.6_{3NTC} sur la détection de la contrainte mécanique. Tout comme l'étude du PBE_{NTC+NCC}, aucun mélange n'a cassé dans la membrane durant le test de flexion trois points. Cependant, même en faisant varier la fraction massique, le suivi de la propriété électrique n'a pas permis la détection au moment de la fissuration.

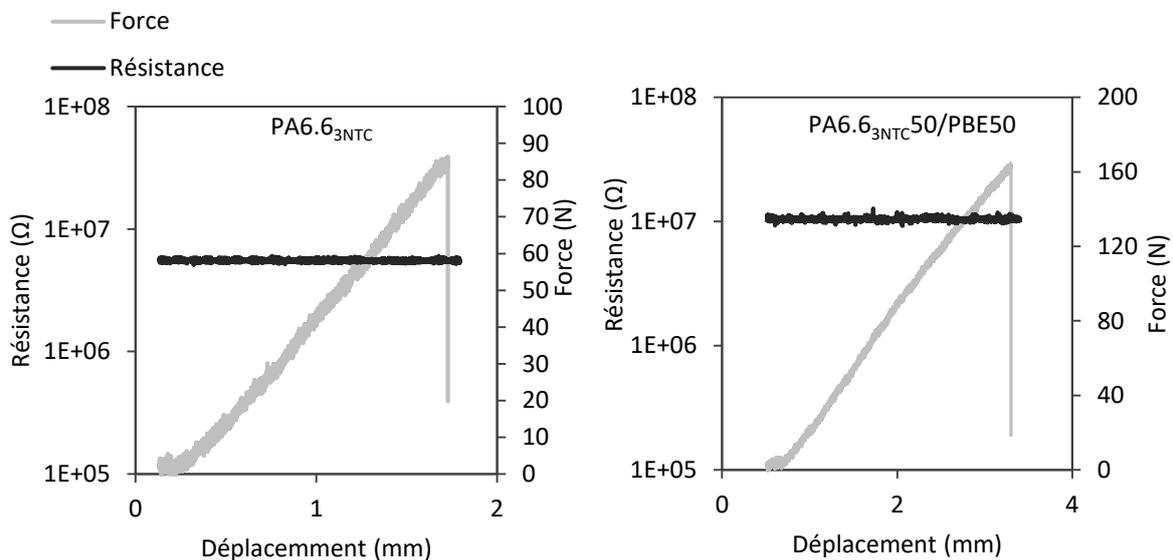


Figure 110 : Suivi de la conductance en fonction de la force appliquée sur la membrane

Comme l'indique la Figure 110, l'ajout de PBE vierge n'a pas permis d'évaluer la détection de la fissuration de la membrane. Ainsi, il est possible d'émettre l'hypothèse que soit les forces de compression et d'allongement se compensent, soit le monofilament ne reprend pas les forces appliquées sur la membrane. Ces dernières seraient donc uniquement reprises par la membrane. Un effet de glissement dans la membrane via une mauvaise interface peut donc être envisagé. Avec un diamètre moyen de 1,2 mm et une épaisseur de membrane de 2 mm, il est possible de considérer la position du monofilament dans le plan médian de la plaque. Autrement dit, il ne subit ni allongement, ni compression durant la déformation de la membrane, ce qui pourrait justifier l'absence de variation électrique.

Conclusion du chapitre E

Afin d'améliorer la détection d'une fuite d'eau tout en évitant la rupture du filament lors de la fissuration de la membrane, les propriétés du mélange immiscible PA6.6_{3NTC}/PBE ont fait l'objet de cette étude. L'élaboration du monofilament avec différentes fractions massiques a été réalisée par extrusion.

Dans un premier temps, les mélanges vierges et chargés ont été caractérisés afin d'observer l'influence de l'élastomère et des charges. Il est intéressant de noter que les propriétés mécaniques et électriques dépendent fortement de la morphologie tandis que les propriétés thermiques et rhéologiques sont quant à elles, plus influencées par la présence des charges conductrices. En effet, la morphologie du PA6.6_{3NTC}/PBE, observée par images MEB, varie en fonction de la fraction massique de l'élastomère. À faible proportion, il se trouve sous forme de nodules dans la matrice en PA6.6_{3NTC}. Inversement, à forte proportion, la morphologie devient fibrillaire avec une matrice en PBE. Les pertes de la conductivité électrique et des propriétés mécaniques (notamment l'allongement et la contrainte à la rupture) ont permis d'affiner et de mettre en évidence l'inversion de phase. Elle se situe entre 30 et 40 % en poids de PBE dans le mélange. L'immiscibilité du mélange est confirmée à travers les images MEB, MET et les deux températures de fusion correspondant à chacune des phases. De plus, l'étude du coefficient de mouillabilité et les images MET ont permis de confirmer la localisation des NTC dans le PA6.6. Les nanotubes semblent influencer la température de cristallisation et la fluidité du mélange en jouant le rôle d'agents nucléants. Dans la littérature, la diminution de la fluidité causée par l'incorporation de charges dans un mélange peut être un frein à sa mise en œuvre. Par conséquent, l'incorporation de PBE est nécessaire pour augmenter la fluidité du PA6.6 chargé.

À la suite de la caractérisation des mélanges, cette étude s'est concentrée principalement sur la partie détection. Bien que la détection de contrainte mécanique soit étudiée, aucune variation de conductivité électrique n'est observée lors de la fissuration. Pour la détection chimique, le comportement des monofilaments en contact avec l'eau dépend non seulement de la conductivité électrique initiale, visible avec le court-circuit, mais également par extension, de la morphologie. Mis en évidence avec le principe d'absorption, la nature de la matrice conditionne la variation de la propriété électrique lors de l'immersion des monofilaments. La variation de la conductivité, appelée ici sensibilité du filament de détection, est principalement liée à l'affinité entre la matrice et l'eau. La matrice possède une plus grande surface de contact avec l'eau que le polymère sous forme de nodules ou de fibrilles. Elle permet donc de définir la prépondérance des phénomènes entre la création de chemins conducteurs (sensibilité positive) ou la dépercolation des charges (sensibilité négative). Cependant, une faible valeur de sensibilité (inférieure à 100 %) avec un fort écart-type est remarquée. Ainsi, l'objectif est de stabiliser et d'augmenter les valeurs de sensibilité afin de rendre le détecteur le plus reproductible possible. Pour cela, le filament de détection peut être élaboré par filage en voie fondue pour stabiliser la propriété électrique et d'augmenter la surface de contact. Or, ce mélange immiscible en PA6.6_{3NTC}/PBE n'a pas permis de le transformer sous forme de multifilaments dû à sa mauvaise interface entre les deux polymères et à une déformation sous les filières réduites via une déformation élongationnelle faible. Par conséquent, le prochain chapitre se concentre sur le développement d'un mélange PET_{NTC}/PBT en vue de l'étape de filage en voie fondue, de l'optimisation des paramètres machine et des procédés de mise en œuvre pour améliorer la sensibilité des multifilaments à l'eau et à la fissuration.

Chapitre F.

Détection d'eau via des filaments à base de PET_{NTC}/PBT

Préambule	124
Partie I. Propriétés du nanocomposite monophasique PET_{NTC}	124
I. 1. Fluidité du nanocomposite.....	124
I. 2. Propriétés physiques du nanocomposite	125
I. 3. Propriétés électriques	128
Partie II. Propriétés du mélange partiellement miscible PET_{NTC}/PBT	130
II. 1. Fluidité du mélange.....	130
II. 2. Morphologie des mélanges et localisation des charges.....	132
II. 3. Propriétés mécaniques.....	135
II. 4. Propriétés électriques	137
Partie III. Elaboration du filament de détection par filage en voie fondue	138
III. 1. Propriétés mécaniques.....	138
III. 2. Propriété électrique	141
Partie IV. Système de détection	141
IV. 1. Détection de l'eau par monofilaments	142
IV. 2. Détection de l'eau par multifilaments	144
IV. 3. Détection mécanique par multifilaments	146
Conclusion du chapitre F.....	147

Préambule

Le chapitre précédent (Chapitre E) a permis d'étudier un mélange de polymères immiscibles chargés entre un CPC (pour la détection de l'eau) et un polymère isolant (pour la fluidité du mélange et la résistance à la rupture lors de la fissuration de la membrane). Ce mélange est développé à partir du thermoplastique chargé PA6.6_{3NTC} et de l'élastomère PBE. Une corrélation entre la formulation, la morphologie et les propriétés de détection a pu être analysée. Cependant, le caractère immiscible et la mauvaise interface entre les deux polymères n'a pas permis le passage de cette formulation sous forme de multifilaments par filage en voie fondue. Pour pallier ce problème, ce dernier chapitre (Chapitre F) fait l'objet d'étude sur le mélange partiellement miscible PET_{NTC}/PBT. Ces polymères sont choisis pour leur température de fusion, supérieure à 230 °C, assurant leur insertion dans le procédé industriel de fabrication du voile de verre. De plus, ce mélange a déjà démontré des facilités de mise en œuvre par filage en voie fondue dans la littérature [174]. Les deux premières parties de ce Chapitre F traite de la caractérisation sous forme de monofilaments en sortie d'extrusion. La morphologie et les propriétés thermiques, rhéologiques, mécaniques et électriques sont étudiées. À la suite de ces caractérisations, certaines formulations sont sélectionnées et développées sous forme de multifilaments. Enfin, les propriétés de détection des monofilaments et multifilaments sont étudiés dans la dernière partie.

Partie I. Propriétés du nanocomposite monophasique PET_{NTC}

Comme décrit dans la Partie II.1.a (Chapitre B), les monofilaments sont d'abord développés par extrusion avec un diamètre d'environ 1,2 mm en vue de leur transformation en filage voie fondue. Dans une première partie, seul le nanocomposite PET_{NTC} est étudié pour observer l'influence des NTC sur le polymère. La fraction massique de charges varie de 0 à 5 % en poids afin de définir le seuil de percolation électrique. Le rôle des NTC sur la filabilité et la résistance à la rupture sont examinés à travers les propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques du monofilament.

I. 1. Fluidité du nanocomposite

L'indice de fluidité permet de prédire l'écoulement d'une formulation lors de sa transformation en filage voie fondue à une température fixée. Pour améliorer la filabilité du nanocomposite, sa valeur optimale de MFI doit être comprise entre 15 et 30 g/10min à sa température de transformation, c'est-à-dire à la température au niveau des filières. Comme vu dans les études précédentes, l'introduction de NTC influence la fluidité du polymère et donc sa filabilité. La Figure 111 représente l'indice de fluidité à 265 °C et sous une charge de 2,16 kg. Il est possible d'observer une nette diminution de la fluidité avec l'ajout des charges carbonées. Les formulations contenant 4 et 5 % en poids de NTC ne sont pas assez fluides pour effectuer la mesure à cette température. Il a donc fallu augmenter leur température à 345 °C pour obtenir leur MFI à respectivement 58 et 18,6 g/10min.

Chapitre F.

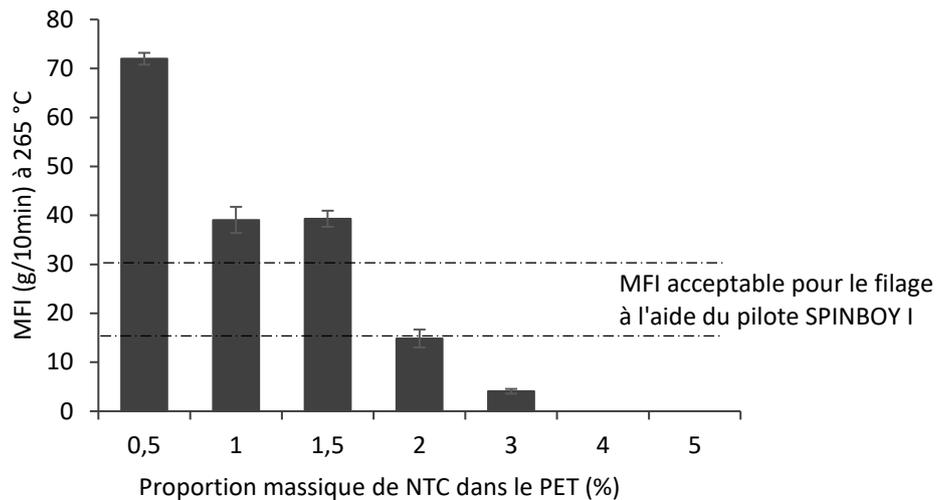


Figure 111 : Influence des NTC sur l'indice de fluidité du PET à 265 °C et 2,16kg

Cette diminution de la fluidité coïncide avec les conclusions précédentes. Autrement dit, la formation du réseau conducteur réduit la mobilité des chaînes du PET. Ce phénomène est confirmé dans d'autres études de la littérature [222,223]. Selon Bitenieks *et al.* [222], l'ajout de NTC dans le PET affecte ses propriétés viscoélastiques en augmentant son module de conservation. Cette augmentation de la viscosité peut être expliquée le rôle des NTC agissant comme des agents nucléants dans le PET. Pour pouvoir filer une formulation à cette température, le choix s'est porté sur l'amélioration de la fluidité des nanocomposites proche des bornes acceptables, comme le PET_{2NTC} ou PET_{3NTC}. Cette amélioration sera développée dans la partie suivante de ce chapitre (Partie II.2).

I. 2. Propriétés physiques du nanocomposite

Les propriétés mécaniques des monofilaments sont examinées afin d'estimer leur capacité de déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane et en vue de leur incorporation dans le process de fabrication du voile de verre. Ainsi, l'influence des NTC sur le module d'Young, l'allongement et la contrainte à la rupture est déterminée. Afin de comprendre le rôle des charges au sein de la matrice, des analyses thermiques en DSC complètent cette partie I.2.

I.2.a. Comportement mécanique

Les propriétés mécaniques des monofilaments sont étudiées en fonction de la fraction massique de NTC dans le PET (Figure 112). La contrainte à la rupture augmente jusqu'à 13 MPa avec l'incorporation de 2 % en poids de NTC dans le polymère (Figure 112a). Avec une concentration de charges supérieure à 2 %, une inversion de pente est observable, soit une diminution de la contrainte à la rupture de 18 MPa entre 2 et 4 % en poids de NTC. Concernant l'allongement à la rupture (Figure 112b) et le module d'Young (Figure 112c), la rupture de pente est observable entre 3 et 4 % en poids de NTC dans le PET.

Chapitre F.

Entre ces deux concentration de charges, l'allongement à la rupture du monofilament chute de 7 % tandis que son module d'Young augmente de 1 704 MPa.

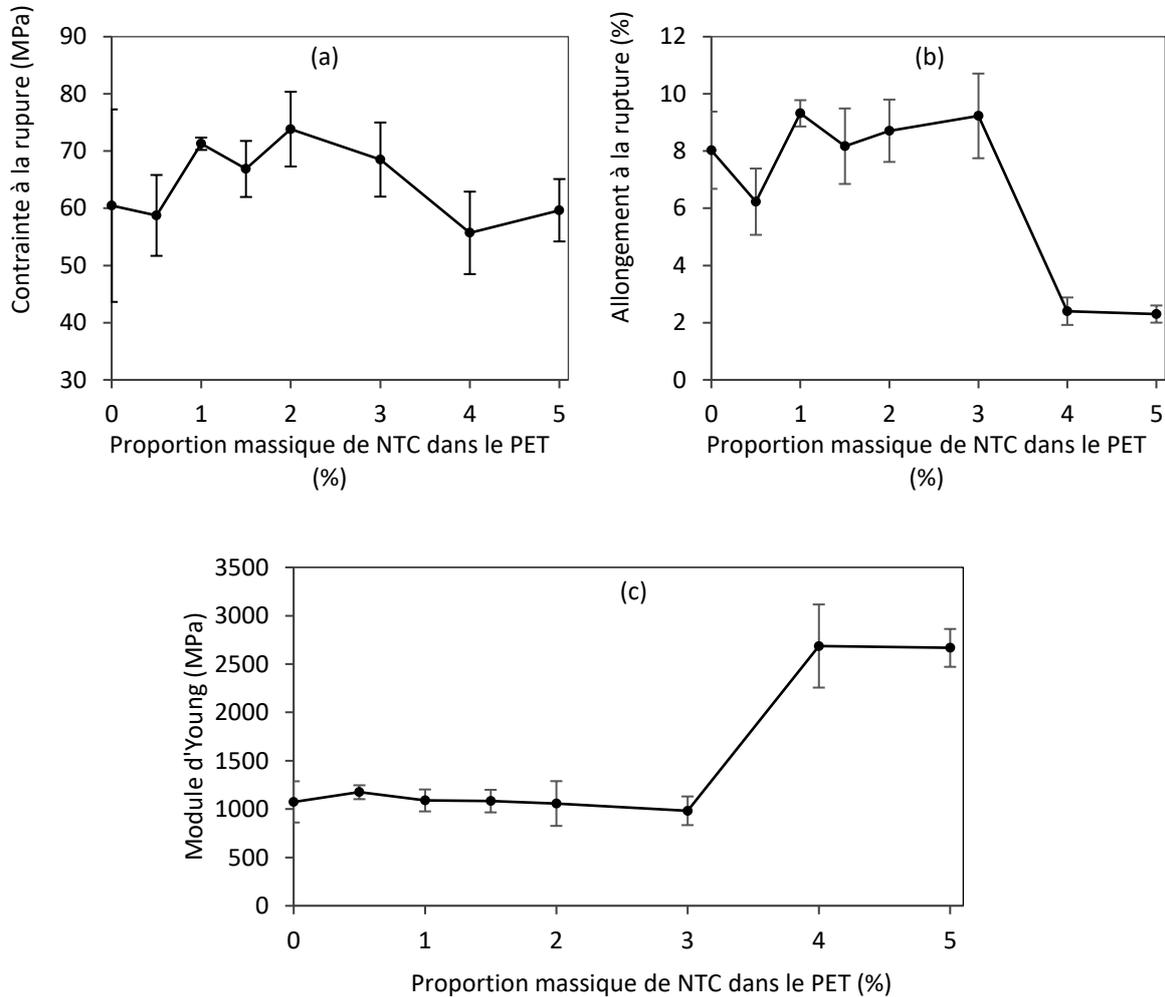


Figure 112 : Influence de la fraction massique des NTC dans le PET sur la contrainte à la rupture (a), l'allongement à la rupture (b) et le module d'Young (c)

L'introduction d'une faible quantité de NTC augmente légèrement la contrainte à la rupture, soit de 60 à 73 MPa pour respectivement 0 et 2 % en poids de NTC. Selon leur étude du PET recyclé/NTC [224], Chowreddy *et al.* ont constaté une augmentation de la résistance à la traction avec l'introduction de 0,25 % en poids de NTC. Ils ont attribué ce résultat à un effet de renforcement de la matrice avec une faible concentration des charges dispersées dans le polymère de manière homogène. À l'inverse, d'après la Figure 113 représentant la courbe de la force en fonction de l'allongement, une chute brutale de l'allongement à la rupture provoquant un accroissement du module d'Young (Figure 112c) sont constatés pour les nanocomposites à forte concentration de NTC, soit supérieure à 4 % en poids.

Chapitre F.

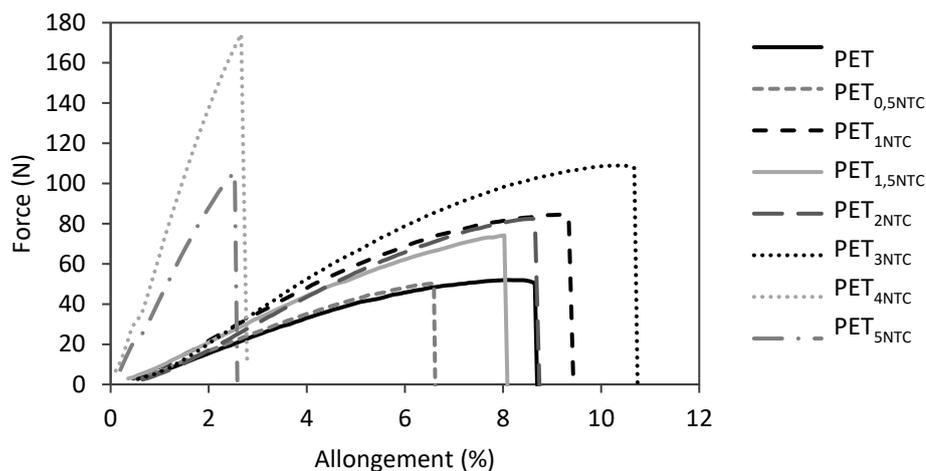


Figure 113 : Courbes de la force en fonction de l'allongement des différentes proportions massiques de NTC dans le PET (%)

Cette augmentation de la rigidité des monofilaments PET_{4NTC} et PET_{5NTC} peut être provoquée par la création d'agglomérats des NTC. Ces agglomérats sont considérés comme des défauts fragilisant le monofilament. Selon Jin *et al.* [225], les nanotubes se comportent comme des agents de réticulation chimiques. Ils limitent la mobilité des chaînes, et par conséquent, diminuent l'allongement à la rupture du filament en le rendant plus rigide. Pour approfondir ce résultat, les thermogrammes de DSC sont analysés.

1.2.b. Analyses thermiques

L'influence du taux de charges est investiguée sur les propriétés thermiques du PET. La Figure 114 montre la variation de la température de transition vitreuse (T_g) et des températures de fusion (T_f) et cristallisation (T_c) du PET en fonction du pourcentage massique des NTC incorporés.

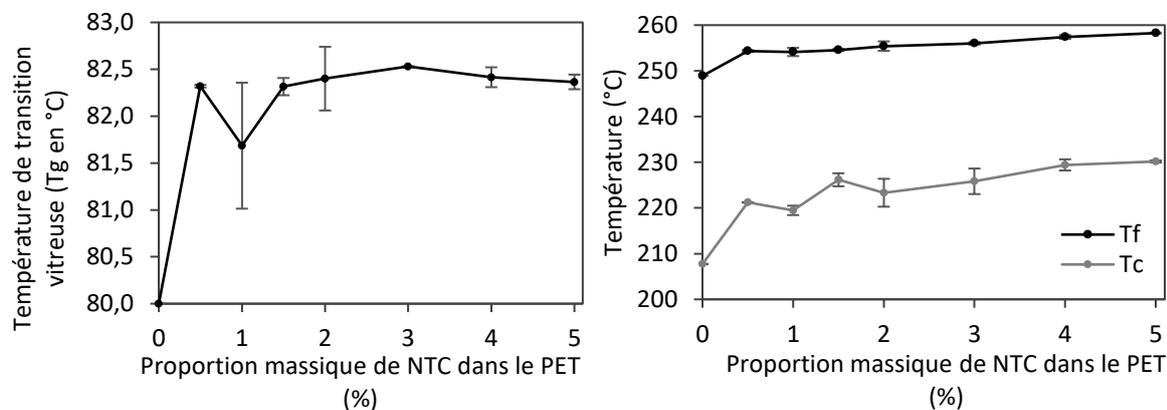


Figure 114 : Influence des NTC sur les températures de transition vitreuse (T_g) ainsi que de fusion (T_f) et cristallisation (T_c) du PET

Chapitre F.

