République Algérienne Démocratique Et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

THESE

Présentée à la

FACULTE DES SCIENCES

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR – BATNA

Par

SALMI AICHA

Ingénieur en chimie industrielle

Pour l'obtention du grade de

Docteur en chimie

Option : Chimie des matériaux

Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts graphitiques et cellulosiques

Soutenue le 1/7/2008 devant la commission d'examen composée de :

Pr. A. DIBI	Université de Batna	Président
Dr. S. BENFARHI, MC	Université de Batna	Rapporteur
Pr. C. DECKER	CNRS-UHAlsace France	Examinateur
Pr. D. BARKAT	Université de Biskra	Examinateur
Pr. M. OMARI	Université de Biskra	Examinateur
Dr. K. ZAHOUILY	Photon & Polymer France	Invité

Dédicace

A mon cher époux bien- aimé Said

A mes enfants chéris Mohamed Amine, Yasser et Anes

A mes défunts parents

A toute la famille

Je dédie ce travail

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie et Chimie de l'Environnement de l'Université El Hadj Lakhdar de Batna, sous la direction du Docteur *Said BENFARHI* ainsi qu'à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, et à la société Photon & Polymer (France).

Je remercie de tout mon cœur mon Directeur de thèse le Docteur *Said BENFARHI,* de m'avoir initiée aux activités de recherches, de m'avoir choisi ce thème très original et très prometteur et de m'avoir aidée et encouragée à réaliser ce travail. Ses connaissances, ses idées et sa disponibilité permanente ont été pour beaucoup dans le bon déroulement et la réussite de ce travail. Je le remercie beaucoup d'avoir présenté ce travail dans beaucoup de séminaires nationaux et internationaux.

Je témoigne aussi ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur *Christian DECKER*, Directeur de Recherche au CNRS pour sa précieuse aide et pour ses conseils dans la réalisation de ce travail. Je tiens également à le remercier d'avoir accepté de participer à la commission d'examen.

Mes remerciements les plus chaleureux vont au Docteur *Khalid ZAHOUILY* Manager de Photo'n polymer qui m'a accueillie dans son laboratoire. Ces conseils et son aide ont été très précieux pour moi.

Mes remerciements vont à

- Monsieur le Professeur Amar DIBI de l'université de Batna d'avoir accepté de présider mon jury de thèse,
- Messieurs, le Professeur *Djamel BARKAT*, et le professeur *Mahmoud OMARI*, de l'université de Biskra d'avoir accepté de juger ce travail et participer à la commission d'examen, Je les prie de croire à ma reconnaissance pour l'intérêt qu'ils ont voulu porter à ce travail.

Je remercie particulièrement Monsieur *Jean Baptiste DONNET,* Professeur Emérite de l'Ecole Nationale de Chimie de Mulhouse, pour l'aide qu'il m'a portée en me procurant certains renforts de carbone; les innombrables discussions que j'ai eu avec lui m'ont été extrêmement fructueuses.

Je tiens également à remercier Madame *Angèle NINFEI*, Ingénieur au laboratoire Photon & Polymer pour sa disponibilité et son aide.

Je remercie Monsieur le Professeur *Salah AIDA,* Directeur du laboratoire de Physique des matériaux de l'Université de Constantine pour les facilités qu'il m'a accordées dans la réalisation des mesures des conductivités.

J'adresse aussi mes remerciements à Madame Martine Zahouily ainsi qu'à ses adorables filles Soraya, Ines et Kenza pour leur hospitalité et leur gentillesse à mon égard.

A toute ma famille et mes collègues qui m'ont encouragée je dis merci.

.

SOMMAIRE

Introduction ……1

Bibliographie……...3

Chapitre I. Nanocomposites à matrice polymère et à renforts de carbone et de cellulose……5

A. Matrice polymère……..5

1. Matrices résineuses……...5

1.1. Résines thermodurcissables…….6

1.2. Résines thermoplastiques……...7

B. Les renforts ……...6

1. Renforts de carbone ……8

1.1. Graphite……..……...8

1.1.1. Structures des graphites……...8

1.1.1.1. Structures ordonnées ……8

1.1.1.1.1. Graphite hexagonal ……8

1.1.1.1.2. Graphite rhomboédrique ……9

1.1.1.1.3. Graphite turbostratique ……...9

1.1.1.2.Structures désordonnées ……....10

1.1.2. Composés d'intercalations du graphite……...10

1.1.3. Applications……12

1.2. Noirs de carbone …….....13

1.2.1. Structure des noirs de carbone……13

1.2.2. Synthèse des noirs de carbone ……14

1.2.2.1. Le procédé au tunnel ……15

1.2.2.2. Le procédé au four……15

1.2.2.3. Autres procédés……15

1.2.3. Applications ……....15

1.3. Nanotubes de carbone……..16

1.3.1. Structure des nanotubes de carbone.……16

1.3.1.1. Nanotubes monoparois……...16
1.3.1.2. Nanotubes multiparois……17
1.3.2. Synthèse des nanotubes de carbone ……18
1.3.2.1. Méthode à haute température ……18
1.3.2.2. Méthode CVD (chemical vapour deposition)……18
1.3.3. Applications……..19
2. Renfort cellulosique……19
2.1. Structure de la cellulose ……19
2.2. Synthèse de la cellulose……..21
2.3. Applications……...22
C. Matériaux nanocomposite……..22
Bibliographie……25
Chapitre II. Polymérisation photoinduite et par redox.....30
A. Polymérisation photoinduite ……30
1. Définition……30
2. Mécanisme et schéma de la polymérisation……30
3. Avantages du procédé photochimique……...31
4. Les photoamorceurs……..……..32
4.1. Photoamorceurs radicalaires……..33
4.2. Photoamorceurs cationiques……..34
5. Les résines photopolymérisables……36
5.1. Présentation……...36
5.2. Système radicalaire……36
5.2.1. Résines polyesters insaturés-styrènes……37
5.2.2. Résines acrylates et méthacrylates……37
5.2.3. Résines thiol-polyènes……39
5.2.4. Couples de monomères donneurs (D)/accepteur (A) ……40
5.3. Systèmes cationiques……40
5.3.1. Epoxydes……40
5.3.2. Ethers vinyliques……41
5.4. Systèmes hybrides……42
5.5. Systèmes photopolymérisables en phase aqueuse……42

5.6. Les dispersions polyuréthanes……...43
5.7. Les résines époxydes…….43
5.8. Les systèmes polyesters……..……43
B. Polymérisation amorcée par les systèmes redox……...43
1. Définition……43
2. Systèmes redox……...43
2.1. Système redox pour la polymérisation en phase non aqueuse……....44
2.2. Système redox pour la polymérisation en phase aqueuse…….....46
2.3. Couples ions métalliques oxydants / agents réducteurs…….....46
Bibliographie…….....47
Chapitre III. Techniques expérimentales……...48
A. Traitement des renforts.....……48
1. Traitement par sonication……..48
2. Traitement électrochimique……49
3. Traitement par oxydation…….....50
B. Préparation des systèmes à analyser…….....50
1. Formulation……....50
2. Films photopolymérisables……50
C. Diffraction des rayons X……51
D. Sources d'irradiation UV……...52
E. Spectroscopie ultraviolette…….....54
F. Spectroscopie infrarouge…….....55
G. Spectroscopie ATR…….....58
H. Spectroscopie mécanique …….....58
I. Energie de surface, mouillabilité, angle de contact……..60
J. Résistance aux chocs…….....63
K. Exothermicité des réactions de polymérisation par redox……...64
L. Caractéristiques électriques……64
Bibliographie……68
CHAPITRE IV : Résultats et discussion.....69
I. Traitement des renforts de carbone…….....……..69
1. Traitement électrochimique...……...69

2. Traitement aux ultrasons…….....70
3. Traitement par oxydation ……70
II. Confirmation de l'exfoliation du graphite…….....70
1. Diffraction des rayons X……..……...71
1.1. Graphite traité par électrolyse……...……71
1.2. Graphite traité aux ultrasons …….....71
1.3. Graphite traité par oxydation ……...…….....72
2. Etude de la sédimentation…….....73
2.1. Graphite traité par électrolyse……..…….....73
2. 2. Graphite traité aux ultrasons……..74
2.3. Graphite traité par oxydation……74
2.4. Cas du noir d'acétylène……75
III. Synthèse de matériaux nanocomposites à renforts de carbone..…….....75
1. Synthèse photoinduite……..……...75
1.1. Système acrylate……..……..…...75
1.1.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/graphite……..75
1.1.2. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate noir d'acétylène ……80
1.1.3. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/nanotube de carbone …….81
1.2. Système époxyde…….82
1.2.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/graphite……..83
1.2.2 Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/noir d'acétylène ……84
1.2.3. Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/nanotube de carbone …….85
1.3. Système acrylate/époxyde… ……..86
1.3.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/époxyde/graphite. ……..86
1.3.2 Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/époxyde/noir d'acétylène ...87
2. Synthèse par système redox ……88
2.1. Cinétique de polymérisation d'un système acrylate :carbone……..89
2.2. Effet de l'épaisseur du film nanocomposite……90
2.3. Effet de la nature du support……92
2.4. Effet de la nature du renfort……..93
IV. Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts de carbone……94
1. Opacité-effet écran……...94
2. Propriétés viscoélastiques……96
2.1. Nanocomposites acrylate/graphite ……....96

2.2. Nanocomposites acrylate/noir d'acétylène ……..99
2.3. Nanocomposites acrylate/époxyde/graphite ……101
2.4. Nanocomposites acrylate/époxyde/graphite oxydé ……..103
2.5. Nanocomposites acrylate/époxyde/noir d'acétylène ……104
2.6. Nanocomposites acrylate/époxyde/nanotube de carbone…….106
3 Energie de surface……...107
3.1. Energie de surface de nanocomposites acrylate/graphite……...108
3.1.1. Cas du graphite traité aux ultrasons……108
3.1.2. Cas du graphite traité électrochimiquement……..110
3.1.3. Cas du noir d'acétylène……..112
4. Propriétés électriques des nanocomposites à renforts carbonés……113
4.1. Conductivité et énergie d'activation de la matrice acrylate……...114
4.2. Conductivité et énergie d'activation du nanocomposite acrylate/graphite……....115
4.3. Conductivité et énergie d'activation du nanocomposite acrylate/noir d'acétylène……...120
4.4. Conductivité et énergie d'activation du nanocomposite acrylate/nanotubes de carbone...123
V. Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts de cellulose…….126
1. Synthèse photoinduite……..126
1.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/cellulose……126
1.2. Cinétique de photopolymérisation d'un système waterborne/cellulose ……...127
1.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/cellulose ……...128
2. Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts de cellulose ……...129
2.1. Propriétés viscoélastiques ……130
2.2. Energie de surface de nanocomposites acrylate/cellulose……132
2.3. Biodégradation……...134
Conclusion générale……..…..135
Annexes……....137

Introduction

Un polymère nanocomposite est une association de nanoparticules de renforts minéraux ou organiques avec une matrice polymère [1]. Cette nouvelle classe de matériaux mobilise depuis une quinzaine d'années, de plus en plus les communautés scientifiques aussi bien au niveau académique qu'industriel.

Actuellement la nanotechnologie est reconnue comme étant un des secteurs les plus prometteurs de l'évolution technologique du XXI siècle.

La première citation de ces matériaux dans la littérature remonte à 1961 quand Blumstein [2] élabora le premier nanocomposite/minéral. Mais il a fallu attendre la fin des années 80 pour voir les premières applications.

Par rapport aux matériaux composites classiques, les nanocomposites présentent des améliorations quant à leurs propriétés mécanique, thermique, électrique et barrière (au feu, à l'eau et aux gaz), ces performances leurs ouvrent grandement plusieurs applications industrielles possibles :

- Automobile (réservoir d'essence, pare-chocs…)
- Aérospatial (panneaux ignifuges…)
- Electricité et électronique (composants électriques, circuits électroniques…..)
- Emballage alimentaire

Une étude parue dans le journal Additives for Polymers (Mai 2004) prévoyait une croissance annuelle moyenne du marché des nanocomposites polymères de 18% pour les années (2006-2008), le marché atteindrait 211 millions de dollars en 2008 correspondant à une production de 36000 tonnes [3].

Les nanocomposites polymère/carbone et polymère/cellulose ont fait l'objet ces toutes dernières années d'intenses recherches [4-15]. L'étude bibliographique révèle que tous les nanocomposites synthétisés sont basés sur des polymères linéaires [16-18].

C'est dans ce contexte dynamique que s'inscrit la thématique de cette thèse. L'objectif de nos travaux est l'élaboration de matériaux nanocomposites à réseau polymère et à renforts graphitique et cellulosique [19] en utilisant deux nouvelles voies de synthèse : la photopolymérisation réticulante et la polymérisation induite par un système redox.

Cette technologie " verte " est non polluante et présente de nombreux avantages :

- Absence de composés organiques volatils ;

- Rapidité du processus ;
- Une consommation minime d'énergie lors de cette réaction ultrarapide ;
- La production de matériaux polymères fortement réticulés et donc très résistants à la chaleur et aux agents chimiques ;
- Nombreuses applications industrielles [25-28].

Habituellement l'incorporation de la charge minérale (graphite, noir de carbone, nanotubes de carbone …) ou organique (cellulose) se fait soit dans le polymère fondu, soit dans une solution de polymère [20-24]. Dans le cas de la polymérisation photoinduite ou par redox, la charge est soigneusement dispersée dans la résine liquide, avant durcissement par exposition au rayonnement lumineux ou par addition d'un couple redox,

La thèse comporte quatre chapitres : le premier chapitre est un rappel bibliographique portant sur les nanocomposites à matrice polymère et à renforts de carbone et de cellulose, le second chapitre est consacré aux principes des polymérisations photoinduite et par redox, le troisième chapitre énumère les techniques expérimentales utilisées et enfin un quatrième chapitre où sont consignés les résultats obtenus ainsi que les discussions et les analyses qui en découlent.

Bibliographie

1. M. Alexandre, P. Dubois, Mater.Sci.En. 28 : 1-63, (2000).
2. A. Blumstein, Bull. Chem. Soc., 899-905, (1961).
3. L. Keller, Thèse de doctorat, Université de Haute –Alsace, (2004).
4. Jingrong Lu, Xiangfeng Chen, Wei Lu and Guohua Chen. European Polymer Journal. 42: 1015-102 (2006).
5. Fawn M. Uhl, Qiang Yao, Hiroyoshi Nakajima, E. Manias and Charles. A. Wilkie. Polymer Degradation and Stability, 89: 70-84, (2005).
6. X. S. Du, M. Xiao and Y. Z. Meng. European Polymer Journal. 40: 1489-1493 (2004).
7. Maris Knite, Valdis Teteris, Aleksandra Kiploka and Jevgenijs Kaupuzs. Sensors and Actuators A: Physical. 110:142-149, (2004).
8. Mahmoud Abdel-Goad and Petra Pötschke. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 128: 2-6, (2005).
9. Barbara Pabin–Szafko, Ewa Wiśniewska and Jerzy Szafko. European Polymer Journal. 42: 1516-1520, (2006).
10. Emma Jakab and Mária Omastová. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.74: 204-214, (2005).
11. L. Petersson and K. Oksman. Composites Science and Technology, 66 : 2187-2196, (2006).
12. Mohamed E. Malainine, Mostafa Mahrouz and Alain Dufresne. Composites Science and Technology, 65 : 1520-1526, (2005).
13. M.A.S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavaillé, A. Dufresne and J.-Y. Sanchez. Electrochimica Acta, 50 : 3897-390, (2005).
14. My Ahmed Said Azizi Samir, Arauca Montero Mateos, Fannie Alloin, Jean-Yves Sanchez and Alain Dufresne. Electrochimica Acta, 49 : 4667-4677, (2004).
15. Masud S. Huda, Lawrence T. Drzal, Amar K. Mohanty and Manjusri Misra. Composites Science and Technology, 66 : 1813-1824, (2006).
16. Wiriya Thongruang, Richard J. Spontak and C. Maurice Balik. Polymer, 43: 2279-2286 (2002).
17. Wenzhong Tang, Michael H. Santare and Suresh G. Advani. (MWNT/HDPE) composite films Carbon. 41: 2779-2785, (2003).

18. Zhe Wang, Mei Lu, Hu-Lin Li and Xin-Yong Guo. Materials Chemistry and Physics. 100: 77-81, (2006).
19. A.Salmi, S.Benfarhi, J.B.Donnet, C.Decker. European Polymer Journal, 42:1966-1974, (2006).
20. R.A. Vaia, E.P. Giannelis, Macromolécules 30 : 7990, (1997)
21. Q. .Zhang, Q. Fu, L. Viang, Y. Lei, Polym.Intern, 49: 1561, (2000)
22. A. Akelah, A. Moet, J. Mater. Sci, 31: 1064, (1996).
23. J.G. Doh, I. Cho, Polym. Bull, 41: 511, (1998).
24. Z. Wang, T.J. Pinnavoia, Chem. Mater, 10: 3769, (1998).
25. C. Decker, Prog. Polym. Sci., 21: 593, (1996).
26. C. Decker, Materials Science and Technology, Processing of Polymers (Ed: Cahn .R. W.,KramerE.J.) 18, 615, (1997).
27. J.P. Fouassier, "Photoinitiator, Photopolymerization and Photocuring", Hanser, Munich (1995)
28. A.C. Scranton, C.N.Bowman, R.W.Peiffer. (eds) ACS series 673, Amer .Chem. Soc. Washington DC (1997).

Chapitre I
Nanocomposites à matrice polymère et à renforts de carbone et de cellulose

Les matériaux nanocomposites sont constitués d'une matrice organique polymère thermodurcissable ou thermoplastique et d'une structure de renfort pouvant se présenter sous forme de particules, de plaquettes ou de fibres.

Au terme des travaux réalisés dans notre laboratoire, portant sur l'étude de matériaux nanocomposites à charges lamellaires et dans un but d'étendre et de diversifier nos travaux, nous nous sommes intéressés à de nouveaux matériaux nanocomposites à renforts de carbone et de cellulose et à matrice polymère. Les voies de synthèse que nous avons développées, en l'occurrence les polymérisations photochimique et par redox, sont originales car elles nous permettent d'accéder aux matériaux en des temps très courts et à température ambiante sans émission de composés organiques volatils (C.O.V).

A. Matrice polymère

Généralement une matrice est constituée d'une résine dans laquelle on ajoute des renforts pour améliorer ses caractéristiques.

Il existe deux grandes classes de matrices polymères :

- les matrices résineuses
- les matrices élastomères

1. Matrices résineuses

Les résines utilisées sont des polymères. Elles sont commercialisées sous forme de solution contenant les polymères non réticulés. Le rôle du solvant est d'empêcher la jonction entre les macromolécules prépolymérisées. Ces résines se subdivisent en deux catégories :

- Les résines thermodurcissables
- Les résines thermoplastiques

1.1. Résines thermodurcissables

Après polymérisation, ces résines donnent une structure qui ne peut être détruite que par un apport très important d'énergie thermique. De ce fait, les résines thermodurcissables jouissent de propriétés mécaniques et thermomécaniques plus élevées que les résines thermoplastiques. Ainsi les résines thermodurcissables sont les plus utilisées dans l'élaboration des matériaux composites. Ce sont principalement :

- Les résines polyesters insaturés (polyesters condensés, vinylesters, …..)
- Les résines de condensation (phénoliques, aminoplastes, furaniques,..)
- Les résines époxydes
- Les résines polyuréthanes

Leurs caractéristiques sont représentées dans le tableau 1 [1]

Résines	Avantages	Inconvénients
Polyesters	Bon accrochage sur fibre de verre	Inflammabilité (sauf résine chlorée)
	Translucidité	Tenue vapeur et eau bouillante (pour orthophtalique)
	Assez bonne tenue chimique	Retrait important (6 à 15%)
	Mise en œuvre facile (basse pression)	Durée de conservation en pot limitée
	Tenue en température (>150°C)	Emission de styrène
	Prix réduit	
Phénoliques	Bonne tenue au feu, sans fumée (très utilisée en ferroviaire)	Fragile
		Sensible à l'humidité
		Difficile à colorer
		Mise en œuvre
Epoxydes	Tenue mécanique, thermique, chimique et fatigue	Prix élevé
	Faible retrait (1 à 2 %)	Sensibilité à l'humidité et aux UV
	Excellente adhérence sur fibre	Vieillissement sous température
	Mise en œuvre facile, sans solvant	Temps de polymérisation (cuisson > à polyester)
Polyuréthanes	Facilité de moulage in situ	Résistance mécanique réduite
	Tenue chimique	Combustibilité
	Vieillissement	Coloration en masse difficile : foncée (mais peinture PU facile)

***Tableau 1** : Caractéristiques qualitatives des résines.*

1.2. Résines thermoplastiques

Les thermoplastiques sont dérivés de polymères linéaires ou légèrement ramifiés. Sous l'action de la chaleur, le matériau se ramollit et en se solidifiant par refroidissement il peut prendre une nouvelle forme. Ce cycle ramollissement / refroidissement peut être répété indéfiniment, les liaisons chimiques n'étant pas altérées. Cette propriété permet ainsi de récupérer et de recycler les thermoplastiques. Les thermoplastiques les plus couramment rencontrés sont :

- Les polyéthylènes
- Les polypropylènes
- Les polyéther-éther-cétone
- Les poly/chlorures de vinyle
- Les polystyrènes
- Les acryliques
- Les nylons
- Les cellulosiques.

B. Les renforts

Les renforts dispersés dans la matrice polymère sont sous formes de particules :

- Les phyllosilicates (Montmorillonite, beidellite, saponite…)
- La silice
- Le graphite
- Le noir de carbone
- Les nanotubes de carbone

Ou de fibres :

- Les fibres de carbone
- La cellulose, …

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des renforts de carbone et de cellulose.

1. Renforts de carbone

1.1. Graphite

L'appellation graphite, anciennement plombagine, provient du mot grec « graphen » qui signifie écrire.
Le graphite est un minéral noir friable utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de chine, crayon à mine).
Le graphite a de nombreuses sources naturelles de par le monde (Madagascar, Chine, Allemagne….), il peut être également obtenu de façon artificielle.

1.1.1. Structures des graphites

Il existe des graphites à structure ordonnée et désordonnée :

1.1.1.1. Structures ordonnées

Le graphite constitue, avec le diamant, l'une des deux formes cristallisées naturelles du carbone. On a coutume de distinguer les graphites selon leur origine, naturelle ou de synthèse mais il existe dans chacune de ces deux catégories des produits forts différents.
Le graphène (plan graphitique) peut être utilisé comme motif de répétition et former :

- Le graphite hexagonal
- Le graphite rhomboédrique
- Le graphite turbostratique

1.1.1.1.1. Le graphite hexagonal

Le cristal est constitué par un empilement de plans de structure hexagonale. Dans un plan les atomes de carbone sont hybridés sp^2 ; les angles sont de 120°, la distance C-C est de 1,415Å. Chaque carbone donne 3 liaisons σ avec les carbones voisins ce qui laisse 1 électron π par atome de carbone délocalisé sur tout le plan. La distance entre les plans est de 3,35 Å [2]. Le graphite possède donc une structure en feuillets (Fig.1), les graphènes sont empilés selon une séquence ABAB, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la

couche A, de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au dessus d'un atome de B. La cohésion entre ces feuillets est assurée par des forces de Van der Waals. En raison de cette structure le graphite est conducteur, il se clive facilement et sa masse volumique est plus faible que celle du diamant.

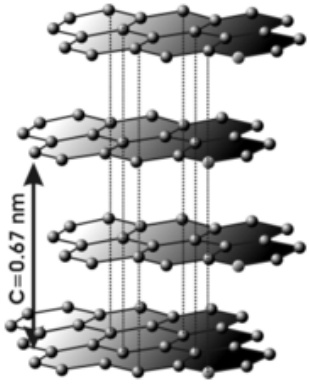


Figure .1: *Structure du graphite hexagonal.*

1.1.1.1.2. Graphite rhomboédrique

Dans le graphite rhomboédrique [3], les plans de graphènes sont empilés selon une séquence ABCABC, les atomes de carbone de la couche C étant déplacés par rapport aux atomes de la couche B de manière similaire aux atomes de la couche B par rapport aux atomes de la couche A.

Les liaisons interfeuillets et intrafeuillets sont identiques à celles du graphite hexagonal. La maille cristalline est de type rhomboédrique et comprend deux atomes de carbone.