Tout comme avec l'étude du PBE_{NTC} (Chapitre D, partie I.2) ou PA6.6_{3NTC}/PBE (Chapitre E, partie I.2), les NTC agissent sur le comportement de cristallisation du polymère. L'augmentation de la T_g du PET d'environ 2 °C avec l'introduction d'une faible quantité de charges (0,5 % en poids) n'est pas très significative contrairement à T_f et T_c qui augmentent respectivement de 6 et 14 °C. Par conséquent, ils possèdent un effet aussi nucléant sur le PET. Cet effet semble s'accroître avec la proportion de charges. En effet, la Figure 115 montre le taux de cristallinité du PET en fonction du taux de NTC. Ce taux est directement lié à l'enthalpie de fusion du polymère, c'est-à-dire à l'intégration du pic de fusion selon l'Eq. 15 (Chapitre B, Partie III.2).

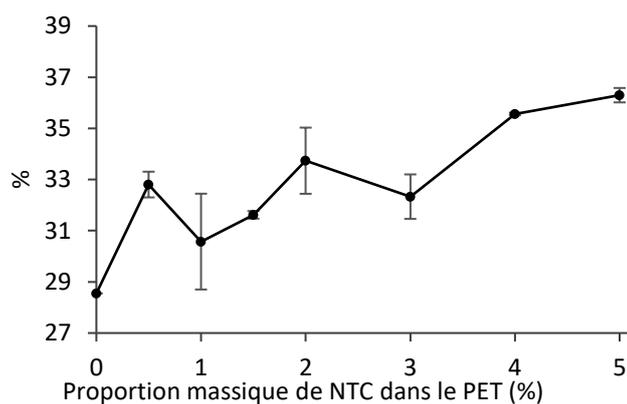


Figure 115 : Influence des NTC sur le taux de cristallinité du PET

Même si la température de fusion ne semble pas augmenter drastiquement (Figure 114), l'enthalpie quant à elle, croît même avec une faible proportion de nanotubes. Le taux de cristallinité passe de 34 % sans charge, à respectivement 38 % et 43 % avec 0,5 et 5 % en poids de NTC. Leurs interactions avec les chaînes macromoléculaires du PET favorisent sa cristallisation. Ce résultat peut être confirmé par de nombreuses études qui exposent leur capacité de nucléation sur les macromolécules du PET [226–228]. Ainsi, cela peut justifier le comportement mécanique des monofilaments qui présentent une fragilité et une rigidité plus élevée à fortes concentrations de NTC.

I. 3. Propriétés électriques

La Figure 116 met en évidence le seuil de percolation électrique du nanocomposite PET_{NTC}. Elle montre la conductivité électrique des monofilaments en fonction de la fraction massique des charges dans le polymère. Il est possible d'observer le saut de conductivité entre 1 et 1,5 % en poids de NTC.

Chapitre F.

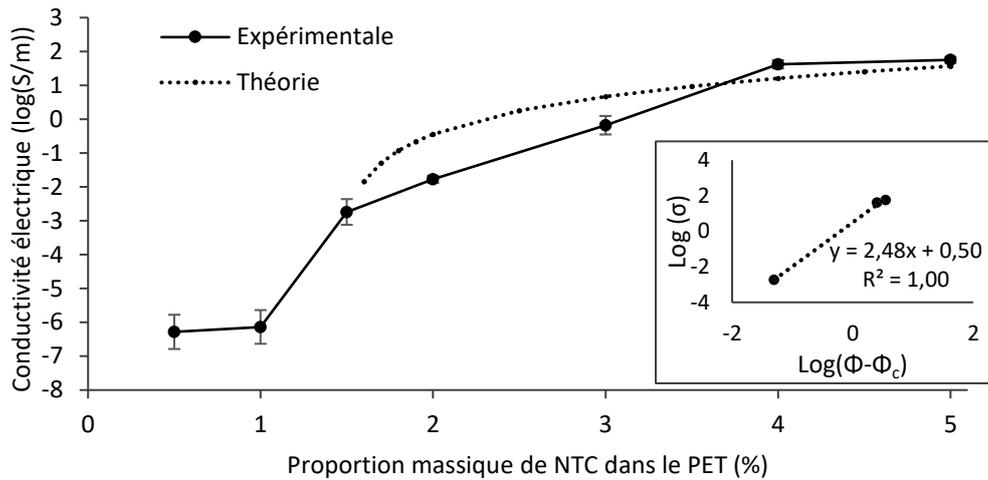


Figure 116 : Conductivité électrique du nanocomposite PET_{NTC} extrudé selon la fraction massique de NTC avec la courbe logarithmique de σ en fonction de $\Phi - \Phi_c$

Comme pour l'étude du $PBE_{NTC+NCC}$ (Chapitre D, partie I.5), le taux de charges au plus proche du seuil de percolation est calculé à partir du modèle de Kirkpatrick [200] et Zallen [201]. La concentration et l'exposant critiques sont déterminés à l'aide des valeurs expérimentales et de l'équation régissant la conductivité au-dessus du seuil de percolation qui est définie dans le chapitre D (Partie III.1 (Eq. 21)). Comme le montre la Figure 116, la courbe de la conductivité électrique expérimentale s'accorde plus ou moins bien avec le modèle théorique (trait pointillé). Le meilleur ajustement de l'extrapolation linéaire a permis d'obtenir une valeur de t de 2,48 et de Φ_c égale à 1,45 % en poids. L'exposant critique est proche de ceux trouvés dans la littérature [3], bien qu'il soit légèrement supérieur à celui défini pour les systèmes tridimensionnels (3D), soit environ 2 [229]. Φ_c est également conforme aux valeurs de la littérature qui varie entre 0,9 % en poids de NTC pour le nanocomposite élaboré en voie solvant [223] et 1,5 % en poids en électrospinning [230].

La Figure 117 montre les images MEB de la formulation PET_{2NTC} (au-dessus du seuil), à l'échelle 10 et 2 μm . Il est possible de mesurer la longueur des charges, soit environ 450 à 500 nm. La formation d'agglomérats ainsi que leur bonne dispersion et distribution permettent la création de réseaux conducteurs. Ce réseau permet une bonne conductivité du monofilament, ce qui confirme le résultat de Φ_c inférieur à 2 % en poids.

Chapitre F.

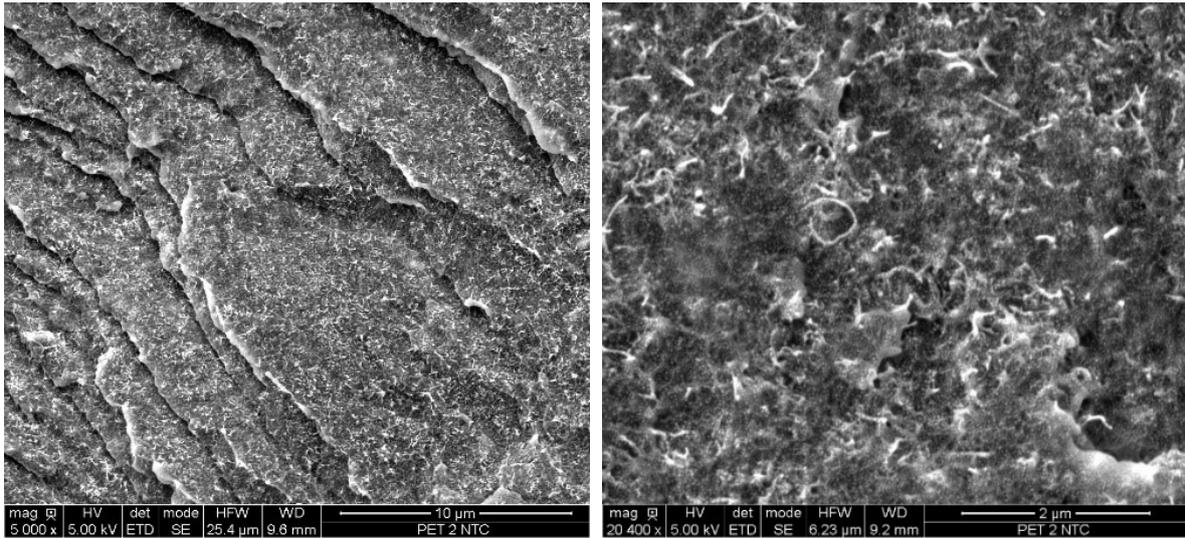


Figure 117 : Images MEB du nanocomposite PET_{2NTC} (échelles de 10 et 2 μm)

Partie II. Propriétés du mélange partiellement miscible PET_{NTC}/PBT

Connu dans la littérature pour améliorer la fluidité du mélange ainsi que sa filabilité [174,231], le polymère thermoplastique PBT est incorporé par une seconde extrusion en proportion massique variant de 0 à 60 % en poids. Comme décrit dans le chapitre B (Partie II.1.a) les monofilaments sont développés avec un diamètre d'environ 1,2 mm afin de pouvoir les comparer aux nanocomposites PET_{NTC} de référence. Cela permet d'étudier l'influence du mélange sur les propriétés rhéologiques, thermiques, mécaniques et électriques.

II. 1. Fluidité du mélange

Le MFI est obtenu en faisant varier la fraction massique du PBT dans la formulation. Les essais sont réalisés sous une charge de 2,16 kg à une température de 260 °C pour les mélanges vierges (Figure 118), 265 °C pour les mélanges chargés PET_{2NTC}/PBT (Figure 119a) et 278 °C pour les mélanges chargés PET_{3NTC}/PBT (Figure 119b). L'incorporation du PBT joue un rôle important sur la fluidité du mélange.

Chapitre F.

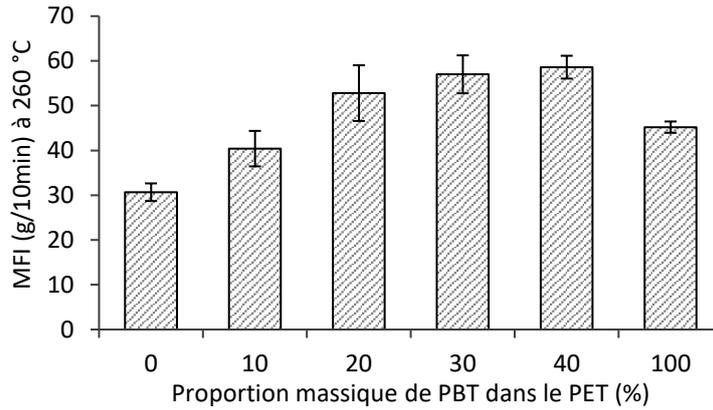


Figure 118 : Influence de la fraction massique de PBT sur les valeurs de MFI du PET à 260°C, 2,16kg

D'après la Figure 118, l'introduction du PBT dans le mélange vierge permet d'augmenter significativement sa fluidité, soit de 30 à 59 g/10min pour 0 à 40 % en poids de PBT. Dans plusieurs études [173,174], cette augmentation de la fluidité correspond à la diminution de la viscosité. Dans leurs travaux [231], Mishra *et al.* ont expliqué ce phénomène par la ségrégation partielle des phase PET et PBT, pour une concentration de PBT supérieure à 4 % en poids. Cette séparation limite l'effet d'enchevêtrement entre les macromolécules des deux polymères. Ainsi, ils ont comparé le comportement du PBT similaire à un agent rhéofluidifiant dans la matrice PET.

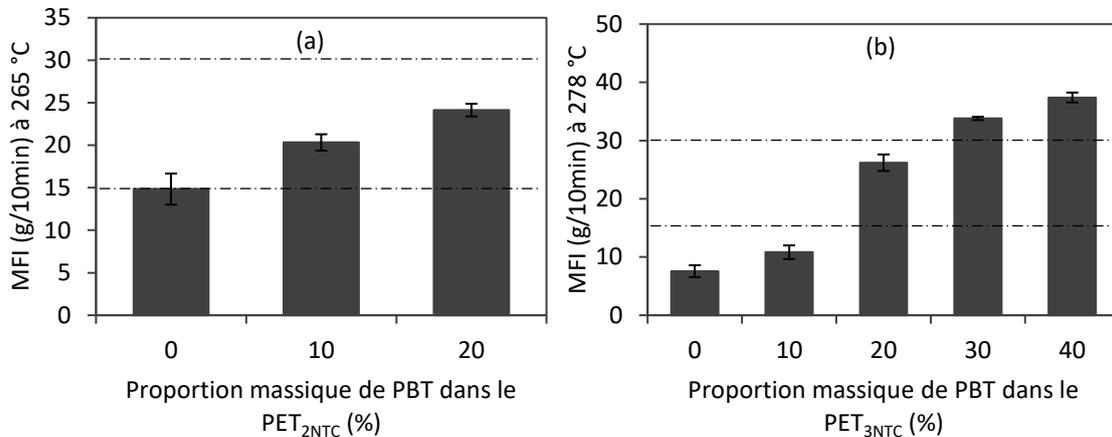


Figure 119 : Indice de fluidité en fonction du taux de PBT sur les nanocomposites PET_{2NTC} (a) et PET_{3NTC} (b)

D'après les Figure 119a-b, le PBT permet d'augmenter la fluidité du mélange chargé en limitant ainsi l'impact des NTC sur la mobilité des chaînes du PET. Sur la Figure 119a, l'ajout de seulement 10 % en poids de PBT permet d'obtenir une valeur de MFI acceptable (bornes en pointillé) pour le filage en voie fondue du PET_{2NTC} à 265 °C, soit 20,3 g/10min. Sur la Figure 119b, à partir de 20 % en poids de PBT dans le PET_{3NTC} à 278 °C, la fluidité du mélange augmente significativement, soit de 15 g/10min. La filabilité pourra être améliorée en modulant la température de mise en œuvre (détaillée dans la partie suivante sur l'élaboration du multifilament (Partie III)).

II. 2. Morphologie des mélanges et localisation des charges

II.2.a. Analyse de la morphologie par images MEB

Les images MEB en coupes transversales sont réalisées sur différentes formulations afin de comprendre l'influence du PBT les propriétés du mélange. La Figure 120 montre les images MEB du PET_{2NTC}80/PBT20 à l'échelle 5 μm et PET_{1NTC}90/PBT10 à l'échelle 10 μm . La visualisation de ces images ne permet pas une bonne distinction de la séparation des phases du PET et PBT. Cependant, il est possible de visualiser une bonne dispersion et une bonne distribution des NTC au sein du mélange.

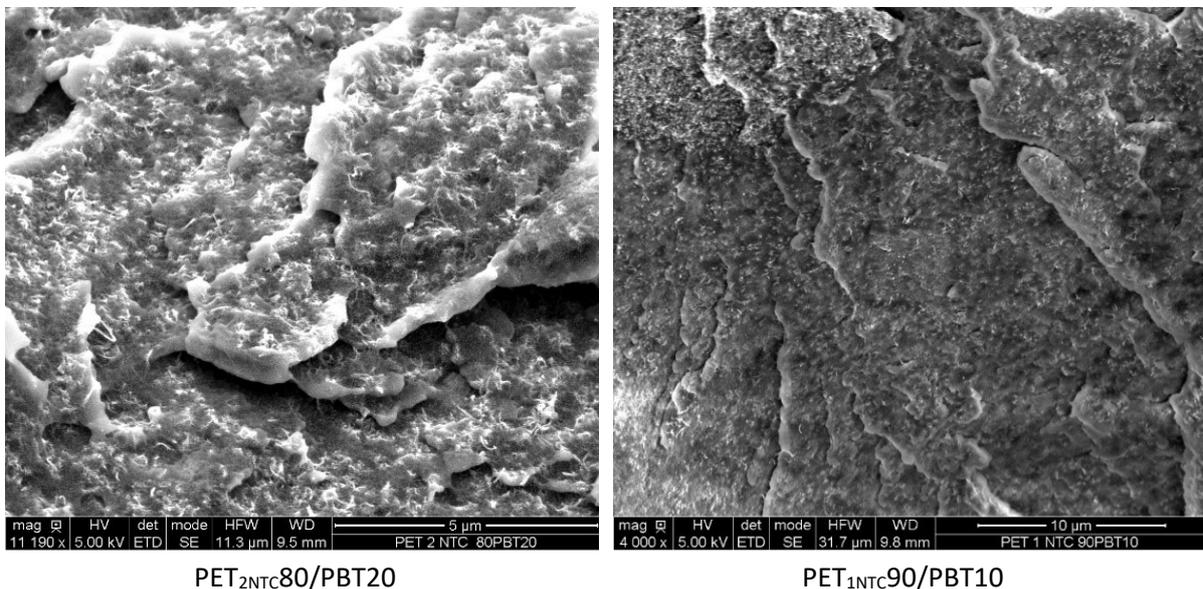


Figure 120 : Images MEB : PET_{2NTC}80/PBT20 (échelle 5 μm) et PET_{1NTC}90/PBT10 (échelle 10 μm)

Le mélange est mis en œuvre par deux extrusions successives. Les charges sont mélangées au PET dans une première extrusion avant d'ajouter le PBT au nanocomposite. Sur ces images, les nanotubes semblent s'être délocalisés dans les deux polymères. Néanmoins, des images TEM seraient nécessaires pour confirmer cette délocalisation. Dans le paragraphe suivant, cette hypothèse est appuyée par une évaluation des énergies de surface.

II.2.b. Analyse de la morphologie à travers les énergies de surface

A travers l'étude du PA6.6_{3NTC}/PBE, une prédiction est apportée sur préférence de localisation des NTC au sein du polymère possédant la plus forte composante polaire aux températures de mise en œuvre. Or dans cette étude, le Tableau 15 montre une composante polaire à 275 °C approximativement similaire pour le PET et le PBT, soit 2,8 mN/m. Cette similitude pourrait expliquer que les charges n'ont pas de préférences de localisation et se délocalisent dans les deux polymères du mélange lors de la

Chapitre F.

seconde extrusion. Ce résultat est à nuancer car il s'applique difficilement aux mélanges miscibles. De plus, ces valeurs sont plus faibles que celles de la littérature [217], soit respectivement 6,2 et 7,4 pour le PET et le PBT. Par la suite, une étude de la morphologie à travers les propriétés thermiques est réalisée pour confirmer cette partielle miscibilité du mélange.

Tableau 15 : Energies de surface des composants du mélange à 275 °C

	Energies de surface (mN/m)	Composante polaire (mN/m)	Facteur correctif (mN/m/K)
PET	22,31	2,85	-0,065
PBT	18,51	2,81	-0,08
NTC	27,80	4,32	

II.2.c. Analyse de la morphologie à travers les propriétés thermiques

Selon la littérature [85,232], le mélange PET/PBT est partiellement miscible dans les zones amorphes. Ceci pourrait justifier la difficulté de différencier deux phases distinctes du PET et PBT aux images MEB. Pour confirmer la partielle miscibilité, une analyse des propriétés thermiques est effectuée. Les transitions thermiques des granulés en sortie d'extrusion sont obtenues par DSC selon le protocole détaillé dans le chapitre B (partie III.2). Deux cycles de températures sont réalisés allant de -20 à 300 °C avec une cinétique de 10 °C/min. Comme pour les études précédentes, le premier cycle a permis d'effacer l'historique thermique des échantillons afin de pouvoir les comparer.

Les thermogrammes de fusion et cristallisation du mélange vierge PET/PBT en fonction de la fraction massique du PBT sont tracés sur la Figure 121. Une seule température de fusion et de cristallisation est présente sur toutes les formulations. La cristallisation des deux polymères est presque simultanée, soit à respectivement 207 °C et 200 °C pour le PET et le PBT. Cependant, une baisse de la T_c est notable avec l'incorporation de PBT dans le PET : allant de 207 °C pour le PET vierge, à 173 °C pour le PET₆₀/PBT₄₀. Selon l'étude d'Escala *et al.* [233], les cristallisations indépendantes du PET et PBT se généreraient mutuellement. Ce phénomène peut provoquer la diminution de la cinétique de cristallisation du mélange, visible par la diminution de T_c sur la Figure 122 et Figure 121.

Chapitre F.

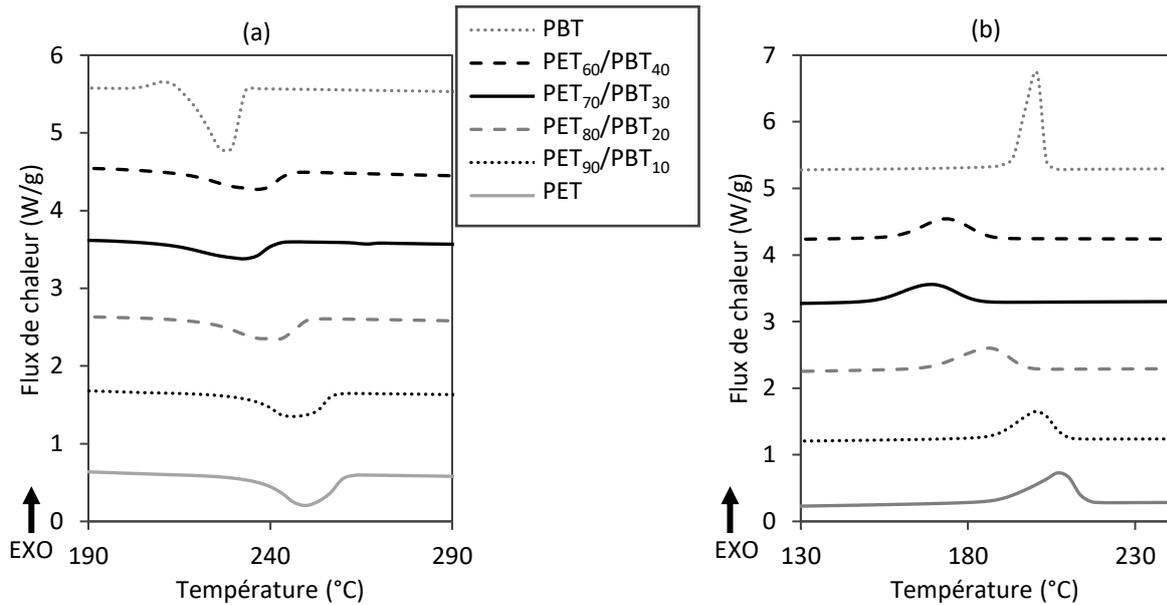


Figure 121 : Thermogramme de fusion (a) et de cristallisation (b) des mélanges vierges PET/PBT

L'unicité du pic de fusion n'est pas observée dans toutes les études de la littérature [234]. Cependant, similairement à l'observation développée dans l'étude d'Escala *et al.* [233], elle indiquerait une fonte simultanée des cristaux des polymères plutôt qu'une co-cristallisation. En effet, d'après la Figure 121, il est possible de voir une diminution de la T_f des mélanges, se rapprochant de la T_f du PBT avec l'ajout de ce dernier dans le PET. Autrement dit, le PET possède une T_f de 249 °C tandis que le PET₆₀/PBT₄₀ et le PBT vierge ont une T_f respectivement de 233 et 223 °C. Cette diminution de T_f et T_c est conforme aux résultats de la littérature [235,236]. Dans leurs travaux [237], Yu *et al.* ont révélé l'importance de la température et du cisaillement lors de la mise en œuvre des deux polymères. Selon eux, les conditions expérimentales influencent le degré d'enchevêtrement et la transestérification des chaînes de polymères et, par conséquent, la présence d'un ou plusieurs pics de cristallisation.