Le graphite rhomboédrique est toujours mélangé avec le graphite hexagonal. A 2000°C, la structure rhomboédrique disparaît progressivement au profit de la structure hexagonale qui est la plus stable thermodynamiquement.

1.1.1.1.3. Graphite turbostratique

Le graphite turbostratique a été identifié pour la première fois dans le noir de carbone [4]. Comme pour la phase rhomboédrique, les caractéristiques structurales de ce matériau changent avec un traitement thermique et évoluent vers celle du graphite hexagonal. Il faut noter que dans des échantillons de graphite hexagonal considérés comme purs, il y a toujours des défauts d'empilement, soit de type rhomboédrique, soit de type turbostratique [5].

1.1.1.2. Structures désordonnées

Ces matériaux proviennent de la conversion pyrolytique de composés organiques en résidus carbonés à des températures inférieures à 1000°C. Après le premier stade de carbonisation (autour de 500°C), tous les matériaux carbonés sont faits de briques élémentaires similaires, appelées unités structurales de base (USB), constituées de molécules planes contenant chacune 10 à 20 noyaux aromatiques, empilés plus ou moins parallèlement par groupes de 2 à 4. Deux catégories composent cette classe de matériaux carbonés. Selon que le matériau reste ou non désordonné après traitement thermique à haute température (HTT), on a soit un carbone dit dur (non graphitable), soit un carbone dit tendre (graphitable). Dans ces deux cas la conductivité électrique augmente de plusieurs ordres de grandeur quand ils sont traités de 500°C à 1000°C [6].

1.1.2. Composés d'intercalations du graphite

Etant donné que les couches de graphènes sont reliées par des liaisons de type de Van der Waals, il est possible d'insérer entre elles certains types de molécules, d'ions ou d'atomes. Il en résulte des composés appelés composés d'intercalation du graphite, composés présentant un caractère lamellaire. Le caractère bidimensionnel de ces composés, due à la conservation de la planéité des couches carbonées, permet de définir la notion de stades (Fig.2).

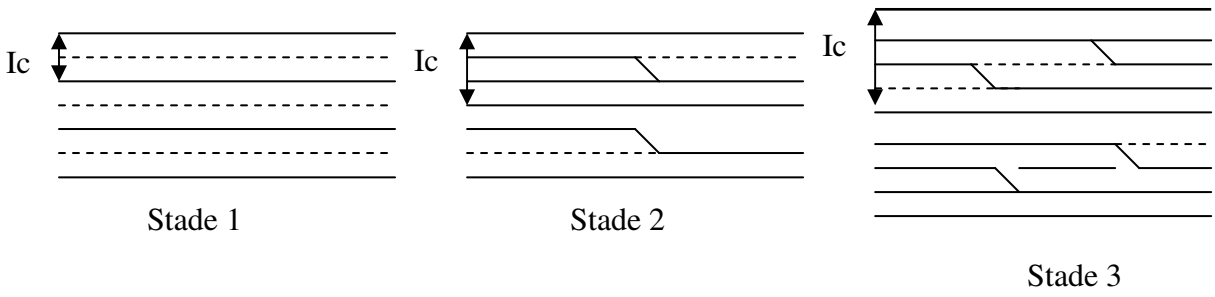


Figure 2: *Notion de stades dans les composés d'intercalation du graphite.*

Le stade d'un composé d'intercalation (noté n) est le nombre de couches de graphite qui sépare deux couches consécutives d'intercalant. La densité Ic entre deux plans d'intercalant est appelée la période d'identité selon l'axe c et s'exprime sous la forme :

Ic = e + 0,335.n (nm) où e est l'épaisseur de l'espèce insérée.

Les composés du graphite sont classés en deux catégories :

- Les composés covalents
- Les composés d'intercalation à transfert de charge.

Les composés covalents sont obtenus par l'attaque du graphite par des oxydants très forts tels que ($KMnO_4$, Fluor gazeux…). L'un des composés covalents les plus étudiés est l'oxyde graphitique. Connu depuis 1859, il est obtenu par action de différents mélanges d'oxydants concentrés en milieu aqueux sur le graphite. Lors de la formation du graphite oxydé la structure en feuillets est préservée mais le caractère aromatique du graphite est partiellement perdu.

La structure du graphite oxydé contient des groupements hydroxyles, éthers, carboxyliques, cétoniques. La formule suggérée est $C_7O_4H_2$ [7-9].

Les composés d'intercalation sont basés sur l'existence de liaisons faibles ou ioniques entre les molécules insérées et le réseau carboné. On distingue deux types de composés suivant le sens du transfert de charge entre le graphite et les espèces insérées.

Dans le domaine des composés de type donneur [$M^+C_n^-$], ce sont les composés du graphite avec les métaux alcalins (Li, K, Rb, Cs) qui ont été les plus étudiés. L'action de la vapeur du métal alcalin sur le graphite conduit à la formation de composés stables, de stoechiométrie limite MC_8 (M=K, Rb, Cs) et LiC_6 [10].

Néanmoins, quand de fortes pressions sont induites, la formation de phases encore plus riches en métal alcalin a été mise en évidence: MC_6 [11] (M = K, Rb, Cs) et MC_2 (M = Li [12], Na [13]. On peut estimer qu'il y a transfert total d'électrons du métal vers le graphite, conduisant à des composés ioniques [$M^+C_n^-$], où les cations M^+ forment des couches insérées entre les graphènes (Fig. 3).

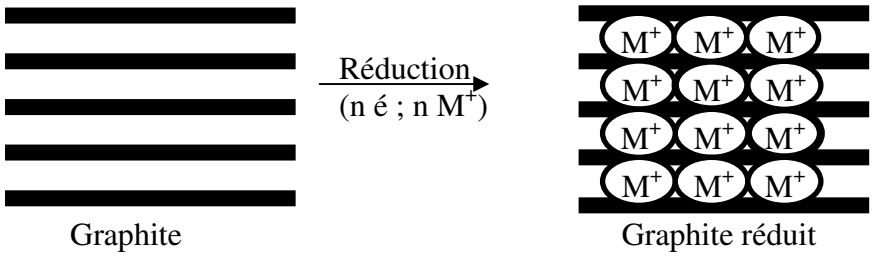


Figure.3: *Réduction du graphite par intercalation.*

En raison du développement des batteries au lithium, l'insertion des alcalins dans le graphite et les carbones graphitables se fait par voie électrochimique. Cette voie nous permet par ailleurs d'obtenir du graphite intercalé et exfolié (Fig.4).

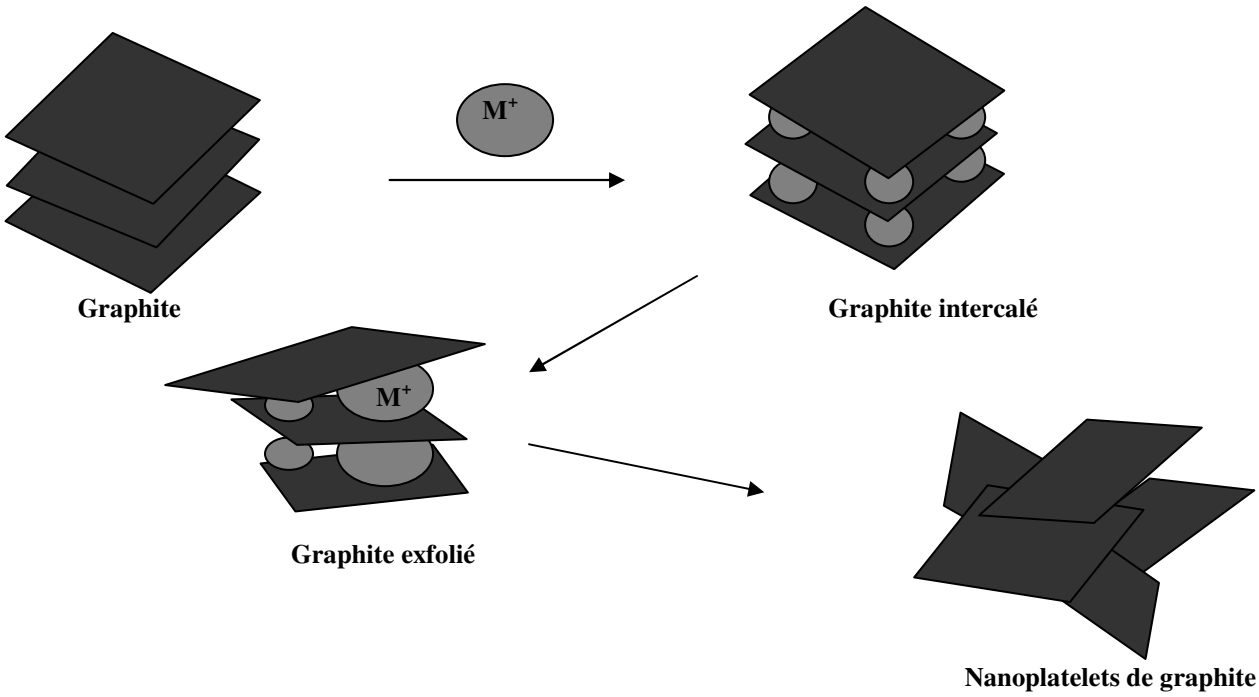


Figure.4: *Graphite intercalé et exfolié.*

1.1.3. Applications

Le graphite a de nombreuses utilisations industrielles, sous diverses formes naturelles ou synthétiques.

- Construction mécanique: pièces de frottement, joints d'étanchéité statique (matériau de substitution de l'amiante) et joints d'étanchéité en mouvement (dans les procédés soumis à des conditions agressives, corrosive ou thermique), produits lubrifiants,
- Construction électrique: balais de moteurs,
- Comme électrode,
- Comme réducteur, notamment en sidérurgie (coke des hauts fourneaux),
- Comme modérateur dans des réacteurs nucléaires,
- Comme adsorbant, dans les filtres à « charbon actif »

1.2. Noirs de carbone

Le noir de carbone est une poudre noire, amorphe, extrêmement fine et inodore. Il est aussi connu sous les noms de noir d'acétylène , noir tunnel, noir de fourneau, noir de lampe, noir de fumée, noir thermique et sous son nom anglais « carbon black ».
La production de noir de carbone est si facile que cette variété de carbone est connue depuis l'antiquité, les chinois et les hindous l'ayant déjà utilisée pour la fabrication d'encres.

1.2.1. Structure des noirs de carbone

Donnet [14] a établi que la forme usuelle des particules de noir de carbone est celle d'une sphère. Le noir de carbone est considéré comme un agencement, tridimensionnel et non ordonné, de sphère nanométrique dont la surface est formée de plans de graphènes parallèles (Fig.5). Il a montré [15] qu'il était possible de procéder à des coupes de noirs de carbone qui confirment bien la forme sphérique des particules.
Les conditions de préparation des échantillons pour l'examen au microscope électronique influent notablement sur le degré d'agrégation des particules, et l'on peut distinguer entre agrégats réversibles et agrégats irréversibles, ces derniers étant constitués de particules qui ont en commun une partie de carbone qui les constitue.
La preuve de l'existence de particules à plusieurs centres de croissance a été apportée par Donnet, Bouland et Jaeger [16,17].

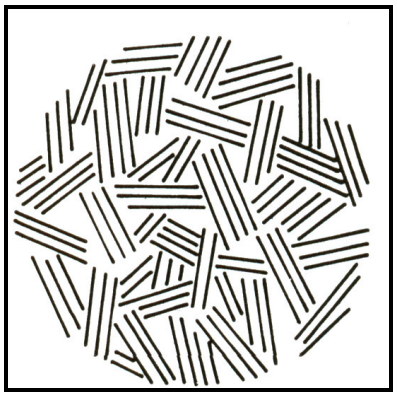


***Figure 5** : Modèle schématique de la microstructure du noir de carbone.*

L'expérience montre que le mode de préparation a une influence considérables sur le degré de dispersion des particules déposées sur un porte- objet pour microscopie électronique et deux

techniques apparaissent particulièrement efficaces: la dispersion par décharge à haute fréquence et la dispersion par les ultrasons. Grâce à de telles méthodes, on arrive à disperser assez bien les agglomérats dus aux forces d'attraction à courte distance (forces de Van der Waals) et que l'on peut considérer comme des agglomérats réversibles.

D'après Kmetko [18], Boehm [19], Akamatu [20], Kasototshkin [21] et Heckmann [22], la structure du noir du carbone résulte d'une agglomération de sphères nanométriques comportant une partie cristalline faite de plans parallèles de graphènes et une partie amorphe présentant des groupements fonctionnels (Fig.6).