Par conséquent, une seule température de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion est observable sur les thermogrammes pour les mélanges (Figure 121). L'observation de ces caractéristiques thermiques permet d'utiliser la loi de Fox [238], reliant la T_g des polymères avec leur proportion massique à la T_g du mélange, pour confirmer la partielle miscibilité (Eq. 22).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Eq. 22}$$

où T_g sont les températures de transitions vitreuses des polymères 1 et 2 et celle du mélange (°C), W les taux massiques des polymères 1 et 2.

Chapitre F.

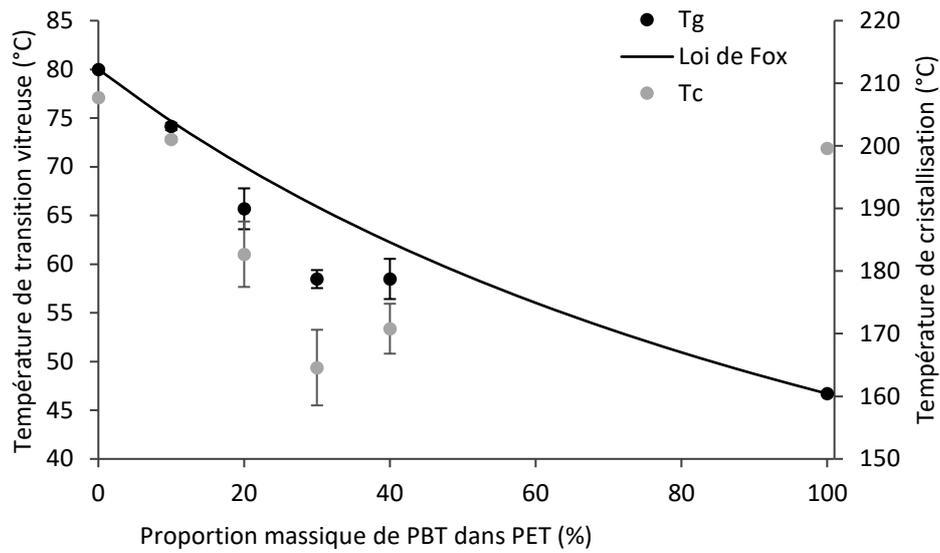


Figure 122 : Influence de la fraction massique de PBT sur la température de transition vitreuse (Tg) et cristallisation (Tc) du mélange vierge

D'après la Figure 122, il est possible de relever la Tg du PET, soit 80 °C et celle du PBT, soit 46,7 °C. Le coefficient de détermination du modèle, noté R^2 , est de 0,8. Il permet de valider avec plus ou moins de précision la corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques prédites par la loi de Fox. L'unicité de la Tg et la similitude des valeurs théoriques et expérimentales permettent de confirmer la miscibilité des phases amorphes du PET et PBT comme étudiée dans la littérature [85,234].

II. 3. Propriétés mécaniques

Comme pour le nanocomposite PET_{NTC}, les propriétés mécaniques sont définies dans l'objectif d'incorporer le filament dans le voile de verre sur la ligne de production d'Adfors Saint Gobain et d'améliorer sa résistance à la fissuration de la membrane. La contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young sont présentés sur la Figure 123 en fonction de la fraction massique de PBT dans le mélange vierge (PET/PBT) et chargé, PET_{3NTC}/PBT.

Chapitre F.

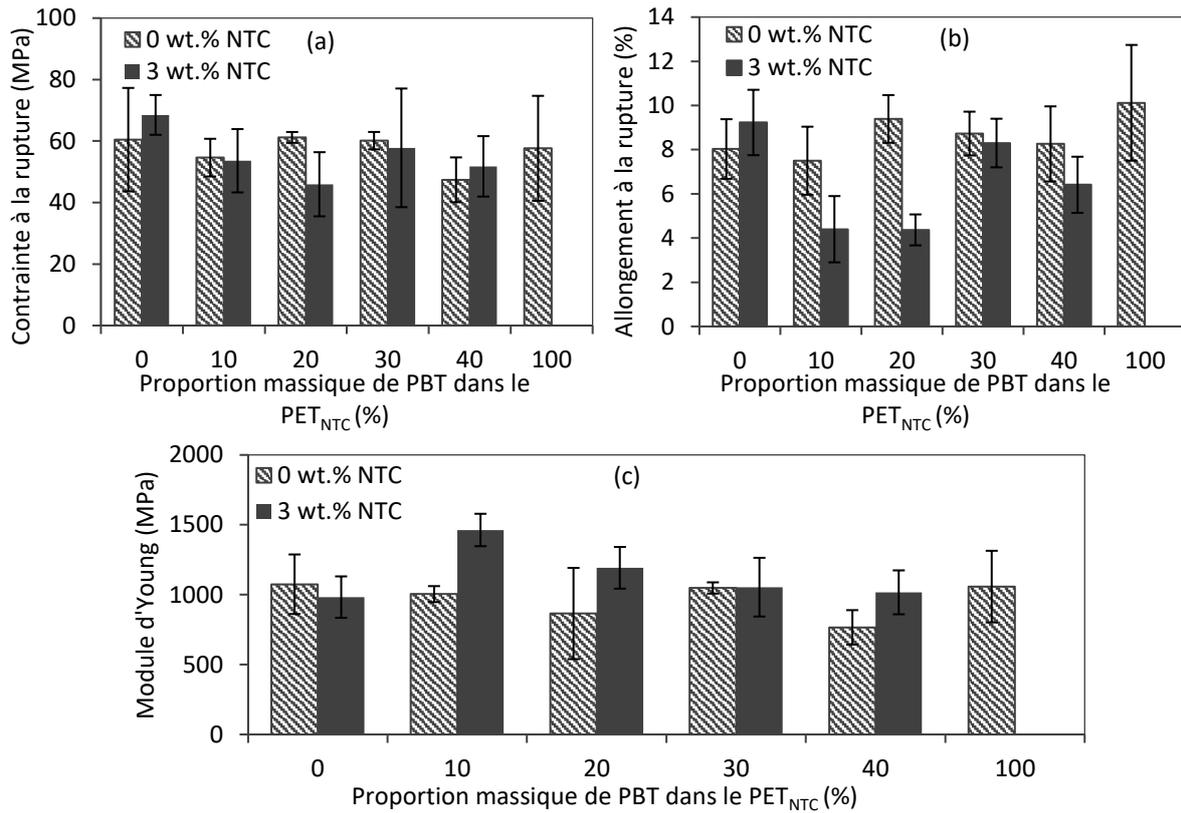


Figure 123 : Influence de la fraction massique de PBT sur les propriétés mécaniques du PET vierge et chargés avec 3 % en poids de NTC : contrainte (a) et allongement (b) à la rupture, Module d'Young (c)

L'ajout de PBT ne paraît pas influencer les propriétés mécaniques des mélanges vierges. En effet, le PET et le PBT semblent avoir des propriétés similaires comme par exemple, une contrainte à la rupture de respectivement 60 et 58 MPa. Différentes observations peuvent être présentées dans la littérature selon le procédé de mise en œuvre et les paramètres de tests. Par exemple, cette conclusion a également été explicitée dans les travaux de Didane [174]. À l'inverse, Szostak a observé une diminution de l'allongement à la rupture des mélanges réalisés par injection-moulage [239]. À plus faible proportion de PBT (de 0 à 15 % en poids), Ma *et al.* ont noté une amélioration de l'allongement des monofilaments PET/PBT [240].

D'un autre côté, l'ajout de PBT dans les mélanges chargés (PET_{3NTC}/PBT) semble jouer un rôle sur les propriétés mécaniques à faible proportion. À seulement 10 et 20 % en poids de PBT dans le mélange, la contrainte et l'allongement à la rupture diminue tandis que le module d'Young augmente. Cette diminution de l'allongement est également observée dans plusieurs études de la littérature [236,241]. Selon Ucpinar Durmaz *et al.* [241], cette limite d'élasticité est liée à la gêne de la mobilité des chaînes par la présence des nanocharges.

Cependant, cette observation est à nuancer car les écart-types, représentés par les barres d'erreur sur la Figure 123, sont assez importants. La conception de monofilaments par extrusion ne permet pas d'obtenir un diamètre et une morphologie parfaitement homogène. À la sortie de filière, le monofilament est peu étiré et refroidit assez rapidement. Ainsi, cette hétérogénéité possède donc une répercussion sur l'homogénéité des essais mécaniques.

Chapitre F.

II. 4. Propriétés électriques

La propriété électrique des mélanges est analysée sur les monofilaments contenant 0, 10 et 20 % en poids de PBT. La Figure 124 met en évidence le seuil de percolation des trois types de mélange (PET_{NTC} , $PET_{NTC90}/PBT10$ et $PET_{NTC80}/PBT20$) en fixant la fraction massique du PBT et faisant varier la proportion de charges conductrices dans le PET. Le passage de l'état isolant à conducteur est observé pour une concentration de NTC dans le PET entre 1 et 1,5 % en poids pour chaque fraction massique de PBT.

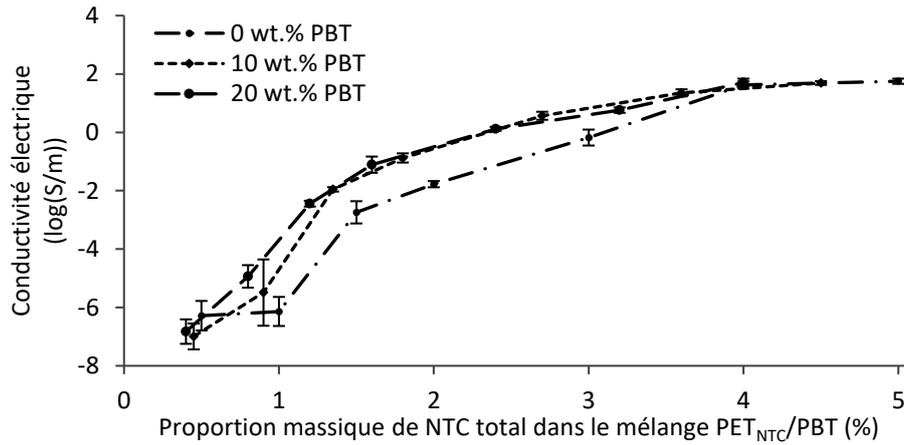


Figure 124 : Conductivité électrique en fonction de la proportion de NTC totale dans le mélange PET_{NTC}/PBT

Il semble que l'ajout de PBT diminue le taux de charges au seuil de percolation. Pour confirmer cette hypothèse, le modèle de Kirkpatrick permet de définir la concentration Φ_c au seuil de percolation des mélanges contenant 10 et 20 % en poids PBT. La Figure 125 montre les valeurs expérimentales et théoriques des conductivités électriques des mélanges. Les extrapolations linéaires visibles sur les graphiques de la Figure 125 permettent d'obtenir les valeurs de Φ_c et t des mélanges, soit :

- $\Phi_c = 1\%$ en poids et $t = 4,19$ pour le $PET_{NTC90}/PBT10$
- $\Phi_c = 1,01\%$ en poids et $t = 4,09$ pour le $PET_{NTC80}/PBT20$

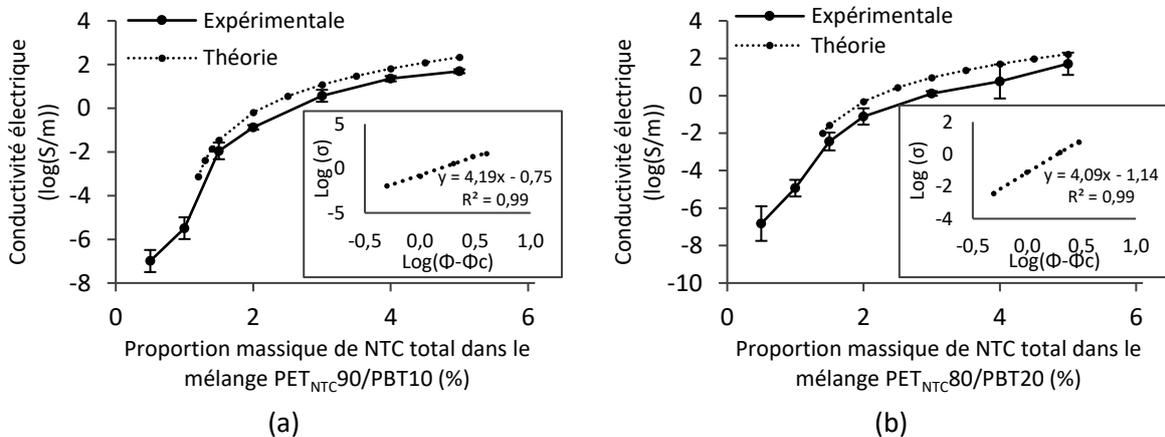


Figure 125 : Conductivité électrique des monofilaments $PET_{NTC90}/PBT10$ et $PET_{NTC80}/PBT20$ en fonction de la proportion massique des NTC avec les courbes logarithmiques de σ en fonction de $(\Phi - \Phi_c)$

Chapitre F.

Vu précédemment dans la partie I.4, la concentration de charges Φ_C du nanocomposite est de 1,45 % en poids. Ainsi, il est possible de conclure sur la diminution de Φ_C avec l'ajout du PBT. D'après l'étude d'Aravinthan *et al.* [173], l'ajout de PBT dans le PET diminue sa tension de claquage de 27 kV pour le PET à 16 kV pour le mélange PET/PBT en proportion 20/80. De plus, dans l'étude de Choi *et al.* [242], la concentration Φ_C du mélange PBT/NTC sous la forme d'un film est d'environ 1,2 % en poids de NTC. Ainsi, ces travaux semblent appuyer l'hypothèse de la diminution de Φ_C avec l'ajout de PBT. Toutefois, la diminution des conductivités électriques des nanocomposites PET_{NTC} avec l'ajout du PBT est minime. Les valeurs de conductivités des mélanges PET_{NTC}/PBT restent élevées.

Partie III. Elaboration du filament de détection par filage en voie fondue

À la suite de la caractérisation des propriétés des monofilaments, certaines formulations sont sélectionnées pour être élaborées sous forme de multifilaments en filage voie fondue. Dans cette troisième partie, les formulations choisies présentent un bon compromis entre filabilité (avec l'indice de fluidité) et conductivité électrique. Le PET_{2NTC}/PBT possède une conductivité électrique trop proche du seuil. Le choix s'est donc porté sur les mélanges PET_{3NTC}/PBT. Ils sont filés en faisant varier la fraction de PBT de 10 à 40 % en poids, selon les paramètres et températures décrits dans la partie II.1.b (Chapitre B), soit 265 °C au niveau de la pompe volumétrique. Chaque bobine se compose de 80 filaments et d'un retord de 25 tr/m. Un faible étirage est appliqué afin de limiter la perte de conductivité qui pourrait être engendrée par cette étape, soit de 1,37. Le choix de ces mélanges permet de comparer les propriétés mécaniques et électriques en fonction de la mise en œuvre sous forme de monofilaments et multifilaments et de l'influence du PBT, en fixant le PET_{3NTC}. Les propriétés de détection seront détaillées dans la dernière partie (Partie IV).

III. 1. Propriétés mécaniques

III.1.a. Influence des fractions massiques

Les propriétés mécaniques sont examinées sur les mélanges sous forme de multifilaments. La Figure 126 présente la contrainte et l'allongement à la rupture ainsi que le module d'Young des monofilaments extraits du multifilament en fonction de la fraction massique de PBT dans le mélange.

Chapitre F.

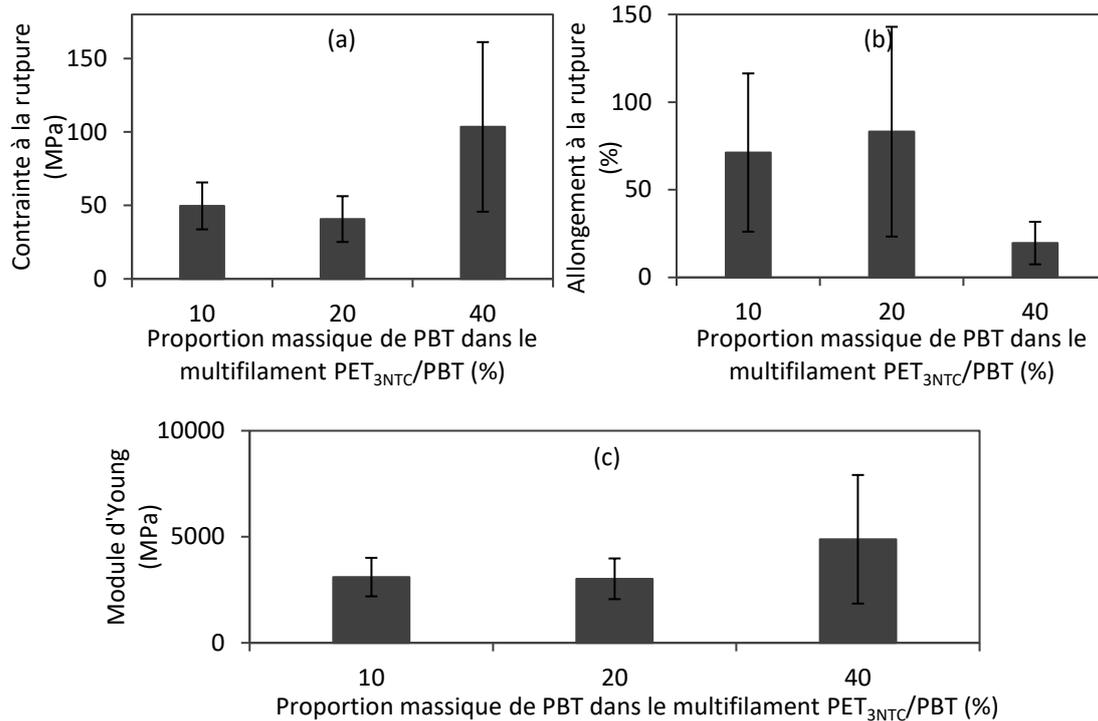


Figure 126 : Propriétés mécaniques des multifilaments en fonction de la fraction massique du PBT dans le nanocomposite PET_{3NTC} : contrainte (a) et allongement (b) à la rupture, module d'Young (c)

À 40 % en poids de PBT dans le mélange, une variation des propriétés mécaniques est visible. La contrainte à la rupture augmente de 63 MPa tandis que l'allongement à la rupture chute brutalement de 64 %. Le matériau peut être qualifié de plus rigide comparé à 10 et 20 % en poids de PBT dans le mélange. Bien que des comportements différents sont observés dans la littérature, Szostak *et al.* ont expliqué cette perte d'allongement avec la cristallinité d'un mélange PET et PBT élaboré par moulage et par extrusion-moulage [239]. Selon eux, la mise en œuvre joue un rôle important dans les propriétés du mélange. L'ajout d'une étape d'extrusion avant le moulage a favorisé le mélange et permis d'augmenter son allongement à la rupture comparé aux mélanges directement moulés. De plus, l'ajout de PBT a permis d'augmenter la cristallinité de leurs mélanges entraînant une diminution de l'allongement à la rupture. Cependant, tout comme avec le monofilament, les écart-types, visibles par les barres d'erreurs sur la Figure 126 ne permettent pas de confirmer ces observations et hypothèses.

III.1.b. Titre moyen des multifilaments

Afin de comprendre l'importance des écart-types, une attention particulière est apportée aux diamètres des filaments ainsi qu'au titre du multifilament. La Figure 127 montre une coupe transversale de filaments PET_{3NTC}90/PBT10 issus du multifilament. Il est possible de constater la disparité des diamètres variant entre 65 et 184 μm .

Chapitre F.

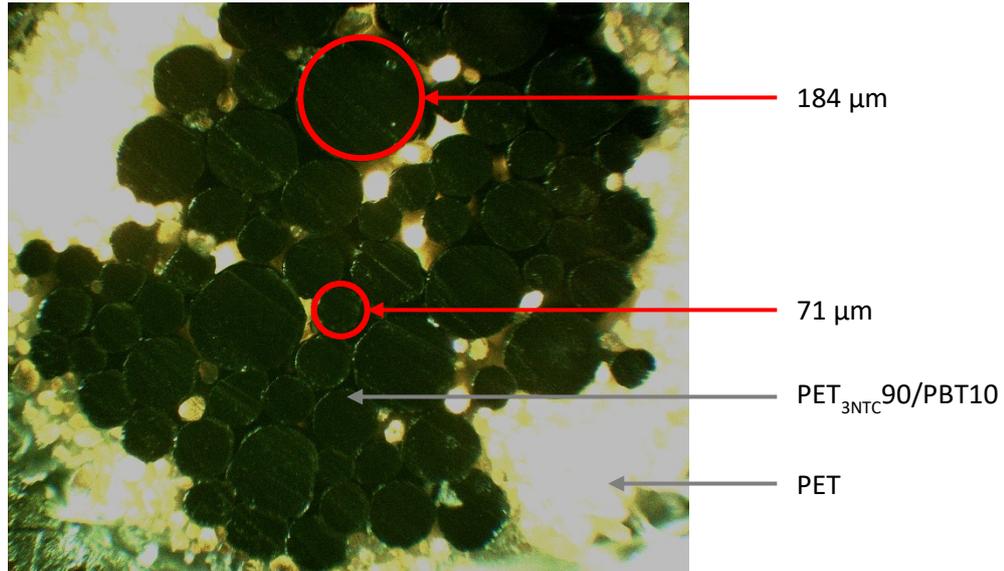


Figure 127 : Coupe transversale au microscope optique du multifilament $PET_{3NTC}90/PBT10$ dans un milieu de PET vierge

Ce résultat peut être provoqué par plusieurs facteurs. La première hypothèse porte sur la dispersion des NTC. Une dispersion peu homogène peut entraîner des défauts importants au sein du mélange. Une autre hypothèse s'appuie sur l'étirage. En effet, la Figure 128 illustre la différence entre le titre théorique, calculé à partir des paramètres de la machine (Chapitre B, partie II.2) et le titre expérimental (Chapitre B, partie III). Malgré les forts écart-types, induits par l'hétérogénéité des diamètres, le titre expérimental est légèrement supérieur à celui théorique. Ceci est dû à l'effet Barus [243], définissant un gonflement de la matière en sortie de filière et à un effet de glissement sur les rouleaux lors de l'étape de l'étirage pendant le procédé de filage en voie fondue.