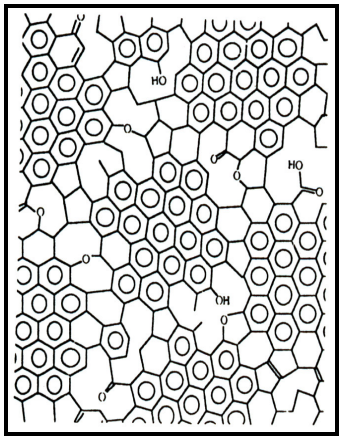


***Figure. 6**: Zones cristalline et amorphe (avec groupements fonctionnels) de la surface du noir de carbone.*

1.2.2. Synthèse des noirs de carbone

Toutes les méthodes de préparation des noirs de carbone consistent à fournir à un hydrocarbure une énergie telle que sa molécule soit rompue en fragments dont la recombinaison conduise à la formation de fines particules constituées essentiellement de carbone. Le diamètre moyen des particules de plusieurs noirs de carbone commerciaux se situe dans l'intervalle de 0,01 à 0,4 µm, tandis que le diamètre moyen des agrégats varie de 0,1 à 0,8 µm. Les principales méthodes de fabrication sont la combustion incomplète et la décomposition thermique dans un four ou par un arc électrique.

Divers procédés industriels produisent divers types noirs de carbone, dont le noir d'acétylène, le noir tunnel, le noir de fourneau, le noir de lampe, et le noir thermique.

Nous ne donnerons qu'une description brève sur les procédés utilisés à l'échelle industrielle.

1.2.2.1. Le procédé au tunnel

Ce procédé (channel process) a été décrit de façon détaillée par W.R.Smith [23] et Pidegeon [24]. Du gaz naturel, constitué principalement de méthane, est brûlé dans des petits brûleurs et la flamme est écrasée sur un tube en acier refroidi intérieurement par un courant d'eau. Le noir de carbone se dépose sur le tube qui, par un mouvement de va et vient, est mis en contact avec des racleurs qui recueillent le noir formé.
Le rendement maximum est de l'ordre de 32g de noir par mètre cube de gaz, c'est-à-dire que le rendement rapporté à l'hydrocarbure est seulement de 5% environ.

1.2.2.2. Le procédé au four

Le procédé au four (furnace process) est de loin le plus important et 70 à 80 % du noir de carbone mis sur le marché est actuellement fabriqué par ce procédé qui consiste en la combustion incomplète d'un hydrocarbure gazeux ou liquide dans une flamme turbulente.
Le diamètre moyen des particules de noir de carbone obtenu par ce procédé peut varier de 200 à 750 Å environ [25]. Le rendement moyen de ce procédé, rapporté à l'hydrocarbure, est de l'ordre de 40% ; il peut atteindre 50%.

1.2.2.3. Autres procédés

Le noir de cornue, couramment dénommé "Lamplack", est fabriqué industriellement en petites quantités par combustion incomplète d'huiles aromatiques (naphtaline, huiles anthracéniques, huiles de goudron). Les noirs de cornue sont surtout utilisés comme charges dans les caoutchoucs industriels.
Signalons enfin que l'arc électrique est utilisé comme moyen de craquage d'hydrocarbures gazeux [26,27]. Ce procédé est très utilisé à l'échelle industrielle en Allemagne, le noir de carbone fabriqué étant d'ailleurs un sous produit de la fabrication de l'acétylène.

1.2.3. Application

Le noir de carbone a été pendant longtemps utilisé comme :

- Colorant et pigment noir dans les encres d'imprimerie, de lithographie, de typographie et les peintures

- Charge et renfort dans le caoutchouc.
- Barrière anti UV et antioxydant.
- Fabrication de matériaux isolants résistant aux hautes températures

1.3. Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 par Iijima [28]. Le diamètre de ces structures est nanométrique et leur longueur est de l'ordre du micromètre.
Un nanotube de carbone peut être décrit comme un plan de graphène enroulé sur lui-même, qui peut ou non être fermé à ses extrémités (Fig.7).

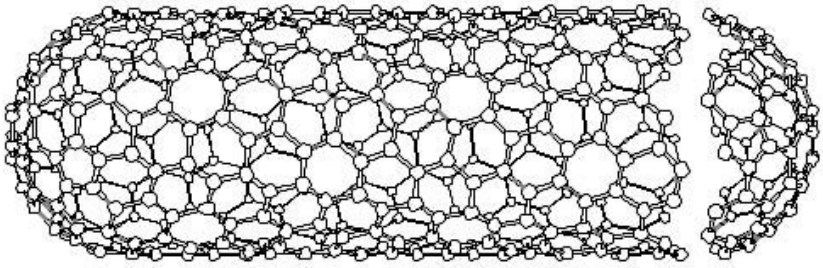


Figure. 7 : *Nanotubes de carbone*.

1.3.1. Structure des nanotubes de carbone

On distingue deux types de nanotubes :

- Les nanotubes monoparois (Single walled nanotube (SWNT))
- Les nanotubes multiparois (Multi walled nanotube (MWNT))

1.3.1.1. Nanotubes monoparois

Les nanotubes monoparoies sont constitués d'une seule paroie de graphène. Ils furent découverts indépendamment par Iijima et al [29] et Bethune et al [30]. Leur diamètre peut varier de 1 à 5 nm et leur longueur peut dépasser le µm suivant la méthode de synthèse.
Les nanotubes monoparois se trouvent la plupart du temps sous forme de faisceaux ils sont parfaitement cristallisés et peuvent être décrits à partir d'un arrangement hexagonal régulier de

cylindre (Fig.8). La taille d'un faisceau est de plusieurs microns en longueur pour un diamètre de 10 à 30 nm [31].

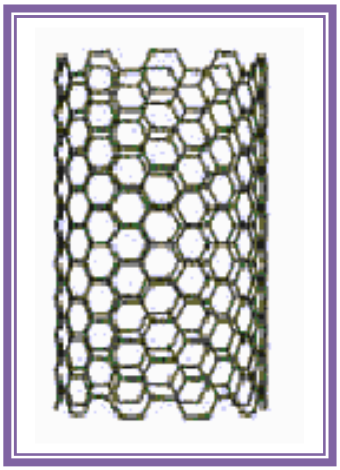


Figure. 8: *Nanotubes monoparois.*

1.3.1.2. Nanotubes multiparois

Les nanotubes multiparois MWNT (« Multi Walled Nanotubes »), sont constitués de plusieurs parois espacées de 0,340 nm (Fig.9). Deux configurations différentes, basées soit sur un emboîtement de tubes concentriques soit sur l'enroulement d'un unique feuillet graphitique en spirale, permettent d'envisager ce type de structure.

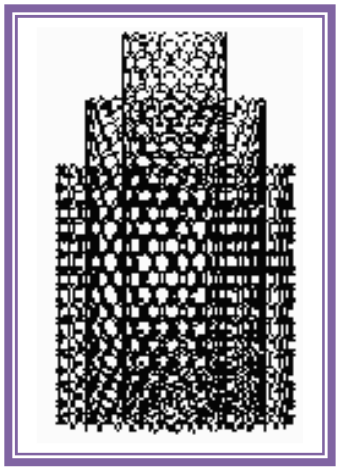


Figure. 9: *Nanotubes multiparois.*

1.3.2. Synthèse des nanotubes de carbone

Il existe plusieurs méthodes de production de nanotubes de carbone mono ou multiparois. Bien que toutes différentes, ces méthodes présentent des éléments en commun : une source de carbone (solide, gazeuse ou même liquide), des températures élevées (de 700 à 3000°C), une atmosphère inerte et un ou des catalyseur(s) métallique(s).
Nous décrivons ici le principe des méthodes les plus utilisées qui permettent de synthétiser des nanotubes de carbone en plus ou moins grande quantité.

1.3.2.1. Méthode à haute température

La première technique de synthèse des nanotubes de carbone est celle utilisée pour la première fois par Krätschmer et Huffmann, en 1990 [32], et ayant permis d'aboutir à la synthèse des fullerènes. Elle consiste en une décharge d'arc entre deux électrodes de graphite dans une enceinte remplie d'hélium. Cette technique permet de produire des SWNT [33-35] ou des MWNT [36].
Une autre technique permettant de synthétiser des nanotubes avec un rendement plus important est celle de l'ablation laser [31] d'une électrode composite graphite – métal de transition, sous courant d'argon.
Les nanotubes peuvent également être élaborés à des températures plus basses, par décomposition catalytique d'un gaz. Cette technique a déjà conduit à d'autres formes de nanostructures (filaments, nanofibres,….) [37,38]. Le premier gaz employé a été l'acétylène, en utilisant comme catalyseur de fines particules de fer [39], cobalt, nickel ou d'alliages [40-42].

1.3.2.2. Méthode CVD (chemical vapour deposition)

On part ici d'une source de carbone liquide (toluène, benzène, cyclohexane) à laquelle on ajoute un précurseur métallique. On utilise fréquemment du ferrocène (C_5H_{10}-Fe-C_5H_{10}) (parfois du nickelocène C_5H_{10}-Ni-C_5H_{10}). On transforme la solution en aérosol (fines gouttelettes) transportées alors par un gaz inerte (de l'argon en général) jusqu'à un four à une température comprise entre 750°C et 900°C. Les nanotubes sont alors récupérés soit sur la paroi en verre du tube, soit sur une plaque de silicium. Les nanotubes récupérés sont des multifeuillets, alignés, d'une longueur d'environ 200µm. L'apport continu de réactifs va

obliger les nanotubes naissant à prendre le moins de place possible, donc de s'aligner tous dans une direction [43]. Couteau et al [44] ont quant à eux synthétisé des nanotubes en utilisant un catalyseur composé de Fe (III) + Co (II) supporté sur du $CaCO_3$ et la source de carbone (gazeuse) est de l'acétylène (C_2H_2).
Néanmoins le handicap majeur pour le développement des nanotubes reste leur prix de revient exorbitant.

1.3.3. Applications

- Dans les vêtements : confection des gilets pare-balles, des vêtements plus résistants et imperméables ;
- Dans des équipements sportifs en remplaçant le fibre de carbone (raquettes de tennis, vélo….) ;
- Réservoirs à hydrogène (comme les hydrures métalliques qui sont actuellement stockés en bouteille) ;
- Dans les disques durs.

2. *Renfort cellulosique*

La cellulose, constituant essentiel des poils de coton, est la plus abondante des substances organiques naturelles. C'est un biopolymère semi cristallin très abondant sur terre qui forme le squelette rigide d'une grande variété d'espèces dont les végétaux et certaines algues. On la retrouve également dans le monde des animaux et particulièrement dans l'enveloppe externe d'animaux marins (les tuniciers).

2.1. Structure de la cellulose

La cellulose est un glucide, polymère du glucose (ou polysaccharide de glucose), de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ qui présente une forte densité de groupes hydroxyles (OH) (Fig.9). Ces derniers forment des liaisons hydrogène intramoléculaires à l'origine de la rigidité de la chaîne et des liaisons hydrogène intermoléculaires favorisant l'état solide ordonné de la cellulose.

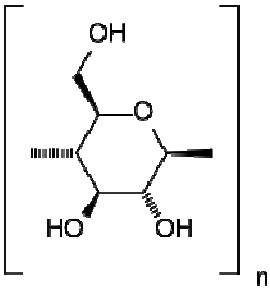


Figure.9: *Structure chimique de la cellulose.*

La cellulose se présente sous forme de longues chaînes parallèles entre elles et assemblées en nanofibrilles [45,46]. L'origine de la cellulose influe beaucoup sur l'arrangement de ces nanofibrilles [47]. Dans le cas des végétaux, les nanofibrilles sont associées entre elles pour constituer les parois cellulaires [48] (Fig.10).