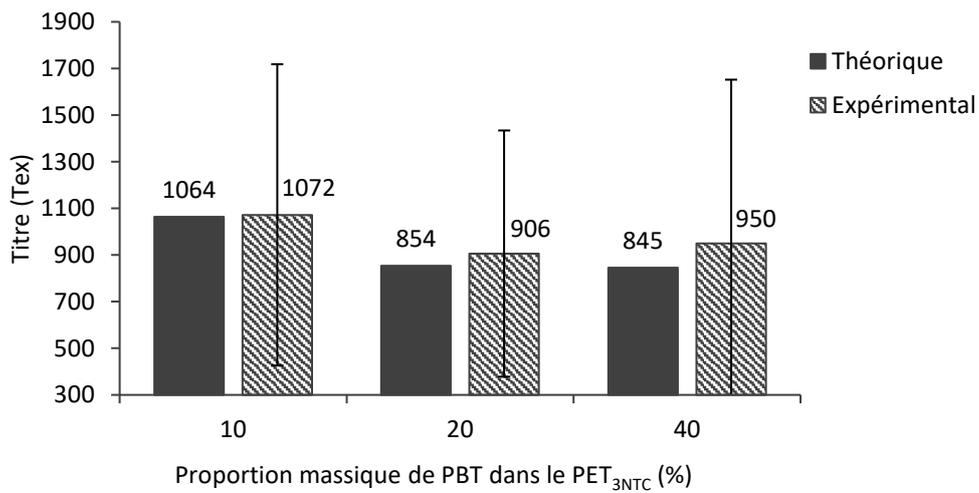


Figure 128 : Comparaison du titre théorique et expérimental des multifilaments

III. 2. Propriété électrique

La conductivité électrique est présentée sur la Figure 129 en fonction de la proportion de PBT dans le mélange et de sa mise en forme. Il est possible de voir une légère diminution de la conductivité avec l'ajout de PBT dans le mélange sous forme de monofilaments et de multifilaments.

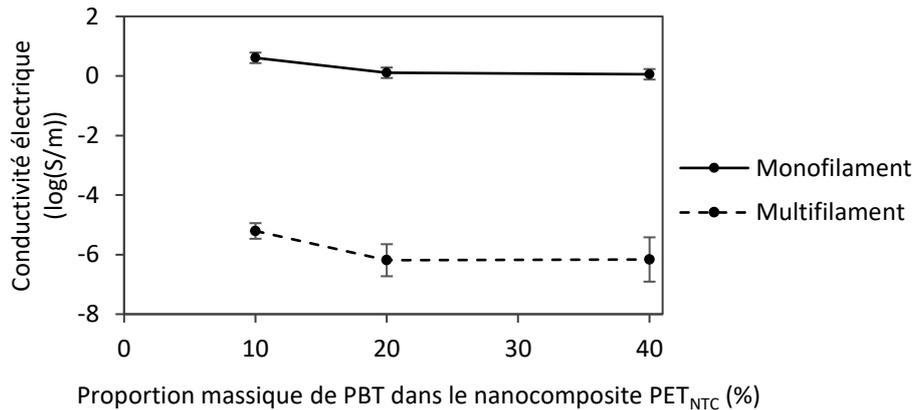


Figure 129 : Conductivité électrique des monofilaments et multifilaments en fonction de la fraction massique du PBT dans le PET_{3NTC}

La conductivité diminue de 6×10^{-1} à $5,6 \times 10^{-2}$ S/m pour respectivement 10 et 40 % en poids de PBT dans le monofilament et de $7,3 \times 10^{-6}$ à $1,6 \times 10^{-6}$ S/m pour le multifilament. Ceci est dû à la diminution de la fraction massique de PET_{3NTC} dans le mélange. De plus, il est possible de voir que la mise en forme joue un rôle important sur la conductivité électrique. En effet, à formulation égale, le monofilament présente une conductivité électrique 10^5 à 10^6 fois plus élevée que le multifilament. Cette perte est provoquée par l'étirage du mélange pendant le procédé de filage en voie fondue (à chaud via la forte contrainte élongationnelle sous les filières, et à l'état caoutchoutique entre les rouleaux d'étirage). Ce résultat est en cohérence avec la littérature [73]. Dans leur étude [244], Johannsen *et al.* ont observé cette diminution de la conductivité électrique des multifilaments de poly(hydroxy éther de bisphénol A) chargés en NTC avec l'augmentation du ratio d'étirage durant le procédé de filage en voie fondue.

Partie IV. Système de détection

Cette dernière partie (Partie IV) porte sur les systèmes de détection de l'eau. Tout d'abord, l'influence des fractions massiques des composants sont étudiées sur la sensibilité à l'eau des mélanges sous forme de monofilaments. Par la suite, la formulation PET_{3NTC}90/PBT10 est sélectionnée du fait de sa meilleure propriété électrique pour examiner l'influence de la structure du mélange sous forme de monofilaments et multifilaments sur la détection de l'eau et de la contrainte mécanique.

IV. 1. Détection de l'eau par monofilaments

IV.1.a. Influence du taux de NTC

Dans un premier temps, la détection de l'eau par le principe d'absorption est réalisée sur tous les monofilaments en faisant varier la proportion de NTC et PBT. Chaque formulation est testée sur une moyenne de 10 mesures. La conductivité des monofilaments secs (initiale) et immergés 24 h dans l'eau déminéralisée est mesurée selon le protocole détaillé dans la Partie IV.2.a (Chapitre B).

Tout d'abord, la sensibilité à l'eau des nanocomposites PET_{NTC} est étudiée pour observer l'influence des charges. La Figure 130 présente la sensibilité en fonction de la proportion massique de charges et de la conductivité électrique initiale des monofilaments secs. Elle permet de mettre en avant l'augmentation de la sensibilité des formulations proches du seuil de percolation.

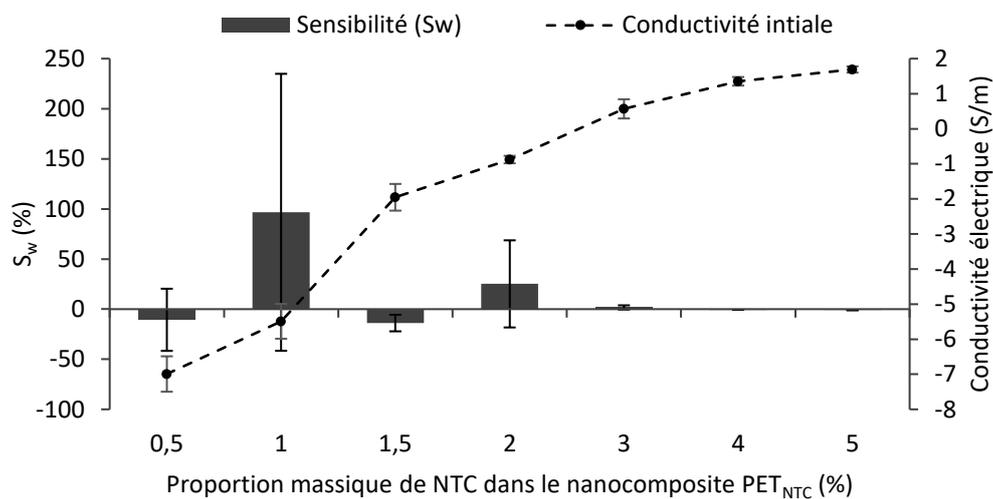


Figure 130 : Sensibilité à l'eau et conductivité électrique initiale des nanocomposites PET_{NTC} selon la proportion massique de NTC

Une forte concentration de NTC, soit entre 1,5 et 5 % en poids, ne permet pas une importante sensibilité due à la conductivité électrique des monofilaments trop élevée et à la propriété hydrophobe du PET. La variation de leur conductivité évolue entre -13 et 25 %. À plus faible concentration, inférieure et proche du seuil de percolation, la sensibilité est positive, soit à 97 % pour le PET_{1NTC} . Ceci peut être dû à une création de chemins conducteurs entre les nanotubes, permise par l'eau adsorbée. Cette dernière peut engendrer une faible mobilité des chaînes macromoléculaires favorisant la réorganisation des nanotubes. Cependant, au vu des écart-types, la capacité d'absorption du polymère et la diffusion de l'eau au cœur du monofilament restent très limitées [245,246]. Les sensibilités observées sont donc probablement liées aux interactions à la surface des filaments, ce qui peut expliquer leur hétérogénéité et, par extension, l'ampleur des écart-types.

Chapitre F.

IV.1.b. Influence du taux de PBT

Pour observer l'influence de la fraction massique de PBT dans le mélange, seules les formulations contenant 1 et 3 % en poids de NTC dans le PET sont présentées sur la Figure 131. Le PET_{1NTC}/PBT illustre le comportement des formulations en dessous du seuil de percolation (Figure 131a) et inversement avec le PET_{3NTC}/PBT (Figure 131b).

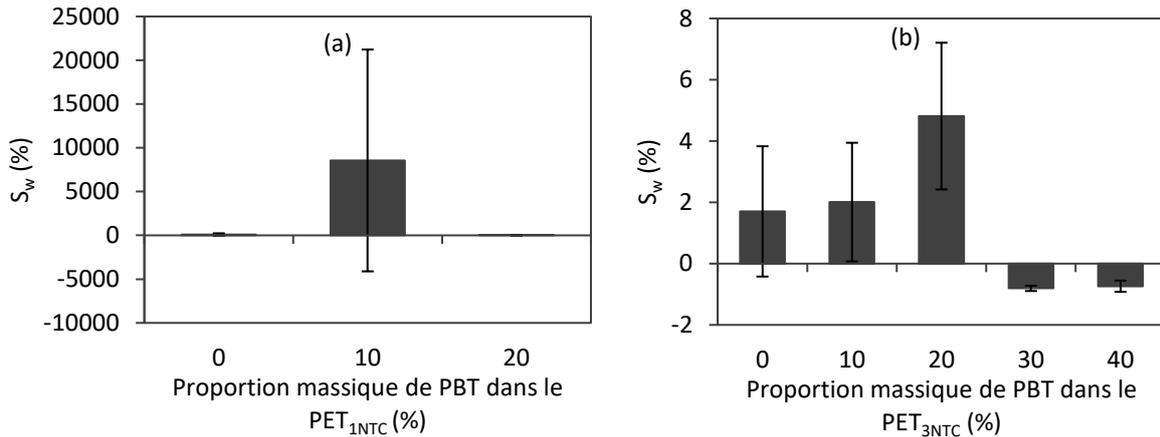


Figure 131 : Sensibilité à l'eau des mélanges PET_{NTC}/PBT en fonction de la fraction massique de PBT dans le mélange au-dessus (a) et proche (b) du seuil de percolation

La sensibilité des monofilaments est améliorée avec une faible proportion de PBT. Elle augmente de 3 % avec l'ajout de 20 % en poids de PBT pour les formulations au-dessus du seuil de percolation et de plus de 8 400 % avec l'ajout de 10 % en poids de PBT pour les formulations inférieures et proches du seuil. Concernant la Figure 131b, une hypothèse peut être émise pour expliquer cette amélioration. L'affinité avec l'eau, légèrement plus importante avec le PBT que le PET, peut améliorer la sensibilité du monofilament. En effet, les angles de contact sont comparés selon le protocole détaillé dans la Partie III.1 (Chapitre B). Le paramètre de Flory-Huggins est développé dans le chapitre A, partie III.1.b et évalué pour ces deux polymères. D'après la Figure 132, l'angle de contact et le paramètre d'interaction est plus faible pour le PBT que le PET avec l'eau. L'angle de contact est lié à la propriété hydrophile tandis que le paramètre représente l'affinité entre le polymère et le solvant. Ainsi, le PBT possède une propriété légèrement plus hydrophile et une meilleure affinité de l'eau.

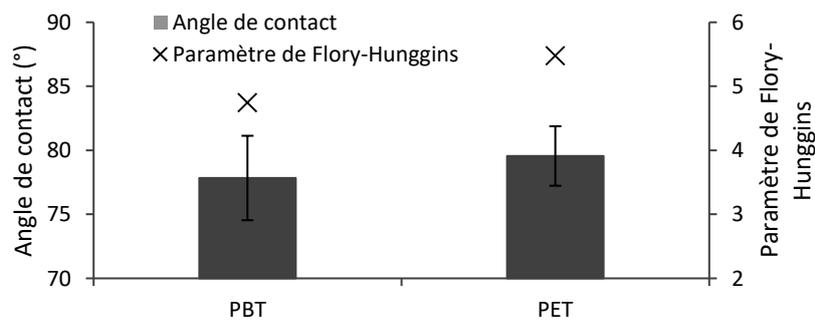


Figure 132 : Angle de contact et Paramètre de Flory-Hunggins du PBT et PET avec l'eau

Chapitre F.

Il est difficilement possible de confirmer l'influence du PBT sur le mélange PET_{1NTC}90/PBT10, car celui-ci se trouve trop proche de la zone de percolation (Figure 131a). Afin de mieux comprendre cette forte variation et les écart-types, une étude particulière est apportée à ce mélange. La Figure 133 montre la sensibilité des monofilaments en fonction de leur conductivité initiale (avant immersion). Il est possible de noter l'importance de la propriété électrique initiale des monofilaments sur la détection de l'eau.

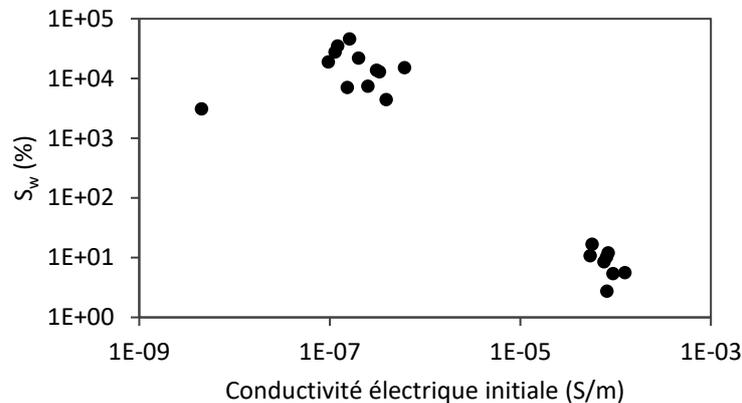


Figure 133 : Influence de la conductivité électrique initiale (avant immersion) des échantillons de PET_{1NTC}90/PBT10 sur leur sensibilité à l'eau

Etant proches du seuil de percolation, les monofilaments de PET_{1NTC}90/PBT10 possèdent une large plage de conductivité, entre 10^{-8} et 10^{-4} S/m. Les échantillons possédant une conductivité initiale plus faible (10^{-7} S/m) présente une meilleure sensibilité à l'eau, supérieure à 1 000 %, tandis que les échantillons plus conducteurs possèdent une sensibilité moyenne de 100 %. Cela peut donc expliquer l'importance des écart-types rencontrés sur la Figure 131. Ainsi, une valeur limite de conductivité électrique peut être définie pour la détection de l'eau en immersion.

IV. 2. Détection de l'eau par multifilaments

IV.2.a. Influence de la mise en forme

La Figure 134 présente les conductivités électriques du PET_{3NTC}90/PBT10 à l'état initial (sec) et immergé après 24 h en fonction de sa forme, soit monofilament ou multifilament. La structure physique du mélange semble jouer un rôle important sur la détection de l'eau.

Chapitre F.

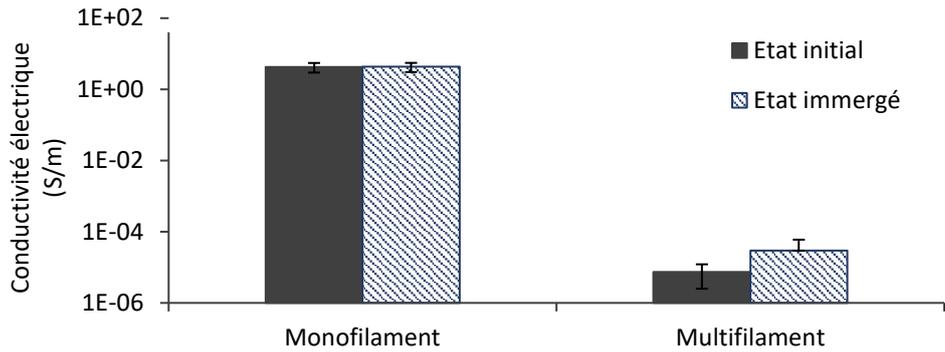


Figure 134 : Influence de la forme du mélange $PET_{3NTC90}/PBT10$ sur la sensibilité à l'eau

Par souci de lisibilité, les sensibilités ne sont pas représentées sur ce graphique. En effet, la sensibilité du multifilament est d'en moyenne 100 à 200 fois supérieure à celle du monofilament. Par exemple, le mélange représenté sur la Figure 134 ($PET_{3NTC90}/PBT10$) possède une sensibilité de 2 % sous forme de monofilaments tandis qu'elle atteint 278 % lorsqu'il est élaboré sous forme de multifilaments. Le passage sous forme multifilamentaire permet d'augmenter la surface de contact du mélange avec l'eau et, par conséquent, les interactions entre les composants et l'eau.

IV.2.b. Influence de la conductivité ionique de l'eau

Après avoir fixé les fractions massiques du mélange et sa structure sous forme multifilamentaire, l'influence de la conductivité ionique du solvant est étudiée sur la sensibilité du $PET_{3NTC90}/PBT10$. Pour cela, différentes concentrations de NaCl sont ajoutées à l'eau déminéralisée puis leur conductivité ionique est mesurée selon la technique de caractérisation définie dans la Partie IV.2.a (Chapitre B). La concentration varie de 0 à 35 g/l, pour représenter la concentration de NaCl dans l'eau de mer. La Figure 135 présente la sensibilité du multifilament à l'eau en fonction de la conductivité ionique et la concentration de NaCl.

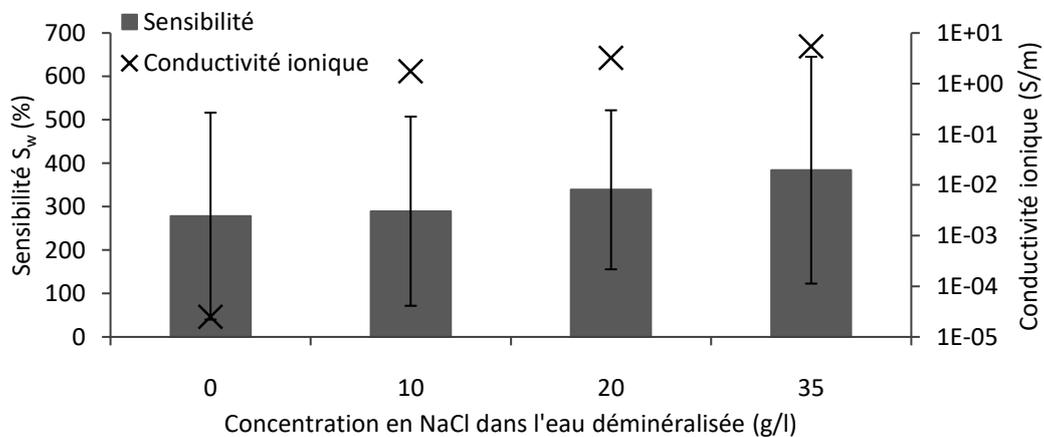


Figure 135 : Influence de la conductivité ionique sur la sensibilité du multifilament $PET_{3NTC90}/PBT10$

Chapitre F.

La conductivité ionique de l'eau augmente fortement avec l'ajout de sel dans l'eau, soit de $2,5 \times 10^{-5}$ S/m pour l'eau déminéralisée à 5,45 S/m pour l'eau de mer. La sensibilité du multifilament semble augmenter avec la conductivité ionique, respectivement allant de 278 à 383 %. Ces résultats semblent cohérents avec ceux de la littérature [141,142]. En effet, l'ajout de sels permet d'augmenter la mobilité ionique de l'eau adsorbée. Cependant, les tests sont réalisés sur 10 mesures. Or, l'hétérogénéité de la conductivité des multifilaments due à une variation importante des diamètres des filaments composants le multifilament a été constatée dans la Partie III.1 (Chapitre F). Pour réduire ces écarts-types et valider ces hypothèses, un étirage peut être apporté afin d'homogénéiser les propriétés.

IV. 3. Détection mécanique par multifilaments

Les conductivités électriques du multifilament de PET_{3NTC90}/PBT10 sont mesurées avant et après la mise en œuvre dans la membrane et présentées sur la Figure 136.

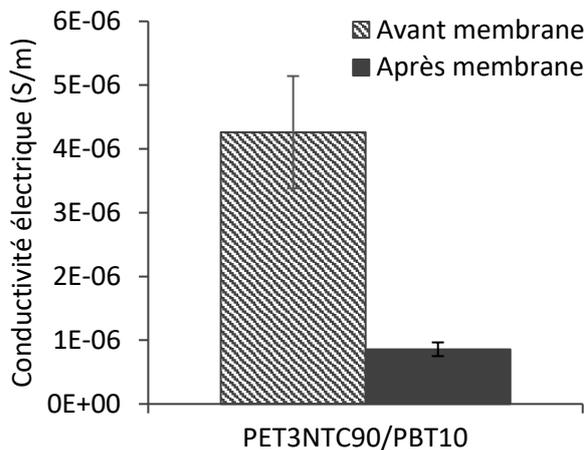


Figure 136 : Variation de la conductivité électrique du multifilament avant et après sa mise en œuvre dans la membrane

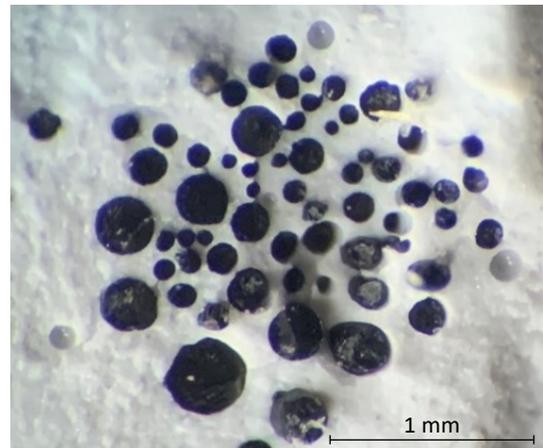


Figure 137 : Image au microscope numérique du multifilament dans la membrane

Une baisse de conductivité des multifilaments est constatée après la mise en œuvre dans la membrane, d'un facteur 5. D'après la Figure 137, cette baisse est expliquée par la réduction du nombre de points de contact provoquée par un isolement des monofilaments via la bonne imprégnation du mélange époxy-amine. En effet, bien qu'une torsion de 25 tr/m ait été appliquée sur les multifilaments avant leur mise en œuvre, leur mise en œuvre par moulage entraîne une séparation des filaments par la membrane provoquant une chute de la conductivité. Ce phénomène a un impact sur la détection mécanique. Aucun multifilament mis à l'essai en flexion trois points n'a montré une propriété de détection ou de comportement en capteur. Du fait de la résistivité du multifilament très élevée, le pont diviseur de tension devient une solution non-adéquate pour la caractérisation de la conductivité. De plus, la séparation des filaments par la membrane favorise leur fragilité lors de la flexion entraînant la rupture du multifilament au moment de la fissuration de la membrane. Ainsi, ce résultat montre la nécessité d'insérer le multifilament dans le voile de renfort. Cette étape va permettre d'améliorer la cohésion des monofilaments lors de la mise en œuvre du voile dans la membrane, limitant leur séparation.

Conclusion du chapitre F

Afin de pouvoir étudier la mise en œuvre par filage en voie fondue, le mélange PET/PBT est sélectionné après plusieurs tentatives de formulation en changeant les polymères de l'étude précédente (Chapitre E). Le PET et PBT ont l'avantage d'avoir une température de fusion supérieure à 230 °C, nécessaire pour le procédé industriel de mise en œuvre dans le voile de renfort. Le nanocomposite PET_{NTC} est tout d'abord étudié sous forme de monofilaments en sortie d'extrusion puis du PBT est ajouté. L'étape de filage en voie fondue est mise en place afin d'observer les premiers multifilaments et comparer la forme du filament sur les détections.

Dans un premier temps, la caractérisation des propriétés du nanocomposite PET_{NTC} permet de mettre en avant le rôle des NTC dans le PET. Une diminution de la fluidité avec l'ajout des charges et une augmentation de la cristallinité sont explorées. Cette variation de la cristallinité du PET est assimilée au rôle des NTC agissant comme des agents nucléants sur les chaînes macromoléculaires et entraînant une augmentation du module d'Young à forte concentration. Une corrélation entre les conductivités électriques initiales et de détection de l'eau est observée. La sensibilité du nanocomposite est améliorée avec des concentrations de charges proches et inférieures au seuil de percolation.

L'étude du mélange PET_{NTC}/PBT montre l'intérêt de l'ajout du PBT pour la filabilité. En effet, le PBT peut être comparé à un agent rhéofluidifiant, augmentant la fluidité du mélange vierge et chargé et, par conséquent, limitant l'impact des NTC. La miscibilité des deux polymères est vérifiée à travers l'étude des propriétés thermiques, montrant une unique température de transition vitreuse. De plus, une diminution de l'allongement à la rupture est relevée pour les mélanges chargés avec 3 % en poids de NTC et contenant 10 et 20 % en poids de PBT. Or, à ces faibles concentrations (10 et 20 % en poids de PBT), l'incorporation de PBT dans le mélange permet un léger abaissement du seuil de percolation, passant d'une concentration critique de 1,45 à 1 % en poids de NTC et une amélioration des sensibilités.

En conclusion, l'étude des propriétés des monofilaments permet de faire un compromis pour sélectionner les formulations les plus optimales, afin de les élaborer en filage par voie fondue. Une forte concentration est nécessaire pour garantir la propriété électrique mais n'assure pas la filabilité ni la détection de l'eau. Ainsi, les mélanges contenant 3 % en poids de NTC et 10, 20 et 40 % en poids de PBT sont transformés par filage. Le passage sous forme multifilamentaire montre une perte de conductivité électrique due à l'étirage pendant le procédé, accentué par l'ajout de PBT. Cependant, la disparité des diamètres provoque des hétérogénéités dans les résultats des propriétés mécaniques, électriques et de détections. La forme multifilamentaire permet, quant à elle, d'améliorer la sensibilité à l'eau en augmentant la surface de contact entre le mélange et le solvant. Du fait de sa faible propriété électrique, la forme de multifilament ne permet pas la détection de la contrainte mécanique. Il est donc nécessaire d'incorporer le filament de détection au sein du voile de renfort pour garantir la cohésion des filaments et la continuité électrique dans la membrane en cas de fissure.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le projet de recherche collaboratif MONI2TEX (FUI 2019-2022) ayant pour but l'élaboration d'une membrane d'étanchéité fonctionnalisée rapportée en matériaux composites pour le monitoring de détection et de localisation de fuites de fluides. Ce projet est financé par la Région Hauts-de-France ainsi que la BPI (Banque Publique d'Investissement). Il rassemble cinq partenaires de divers secteurs autour d'un objectif commun, la détection de fuites au sein d'une cuve de stockage ou de rétention. Pour cela, la membrane d'étanchéité est composée alternativement de plusieurs couches de membrane polyépoxyde et de voile de renfort en fibres de verre. Le projet vise donc à intégrer des fils capteurs au sein de ce voile puis de trouver la meilleure architecture pour localiser la fuite, récupérer et transmettre les données. C'est dans cette optique que sont réalisés les travaux de cette thèse. Réalisés au laboratoire GEMTEX (GENie et Matériaux TEXtiles), ils ont pour objectif l'élaboration d'un multifilament en voie fondue suffisamment résistant à de hautes températures (230 °C) pour être intégré dans le process de fabrication du voile et pouvant détecter une contrainte mécanique et/ou la présence d'eau. Ces travaux se sont appuyés sur deux principes pour investiguer l'influence des paramètres de ce filament sur les différents types de détection. Le premier utilise la variation de la conductivité intrinsèque d'un fil pour détecter soit une variation de contraintes mécaniques, soit la présence de l'eau, nommé le principe d'absorption. Le deuxième se base sur la création d'un chemin conducteur à l'aide d'une goutte d'eau déposée entre deux fils conducteurs en parallèle pour créer un signal électrique. Il est nommé le court-circuit.

Avant de développer ce filament et d'étudier les systèmes de détection, un état de l'art a été réalisé dans le chapitre A afin de définir le choix des polymères et les contraintes liés à la mise en œuvre. Tout d'abord, certains systèmes de détection de fuites, existant dans la littérature ou le commerce, ont été analysés. La variation de la conductivité électrique s'est révélée être le système le plus approprié pour ce type d'application, en comparaison avec la variation de la pression ou de la longueur d'onde. Cela a permis de mettre en place la première étude avec l'utilisation de fils métalliques (Chapitre C) dans la membrane. Le principe d'absorption et du court-circuit ont été étudiés sur fil seul et au sein de la membrane (après fissuration) avec des filés de fibres constitués d'acier inoxydable et de fibres non conductrices (PET, PAC et VIS). La proportion de fibres métalliques a révélé un impact sur la propriété électrique des filés de fibres et, par conséquent, sur la détection de l'eau. Le court-circuit est amélioré avec une forte proportion de fibres conductrices contrairement à la sensibilité du capteur en immersion (Absorption). De plus, en utilisant le principe d'absorption, une amélioration de la sensibilité à l'eau est apportée avec la propriété hydrophile des fibres non conductrices. Cependant, du fait de leur faible allongement à la rupture, les filés de fibres métalliques ne montrent pas une résistance mécanique suffisante à la fissuration de la membrane. Le choix de l'élaboration du filament de détection s'est donc dirigé sur les Composites Polymères Conducteurs (CPCs), dont le comportement mécanique est plus adapté à l'application visée.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les CPCs ont l'avantage d'avoir une capacité d'allongement à la rupture supérieure aux fils métalliques, donc une meilleure résistance à la fissuration de la membrane. Largement étudiés dans la littérature (Chapitre A), ils ont montré leur intérêt dans la détection de contraintes mécaniques (jauge de contraintes) avec les élastomères associés à des charges carbonées. La conductivité électrique d'un CPC est induite non seulement par celle des charges, mais également par la distance entre les particules. Or, lors d'une contrainte mécanique en traction, un alignement des charges et une augmentation de cette distance provoque une dépercolation des charges et une diminution de la conductivité électrique du CPC. En compression, une augmentation de la conductivité électrique avec une diminution de la distance intercharge est généralement observable. Concernant la détection chimique, l'étude bibliographique a montré l'importance de l'affinité du polymère avec le solvant. Le choix s'est alors porté vers un polymère thermoplastique hydrophile (PA6.6) chargé en NTC dans un mélange avec un élastomère (PBE). Ce dernier permet la conservation de la souplesse du filament. Les phénomènes générant la variation de la conductivité électrique lors du contact du solvant avec le polymère ont été étudiés dans l'état de l'art et examinés dans les travaux des différents mélanges de CPCs présentés dans ce manuscrit. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir dans la détection par absorption. L'effet coefficient positif de solvant (CPS) induit un gonflement de la matrice et une diminution de la conductivité. D'autre part, l'effet coefficient négatif de solvant (CNS) traduit une augmentation de la conductivité par les interactions possibles entre les composants du mélange et le solvant. De plus, l'étude bibliographique a révélé l'influence des paramètres de la formulation et de la mise en œuvre sur les propriétés des filaments. L'augmentation de la viscosité du mélange avec l'ajout de charges carbonées est constatée, rendant la mise en œuvre par filage en voie fondue complexe. Le choix de la dernière étude s'est donc concentré sur le mélange de polymères thermoplastiques PET/PBT bien connu dans la littérature pour leur filabilité. En conclusion, l'influence des NTC et de l'ajout d'un composant additionnel pour la fluidité du mélange a été évaluée dans chaque mélange sur les propriétés morphologiques, mécaniques, électriques et de détections. L'influence des NTC a tout d'abord été étudiée sur les polymères puis la variation de la fraction massique du composant additionnel a été investiguée sur les propriétés des nanocomposites.

Concernant la détection de fissures et donc l'élaboration de capteurs mécaniques (Chapitre D, étude du $PBE_{NTC+NCC}$). L'influence des NTC a été étudiée sur l'élastomère PBE. Leur incorporation dans le polymère a entraîné une diminution de la fluidité en réduisant la mobilité des chaînes macromoléculaires. De plus, un lien a été mis en évidence entre le seuil de percolation et les propriétés de détection. Pour la détection d'eau, le filament a montré une sensibilité plus importante pour les concentrations de charges sous le seuil de percolation. À l'inverse, avec un taux de NTC au-dessus du seuil, une jauge de déformation pour la détection de contraintes mécaniques a été réalisée. L'influence du composant additionnel a ensuite été mise en avant. L'ajout de NCC n'a pas permis l'amélioration de la propriété électrique du nanocomposite PBE_{NTC} . La formation d'agrégats de NCC avec les NTC, visibles par images MEB, a empêché la formation de chemins conducteurs entre eux. Ces agrégats ont créé des zones de concentration de contrainte dans le monofilament causant une diminution du module d'Young. Cependant, l'introduction des NCC a permis de stabiliser la fluidité du nanocomposite PBE_{NTC} et d'augmenter légèrement la sensibilité à l'eau des monofilaments par absorption de l'eau dans les agrégats de NCC et NTC.

Concernant la détection d'eau et donc l'élaboration de filaments de détection de solvants (Chapitre E, étude du $PA6.6_{3NTC}/PBE$), le PA6.6 a été sélectionné pour sa propriété hydrophile et sa haute température de fusion permettant son insertion dans le voile de verre avec le process industriel. Tout d'abord, les NTC ont été incorporés dans le PA6.6 par extrusion. Une bonne dispersion et distribution des charges au sein du PA6.6 ont été révélées par images MEB. Les charges ont entraîné une perte de

CONCLUSION GÉNÉRALE

la fluidité du polymère et une augmentation significative du module d'Young à forte concentration de NTC. Ces résultats ont été corrélés à l'accroissement de la cristallinité du polymère en présence des charges. Il en a été conclu sur le rôle d'agents nucléants des NTC dans le PA6.6. L'ajout du PBE dans le nanocomposite a donc été analysé dans le but d'améliorer la filabilité du mélange et d'assurer la déformation à la rupture lors de la fissuration de la membrane. Il a entraîné une augmentation de la fluidité du mélange mais une diminution du module d'Young et des propriétés électriques. Ces diminutions peuvent être expliquées par la formation d'une morphologie immiscible, étudiée à travers les propriétés thermiques et des images MEB. En effet, les faibles interactions interfaciales entre les deux polymères a entraîné une dégradation des propriétés mécaniques empêchant sa mise en œuvre par filage en voie fondue. L'inversion de phase, d'une morphologie nodulaire du PBE à fibrillaires du PA6.6_{3NTC} dans le PBE continu, a provoqué une chute de la conductivité ainsi qu'une inversion de sensibilité pour la détection de l'eau. De plus, cette sensibilité est favorisée par la localisation sélective des charges dans le PA6.6 qui n'ont pas migré lors de l'ajout du PBE dans le nanocomposite.

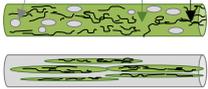
Concernant la mise en œuvre sur les propriétés de détection (Chapitre F, étude du PET_{NTC}/PBT), le mélange PET_{NTC}/PBT a été choisi pour sa filabilité et sa température de fusion supérieure à 230 °C. Tout comme avec le PA6.6_{3NTC}, les NTC ont d'abord été étudiés dans le PET. Des conclusions similaires sont observées. Autrement dit, visible par sa cristallinité, les NTC ont un effet de nucléation sur le PET engendrant une diminution de la fluidité et apportant une rigidité au monofilament à forte concentration. À faible proportion de charges, proche et inférieure au seuil de percolation, les nanocomposites ont montré une importante sensibilité à l'eau favorisée par l'ajout du PBT. L'incorporation du composant additionnel a également permis d'améliorer la fluidité du mélange et sa mise en œuvre par filage en voie fondue. Le passage sous forme multifilamentaire a provoqué une perte de la conductivité électrique. Cette perte est liée à l'étirage lors du filage et à la séparation des filaments par la membrane lors de son insertion dans la membrane. Cependant, la mise en œuvre du filament de détection a engendré une amélioration significative de la sensibilité augmentant la surface de contact entre le mélange et l'eau.

En conclusion, ces travaux ont mis en évidence l'importance de la formulation et de la mise en œuvre sur les propriétés de détections d'eau et de contraintes mécaniques. Les principaux résultats des différentes formulations de filaments CPCs ont été synthétisés en Annexe 1. Afin d'optimiser la détection mécanique, un compromis entre l'augmentation du taux de charges pour assurer la propriété électrique et l'augmentation du taux de PBT pour garantir la filabilité pourra être étudié. Enfin, les paramètres tels que l'étirage et la torsion seront examinés sur les propriétés de détections avant l'insertion du multifilament dans la voile de verre. Des essais sur la ligne de production industrielle à Adfors seront ensuite envisagés sur le multifilament optimisé. Puis, une étude sur l'agencement du filament de détection dans la membrane sera menée avec France Log pour la localisation de la fuite d'eau. Pour finir, le vieillissement du filament de détection au sein de la membrane d'étanchéité sur un mur en béton sera analysé par l'IMT Lille Douai.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe 1 : Récapitulatifs des objectifs de recherches pour les formulations des filaments CPCs

	Morphologie	Sensibilité à l'eau	Détection de la contrainte mécanique	Filabilité
$PBE_{NTC+NCC}$	Agglomérats de charges NCC PBE NTC 	Forte sensibilité à l'eau Sous le seuil de percolation NCC : amélioration S_w Valeurs hétérogènes	Capteur / Détecteur au-dessus du seuil de percolation (à partir de PBE_{3NTC})	NON FILABLE Fluidité trop faible à la température de mise en œuvre
$PA6.6_{3NTC} / PBE$	Mélange immiscible PBE PA6.6 NTC 	Faible sensibilité à l'eau Nodulaire : S_w positive Fibrillaire : S_w négative Valeurs homogènes	Pas de détection	NON FILABLE Rhéologie Faibles interactions entre les 2 polymères
PET_{NTC} / PBT	Mélange partiellement miscible PET / PBT NTC 	Fort sensibilité à l'eau Sous le seuil de percolation Valeurs hétérogènes	Pas de détection	FILABLE Jusqu'à 3 % en poids de NTC dans le mélange

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Le nucléaire en chiffres. *EDF.fr*. <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/le-nucleaire-en-chiffres>. Accessed Jul. 3, 2022.
- [2] Kosciusko-Morizet, N., Baroin, F., and Besson, E. *Règles générales relatives aux installations nucléaires de base*. 2012.
- [3] Trachte, S. *Matériau, matière d'architecture soutenable: Choix responsable des matériaux de construction, pour une conception globale de l'architecture soutenable*. Presses univ. de Louvain, 2012.
- [4] Maulbetsch, J., and Barker, B. *Water Use for Electric Power Generation*. Publication 1014026. EPRI, 2008, p. 70.
- [5] Li, J., Ma, P. C., Chow, W. S., To, C. K., Tang, B. Z., and Kim, J.-K. "Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes." *Advanced Functional Materials*, Vol. 17, No. 16, 2007, pp. 3207–3215. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700065>.
- [6] Khulief, Y. A., Khalifa, A., Mansour, R. B., and Habib, M. A. "Acoustic Detection of Leaks in Water Pipelines Using Measurements inside Pipe." *Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice*, Vol. 3, No. 2, 2012, pp. 47–54. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)PS.1949-1204.0000089](https://doi.org/10.1061/(ASCE)PS.1949-1204.0000089).
- [7] Wishaw, M., and Barton, D. Comparative Vacuum Monitoring: A New Method of In-Situ Real-Time Crack Detection and Monitoring. Presented at the Proceeding of 10th Asia-Pacific Conference On Nondestructive Testing, Brisbane, 2001.
- [8] Ahadi, M., and Bakhtiar, M. S. "Leak Detection in Water-Filled Plastic Pipes through the Application of Tuned Wavelet Transforms to Acoustic Emission Signals." *Applied Acoustics*, Vol. 71, No. 7, 2010, pp. 634–639. <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2010.02.006>.
- [9] Sadeghioon, A., Metje, N., Chapman, D., and Anthony, C. "SmartPipes: Smart Wireless Sensor Networks for Leak Detection in Water Pipelines." *Journal of Sensor and Actuator Networks*, Vol. 3, No. 1, 2014, pp. 64–78. <https://doi.org/10.3390/jsan3010064>.
- [10] Speckmann, H., and Henrich, R. "STRUCTURAL HEALTH MONITORING (SHM) – OVERVIEW ON TECHNOLOGIES UNDER DEVELOPMENT." p. 8.
- [11] Yin, J., D'Haese, C., and Nysten, B. "Surface Electrical Properties of Stainless Steel Fibres: An AFM-Based Study." *Applied Surface Science*, Vol. 330, 2015, pp. 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.188>.
- [12] Haridas, A., and Speckmann, H. "Structural Health Monitoring (SHM) of Space Structures." *Materials Research Forum LLC*, Vol. 18, 2021, pp. 343–351.
- [13] Roach, D. "Real Time Crack Detection Using Mountable Comparative Vacuum Monitoring Sensors." *Smart Structures and Systems*, Vol. 5, No. 4, 2009, pp. 317–328. <https://doi.org/10.12989/sss.2009.5.4.317>.
- [14] Sekhavati, J., Hashemabadi, S. H., and Soroush, M. "Computational Methods for Pipeline Leakage Detection and Localization: A Review and Comparative Study." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 77, 2022, p. 104771. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2022.104771>.
- [15] Lecoy, P. "Les Fibres Optiques En Capteurs et En Instrumentation." *La Revue 3 E. I*, No. 85, 2016, p. 7.
- [16] Chen, H., Chen, H., Chen, H., Chen, Q., Wang, W., Zhang, X., Ma, Z., Li, Y., Li, Y., Jing, X., Jing, X., Yuan, S., and Yuan, S. "Fiber-Optic, Extrinsic Fabry–Perot Interferometric Dual-Cavity

BIBLIOGRAPHIE

- Sensor Interrogated by a Dual-Segment, Low-Coherence Fizeau Interferometer for Simultaneous Measurements of Pressure and Temperature.” *Optics Express*, Vol. 27, No. 26, 2019, pp. 38744–38758. <https://doi.org/10.1364/OE.382761>.
- [17] Choquet, P., Juneau, F., and Bessette, J. New Generation of Fabry-Perot Fiber Optic Sensors for Monitoring of Structures. In *Smart Structures and Materials 2000: Sensory Phenomena and Measurement Instrumentation for Smart Structures and Materials*, No. 3986, 2000, pp. 418–426.
- [18] Myles, A. Permanent Leak Detection on Pipes Using a Fibre Optic Based Continuous Sensor Technology. Presented at the Pipelines Conference 2011, Seattle, Washington, United States, 2011.
- [19] Camargo, J. R., Orzari, L. O., Araújo, D. A. G., de Oliveira, P. R., Kalinke, C., Rocha, D. P., Luiz dos Santos, A., Takeuchi, R. M., Munoz, R. A. A., Bonacin, J. A., and Janegitz, B. C. “Development of Conductive Inks for Electrochemical Sensors and Biosensors.” *Microchemical Journal*, Vol. 164, 2021, pp. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105998>.
- [20] Kovac, M. G., Chleck, D., and Goodman, P. A New Moisture Sensor for “In-Situ” Monitoring of Sealed Packages. Presented at the 15th International Reliability Physics Symposium, Las Vegas, NV, USA, 1977.
- [21] Gaubert, V., Gidik, H., and Koncar, V. “Boxer Underwear Incorporating Textile Moisture Sensor to Prevent Nocturnal Enuresis.” *Sensors*, Vol. 20, No. 12, 2020, p. 3546. <https://doi.org/10.3390/s20123546>.
- [22] Xu, S., Ma, Q., Yang, X.-F., and Wang, S.-D. “Design and Fabrication of a Flexible Woven Smart Fabric Based Highly Sensitive Sensor for Conductive Liquid Leakage Detection.” *RSC Advances (RSC Publishing)*, Vol. 7, 2017, pp. 41117–41126. <https://doi.org/10.1039/C7RA07273B>.
- [23] Parkova, I., Ziemele, I., and Vi, A. “Fabric Selection for Textile Moisture Sensor Design.” *Material Science*, Vol. Issue 7, 2012, pp. 38–43.
- [24] Sahakian, J. A. Liquid Leak Detection Cable, US5177996A Jan 12, 1993.
- [25] Solutions de détection des fuites de produits liquides par TTK. *TTK Leak Detection*. <http://www.ttk.fr/a-propos-de-ttk/solutions-de-detection-des-fuites-de-produits-liquides-par-ttk/>. Accessed May 10, 2019.
- [26] Teomete, E. “Transverse Strain Sensitivity of Steel Fiber Reinforced Cement Composites Tested by Compression and Split Tensile Tests.” *Construction and Building Materials*, Vol. 55, 2014, pp. 136–145. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.016>.
- [27] Han, B., Yu, X., and Ou, J. “Effect of Water Content on the Piezoresistivity of MWNT/Cement Composites.” *Journal of Materials Science*, Vol. 45, No. 14, 2010, pp. 3714–3719. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-4414-7>.
- [28] Zhang, Y., Ge, H., Liu, G., Shen, Y., Chen, H., Wang, J., Liu, D., and Huang, Z. “Experimental Study of Fracturing Fluid Retention in Rough Fractures.” *Geofluids*, Vol. 2019, 2019, p. 20. <https://doi.org/10.1155/2019/2603296>.
- [29] Goldfeld, Y., Rabinovitch, O., Fishbain, B., Quadflieg, T., and Gries, T. “Sensory Carbon Fiber Based Textile-Reinforced Concrete for Smart Structures.” *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol. 27, No. 4, 2016, pp. 469–489. <https://doi.org/10.1177/1045389X15571385>.
- [30] Goldfeld, Y., Quadflieg, T., Gries, T., and Rabinovitch, O. “Smart Textile Reinforcement with Embedded Stainless Steel Yarns for the Detection of Wetting and Infiltration in TRC Structures.” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 243, 2016, pp. 139–150. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.02.039>.
- [31] Nauman, S. “Piezoresistive Sensing Approaches for Structural Health Monitoring of Polymer Composites—A Review.” *Eng*, Vol. 2, No. 2, 2021, pp. 197–226. <https://doi.org/10.3390/eng2020013>.
- [32] Tzounis, L., Zappalorto, M., Panozzo, F., Tsirka, K., Maragoni, L., Paipetis, A. S., and Quaresimin, M. “Highly Conductive Ultra-Sensitive SWCNT-Coated Glass Fiber Reinforcements for