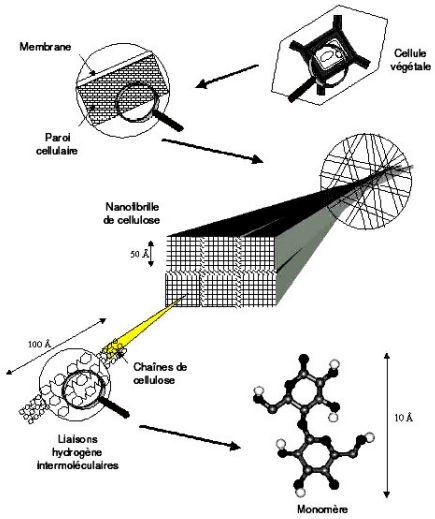


Figure.10: *Représentation schématique de la hiérarchie de structure à laquelle participe la molécule de cellulose native dans les parois de cellules végétales [49].*

La cellulose native, cellulose I possède une structure plus ou moins cristalline et suivant son origine on peut rencontrer de la cellulose Iα qui se trouve essentiellement dans les algues ou de la cellulose I_β qu'on rencontre surtout dans les végétaux supérieurs en l'occurrence les tuniciers [50] par exemple. Les chaînes macromoléculaires sont liées par des liaisons hydrogène intermoléculaires suivant l'axe a, formant ainsi un feuillet. Ces feuillets sont maintenus entre eux par des forces de Van Der Waals [51].

2.2. Synthèse de la cellulose

Les microfibrilles de cellulose sont extraites de sources végétales facilement accessibles (écorce d'orange, betteraves), néanmoins certains facteurs bloquent le développement de ce type de nanorenfort notamment l'extraction de la cellulose à l'échelle industrielle et à bas prix. D'autre part la nature organique des microfibrilles en fait un matériau sensible aux températures supérieures à 200°C, par ailleurs le caractère très hydrophile de ce type de renfort restreint le nombre de polymères compatibles.

Les whiskers qui sont des charges en forme de microfibres d'un diamètre de 10 nm et d'une longueur de 1000 nm présentant une très haute cristallinité et une grande surface spécifique, sont constitués de cellulose d'origine animale (essentiellement les tuniciers). La préparation de ces renforts s'effectue en plusieurs étapes [52]. Un protocole de préparation de nanofibrilles à partir des parois cellulaires issues de betterave sucrière est représenté sur la (Fig. 11) [53]**.**

- Mixage et tamisage de la pulpe
- Extraction à la soude
- Homogènéisation

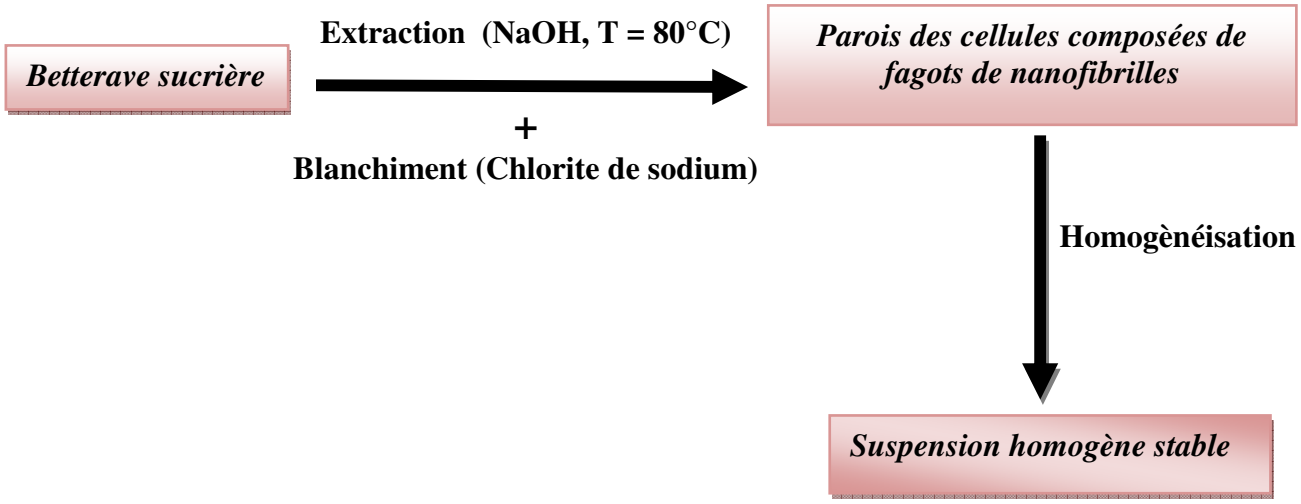


Figure.11: *Protocole expérimental suivi pour l'extraction des nanofibrilles de cellulose.*

1.4.3. Applications

- Feuilles à rouler transparentes
- Source d'énergie renouvelable
- Additifs dans l'industrie alimentaire
- Matière première industrielle dans la fabrication de pâte à papiers
- Fibres textiles artificielles
- Renfort des matériaux de protection thermique de l'industrie aérospastiale
- Isolant thermique et phonique.

C. Matériaux nanocomposites

Les nanocomposites [54,55] sont définis comme étant la combinaison d'une matrice polymère avec des renforts de dimension nanométrique.

Ces matériaux suscitent un grand intérêt aussi bien dans la recherche académique qu'applicative [56,57]. Ces matériaux, par la présence de renforts nanométriques fortement anisotropes (facteur de forme important) introduits en faible quantité, présentent des propriétés très attractives aussi bien pour leur comportement mécanique en température que pour leurs propriétés barrière par rapport aux matériaux renforcés par des charges classiques. Mais ce gain de propriété est fortement dépendant de l'état de dispersion de la charge dans le polymère. Lorsque les nanocharges demeurent sous forme d'agglomérats, un microcomposite conventionnel sera obtenu alors qu'un nanocomposite sera formé lorsque les nanocharges seront exfoliées (c'est-à-dire une dispersion à l'échelle unitaire). Le contrôle de l'état de dispersion des particules nanométriques est l'élément clé dans la synthèse des nanocomposites Une bonne dispersion signifie une bonne synergie polymer/renfort. Cette synergie permet d'exfolier les particules du renfort dans des directions aléatoires (Fig.12). Le processus d'exfoliation est le passage de l'état micronique des particules à l'état nanométrique.

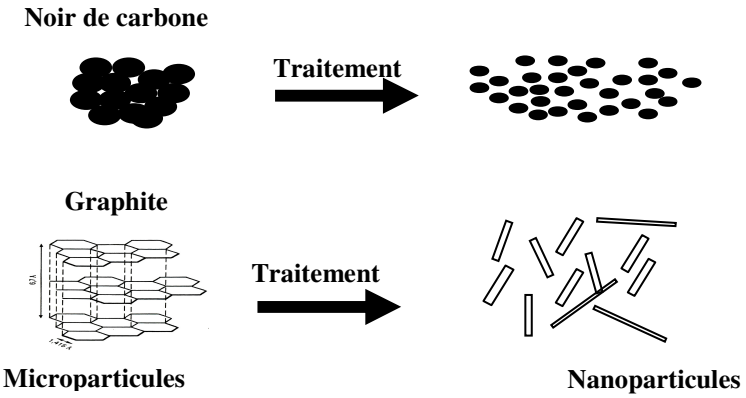


Figure.12: *Microparticules et nanoparticules de graphite et de noir de carbone.*

Les nanocomposites à base de renforts graphitiques sont des matériaux dans lequels les nanocouches (ou nanofeuillets) de graphite, ayant typiquement une épaisseur comprise entre 30 et 90 nm sont dispersées dans une matrice polymère organique afin d'améliorer de manière significative les propriétés du polymère.

L'intérêt pour les composites graphitiques est relativement récent et les nombreux travaux qui s'y rapportent sont essentiellement axés sur l'étude de leurs propriétés électriques.

Pagé [58,59] a synthétisé des nanocomposites Polypropylène/Graphite par mélange-thermocinétique. Uhl [60] a étudié la thermostabilité de nanocomposite Polystyrène/Graphite. Yuez Hong Mong a synthétisé une série de nanocomposites conducteurs à base de graphite et à matrice contenant des systèmes conjugués insaturés : Polyaniline/Graphite [61-63], Poly(4,4 oxybis (benzène) disulfide/Graphite [64,65], Poly(arylène disulfide)/Graphite [66,67]. Guo-Hua Chen [68] a élaboré des matériaux nanocomposites intercalés Polystyrène/Graphite et a démontré qu'à partir de 3% en poids de graphite, le matériau présente une conductivité électrique de 10^{-2} S.cm^{-1}. Un autre chercheur chinois Min Xiao [69] a évalué les propriétés mécaniques et thermiques de nanocomposites Polystyrène/Graphite préparés par polymérisation *in situ* du styrène par un mécanisme anionique ; le même type de nanocomposite a été synthétisé par polymérisation cationique [70]. Wengui Weng [71] a étudié le mécanisme de transport électrique de nanocomposites Nylon 6/Graphite. Asma Yasmin [72] a synthétisé et étudié les propriétés mécaniques et thermiques de composites Epoxy/Graphite; elle a relevé une augmentation de la Tg et du module d'Young du composite par rapport à la matrice époxy, alors que le coefficient de dilatation thermique du matériau composite décroît comparativement à celui de la matrice. Des nanocomposites Polyméthylméthacrylate/Graphite ont été également mentionnés par la littérature [73].

L'oxyde de graphite, obtenu par oxydation du graphite avec du $KMnO_4$ dans l'acide sulfurique concentré, a également été utilisé comme charge dans des matériaux nanocomposites.
Différentes matrices ont été utilisées: le poly(vinylacétate) [74], poly(éthylène oxide) [75,76], poly(vinyl alcohol) [77], poly (diallyldiméthylammonium chloride) [78], poly(furfuryl alcohol) [79].
Les nanocomposites à base de noir de carbone ont fait l'objet de peu de travaux, effectués essentiellement à partir de la fin des années 90; les études ont porté sur le comportement électrique de composite de type élastomère éthylène/octène [80-82] et époxy [83].
Les propriétés électriques d'autres nanocomposites à renforts de noir de carbone ont été également citées dans la littérature : Ethylène butylacrylate/Noir de carbone [84], Polyéthylène haute densité/Noir de carbone [85], Polyvinyldène fluoride/Noir de carbone [86]. Phease [87] a étudié l'effet du noir de carbone sur le temps d'induction de l'oxydation du polyéthylène moyenne densité.
De nouveaux objets nanométriques présentant une structure de types fibres longues ont inspiré de nombreux travaux sur les nanocomposites à matrice polymère : les nanotubes de carbone. Depuis leur découverte en 1991, les nanotubes de carbone sont de plus en plus utilisés comme renforts dans les nanocomposites. Les propriétés électriques des nanotubes permettent d'éxalter la conductivité d'un grand nombre de matrices telles que le poly(2,5 dimethylaniline) [88], le polystyrène [89], le poly(éthylène téréphtalate) [90], le poly(N-vinylcarbazole) [91], le polyéthylène [92], le polypyrrole, le polyaniline [93]; d'autres études ont concerné les propriétés thermiques, mécaniques [94]et de barrière au feu [95,96].
L'intérêt porté à l'utilisation de la cellulose comme renfort est lié à son facteur de forme. En effet la cellulose se présente sous forme de whiskers ou de microfibrilles. Les whiskers ont un diamètre de 10 nm et une longueur de 1000 nm, mais ce sont les microfibrilles, légèrement plus longues, qui sont pour des raisons de coût, utilisées dans les nanocomposites. Depuis le milieu des années 90, un nombre important de travaux a porté sur les nanocomposites à renforts cellulosiques. La littérature révèle des études sur des nanocomposites latex/cellulose [97], PVC/cellulose [98], polystyrène/cellulose [99]; d'autres matrices ont également été testées: (polypropylène [100], polyaniline [101], poly (methylméthacrylate) [102], polypyrrole [103], polybutadiène [104], polyméthylhydrosiloxane [105]. Tous ces travaux concernent essentiellement l'aspect biodégradabilité, membranaire et conductivité électrique des matériaux polymères/cellulose.