BIBLIOGRAPHIE

- Laminate Composites Structural Health Monitoring.” *Composites Part B: Engineering*, Vol. 169, 2019, pp. 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.070>.
- [33] Villmow, T., John, A., Pötschke, P., and Heinrich, G. “Polymer/Carbon Nanotube Composites for Liquid Sensing: Selectivity against Different Solvents.” *Polymer*, Vol. 53, No. 14, 2012, pp. 2908–2918. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.04.050>.
- [34] Qi, H., Mäder, E., and Liu, J. “Unique Water Sensors Based on Carbon Nanotube–Cellulose Composites.” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 185, 2013, pp. 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.116>.
- [35] Narkis, M., Srivastava, S., Tchoudakov, R., and Breuer, O. “Sensors for Liquids Based on Conductive Immiscible Polymer Blends.” *Synthetic Metals*, Vol. 113, No. 1, 2000, pp. 29–34. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00187-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00187-9).
- [36] Fan, Q., Qin, Z., Villmow, T., Pionteck, J., Pötschke, P., Wu, Y., Voit, B., and Zhu, M. “Vapor Sensing Properties of Thermoplastic Polyurethane Multifilament Covered with Carbon Nanotube Networks.” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 156, No. 1, 2011, pp. 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.073>.
- [37] Villmow, T., Pegel, S., John, A., Rentenberger, R., and Pötschke, P. “Liquid Sensing: Smart Polymer/CNT Composites.” *Materials Today*, Vol. 14, No. 7, 2011, pp. 340–345. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70164-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70164-X).
- [38] Cochrane, C., Lewandowski, M., and Koncar, V. “A Flexible Strain Sensor Based on a Conductive Polymer Composite for in Situ Measurement of Parachute Canopy Deformation.” *Sensors*, Vol. 10, No. 9, 2010, pp. 8291–8303. <https://doi.org/10.3390/s100908291>.
- [39] El Kamchi, N. *Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline : application à la réalisation d’un micro capteur organique électronique d’ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku*. These de doctorat. Ecole des Mines de Douai, Université de Lille 1 Sciences et Technologies, 2012.
- [40] Aziz, S., Chang, D. E., Doh, Y. H., Kang, C. U., and Choi, K. H. “Humidity Sensor Based on PEDOT:PSS and Zinc Stannate Nano-Composite.” *Journal of Electronic Materials*, Vol. 44, No. 10, 2015, pp. 3992–3999. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-3914-2>.
- [41] Gao, N., Yu, J., Tian, Q., Shi, J., Zhang, M., Chen, S., and Zang, L. “Application of PEDOT:PSS and Its Composites in Electrochemical and Electronic Chemosensors.” *Chemosensors*, Vol. 9, No. 4, 2021, p. 79. <https://doi.org/10.3390/chemosensors9040079>.
- [42] Wen, Y., and Xu, J. “Scientific Importance of Water-Processable PEDOT–PSS and Preparation, Challenge and New Application in Sensors of Its Film Electrode: A Review.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 55, No. 7, 2017, pp. 1121–1150. <https://doi.org/10.1002/pola.28482>.
- [43] Jiang, D., Murugadoss, V., Wang, Y., Lin, J., Ding, T., Wang, Z., Shao, Q., Wang, C., Liu, H., Lu, N., Wei, R., Subramania, A., and Guo, Z. “Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review.” *Polymer Reviews*, Vol. 59, No. 2, 2019, pp. 280–337. <https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1546737>.
- [44] Rybak, A., Boiteux, G., Melis, F., and Seytre, G. “Conductive Polymer Composites Based on Metallic Nanofiller as Smart Materials for Current Limiting Devices.” *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 2, 2010, pp. 410–416. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.11.019>.
- [45] Mamunya, Ye. P., Davydenko, V. V., Pissis, P., and Lebedev, E. V. “Electrical and Thermal Conductivity of Polymers Filled with Metal Powders.” *European Polymer Journal*, Vol. 38, No. 9, 2002, pp. 1887–1897. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2).
- [46] Roldughin, V. I., and Vysotskii, V. V. “Percolation Properties of Metal-Filled Polymer Films, Structure and Mechanisms of Conductivity.” *Progress in Organic Coatings*, Vol. 39, No. 2, 2000, pp. 81–100. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(00\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(00)00140-5).
- [47] Kim, H., Abdala, A. A., and Macosko, C. W. “Graphene/Polymer Nanocomposites.” *Macromolecules*, Vol. 43, No. 16, 2010, pp. 6515–6530. <https://doi.org/10.1021/ma100572e>.

BIBLIOGRAPHIE

- [48] Miculescu, M., Thakur, V. K., Miculescu, F., and Voicu, S. I. "Graphene-Based Polymer Nanocomposite Membranes: A Review." *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 27, No. 7, 2016, pp. 844–859. <https://doi.org/10.1002/pat.3751>.
- [49] Javadi Toghchi, M., Campagne, C., Cayla, A., Bruniaux, P., Loghin, C., Cristian, I., Burgnies, L., and Chen, Y. "Electrical Conductivity Enhancement of Hybrid PA6,6 Composite Containing Multiwall Carbon Nanotube and Carbon Black for Shielding Effectiveness Application in Textiles." *Synthetic Metals*, Vol. 251, 2019, pp. 75–84. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.026>.
- [50] Kauffman, D. R., and Star, A. "Carbon Nanotube Gas and Vapor Sensors." *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, No. 35, 2008, pp. 6550–6570. <https://doi.org/10.1002/anie.200704488>.
- [51] Tibbetts, G. G. "Vapor-Grown Carbon Fibers: Status and Prospects." *Carbon*, Vol. 27, No. 5, 1989, pp. 745–747. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90208-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90208-X).
- [52] Wang, M.-J., Gray, C. A., Reznick, S. A., Mahmud, K., and Kutsovsky, Y. Carbon Black. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [53] Zhang, S. M., Lin, L., Deng, H., Gao, X., Bilotti, E., Peijs, T., Zhang, Q., and Fu, Q. "Synergistic Effect in Conductive Networks Constructed with Carbon Nanofillers in Different Dimensions." *Express Polymer Letters*, Vol. 6, No. 2, 2012, pp. 159–168. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.17>.
- [54] Zeng, Y., Liu, P., Du, J., Zhao, L., Ajayan, P. M., and Cheng, H.-M. "Increasing the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube/Polymer Composites by Using Weak Nanotube–Polymer Interactions." *Carbon*, Vol. 48, No. 12, 2010, pp. 3551–3558. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.05.053>.
- [55] Feller, J.-F., and Petitjean, É. "Conductive polymer composites(CPC): influence of processing conditions, shear rate and temperature on electrical properties of poly(butylene terephthalate)/poly(amide12-b-tetramethyleneglycol)– carbon black blends." *Macromolecular Symposia*, Vol. 203, No. 1, 2003, pp. 309–316. <https://doi.org/10.1002/masy.200351334>.
- [56] Feller, J. F., Bruzaud, S., and Grohens, Y. "Influence of Clay Nanofiller on Electrical and Rheological Properties of Conductive Polymer Composite." *Materials Letters*, Vol. 58, No. 5, 2004, pp. 739–745. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.07.010>.
- [57] Konishi, Y., and Cakmak, M. "Nanoparticle Induced Network Self-Assembly in Polymer–Carbon Black Composites." *Polymer*, Vol. 47, No. 15, 2006, pp. 5371–5391. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.05.015>.
- [58] Etika, K. C., Liu, L., Hess, L. A., and Grunlan, J. C. "The Influence of Synergistic Stabilization of Carbon Black and Clay on the Electrical and Mechanical Properties of Epoxy Composites." *Carbon*, Vol. 47, No. 13, 2009, pp. 3128–3136. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.031>.
- [59] Singh, N., Koziol, K. K. K., Chen, J., Patil, A. J., Gilman, J. W., Trulove, P. C., Kafienah, W., and Rahatekar, S. S. "Ionic Liquids-Based Processing of Electrically Conducting Chitin Nanocomposite Scaffolds for Stem Cell Growth." *Green Chemistry*, Vol. 15, No. 5, 2013, pp. 1192–1202. <https://doi.org/10.1039/C3GC37087A>.
- [60] Singh, N., Chen, J., Koziol, K. K., Hallam, K. R., Janas, D., Patil, A. J., Strachan, A., Hanley, J. G., and Rahatekar, S. S. "Chitin and Carbon Nanotube Composites as Biocompatible Scaffolds for Neuron Growth." *Nanoscale*, Vol. 8, No. 15, 2016, pp. 8288–8299. <https://doi.org/10.1039/C5NR06595J>.
- [61] Wu, X., Lu, C., Han, Y., Zhou, Z., Yuan, G., and Zhang, X. "Cellulose Nanowhisker Modulated 3D Hierarchical Conductive Structure of Carbon Black/Natural Rubber Nanocomposites for Liquid and Strain Sensing Application." *Composites Science and Technology*, Vol. 124, 2016, pp. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.01.012>.
- [62] Xu, S., Yu, W., Jing, M., Huang, R., Zhang, Q., and Fu, Q. "Largely Enhanced Stretching Sensitivity of Polyurethane/Carbon Nanotube Nanocomposites via Incorporation of Cellulose

BIBLIOGRAPHIE

- Nanofiber." *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 121, No. 4, 2017, pp. 2108–2117. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11783>.
- [63] Kose, O., Boott, C. E., Hamad, W. Y., and MacLachlan, M. J. "Stimuli-Responsive Anisotropic Materials Based on Unidirectional Organization of Cellulose Nanocrystals in an Elastomer." *Macromolecules*, Vol. 52, No. 14, 2019, pp. 5317–5324. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00863>.
- [64] Yang, X., Guo, Y., Luo, X., Zheng, N., Ma, T., Tan, J., Li, C., Zhang, Q., and Gu, J. "Self-Healing, Recoverable Epoxy Elastomers and Their Composites with Desirable Thermal Conductivities by Incorporating BN Fillers via in-Situ Polymerization." *Composites Science and Technology*, Vol. 164, 2018, pp. 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.05.038>.
- [65] Liu, H., Zhu, L., He, Y., and Cheng, B. "A Novel Method for Fabricating Elastic Conductive Polyurethane Filaments by In-Situ Reduction of Polydopamine and Electroless Silver Plating." *Materials & Design*, Vol. 113, 2017, pp. 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.027>.
- [66] Gao, L., Chou, T.-W., Thostenson, E. T., and Zhang, Z. "A Comparative Study of Damage Sensing in Fiber Composites Using Uniformly and Non-Uniformly Dispersed Carbon Nanotubes." *Carbon*, Vol. 48, No. 13, 2010, pp. 3788–3794. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.06.041>.
- [67] Li, Q., Zhou, Q., Deng, D., Yu, Q., Gu, L., Gong, K., and Xu, K. "Enhanced Thermal and Electrical Properties of Poly (D,L-Lactide)/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites by in-Situ Polymerization." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, No. 5, 2013, pp. 1421–1427. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(13\)62612-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(13)62612-6).
- [68] Lu, Y., Jiang, J., Yoon, S., Kim, K.-S., Kim, J.-H., Park, S., Kim, S.-H., and Piao, L. "High-Performance Stretchable Conductive Composite Fibers from Surface-Modified Silver Nanowires and Thermoplastic Polyurethane by Wet Spinning." *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 10, No. 2, 2018, pp. 2093–2104. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16022>.
- [69] Kim, S.-W., Kwon, S.-N., and Na, S.-I. "Stretchable and Electrically Conductive Polyurethane-Silver/Graphene Composite Fibers Prepared by Wet-Spinning Process." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 167, 2019, pp. 573–581. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.03.035>.
- [70] Imura, Y., Hogan, R. M. C., and Jaffe, M. Dry Spinning of Synthetic Polymer Fibers. In *Advances in Filament Yarn Spinning of Textiles and Polymers* (D. Zhang, ed.), Woodhead Publishing, 2014, pp. 187–202.
- [71] Vehviläinen, M., Kamppuri, T., Rom, M., Janicki, J., Ciechańska, D., Grönqvist, S., Siika-Aho, M., Elg Christoffersson, K., and Nousiainen, P. "Effect of Wet Spinning Parameters on the Properties of Novel Cellulosic Fibres." *Cellulose*, Vol. 15, No. 5, 2008, pp. 671–680. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9219-3>.
- [72] Bouchard, J., Cayla, A., Odent, S., Lutz, V., Devaux, E., and Campagne, C. "Processing and Characterization of Polyethersulfone Wet-Spun Nanocomposite Fibres Containing Multiwalled Carbon Nanotubes." *Synthetic Metals*, Vol. 217, 2016, pp. 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.04.007>.
- [73] Marischal, L., Cayla, A., Lemort, G., Campagne, C., and Devaux, É. "Influence of Melt Spinning Parameters on Electrical Conductivity of Carbon Fillers Filled Polyamide 12 Composites." *Synthetic Metals*, Vol. 245, 2018, pp. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.08.003>.
- [74] Villmow, T., Pötschke, P., Pegel, S., Häussler, L., and Kretzschmar, B. "Influence of Twin-Screw Extrusion Conditions on the Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in a Poly(Lactic Acid) Matrix." *Polymer*, Vol. 49, No. 16, 2008, pp. 3500–3509. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.06.010>.
- [75] Feller, J. F. "Conductive Polymer Composites: Influence of Extrusion Conditions on Positive Temperature Coefficient Effect of Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Olefin)–Carbon Black Blends." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, No. 4, 2004, pp. 2151–2157. <https://doi.org/10.1002/app.13337>.

BIBLIOGRAPHIE

- [76] Du, F., Fischer, J. E., and Winey, K. I. "Effect of Nanotube Alignment on Percolation Conductivity in Carbon Nanotube/Polymer Composites." *Physical Review B*, Vol. 72, No. 12, 2005, p. 121404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.121404>.
- [77] Cramariuc, B., Cramariuc, R., Scarlet, R., Manea, L. R., Lupu, I. G., and Cramariuc, O. "Fiber Diameter in Electrospinning Process." *Journal of Electrostatics*, Vol. 71, No. 3, 2013, pp. 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2012.12.018>.
- [78] Pötschke, P., Kobashi, K., Villmow, T., Andres, T., Paiva, M. C., and Covas, J. A. "Liquid Sensing Properties of Melt Processed Polypropylene/Poly(ϵ -Caprolactone) Blends Containing Multiwalled Carbon Nanotubes." *Composites Science and Technology*, Vol. 71, No. 12, 2011, pp. 1451–1460. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.05.019>.
- [79] Strååt, M., Toll, S., Boldizar, A., Rigdahl, M., and Hagström, B. "Melt Spinning of Conducting Polymeric Composites Containing Carbonaceous Fillers." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 119, No. 6, 2011, pp. 3264–3272. <https://doi.org/10.1002/app.32882>.
- [80] Devaux, E., Aubry, C., Campagne, C., and Rochery, M. "PLA/Carbon Nanotubes Multifilament Yarns for Relative Humidity Textile Sensor." *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, Vol. 6, No. 3, 2011, p. 155892501100600. <https://doi.org/10.1177/155892501100600302>.
- [81] Didane, N., Giraud, S., and Devaux, E. "Fire Performances Comparison of Back Coating and Melt Spinning Approaches for PET Covering Textiles." *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, No. 7, 2012, pp. 1083–1089. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.010>.
- [82] Aid, S. *Etude de la miscibilité des polymères par la méthode de coalescence des grains en vue du recyclage des DEEE par rotomoulage*. École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Campus de Paris, 2017.
- [83] Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. E., and Painter, P. C. "A Practical Guide to Polymer Miscibility." *Polymer*, Vol. 31, No. 7, 1990, pp. 1187–1203. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(90\)90208-G](https://doi.org/10.1016/0032-3861(90)90208-G).
- [84] Zhang, Q., Wang, J., Guo, B.-H., Guo, Z.-X., and Yu, J. "Electrical Conductivity of Carbon Nanotube-Filled Miscible Poly(Phenylene Oxide)/Polystyrene Blends Prepared by Melt Compounding." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 176, 2019, p. 107213. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107213>.
- [85] Avramova, N. "Amorphous Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) Blends: Miscibility and Properties." *Polymer*, Vol. 36, No. 4, 1995, pp. 801–808. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93111-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93111-X).
- [86] Segal, E., Tchoudakov, R., Narkis, M., and Siegmann, A. "Sensing of Liquids by Electrically Conductive Immiscible Polypropylene/Thermoplastic Polyurethane Blends Containing Carbon Black." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, No. 12, 2003, pp. 1428–1440. <https://doi.org/10.1002/polb.10481>.
- [87] Olabis, O. *Polymer-Polymer Miscibility*. Elsevier, 2012.
- [88] Kammer, H.-W. "Phase Behavior of Polymer Blends." *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, Vol. 27, Nos. 13–14, 1990, pp. 1713–1732. <https://doi.org/10.1080/00222339009351511>.
- [89] Callaway, C. P., Hendrickson, K., Bond, N., Lee, S. M., Sood, P., and Jang, S. S. "Molecular Modeling Approach to Determine the Flory-Huggins Interaction Parameter for Polymer Miscibility Analysis." *ChemPhysChem*, Vol. 19, No. 13, 2018, pp. 1655–1664. <https://doi.org/10.1002/cphc.201701337>.
- [90] Pino, G. "Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé." p. 295.
- [91] Jones, R. A. L., and Kramer, E. J. "The Surface Composition of Miscible Polymer Blends." *Polymer*, Vol. 34, No. 1, 1993, pp. 115–118. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90292-I](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90292-I).
- [92] Hino, T., Lambert, S. M., Soane, D. S., and Prausnitz, J. M. "Miscibilities in Binary Copolymer Systems." *Polymer*, Vol. 34, No. 22, 1993, pp. 4756–4761. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90714-L](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90714-L).

BIBLIOGRAPHIE

- [93] Kausch, H.-H., Heymans, N., PLUMMER, C. J., and Decroly, P. *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [94] Huitric, J., Médéric, P., Moan, M., and Jarrin, J. "Influence of Composition and Morphology on Rheological Properties of Polyethylene/Polyamide Blends." *Polymer*, Vol. 39, No. 20, 1998, pp. 4849–4856. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10255-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10255-5).
- [95] Pachekoski, W. M., Agnelli, J. A. M., and Belem, L. P. "Thermal, Mechanical and Morphological Properties of Poly (Hydroxybutyrate) and Polypropylene Blends after Processing." *Materials Research*, Vol. 12, No. 2, 2009, pp. 159–164. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000200008>.
- [96] Antunes, C. F., van Duin, M., and Machado, A. V. "Morphology and Phase Inversion of EPDM/PP Blends – Effect of Viscosity and Elasticity." *Polymer Testing*, Vol. 30, No. 8, 2011, pp. 907–915. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.08.013>.
- [97] Bourry, D., and Favis, B. D. "Cocontinuity and Phase Inversion in HDPE/PS Blends: Influence of Interfacial Modification and Elasticity." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, No. 11, 1998, pp. 1889–1899. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(199808\)36:11<1889::AID-POLB10>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(199808)36:11<1889::AID-POLB10>3.0.CO;2-3).
- [98] Al-Saleh, M. H., and Sundararaj, U. "An Innovative Method to Reduce Percolation Threshold of Carbon Black Filled Immiscible Polymer Blends." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 39, No. 2, 2008, pp. 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.10.010>.
- [99] Lee, J. K., and Han, C. D. "Evolution of Polymer Blend Morphology during Compounding in an Internal Mixer." *Polymer*, Vol. 40, No. 23, 1999, pp. 6277–6296. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00022-1](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00022-1).
- [100] Villmow, T., Kretschmar, B., and Pötschke, P. "Influence of Screw Configuration, Residence Time, and Specific Mechanical Energy in Twin-Screw Extrusion of Polycaprolactone/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites." *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 14, 2010, pp. 2045–2055. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.07.021>.
- [101] Seo, Y., Hwang, S. S., Kim, K. U., Lee, J., and Hong, S. "Influence of the Mechanical Properties of the Dispersed Phase upon the Behaviour of Nylon/Rubber Blends: Crosslinking Effect." *Polymer*, Vol. 34, No. 8, 1993, pp. 1667–1676. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90326-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90326-6).
- [102] Wu, S. "Phase Structure and Adhesion in Polymer Blends: A Criterion for Rubber Toughening." *Polymer*, Vol. 26, No. 12, 1985, pp. 1855–1863. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90015-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90015-1).
- [103] Favis, B. D. "The Effect of Processing Parameters on the Morphology of an Immiscible Binary Blend." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 39, No. 2, 1990, pp. 285–300. <https://doi.org/10.1002/app.1990.070390207>.
- [104] Shin, B. Y., Jang, S. H., Chung, I. J., and Kim, B. S. "Mechanical Properties and Morphology of Polymer Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Semiflexible Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters." *Polymer Engineering & Science*, Vol. 32, No. 1, 1992, pp. 73–79. <https://doi.org/10.1002/pen.760320112>.
- [105] Pötschke, P., and Paul, D. R. "Formation of Co-Continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends." *Journal of Macromolecular Science, Part C*, Vol. 43, No. 1, 2003, pp. 87–141. <https://doi.org/10.1081/MC-120018022>.
- [106] Willemse, R. C., Posthuma de Boer, A., van Dam, J., and Gotsis, A. D. "Co-Continuous Morphologies in Polymer Blends: A New Model." *Polymer*, Vol. 39, No. 24, 1998, pp. 5879–5887. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)10200-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)10200-2).
- [107] Sumita, M., Sakata, K., Hayakawa, Y., Asai, S., Miyasaka, K., and Tanemura, M. "Double Percolation Effect on the Electrical Conductivity of Conductive Particles Filled Polymer Blends." *Colloid and Polymer Science*, Vol. 270, No. 2, 1992, pp. 134–139. <https://doi.org/10.1007/BF00652179>.

BIBLIOGRAPHIE

- [108] Pan, Y., Liu, X., Hao, X., Starý, Z., and Schubert, D. W. "Enhancing the Electrical Conductivity of Carbon Black-Filled Immiscible Polymer Blends by Tuning the Morphology." *European Polymer Journal*, Vol. 78, 2016, pp. 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.019>.
- [109] Asai, S., Sakata, K., Sumita, M., and Miyasaka, K. "Effect of Interfacial Free Energy on the Heterogeneous Distribution of Oxidized Carbon Black in Polymer Blends." *Polymer Journal*, Vol. 24, No. 5, 1992, pp. 415–420. <https://doi.org/10.1295/polymj.24.415>.
- [110] Cardinaud, R., and McNally, T. "Localization of MWCNTs in PET/LDPE Blends." *European Polymer Journal*, Vol. 49, No. 6, 2013, pp. 1287–1297. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.007>.
- [111] Chen, J., Zhu, Y., Huang, J., Zhang, J., Pan, D., Zhou, J., Ryu, J. E., Umar, A., and Guo, Z. "Advances in Responsively Conductive Polymer Composites and Sensing Applications." *Polymer Reviews*, Vol. 61, No. 1, 2021, pp. 157–193. <https://doi.org/10.1080/15583724.2020.1734818>.
- [112] Krause, B., Barbier, C., Levente, J., Klaus, M., and Pötschke, P. "Screening of Different Carbon Nanotubes in Melt-Mixed Polymer Composites with Different Polymer Matrices for Their Thermoelectrical Properties." *Journal of Composites Science*, Vol. 3, No. 4, 2019, p. 106. <https://doi.org/10.3390/jcs3040106>.
- [113] Cochrane, C., and Cayla, A. 5 - Polymer-Based Resistive Sensors for Smart Textiles. In *Multidisciplinary Know-How for Smart-Textiles Developers* (T. Kirstein, ed.), Woodhead Publishing, 2013, pp. 129–153.
- [114] Jiang, Y., Ma, J., Lv, J., Ma, H., Xia, H., Wang, J., Yang, C., Xue, M., Li, G., and Zhu, N. "Facile Wearable Vapor/Liquid Amphibious Methanol Sensor." *ACS Sensors*, Vol. 4, No. 1, 2019, pp. 152–160. <https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01111>.
- [115] Zhao, S., Zhai, W., Li, N., Dai, K., Zheng, G., Liu, C., Chen, J., and Shen, C. "Liquid Sensing Properties of Carbon Black/Polypropylene Composite with a Segregated Conductive Network." *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 217, 2014, pp. 13–20. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2014.06.013>.
- [116] Chen, X., Jiang, Y., Wu, Z., Li, D., and Yang, J. "Morphology and Gas-Sensitive Properties of Polymer Based Composite Films." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 66, No. 1, 2000, pp. 37–39. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00448-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00448-7).
- [117] Feller, J. F., and Grohens, Y. "Evolution of Electrical Properties of Some Conductive Polymer Composite Textiles with Organic Solvent Vapours Diffusion." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 97, No. 2, 2004, pp. 231–242. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.08.021>.
- [118] Zee, F., and Judy, J. W. "Micromachined Polymer-Based Chemical Gas Sensor Array." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 72, No. 2, 2001, pp. 120–128. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(00\)00638-9](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00638-9).
- [119] Dickson, J. A., Freund, M. S., Lewis, N. S., and Goodman, R. M. An Integrated Chemical Sensor Array Using Carbon Black Polymers and a Standard Cmos Process. Presented at the 2000 Solid-State, Actuators, and Microsystems Workshop, 2000.
- [120] Li, J. R., Xu, J. R., Zhang, M. Q., and Rong, M. Z. "Electrical Response to Organic Vapor of Conductive Composites from Amorphous Polymer/Carbon Black Prepared by Polymerization Filling." *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, No. 2, 2003, pp. 103–107. <https://doi.org/10.1002/mame.200390002>.
- [121] Burl, M. C., Sisk, B. C., Vaid, T. P., and Lewis, N. S. "Classification Performance of Carbon Black-Polymer Composite Vapor Detector Arrays as a Function of Array Size and Detector Composition." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 87, No. 1, 2002, pp. 130–149. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(02\)00229-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(02)00229-0).
- [122] Chen, J., Iwata, H., Tsubokawa, N., Maekawa, Y., and Yoshida, M. "Novel Vapor Sensor from Polymer-Grafted Carbon Black: Effects of Heat-Treatment and γ -Ray Radiation-Treatment on the Response of Sensor Material in Cyclohexane Vapor." *Polymer*, Vol. 43, No. 8, 2002, pp. 2201–2206. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00006-X).

BIBLIOGRAPHIE

- [123] Cochrane, C., Koncar, V., Lewandowski, M., Belloncle, J., and Claude, D. "Influence Des Conditions Climatiques Sur Les Capteurs Textiles à Base de Matériau Conducteur Nano Composite." *MATERIAUX*, 2006, pp. 13–17.
- [124] Zhao, J., Buldum, A., Han, J., and Lu, J. P. "Gas Molecule Adsorption in Carbon Nanotubes and Nanotube Bundles." *Nanotechnology*, Vol. 13, No. 2, 2002, pp. 195–200. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/13/2/312>.
- [125] Fleming, W. J. "A Physical Understanding of Solid State Humidity Sensors." *SAE Transactions*, Vol. 90, 1981, pp. 1656–1667.
- [126] Shah, M., Ahmad, Z., Sulaiman, K., Karimov, Kh. S., and Sayyad, M. H. "Carbon Nanotubes' Nanocomposite in Humidity Sensors." *Solid-State Electronics*, Vol. 69, 2012, pp. 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2011.11.028>.
- [127] Varghese, O. K., Kichambre, P. D., Gong, D., Ong, K. G., Dickey, E. C., and Grimes, C. A. "Gas Sensing Characteristics of Multi-Wall Carbon Nanotubes." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 81, No. 1, 2001, pp. 32–41. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00923-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00923-6).
- [128] Kong, J., Franklin, N. R., Zhou, C., Chapline, M. G., Peng, S., Cho, K., and Dai, H. "Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors." *Science*, Vol. 287, No. 5453, 2000, pp. 622–625. <https://doi.org/10.1126/science.287.5453.622>.
- [129] Valentini, L., Cantalini, C., Armentano, I., Kenny, J. M., Lozzi, L., and Santucci, S. "Highly Sensitive and Selective Sensors Based on Carbon Nanotubes Thin Films for Molecular Detection." *Diamond and Related Materials*, Vol. 13, No. 4, 2004, pp. 1301–1305. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.011>.
- [130] Chen, J., and Tsubokawa, N. "Electric Properties of Conducting Composite from Poly(Ethylene Oxide) and Poly(Ethylene Oxide)-Grafted Carbon Black in Solvent Vapor." *Polymer Journal*, Vol. 32, No. 9, 2000, pp. 729–736. <https://doi.org/10.1295/polymj.32.729>.
- [131] FELLER, J.-F., ZRIBI, K., Elleuch, K., Bourmaud, A., and Elleuch, B. Stimulable Conductive Polymer Composites (CPC) with Low Impact on Environment for Heating and Sensing Applications. Presented at the World Polymer Congress - Macro IUPAC, Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
- [132] Chen, S. G., Hu, J. W., Zhang, M. Q., Li, M. W., and Rong, M. Z. "Gas Sensitivity of Carbon Black/Waterborne Polyurethane Composites." *Carbon*, Vol. 42, No. 3, 2004, pp. 645–651. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.002>.
- [133] Castro, M., Kumar, B., Feller, J. F., Haddi, Z., Amari, A., and Bouchikhi, B. "Novel E-Nose for the Discrimination of Volatile Organic Biomarkers with an Array of Carbon Nanotubes (CNT) Conductive Polymer Nanocomposites (CPC) Sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 159, No. 1, 2011, pp. 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.06.073>.
- [134] Lu, J., Kumar, B., Castro, M., and Feller, J.-F. "Vapour Sensing with Conductive Polymer Nanocomposites (CPC): Polycarbonate-Carbon Nanotubes Transducers with Hierarchical Structure Processed by Spray Layer by Layer." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 140, No. 2, 2009, pp. 451–460. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.05.006>.
- [135] Zhang, B., Fu, R. W., Zhang, M. Q., Dong, X. M., Lan, P. L., and Qiu, J. S. "Preparation and Characterization of Gas-Sensitive Composites from Multi-Walled Carbon Nanotubes/Polystyrene." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 109, No. 2, 2005, pp. 323–328. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2004.12.066>.
- [136] Tsubokawa, N., Ogasawara, T., Inaba, J., and Fujiki, K. "Carbon Black/Alumina Gel Composite: Preparation by Sol-Gel Process in the Presence of Polymer-Grafted Carbon Black and Its Electric Properties." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 37, No. 18, 1999, pp. 3591–3597. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19990915\)37:18<3591::AID-POLA6>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19990915)37:18<3591::AID-POLA6>3.0.CO;2-O).
- [137] Saleem, M., Karimov, Kh. S., Karieva, Z. M., and Mateen, A. "Humidity Sensing Properties of CNT-OD-VETP Nanocomposite Films." *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 43, No. 1, 2010, pp. 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2010.06.011>.

BIBLIOGRAPHIE

- [138] Yoo, K.-P., Lim, L.-T., Min, N.-K., Lee, M. J., Lee, C. J., and Park, C.-W. "Novel Resistive-Type Humidity Sensor Based on Multiwall Carbon Nanotube/Polyimide Composite Films." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 145, No. 1, 2010, pp. 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.11.041>.
- [139] Rubinger, C. P. L., Calado, H. D. R., Rubinger, R. M., Oliveira, H., and Donnici, C. L. "Characterization of a Sulfonated Polycarbonate Resistive Humidity Sensor." *Sensors*, Vol. 13, No. 2, 2013, pp. 2023–2032. <https://doi.org/10.3390/s130202023>.
- [140] Yang, M. J., Casalbore-Miceli, G., Camaioni, N., Mari, C. M., Sun, H., Li, Y., and Ling, M. "Characterization of Capacitive Humidity Sensors Based on Doped Poly(Propargyl-Alcohol)." *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 6, 2000, pp. 753–756. <https://doi.org/10.1023/A:1004031804313>.
- [141] Sakai, Y., Matsuguchi, M., and Yonesato, N. "Humidity Sensor Based on Alkali Salts of Poly(2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid)." *Electrochimica Acta*, Vol. 46, No. 10, 2001, pp. 1509–1514. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00746-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00746-5).
- [142] Su, P.-G., and Wang, C.-S. "In Situ Synthesized Composite Thin Films of MWCNTs/PMMA Doped with KOH as a Resistive Humidity Sensor." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 124, No. 2, 2007, pp. 303–308. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.12.034>.
- [143] Tsubokawa, N., Inaba, J., Arai, K., and Fujiki, K. "Responsiveness of Electric Resistance of Polymer-Grafted Carbon Black/Alumina Gel Composite against Solvent Vapor and Solute in Solution." *Polymer Bulletin*, Vol. 44, No. 3, 2000, pp. 317–324. <https://doi.org/10.1007/s002890050608>.
- [144] Wawrzynek, E., Baumbauer, C., and Arias, A. C. "Characterization and Comparison of Biodegradable Printed Capacitive Humidity Sensors." *Sensors*, Vol. 21, No. 19, 2021, p. 6557. <https://doi.org/10.3390/s21196557>.
- [145] Kumar, B., Castro, M., and Feller, J. F. "Poly(Lactic Acid)–Multi-Wall Carbon Nanotube Conductive Biopolymer Nanocomposite Vapour Sensors." *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 161, No. 1, 2012, pp. 621–628.
- [146] Castro, M., Lu, J., Bruzaud, S., Kumar, B., and Feller, J.-F. "Carbon Nanotubes/Poly(ϵ -Caprolactone) Composite Vapour Sensors." *Carbon*, Vol. 47, No. 8, 2009, pp. 1930–1942. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.03.037>.
- [147] Kumar, B., Feller, J.-F., Castro, M., and Lu, J. "Conductive Bio-Polymer Nano-Composites (CPC): Chitosan-Carbon Nanotube Transducers Assembled via Spray Layer-by-Layer for Volatile Organic Compound Sensing." *Talanta*, Vol. 81, No. 3, 2010, pp. 908–915. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.036>.
- [148] Yamaguchi, K., Busfield, J. J. C., and Thomas, A. G. "Electrical and Mechanical Behavior of Filled Elastomers. I. The Effect of Strain." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 41, No. 17, 2003, pp. 2079–2089. <https://doi.org/10.1002/polb.10571>.
- [149] Chen, Y., Wang, L., Wu, Z., Luo, J., Li, B., Huang, X., Xue, H., and Gao, J. "Super-Hydrophobic, Durable and Cost-Effective Carbon Black/Rubber Composites for High Performance Strain Sensors." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 176, 2019, p. 10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107358>.
- [150] Wang, J., Lu, C., and Zhang, K. "Textile-Based Strain Sensor for Human Motion Detection." *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS*, Vol. 3, No. 1, 2020, pp. 80–100. <https://doi.org/10.1002/eem2.12041>.
- [151] Cochrane, C., Koncar, V., Lewandowski, M., and Dufour, C. "Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile Structures Based on a Conductive Polymer Composite." *Sensors*, Vol. 7, No. 4, 2007, pp. 473–492. <https://doi.org/10.3390/s7040473>.
- [152] Liu, H., Li, Y., Dai, K., Zheng, G., Liu, C., Shen, C., Yan, X., Guo, J., and Guo, Z. "Electrically Conductive Thermoplastic Elastomer Nanocomposites at Ultralow Graphene Loading Levels for Strain Sensor Applications." *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 4, No. 1, 2016, pp. 157–166. <https://doi.org/10.1039/C5TC02751A>.

BIBLIOGRAPHIE

- [153] Christ, J. F., Aliheidari, N., Ameli, A., and Pötschke, P. "3D Printed Highly Elastic Strain Sensors of Multiwalled Carbon Nanotube/Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites." *Materials & Design*, Vol. 131, 2017, pp. 394–401. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.011>.
- [154] Kumar, S., Gupta, T. K., and Varadarajan, K. M. "Strong, Stretchable and Ultrasensitive MWCNT/TPU Nanocomposites for Piezoresistive Strain Sensing." *Composites Part B: Engineering*, Vol. 177, 2019, p. 107285. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107285>.
- [155] Zhang, H., Tao, X., Wang, S., and Yu, T. "Electro-Mechanical Properties of Knitted Fabric Made From Conductive Multi-Filament Yarn Under Unidirectional Extension." *Textile Research Journal*, Vol. 75, No. 8, 2005, pp. 598–606. <https://doi.org/10.1177/0040517505056870>.
- [156] Flandin, L., Chang, A., Nazarenko, S., Hiltner, A., and Baer, E. "Effect of Strain on the Properties of an Ethylene–Octene Elastomer with Conductive Carbon Fillers." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, No. 6, 2000, pp. 894–905. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000509\)76:6<894::AID-APP16>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<894::AID-APP16>3.0.CO;2-K).
- [157] Flandin, L., Hiltner, A., and Baer, E. "Interrelationships between Electrical and Mechanical Properties of a Carbon Black-Filled Ethylene–Octene Elastomer." *Polymer*, Vol. 42, No. 2, 2001, pp. 827–838. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00324-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00324-4).
- [158] Alamusi, Hu, N., Fukunaga, H., Atobe, S., Liu, Y., and Li, J. "Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites." *Sensors*, Vol. 11, No. 11, 2011, pp. 10691–10723. <https://doi.org/10.3390/s111110691>.
- [159] Hu, N., Karube, Y., Arai, M., Watanabe, T., Yan, C., Li, Y., Liu, Y., and Fukunaga, H. "Investigation on Sensitivity of a Polymer/Carbon Nanotube Composite Strain Sensor." *Carbon*, Vol. 48, No. 3, 2010, pp. 680–687. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.012>.
- [160] Hussain, M., Choa, Y.-H., and Niihara, K. "Fabrication Process and Electrical Behavior of Novel Pressure-Sensitive Composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, No. 12, 2001, pp. 1689–1696. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00035-5](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00035-5).
- [161] Dang, Z.-M., Jiang, M.-J., Xie, D., Yao, S.-H., Zhang, L.-Q., and Bai, J. "Supersensitive Linear Piezoresistive Property in Carbon Nanotubes/silicone Rubber Nanocomposites." *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, No. 2, 2008, p. 024114. <https://doi.org/10.1063/1.2956605>.
- [162] Chen, L., Chen, G. H., and Lu, L. "Piezoresistive Behavior Study on Finger-Sensing Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Nanocomposites." *Advanced Functional Materials*, Vol. 17, No. 6, 2007, pp. 898–904. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600519>.
- [163] Chen, P.-W., and Chung, D. D. L. "Carbon Fiber Reinforced Concrete as an Electrical Contact Material for Smart Structures." *Smart Materials and Structures*, Vol. 2, No. 3, 1993, pp. 181–188. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/2/3/006>.
- [164] Vaidya, S., and Allouche, E. N. "Strain Sensing of Carbon Fiber Reinforced Geopolymer Concrete." *Materials and Structures*, Vol. 44, No. 8, 2011, pp. 1467–1475. <https://doi.org/10.1617/s11527-011-9711-3>.
- [165] Technical Data Sheet Carbon Nanotubes NC7000™. *Nanocyl*. <https://www.nanocyl.com/product/nc7000/>. Accessed Apr. 6, 2022.
- [166] Mincea, M., Negrulescu, A., and Ostafe, V. "Preparation, Modification, and Applications of Chitin Nanowhiskers: A Review." *Rev. Adv. Mater. Sci*, Vol. 30, No. 3, 2012, pp. 225–242.
- [167] Goodrich, J. D., and Winter, W. T. "α-Chitin Nanocrystals Prepared from Shrimp Shells and Their Specific Surface Area Measurement." *Biomacromolecules*, Vol. 8, No. 1, 2007, pp. 252–257. <https://doi.org/10.1021/bm0603589>.
- [168] Desbrières, J. "Chitine et chitosane." *l'actualité chimique*, 2002, pp. 39–44.
- [169] Fan, Y., Saito, T., and Isogai, A. "Chitin Nanocrystals Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of α-Chitin." *Biomacromolecules*, Vol. 9, No. 1, 2008, pp. 192–198. <https://doi.org/10.1021/bm700966g>.
- [170] Technical Data Sheet Elastomer VISTAMAXX 3000.
- [171] Technical Data Sheet Polyamid 6.6 TORZEN.
- [172] Technical Data Sheet Invista PET 5140 TDS.

BIBLIOGRAPHIE

- [173] Aravinthan, G., and Kale, D. D. "Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate)." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, No. 1, 2005, pp. 75–82. <https://doi.org/10.1002/app.22017>.
- [174] Didane, N. *Elaboration et Caractérisation Fonctionnelle de Matériaux Polymères Intumescents : Application Aux Textiles de Recouvrement*. These de doctorat. Lille 1, 2012.
- [175] Technical and Security Data Sheet ELECTROPERL EPOXY RESIN, Max Perlès et Cie.
- [176] Technical and Security Data Sheet ELECTROPERL GRIS RAL 7035 BASE FDS, Max Perlès et Cie.
- [177] Technical and Security Data Sheet ELECTROPERL DURCISSEUR, Max Perlès et Cie.
- [178] Gödel, A., Marmur, A., Kasaliwal, G. R., Pötschke, P., and Heinrich, G. "Shape-Dependent Localization of Carbon Nanotubes and Carbon Black in an Immiscible Polymer Blend during Melt Mixing." *Macromolecules*, Vol. 44, No. 15, 2011, pp. 6094–6102. <https://doi.org/10.1021/ma200793a>.
- [179] Scientific, T. F. Thermo Scientific Process 11 Parallel Twin-Screw Extruder.
- [180] Graf, K., Kappl, M., and Butt, H.-J. *Physics and Chemistry of Interfaces*. John Wiley & Sons, 2006.
- [181] Mancio Reis, F. *Dynamique d'une Goutte Sur Une Surface à Mouillabilité Hétérogène : Application à l'intensification Des Transferts de Chaleur Avec Changement d'état*. 2015.
- [182] Cayla, A. *Élaboration de détecteurs souples de température : mise en oeuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone*. These de doctorat. Lille 1, Lille, 2010.
- [183] Fowkes, F. M. "Attractive Forces at Interfaces." *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 56, No. 12, 1964, pp. 40–52. <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>.
- [184] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., and Trawiel, P. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser, 2003.
- [185] Mehta, A., Gaur, U., and Wunderlich, B. "Equilibrium Melting Parameters of Poly(Ethylene Terephthalate)." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 16, No. 2, 1978, pp. 289–296. <https://doi.org/10.1002/pol.1978.180160209>.
- [186] Pereira, T., Silva, P., Carvalho, H., and Carvalho, M. Textile Moisture Sensor Matrix for Monitoring of Disabled and Bed-Rest Patients. Presented at the IEEE EUROCON 2011 - International Conference on Computer as a Tool, Lisbon, 2011.
- [187] Tseghai, G. B., Malengier, B., Nigusse, A. B., and Langenhove, L. V. "Development and Evaluation of Resistive Pressure Sensors from Electro-Conductive Textile Fabric." *The Royal Society of Chemistry*, pp. 1–7.
- [188] Quadflieg, T., Tomoscheit, S., and Gries, T. "Humidity and Strain Monitoring for Textile Reinforced Concrete." p. 8.
- [189] Tissus Climatisants. <http://spivet.perso.libertysurf.fr/climatisants.htm#up>. Accessed Jul. 13, 2020.
- [190] Azeem, M., Boughattas, A., Wiener, J., and Havelka, A. "Mechanism of Liquid Water Transport in Fabrics ; a Review." *Vlakna a Textil*, Vol. 24, No. 4, 2017, pp. 58–65.
- [191] Shahzad, A., Ali, Z., Ali, U., Khaliq, Z., Zubair, M., Kim, I. S., Hussain, T., Khan, M. Q., Rasheed, A., and Qadir, M. B. "Development and Characterization of Conductive Ring Spun Hybrid Yarns." *The Journal of The Textile Institute*, Vol. 110, No. 1, 2019, pp. 141–150. <https://doi.org/10.1080/00405000.2018.1507695>.
- [192] Shahzad, A., Rasheed, A., Khaliq, Z., Qadir, M. B., Khan, M. Q., Hamdani, S. T. A., Ali, Z., Afzal, A., Irfan, M., Shafiq, M., and Kim, I. S. "Processing of Metallic Fiber Hybrid Spun Yarns for Better Electrical Conductivity." p. 9.
- [193] Lee, S. H., Kim, M. W., Kim, S. H., and Youn, J. R. "Rheological and Electrical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites Prepared with MWCNT Masterbatch Chips." *European Polymer Journal*, Vol. 44, No. 6, 2008, pp. 1620–1630. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.03.017>.