Bibliographie

1. Les composites, MAURICE REYNE, collection « Que sais-je ? » (1995).
2. J.D.Bernal, Proc. Roy. Soc. (London), A106: 749 (1924).
3. H.Lipson, A.R.Stokes, Poc. Roy. Soc. (London), A 227: 330 (1942).
4. B.E.Warren, J.Phys. Chem. 2: 551 (1934).
5. M.Monthioux, dans «Le carbone dans tous ses états », Ed. by Bernier P et Lefrant S, Gordon et Breach Science Publisher, Amsterdam (1997)
6. P.Delhaès et F.Carmona, dans « Chemistry and Physics of Carbon », Ed. By Walker P.L, et Thrower P.A, Marcel Dekker, N. Y. 17: 89 (1981).
7. I.Dekany, R.Kruger-Grasser, A.Weis, Colloid Polym Sci, 76: 570-576, (1998).
8. A.Lerf, H.He, M.Forster, J.klinowski, J.PhysChem B, 102, 4477-4482, (1998).
9. H.He, T.Riedl, A.Lerf, J.Klinowski, J Phys Chem, 100: 19954-19958, (1996).
10. Y.N. Novikov. M. E. Vol'pin, Russ.Chem. Rev., 40: 733, (1971).
11. K.Syassen, R.Sonnenschein, M.Hanfland, H.J.Beister, Synt.Met., 34,293, (1986).
12. V.Z.Mordkovich, Synt.Met. 80:243, (1996).
13. T.Belash, O.V.Zharikov, A.V.Palnichenko, Synt.Met. 34: 47, (1989).
14. J. B. Donnet, R. C. Bansal, M. J. Wang, « Carbon Black » Second Edition, Marcel Dekker (1993).
15. J. B. Donnet, C.R, 233,195, (1952).
16. J. B. Donnet , J. C. Bouland et J. Jaeger, C.R, 256 : 5340, (1963).
17. J. B. Donnet et J. C. Bouland, Rev. Gén. Caout, 41 : 407, (1964).
18. E. A. Kmetko, Proc. Ist and 2nd Conf. On Carbon, 21, (1956).
19. H. P. Boehm, Z. Anorg. Allgem. Chem., 297: 315 (1958).
20. H. Akamatu and H. Kuroda, Proc. 4th Conf. On Carbon, 363, (1960).
21. V. L. Kasototshkin, V.M. Lukianovitch, N. M. Popov, and K. V. Tschmutov, J. Chim. Phys. 52: 822 (1964).
22. F. A. Heckman, Rubber Chem. Technol. 37: 1245 (1964).
23. W.R.Smith, Encyclopedia of Chemical Technology, vol.3, 39-43, Interscience Publishers (1949) et 3: 130-144 (1957).
24. L.M.Pidgeon, Can.J.of Research, 13 B, 351, (1935).
25. Anonyme, Oil and Gas Journal, 55: 122, (1957).

26. N.Booth, Synthesis and By-Products, 8: 306, (1946).
27. R.Lichtenberger, Rapport sur l'usine "Buna Werbe de Hulls", U.D.D., 18, avenue Villars, Paris.
28. S. Iijima, Nature. 354: 56 (1991)
29. S.Iijima, T.Ichihashi, Nature, 363: 603-605 (1993).
30. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.d.Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers, Nature, 363: 605-607 (1993).
31. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science 273: 483 (1996).
32. W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman. Nature. 347: 354 (1990)
33. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Sovay, J. Vasquez, R. Beyers. Nature. 363: 603 (1993)
34. S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363: 603 (1993)
35. C. Journet, W.K.Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, R. E. Fischer, Nature 388 : 756 (1997)
36. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, Nature 368 : 220 (1992)
37. R. T. K. Baker, P. S. Harris, Chemistry and Physics of Carbon eds L. Walker Jr and A. Thrower Dekker, New York 14: 83- 165 (1978).
38. N. M. Rodriguez, Journal of Material Research 8: 3233 (1993)
39. K. Hernardi, A. Fonseca, J. B. Nagy, J. Riga, A. Lucas, D. Bernaerts, Synthetic Metals 77: 31 (1996)
40. M. Jose-Yacaman, M. Nik-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, Applied Physics Letters 62: 657 (1993)
41. V. Ivanov, J. B. Nagy, Ph. Lambin, A. Lucas, X. B .Zhang, X. F .Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinck, J. Van Landayt, Chemical Physics Letters 223 329 (1994)
42. M. Endo, K. Takeuchi, K. Kobori, K. Takabashi, H. W. Kroto, G. Wang, A. Sarkar, Carbon 33: 873 (1995)
43. B.K.Pradham, T.Kyotani, A.Tomita, Chem. Mater. 10: 2510 (1998).
44. E.Couteau, H.Hernadi, J.W.Seo, L.Thiên-Nga, C.Miko, R.Gaal, L.Forro, Chem. Phys. Let. 378: 9-17 (2003).

45. M.Benziman, C.H.Haigler, R.M.J.Brown, A.R.White, K.M.Cooper, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 77: 6678-6682 (1980).
46. T.Itoh, R.M.J.Brown, The assembly of cellulose microfibrils in Valonia macrophysa Kütz, Planta, 160: 372-381 (1984).
47. A.C.Neville, Biology of fibrous composites, New York: Cambridge University Press, (1993).
48. J.F.V.Vincent, From cellulose to cell, The Journal of Experimental Biology. 202: 3263-3268 (1999).
49. Florant. Dalmas, Thèse de Doctorat, INP Grenoble, (2005).
50. P.S.Belton, S.F.Tanner, N.Cartier, H.Chanzy, Macromolecules. 22:1615-1617 (1982).
51. K.H.Gardner, J.Blackwell, Biopolym. 13: 1975-2001 (1974).
52. L.Chazeau, Thèse Grenoble 1 (1998).
53. E.Dinand, H.Canzy, M.R.Vignon, Cellulose. 3: 183-188 (1996).
54. Matériaux composites, comportement mécanique et analyse des structures, J.M. BERTHELOT, Masson 2^{e} édition (1996)
55. J.N. Hay and S.J Shaw, Abstracted from « A Review of Nanocomposites 2000 »,
56. M.Alexandre, P.Dubois, Mater. Sci. Eng., 28: 1-63 (2000).
57. C.Zilg, F.Dietsche, B.Offmann, C.Dietrich, R.Mulhaupt, Macromol. Symp. 169: 65-77 (2001).
58. T. G. Gopakumar and D. J. Y. S. Pagé, Polymer Engineering and Science, 44: 1162-1169, (2004).
59. P. E. Poirier, D. J. Y. S. Pagé and P. J. Bates,.63 nd Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, Boston, Massachusets, 2-5 May (2005).
60. Fawn M. Uhl and Charles A. Wilkie, Polym. Degrad. Stab. 76: 111-122 (2002).
61. Wenguang Li, Christina L. Hsing-Lin Wang, Polymer, 45: 4769-4775 (2004).
62. X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, .J. Polym. Sci., Part B, 42 : 2844-2856, (2004).
63. X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, European Polymer J., 40 : 1489-1493, (2004).
64. Min Xiao, Xusheng, Du, Yuezhong, Meng, Sie Chin, Tjong. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, Suppl. 42: 47-49, (2003).
65. X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, A. S. Hay. Synthetic Metals. 143: 129-132, (2004).
66. X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, A. S. Hay, Synthetic. Metals. In press.
67. X. S. Du, M. Xiao, Y. Z. Meng, A. S. Hay. Polymers for Advanced Technologies, 15: 320-323, (2004).

68. Guo-Hua Chen, Da-Jun Wu, Wen-Gui Weng, Bin He, Wen-Li Yan, Polymer International 50: 980-985 (2001).
69. Min Xiao, Luyi Sun, Jingjing Liu, Yun Li and Kecheng Gong, Polymer, 43: 2245-2248 (2002).
70. Wen-Ping Wang and Cai-Yuan Pan, Polymer, 45: 3987-3995 (2004).
71. Wengui Weng, Guohua Chen and Dajun Wu, Polymer, 46: 6250-6257 (2005).
72. Asma Yasmin and Isaac M. Daniel, Polymer, 45: 8211-8219 (2004).
73. Wenge Zheng, Shing-Chung Wong and Hung-Jue Sue, Polymer, 43: 6767-6773 (2002).
74. Pinggui Liu, Kecheng Gong, Peng Xiao and Min Xiao J. Mater, 10: 933-935, (2000).
75. Y. Matsuo, K. Tahara and Y. Sugie, Carbon, 35: 113, (1997).
76. Y. Matsuo, K. Tahara and Y. Sugie, Carbon, 34: 672, (1996).
77. Y. Matsuo, K. Hatase and Y. Sugie, Chem. Mater. 10: 2266, (1998).
78. N. A. Kotov, I. Dekany and J. H. Fendler, Adv. Mater., 8: 637, (1996).
79. T. Kyotani, H. Moriyama and A. Tomita, Carbon, 35: 1185, (1997).
80. L. Flandin, A. Hilmer, E. Baer, Polymer. 42: 827-838 (2001).
81. L. Flandin, T Prasse, JY Cavaillé, K Schulte, Matériaux et techniques 88: 51-54 (2000).
82. L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner, E. Baer, J. Applied Polym. Sci. 76 : 894-905 (2000).
83. T. Prasse, L. Flandin, K. Schulte et W. Bauhofer, Appl. Phys. Lett. 72 : 2903-2905 (1998).
84. Karl Michael Jager and Douglas H. Mcqueen, Polymer, 42: 9575-9581 (2001).
85. Wiriya Thongruang, Richard J Spontak and Maurice Balik, Polymer, 43: 2279-2286 (2002).
86. Witold Brostow, Maggie Keselman, Iris Mironi-Harpaz, Moshe Narkis and Rachel Peirce, Polymer, 46: 5058-5064 (2005).
87. T. L. Phease, N. C. Billingham and S. W. Bigger, Polymer, 41: 9123-9130 (2000).
88. Valter Bavastrello, Enrico Stura, Sandro Carrara, Victor Erokhin and Claudio Nicolini, Sensors and Actuators B: Chemical, 98: 247-253 (2004).
89. Jiong Shen, Changchun Zeng and L.James Lee, Polymer, 46: 5218-5224 (2005).
90. Guangjun Hu, Chungui Zhao, Shmin Zhang, Mingshu Yang and Zhigang Wang, Polymer, 47: 480-488 (2006).

91. M.Baibarac, P.Gomez-Romero, M.Lira-Cantu, N.Casan-Pastor, N.Mestres and S.Lefrant, European Polymer Journal, 42: 2302-2312 (2006).
92. G.D. Liang and S.C. Tjong, Materials Chemistry and Physics, 100: 132-137 (2006).
93. Xinman Tu, Qingji Xie, Shiy Jiang and Shouzhuo Yao, Biosensors and Bioelectonics, In press, Corrected Proof, Availlable online 3 January 2007.
94. S.Berber, Y.K.Kwon, D.Tomane, Phys. Rev. Let., 84: 4613-4616 (2000).
95. Takashi Kashiwagi, Eric Grulke, Jenny Hilding, Katrina Groth, Richard Harris, Kathryn Butler, John Shields, Semen Kharchenko and Jack Douglas, Polymer,45: 4227-4239 (2004).
96. Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Ian A. Kinloch, Wolfgang Bauhofer, Alan H.Windle and Karl Schulte, Polymer, 47: 2036-2045 (2006).
97. P.Hajji, J.Y.Cavaillé, V.Favier, C.Gauthier, G.Vigier, Polymer Composites, 17: 612 (1996).
98. L.Chazeau, J.Perez, J.Y.Cavaillé, J. Polym Sci. Polym. Phys, 38 383-92 (2000).
99. J.A.Trejo-O'Reilly, J.Y.Cavaillé, M.Paillet, A.Gandini, P.Herrera-Franco and J.Cauich, Polym. Composites, 21 65-71 (2000).
100. Houssni El Saied, Altaf H. Basta, Barsoum N. Barsoum and Mohamed M. Elberry, Desalination, 159: 171-181 (2003).
101. A.Pron, M.Zagorska, Y.Nicolau, M.Nechtschein and F.Genoud, Synthetic Metals, 84: 89-90 (1997)
102. B.Bikson, J.K.Nelson and N.Muruganandam, Journal of Membrane Science, 94: 313-328 (1994).
103. T.F.Otero and M.V.Vasquez, Journal of Electroanalytical Chemistry, 397:171-176 (1995).
104. Genoveva Hernandez and Rogelio Rodriguez.Margarita Garcia-Garduno and Victor M. Castano, Materials Letters, 18: 353-357 (1994).
105. Ezdine Ferjani, Sadok Roudesli and André Deratani, Desalination. 162: 103-109 (2004).

Chapitre II
Polymérisation photoinduite et par redox

A. Polymérisation photoinduite

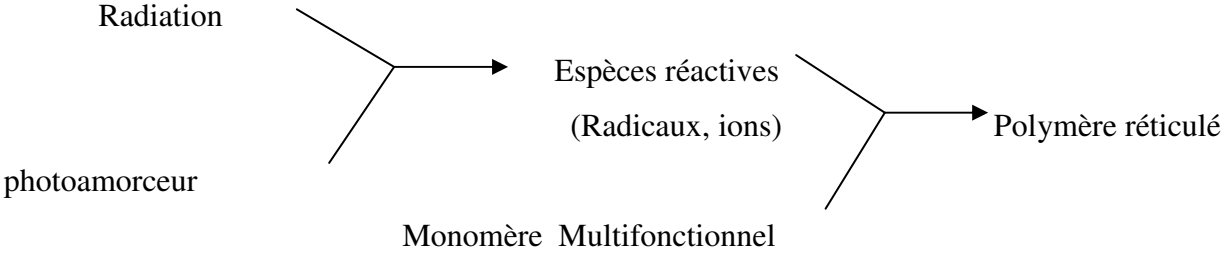
1. *Définition*

La photopolymérisation (UV radiation curing) est une réaction chimique dans laquelle un centre actif initial est à l'origine de la formation de la chaîne polymère, sous l'action d'un rayonnement ultraviolet [1].

La polymérisation photoamorcée de monomères et d'oligomères multifonctionnels sous rayonnement ultraviolet (UV) a été largement utilisée dans la fabrication de matériaux polymères. Cette technologie apporte de nombreux avantages tels qu'une très faible consommation d'énergie, une grande vitesse de polymérisation, sans émission de composés organiques volatils. Elle permet aussi la synthèse ultrarapide à température ambiante de polymères fortement réticulés qui présentent à la fois une grande résistance aux agents chimiques et les propriétés mécaniques requises pour l'application envisagée.

2. *Mécanisme et schéma de la polymérisation*

Comme la plupart des monomères ne produisent pas de radicaux amorceurs en quantité suffisante lorsqu'ils sont exposés aux rayonnements ultraviolets, il est nécessaire d'ajouter un composé photosensible qui absorbe efficacement la lumière incidente et produise des espèces radicalaires ou ioniques avec un rendement quantique élevé. Une fois amorcée, la réaction en chaîne se développe comme dans une polymérisation classique. L'ensemble du processus peut être schématisé comme suit:



La réaction de photopolymérisation d'un monomère ou d'un oligomère fonctionnalisé en présence d'un photoamorceur se fait en trois étapes :

a) Amorçage : sous l'effet de la lumière, le photoamorceur absorbe l'énergie lumineuse et passe dans un état excité singulet puis dans un état triplet par un processus de croisement intersystème. La production des radicaux libres résulte de la rupture homolytique de liaisons chimiques de cette molécule excitée. Les radicaux ainsi formés peuvent réagir avec le monomère et amorcer ainsi la polymérisation [2].

$$A \text{ (amorceur)} \longrightarrow {}^1A^* \xrightarrow{h\nu} {}^3A^* \longrightarrow R^*_1 + R^*_2$$
$$R^* + M \longrightarrow RM^*$$

b) Propagation : les radicaux libres formés dans l'étape d'amorçage peuvent réagir à leur tour avec le monomère pour former des chaînes polymères :

$$RM^* + n\,M \longrightarrow R(M)_{n+1}$$

c) Terminaison : par recombinaison ou dismutation des espèces réactives

$$RM^*_n + RM^*_m \longrightarrow RM_{(m+n)}R$$
$$RM^*_n + RM^*_k \longrightarrow RM_n + RM_k$$

3. *Avantages du procédé photochimique*

Par rapport à la polymérisation amorcée par voie thermique, la polymérisation photoamorcée offre l'avantage d'obtenir très rapidement des polymères fortement réticulés (réseau tridimensionnel) assurant un durcissement quasi-instantané de la résine en (moins de une seconde). La polymérisation photoamorcée présente plusieurs caractéristiques à savoir :

- La réticulation intervient uniquement dans des zones spatialement bien définies, celles qui sont exposées au rayonnement lumineux, ce qui permet de réaliser des images en relief à haute résolution ;
- La réaction peut être déclenchée à un instant précis et être arrêtée à tout moment, grâce à un contrôle temporel de l'irradiation ;

- L'intensité de la source lumineuse est modulable dans une très large gamme, ce qui permet de contrôler la vitesse de la réaction en jouant sur la vitesse d'amorçage;
- La variation de la longueur d'onde du rayonnement lumineux ou de la concentration en photoamorceur permet de régler la profondeur de pénétration de la lumière, et donc l'épaisseur de la couche polymère formée.

4. *Les photoamorceurs*

Pour être efficace, un photoamorceur doit satisfaire un certain nombre de critères :

- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse, en général une lampe à vapeur de mercure ;
- les états excités singulet et triplet doivent avoir une courte durée de vie (quelques nanosecondes) pour éviter leur désactivation par l'oxygène moléculaire ou le monomère ;
- les ions ou radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement monomère.
- Les divers processus photophysiques qui interviennent après absorption d'un photon par une molécule d'amorceur sont représentés sur la figure 1.

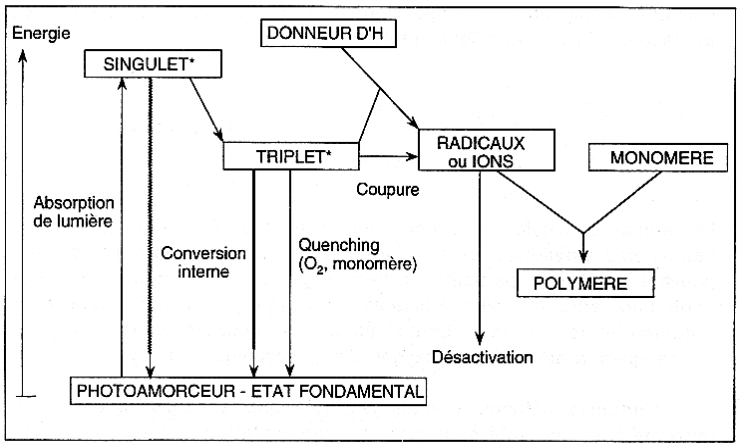


Figure 1: *Diverses voies de désactivation d'un photoamorceur excité.*

Les photoamorceurs sont classés en deux grandes familles :

- Type 1 : Photoamorceurs radicalaires
- Type 2 : Photoamorceurs cationiques

4.1. Photoamorceurs radicalaires

Les photoamorceurs utilisés dans la polymérisation radicalaire sont généralement des composés qui contiennent un groupe carbonyle, ou plus précisément un chromophore benzoyle (Fig. 2). Sous l'effet de la lumière, ils conduisent à la formation de radicaux libres.

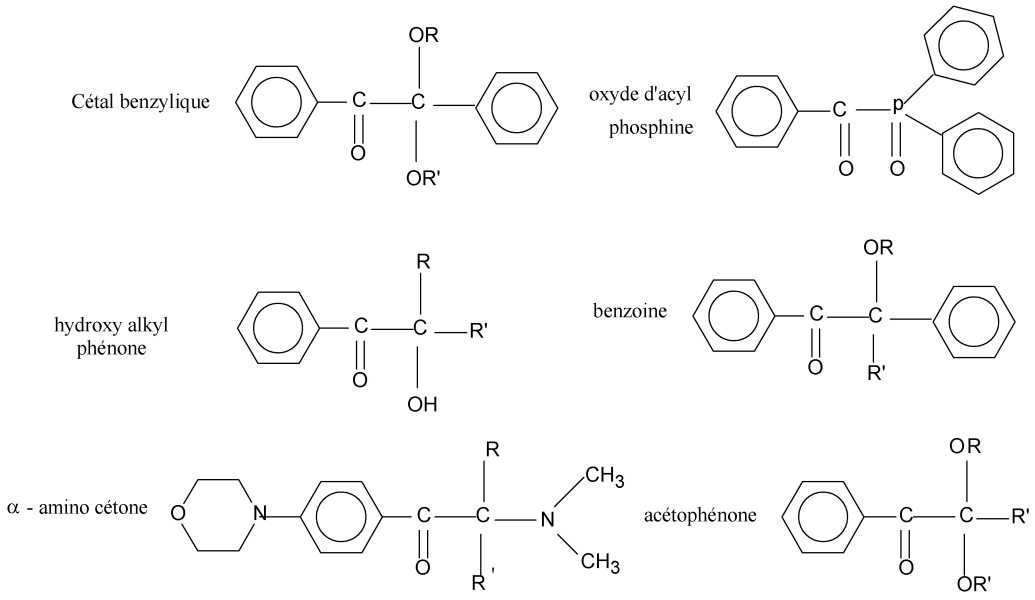


Figure. 2 *: Photamorceurs de type radicalaire*

On peut classer ces composés en deux grandes catégories :

1. ceux qui génèrent les radicaux libres par une réaction de coupure homolytique en position α par rapport au groupement carbonyl, comme les dérivés des éthers de benzoines, les hydroxyalkylphénones, les dialkoxyacétophénones, ainsi que les dérivés des oxydes d'acylphosphine [3-5], et en position β tels que les cétones sulphides et les dérivés de sulfonylcétones [6].
2. ceux qui forment des radicaux libres par arrachement d'hydrogène d'un donneur hydrogène, tels que les benzophénones ou les thioxanthones [7-9]. Le processus fait intervenir un complexe à transfert de charge avec une amine, puis un transfert d'électron et de proton pour conduire à la formation d'un radical alkyl amorceur et d'un radical cétyle inactif (Fig.3).

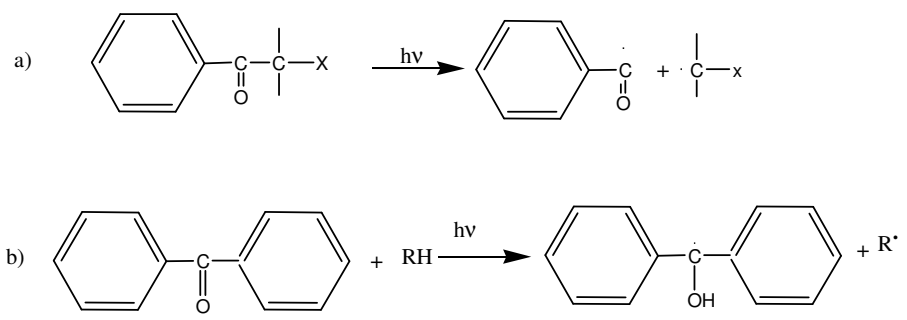


Figure.3*: Les deux types de photoamorçage de polymérisation radicalaire.*

4.2. Photoamorceurs cationiques

Ces photoamorceurs sont regroupés en deux principales classes, la première étant la plus utilisée :

- Les sels d'onium (Fig.4)
- Les composés organométalliques

⇒ Les sels d'onium :

Sels de diazonium	$Ar\,N_2^{\oplus}\,X^{\ominus}$
Sels d'ammonium quaternaires	$Ar_4N^{\oplus}\,X^{\ominus}$
Sels de diaryliodonium	$Ar_2I^{\oplus}\,X^{\ominus}$
Sels de triarylsulfonium	$Ar_3S^{\oplus}\,X^{\ominus}$

avec X = PF_6, SbF_6, AsF_6, BF_4

Figure. 4*: Photoamorceurs cationiques de type sels d'onium*

La photolyse des sels de diaryliodonium ou triarylsulfonium, photoamorceurs les plus employés, génère des acides de Brönsted qui amorcent la polymérisation cationique (Fig.5).