BIBLIOGRAPHIE

- [194] Lebedev, S. M. "PCL-CNT Nanocomposites Prepared by Melt Compounding and Evaluation of Their Basic Properties." *Polymer Composites*, Vol. 41, No. 5, 2020, pp. 1830–1840. <https://doi.org/10.1002/pc.25501>.
- [195] Exxon Mobil Chemical. *Vistamaxx propylene-based elastomer an innovation for the masterbatch industry*. 2014, p. 26.
- [196] Valentini, L., Biagiotti, J., López-Manchado, M. A., Santucci, S., and Kenny, J. M. "Effects of Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Polypropylene." *Polymer Engineering & Science*, Vol. 44, No. 2, 2004, pp. 303–311. <https://doi.org/10.1002/pen.20028>.
- [197] Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., and Guo, Z. "Strain-Sensing Elastomer/Carbon Nanofiber 'Metacomposites.'" *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 115, No. 27, 2011, pp. 13215–13222. <https://doi.org/10.1021/jp202999c>.
- [198] Jung, H.-S., Kim, H. C., and Ho Park, W. "Robust Methylcellulose Hydrogels Reinforced with Chitin Nanocrystals." *Carbohydrate Polymers*, Vol. 213, 2019, pp. 311–319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.03.009>.
- [199] Liu, Y., Liu, M., Yang, S., Luo, B., and Zhou, C. "Liquid Crystalline Behaviors of Chitin Nanocrystals and Their Reinforcing Effect on Natural Rubber." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 6, No. 1, 2018, pp. 325–336. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02586>.
- [200] Kirkpatrick, S. "Percolation and Conduction." *Reviews of Modern Physics*, Vol. 45, No. 4, 1973, pp. 574–588. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
- [201] Zallen, R. *The Physics of Amorphous Solids*. John Wiley & Sons, 1998.
- [202] Kilbride, B. E., Coleman, J. N., Fraysse, J., Fournet, P., Cadek, M., Drury, A., Hutzler, S., Roth, S., and Blau, W. J. "Experimental Observation of Scaling Laws for Alternating Current and Direct Current Conductivity in Polymer-Carbon Nanotube Composite Thin Films." *Journal of Applied Physics*, Vol. 92, No. 7, 2002, pp. 4024–4030. <https://doi.org/10.1063/1.1506397>.
- [203] Ning, N., Ji, L., Zhang, L., Liu, J., Lu, Y., Wu, S., Zou, H., Tian, M., and Chan, T. W. "High Elasticity and Conductivity of Elastomer Composites with Arrayed Carbon Nanotubes as Nanosprings." *Composites Science and Technology*, Vol. 118, 2015, pp. 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.08.012>.
- [204] Wang, J., Wang, Z., Li, J., Wang, B., Liu, J., Chen, P., Miao, M., and Gu, Q. "Chitin Nanocrystals Grafted with Poly(3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) and Their Effects on Thermal Behavior of PHBV." *Carbohydrate Polymers*, Vol. 87, No. 1, 2012, pp. 784–789. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.066>.
- [205] Nikiforidis, C. V., and Scholten, E. "Polymer Organogelation with Chitin and Chitin Nanocrystals." *RSC Advances*, Vol. 5, No. 47, 2015, pp. 37789–37799. <https://doi.org/10.1039/C5RA06451A>.
- [206] Wang, L., Chen, Y., Lin, L., Wang, H., Huang, X., Xue, H., and Gao, J. "Highly Stretchable, Anti-Corrosive and Wearable Strain Sensors Based on the PDMS/CNTs Decorated Elastomer Nanofiber Composite." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 362, 2019, pp. 89–98. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.014>.
- [207] Katti, S. R., Sridhara, B. K., Krishnamurthy, L., and Shekar, G. L. "Mechanical Behaviour of MWCNT Filled Polypropylene Thermoplastic Composites." *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, Vol. 2, 2014, pp. 6–8.
- [208] Bhattacharyya, A. R., Sreekumar, T. V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L. M., Hauge, R. H., and Smalley, R. E. "Crystallization and Orientation Studies in Polypropylene/Single Wall Carbon Nanotube Composite." *Polymer*, Vol. 44, No. 8, 2003, pp. 2373–2377. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00073-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00073-9).
- [209] Wu, C.-S., and Liao, H.-T. "Study on the Preparation and Characterization of Biodegradable Polylactide/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites." *Polymer*, Vol. 48, No. 15, 2007, pp. 4449–4458. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.004>.

BIBLIOGRAPHIE

- [210] Saligheh, O., Forouharshad, M., Arasteh, R., Eslami-Farsani, R., Khajavi, R., and Yadollah Roudbari, B. "The Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Morphology, Crystallinity and Mechanical Properties of PBT/MWCNT Composite Nanofibers." *Journal of Polymer Research*, Vol. 20, No. 2, 2013, p. 65. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-0065-5>.
- [211] Clingerman, M. L., Weber, E. H., Schulz, K. H., and King, J. A. Tensile, Thermal, and Electrical Properties of Carbon Filled Nylon 6,6 Conductive Resins.
- [212] Eutionnat-Diffo, P. A., Cayla, A., Chen, Y., Guan, J., Nierstrasz, V., and Campagne, C. "Development of Flexible and Conductive Immiscible Thermoplastic/Elastomer Monofilament for Smart Textiles Applications Using 3D Printing." *Polymers*, Vol. 12, No. 10, 2020, p. 2300. <https://doi.org/10.3390/polym12102300>.
- [213] Da Silva, A. L. N., Tavares, M. I. B., Politano, D. P., Coutinho, F. M. B., and Rocha, M. C. G. "Polymer Blends Based on Polyolefin Elastomer and Polypropylene." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, No. 10, 1997, pp. 2005–2014. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10<2005::AID-APP17>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10<2005::AID-APP17>3.0.CO;2-2).
- [214] Xu, Y., Loi, J., Delgado, P., Topolkaraev, V., McEneaney, R. J., Macosko, C. W., and Hillmyer, M. A. "Reactive Compatibilization of Polylactide/Polypropylene Blends." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54, No. 23, 2015, pp. 6108–6114. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00882>.
- [215] Taraghi, I., Fereidoon, A., Paszkiewicz, S., and Roslaniec, Z. "Nanocomposites Based on Polymer Blends: Enhanced Interfacial Interactions in Polycarbonate/Ethylene-Propylene Copolymer Blends with Multi-Walled Carbon Nanotubes." *Composite Interfaces*, Vol. 25, No. 3, 2018, pp. 275–286. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1393253>.
- [216] Kasemura, T., Yamashita, N., Suzuki, K., Kondo, T., and Hata, T. "Hando." *Kobunshi Ronbunshu*, Vol. 4, No. 35, 1978, pp. 263–268.
- [217] Wu, S. *Polymer Interface and Adhesion*. Routledge, New York, 1989.
- [218] Barber, A. H., Cohen, S. R., and Wagner, H. D. "Static and Dynamic Wetting Measurements of Single Carbon Nanotubes." *Physical Review Letters*, Vol. 92, No. 18, 2004, p. 186103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.186103>.
- [219] Koysuren, O., Yesil, S., and Bayram, G. "Effect of Solid State Grinding on Properties of PP/PET Blends and Their Composites with Carbon Nanotubes." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 118, No. 5, 2010, pp. 3041–3048. <https://doi.org/10.1002/app.32727>.
- [220] Qiu, G., Liu, G., Qiu, W., and Liu, S. "Phase Morphology and Mechanical Properties of Polyamide-6/Polyolefin Elastomer-g-Maleic Anhydride Blends." *Journal of Macromolecular Science, Part B*, Vol. 53, No. 4, 2014, pp. 615–624. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.857536>.
- [221] Taraghi, I., Fereidoon, A., Paszkiewicz, S., and Roslaniec, Z. "Electrically Conductive Polycarbonate/Ethylene-Propylene Copolymer/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites with Improved Mechanical Properties." *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 134, No. 14, 2017. <https://doi.org/10.1002/app.44661>.
- [222] Bitenieks, J., Merijs Meri, R., Zicans, J., and Buks, K. "Dynamic Mechanical, Dielectrical, and Rheological Analysis of Polyethylene Terephthalate/Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Melt Processing." *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2020, 2020, p. e5715463. <https://doi.org/10.1155/2020/5715463>.
- [223] Hu, G., Zhao, C., Zhang, S., Yang, M., and Wang, Z. "Low Percolation Thresholds of Electrical Conductivity and Rheology in Poly(Ethylene Terephthalate) through the Networks of Multi-Walled Carbon Nanotubes." *Polymer*, Vol. 47, No. 1, 2006, pp. 480–488. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.11.028>.
- [224] Chowreddy, R. R., Nord-Varhaug, K., and Rapp, F. "Recycled Polyethylene Terephthalate/Carbon Nanotube Composites with Improved Processability and Performance." *Journal of Materials Science*, Vol. 53, No. 9, 2018, pp. 7017–7029. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2014-0>.

BIBLIOGRAPHIE

- [225] Jin, S. H., Park, Y.-B., and Yoon, K. H. "Rheological and Mechanical Properties of Surface Modified Multi-Walled Carbon Nanotube-Filled PET Composite." *Composites Science and Technology*, Vol. 67, No. 15, 2007, pp. 3434–3441. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.013>.
- [226] Cruz-Delgado, V. J., Ávila-Orta, C. A., Espinoza-Martínez, A. B., Mata-Padilla, J. M., Solis-Rosales, S. G., Jalbout, A. F., Medellín-Rodríguez, F. J., and Hsiao, B. S. "Carbon Nanotube Surface-Induced Crystallization of Polyethylene Terephthalate (PET)." *Polymer*, Vol. 55, No. 2, 2014, pp. 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.029>.
- [227] Tzavalas, S., Mouzakis, D. E., Drakonakis, V., and Gregoriou, V. G. "Polyethylene Terephthalate–Multiwall Nanotubes Nanocomposites: Effect of Nanotubes on the Conformations, Crystallinity and Crystallization Behavior of PET." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 46, No. 7, 2008, pp. 668–676. <https://doi.org/10.1002/polb.21378>.
- [228] Wurm, A., Herrmann, A., Cornelius, M., Zhuravlev, E., Pospiech, D., Nicula, R., and Schick, C. "Temperature Dependency of Nucleation Efficiency of Carbon Nanotubes in PET and PBT." *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 300, No. 6, 2015, pp. 637–649. <https://doi.org/10.1002/mame.201400405>.
- [229] Weber, M., and Kamal, M. R. "Estimation of the Volume Resistivity of Electrically Conductive Composites." *Polymer Composites*, Vol. 18, No. 6, 1997, pp. 711–725. <https://doi.org/10.1002/pc.10324>.
- [230] Mazinani, S., Ajji, A., and Dubois, C. "Fundamental Study of Crystallization, Orientation, and Electrical Conductivity of Electrospun PET/Carbon Nanotube Nanofibers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, No. 19, 2010, pp. 2052–2064. <https://doi.org/10.1002/polb.22085>.
- [231] Mishra, S. P., and Deopura, B. L. "Rheological Behaviour of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate) Blends." *Rheologica Acta*, Vol. 23, No. 2, 1984, pp. 189–194. <https://doi.org/10.1007/BF01332074>.
- [232] Porter, R. S., and Wang, L.-H. "Compatibility and Transesterification in Binary Polymer Blends." *Polymer*, Vol. 33, No. 10, 1992, pp. 2019–2030. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90866-U](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90866-U).
- [233] Escala, A., and Stein, R. Crystallization Studies of Blends of Polyethylene Terephthalate and Polybutylene Terephthalate. In *Multiphase Polymers*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979, pp. 455–487.
- [234] Alhamidi, A., Anis, A., Al-Zahrani, S. M., Bashir, Z., and Alrashed, M. M. "Conductive Plastics from Al Platelets in a PBT-PET Polyester Blend Having Co-Continuous Morphology." *Polymers*, Vol. 14, No. 6, 2022, p. 1092. <https://doi.org/10.3390/polym14061092>.
- [235] Liu, S., Li, W., Liang, B., and Yu, Y. "Chain Structure and Thermal Behavior of Reactive Blends of Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Butylene Terephthalate) by Addition of 2,2'-(1,4-Phenyl) Bisoxazoline." *European Polymer Journal*, Vol. 36, No. 10, 2000, pp. 2159–2165. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(99)00285-2).
- [236] Garg, S. N., and Misra, A. "Development of Fast Crystallizing Poly(Ethylene Terephthalate)." *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Vol. 2, No. 3, 1981, pp. 241–246. <https://doi.org/10.1002/marc.1981.030020308>.
- [237] Yu, Y., and Choi, K.-J. "Crystallization in Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate)." *Polymer Engineering & Science*, Vol. 37, No. 1, 1997, pp. 91–95. <https://doi.org/10.1002/pen.11648>.
- [238] Fox, T. G., and Loshaek, S. "Influence of molecular weight and degree of crosslinking on the specific volume and glass temperature of polymers." *Journal of Polymer Science*, Vol. 15, No. 80, 1955, pp. 371–390. <https://doi.org/10.1002/pol.1955.120158006>.

BIBLIOGRAPHIE

- [239] Szostak, M. "Mechanical and Thermal Properties of PET/PBT Blends." *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 416, No. 1, 2004, pp. 209–215. <https://doi.org/10.1080/15421400490481377>.
- [240] Ma, H., Zhang, J., Haijun Ma, and Zhaofeng Liu. "Structure and Mechanical Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/ Poly(Butylene Terephthalate) Blended Mono Laments." *AATCC Review*, Vol. 12, No. 4, 2012, pp. 52–56.
- [241] Ucpinar Durmaz, B., Ozturk, C., and Aytac, A. "Reduced Graphene Oxide Reinforced PET/PBT Nanocomposites: Compatibilization and Characterization." *Polymer Engineering & Science*, Vol. 60, No. 10, 2020, pp. 2606–2618. <https://doi.org/10.1002/pen.25498>.
- [242] Choi, E. Y., Kim, S. W., and Kim, C. K. "In Situ Grafting of Polybutylene Terephthalate onto Multi-Walled Carbon Nanotubes by Melt Extrusion, and Characteristics of Their Composites with Polybutylene Terephthalate." *Composites Science and Technology*, Vol. 132, 2016, pp. 101–107. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.07.003>.
- [243] Bagley, E. B., and Duffey, H. J. "Recoverable Shear Strain and the Barus Effect in Polymer Extrusion." *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 14, No. 4, 1970, pp. 545–553. <https://doi.org/10.1122/1.549178>.
- [244] Johannsen, I., Jaksik, K., Wirch, N., Pötschke, P., Fiedler, B., and Schulte, K. "Electrical Conductivity of Melt-Spun Thermoplastic Poly(Hydroxy Ether of Bisphenol A) Fibres Containing Multi-Wall Carbon Nanotubes." *Polymer*, Vol. 97, 2016, pp. 80–94. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.05.005>.
- [245] Żenkiewicz, M., and Richert, J. "Permeability of Polylactide Nanocomposite Films for Water Vapour, Oxygen and Carbon Dioxide." *Polymer Testing*, Vol. 27, No. 7, 2008, pp. 835–840. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.06.005>.
- [246] Ellison, A. H., and Zisman, W. A. "Wettability Studies on Nylon, Polyethylene Terephthalate and Polystyrene." *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 58, No. 6, 1954, pp. 503–506. <https://doi.org/10.1021/j150516a013>.

Valorisation du travail de recherche

Publications

[1] Regnier J, Cayla A, Campagne C, *et al.* In Situ Detection of Water Leakage for Textile-Reinforced Composites. *Sensors*. 2020; vol.20, p.6641. DOI : 10.3390/s20226641

[2] Regnier J, Cayla A, Campagne C, *et al.* Melt Spinning of Flexible and Conductive Immiscible Thermoplastic/Elastomer Monofilament for Water Detection. *Nanomaterials*. 2022; vol. 12, p.92. DOI : 10.3390/nano12010092

[3] Regnier J, Campagne C, Devaux É, *et al.* Development of Filled Immiscible Polymers Blend Monofilaments for Water Detection in Composite. *Solid State Phenomena*. 2022; vol. 333, p.21–29. DOI : 10.4028/p-4yh0o5

Communications orales

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Développement d'un monofilament détecteur d'eau à base d'un mélange de polymères immiscibles : thermoplastique chargé et élastomère*, Journées Nord-Ouest Européennes des Jeunes Chercheurs, 10 au 11 juin 2021, Visio-conférence

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Discrimination of conductive metallic yarns for water detection in composite membrane*, Conférence TBIS, 6 au 9 juillet 2021, ENSAIT

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Détection in situ d'eau par un mélange chargé en nanotubes de carbone*, CONCOURS Fibres et Talents, PRIX SPONSOR PORCHER INDUSTRIES, 22 juillet 2021, Ecully, Lyon

Julie Regnier, Christine Campagne, Éric Devaux et Aurélie Cayla, *Development of filled immiscible polymers blend monofilaments for water detection in composite*, Conférence AUTEX, 5 au 9 septembre 2021, visio-conférence

Julie Regnier, Clément Cloarec, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Mise en œuvre filamenteuse d'un mélange de polymères chargé en nanotubes de carbone pour la détection d'eau et d'humidité*, Journées UGÉPE (Union de génie des procédés et de l'énergétique), 25 novembre 2021, Dunkerque (POSTER)

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Influence de l'étirage lors du procédé de filage en voie fondue sur les propriétés de détection*, Journée Procédés innovants, 23 juin 2022, Institution Chevreul, Villeneuve d'Ascq

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Melt spinning of a partially miscible polymers blend filled with carbon nanotubes for water detection*, The fiber Society's spring 2022 Conference, 31 au 01 juin 2022, Leuven (BELGIQUE)

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Multifilaments based on partial miscibility polymers blend filled with carbon nanotubes*, ITMC 2022 Conference, 19 au 21 septembre 2022, Montréal (CANADA)

Julie Regnier, Aurélie Cayla, Christine Campagne et Éric Devaux, *Filage en voie fondue d'un mélange de polymères partiellement miscibles chargé en nanotubes de carbone pour la détection de l'eau*, Conférence MATERIAUX 2022, 24 au 28 septembre 2022, Lille

Élaboration de fils capteurs destinés au monitoring de détection et de localisation des fuites de fluides sur des membranes d'étanchéité rapportées en matériaux composites.

Cette étude s'inscrit dans le projet collaboratif MONI2TEX (FUI- 2019-2022). Il vise à développer une structure intégrant un capteur en textile capable de détecter une fuite de fluides dans une membrane d'étanchéité rapportée en matériaux composites (« Développement de structures **TEXT**iles complexes dotées de capteurs **TEXT**iles intégrés, destinées au **MON**itoring de détection et de localisation des fuites de fluides »). Ces travaux de recherche ont été menés sur l'élaboration d'un multifilament conducteur permettant de détecter une contrainte mécanique au sein d'une membrane (fissure pouvant engendrer une fuite) et/ou la présence d'eau. Afin de pouvoir l'intégrer dans le process de fabrication de la membrane et éviter sa rupture lors de la fissuration de la membrane, le choix du filament s'est porté sur les Composites Polymères Conducteurs (CPCs). Ces matériaux sont issus du mélange entre un polymère isolant et des charges conductrices. Ils permettent de générer une variation de leur conductivité électrique intrinsèque lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique ou chimique. Différents mélanges ont été caractérisés pour répondre aux mieux aux contraintes liées à la structure et garantir une bonne détection. L'introduction des nanotubes de carbone (NTC) dans tous les mélanges a permis d'apporter la propriété électrique et de détection. Cependant, pour améliorer la fluidité et la mise en œuvre du CPC en vue du filage voie fondue, l'ajout d'un composant additionnel (charges inertes ou polymère isolant thermoplastique ou élastomère) dans le CPC est investigué. Par conséquent, l'influence des NTC et du composant est tout d'abord examiné sur les propriétés mécaniques, électriques et de détection des différents mélanges sous forme de monofilaments réalisés par extrusion. Par la suite, certaines formulations ont été développées par le filage par voie fondue afin d'observer l'influence du procédé de mise en œuvre sur les propriétés du mélange ainsi que d'optimiser ses propriétés de détection.

Mots-clefs : Composites Polymères Conducteurs, Mélange de polymères, Détection de liquide, Détection de contraintes mécaniques, Textile intelligents

Development of sensor filaments for the monitoring of detection and location of fluids leaks on a waterproof membrane which is made of composite materials.

This study is part of the MONI2TEX collaborative project (FUI- 2019-2022) which aims to develop a structure integrating a textile sensor. This textile will be used for the detection of a fluid leak in a waterproof membrane made of composite materials ("Development of complex **TEX**tile structures with integrated **TEX**tile sensors, intended for the **MON**itoring of detection and localization of fluid leaks"). This study focuses more specifically on the development of a conductive multifilament to detect a mechanical stress within a resin (crack that may cause a leak) and/or the presence of water. To integrate it in the membrane manufacturing process and to avoid its breakage during the resin cracking, a Conductive Polymer Composites (CPCs) filament has been chosen and studied through melt spinning process. These materials are made of a blend of an insulating polymer and conductive fillers. They can generate a variation of their intrinsic electrical conductivity when they are subjected to a mechanical or chemical stress. Through this study, different blends have been investigated in order to satisfy the constraints related to the structure while ensuring good detection. The introduction of carbon nanotubes (CNTs) in all the blends allowed to bring the electrical and detection property. However, to improve the fluidity and the implementation of the filament for melt spinning, incorporation of an additional component (inert fillers or thermoplastic insulating polymer or elastomer) in the CPC is performed. Therefore, the influence of the CNTs and the additional component is first observed on the mechanical, electrical, and sensing properties of the different blends in the form of monofilament produced by extrusion. Subsequently, some formulations were developed by melt spinning to observe the influence of the processing method on the properties of the blend as well as to optimize its sensing properties.

Keywords: Conductive Polymer Composites, Polymers blend, Liquid sensor, Mechanical sensor, Smart textiles