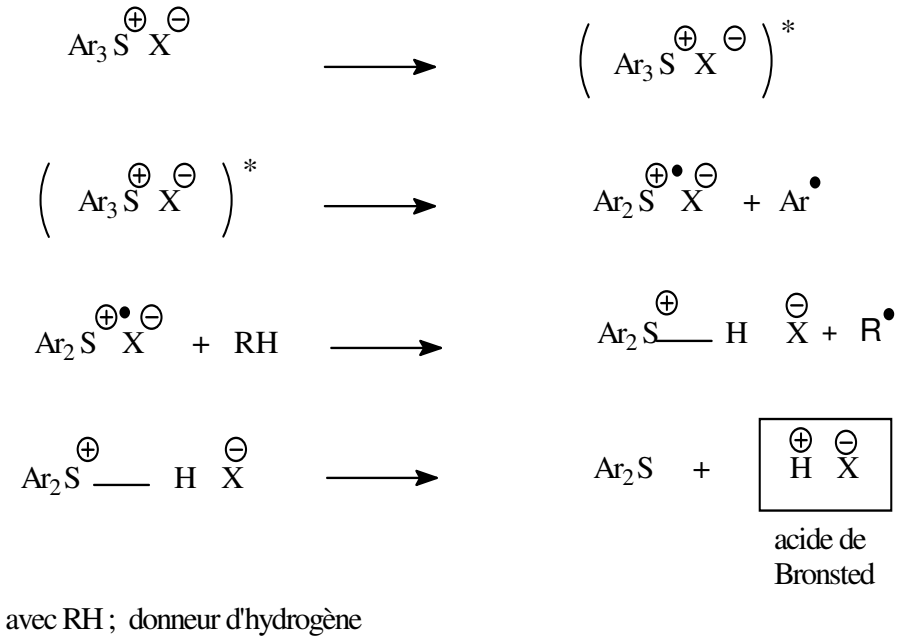


Figure.5: *Formation d'acides amorceurs par photolyse d'un sel de triarylsulfonium.*

⇒ Les sels organométalliques

Ces composés plus récents sont principalement représentés par les sels de ferrocénium (Fig.6) qui amorcent uniquement la polymérisation des époxydes.

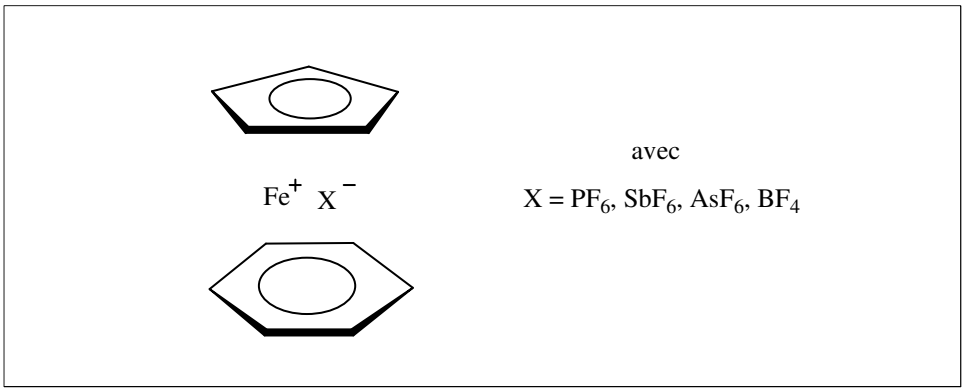


Figure.6: *Sel de ferrocénium, photoamorceur cationique.*

Si la polymérisation photochimique par voie cationique est surtout centrée sur les monomères éthers vinyliques et époxydes, d'autres molécules telles que les lactones, le tétrahydrofurane, le trioxane ou les siloxanes cycliques polymérisent également par voie cationique.

La principale caractéristique de ce type de polymérisation est son insensibilité vis-à-vis de l'oxygène, ainsi que son caractère « vivant ». En effet, les carbocations ne réagissent pas entre eux, de sorte que la polymérisation, une fois amorcée par exposition à la lumière, pourra se poursuivre dans l'obscurité jusqu'à consommation complète du monomère.

5. *Les résines photopolymérisables*

5.1. Présentation

Une formulation de résine photopolymérisable comprend trois composants de base :

- un photoamorceur libérant des espèces réactives sous l'action de la lumière. La plupart des monomères n'absorbent en effet pas suffisamment les radiations ultraviolettes et a fortiori visibles, pour produire eux-mêmes les espèces réactives nécessaires à l'amorçage de la polymérisation.
- un oligomère téléchélique, possédant deux fonctions réactives, dont la polymérisation donne naissance à l'ossature du réseau polymère.
- un monomère servant principalement de diluant réactif afin d'ajuster la viscosité de la formulation. En copolymérisant avec l'oligomère, il intègre le réseau polymère et peut influencer les propriétés finales du matériau, mais aussi la cinétique de polymérisation.

Outre ces trois constituants de base, divers additifs, (stabilisants, agents de mouillage, charges, pigments), apporteront certaines qualités supplémentaires au polymère, selon l'application envisagée. Le choix des divers composants est extrêmement important car il influe sur le développement de la réaction de polymérisation et détermine les propriétés du polymère formé. On distingue deux catégories de réactions de photopolymérisation selon le mécanisme mis en jeu et la nature des espèces actives qui seront soit des radicaux libres, soit des cations.

5.2. Système radicalaire

Il existe quatre principaux types de résines photosensibles polymérisant par un mécanisme radicalaire [10].

5.2.1. Résines polyesters insaturés-styrènes

Les doubles liaisons présentes dans les polyesters insaturés peuvent copolymériser avec les groupes vinyliques lors de l'irradiation en présence d'un photoamorceur avec formation d'un réseau copolymère réticulé (Fig.7) Les formulations contiennent en général un polyester insaturé (maléique ou fumarique) dissous dans le styrène et un photoamorceur (benzophénone par exemple).

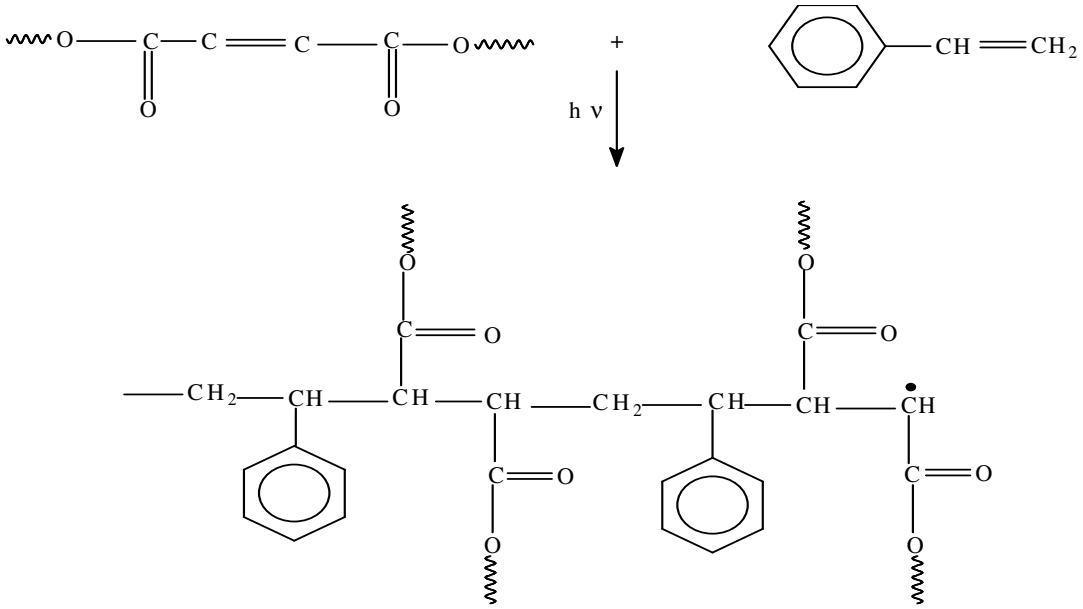


Figure. 7 : *Photopolymérisation d'un système polyester-styrène.*

L'inconvénient de ce système est la vitesse de polymérisation relativement lente, la volatilité de la résine et le nombre limité de monomères disponibles. On utilise néanmoins encore ces systèmes dans certains domaines d'applications industriels, notamment l'industrie de l'ameublement, en raison de son coût modique [1].

5.2.2. Résines acrylates et méthacrylates

Les résines acryliques, constituées de monomères et d'oligomères multifonctionnels, ont connu un développement important dans le domaine des photopolymérisations, en raison de leur grande réactivité et de leurs propriétés physico-chimiques qui peuvent être finement ajustées, selon le type d'application envisagée (revêtements protecteurs, adhésifs composites). Les résines photopolymérisables les plus utilisées en « UV-radiation curing » sont à base de

monomères acrylates. La synthèse de tels réseaux polymères tridimensionnels par photopolymérisation d'un monomère diacrylate est représentée sur la (Fig. 8).

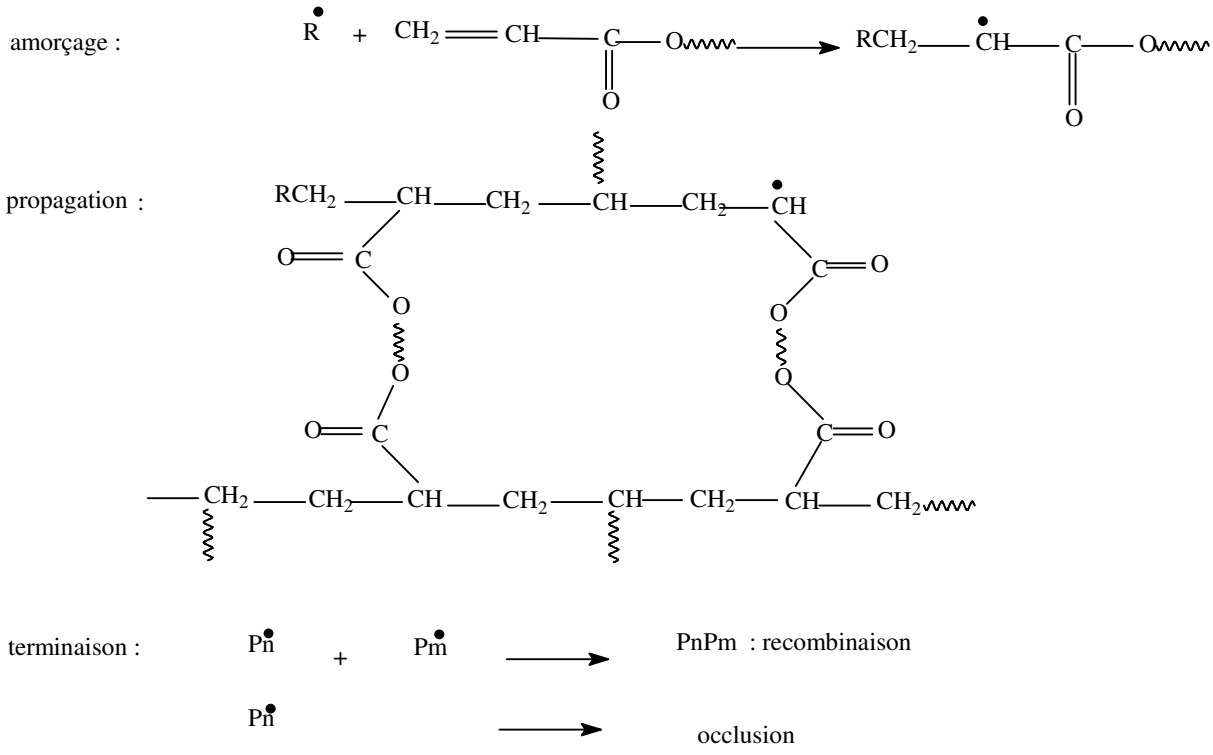


***Figure.8**: Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire photoamorcée d'un monomère diacrylate.*

Il existe un très grand choix de monomères acrylates et d'oligomères téléchéliques ayant différentes structures chimiques, telles que polyesters, polyéthers, polysiloxanes ou polyuréthanes. Ceux qui sont couramment rencontrés dans les formulations polymérisables sont représentés dans le tableau 1. Les propriétés finales du polymère dépendent de la structure chimique de ces oligomères. En général, des élastomères à bas module sont obtenus avec des chaînes aliphatiques, alors que des matériaux durs et vitreux sont obtenus en utilisant des composés à structure aromatique.

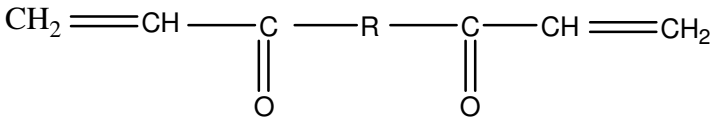
Monomère de type radicalaire		
Formulation	fonctionnalité	Nom courant
HEA	1	Hydroxyéthylacrylate
HPA	1	Monoacrylate de propanol
HDDA	2	Hexanediolacrylate
TPGDA	2	Tripropylèneglycoldiacrylate
TEGDE	2	Triéthyèneglcoldiacrylate
PTIEA	3	Pentaérythritoltriacrylate
TMPTA	3	Triacrylate du triméthylolpropane
PETA	4	Pentaérythritotétracrylate
Oligomère téléchélique		
		
Avec R: polyester, polyéther polysiloxane, polyuréthane		

Tableau 1 ***:*** *Quelques types de monomères acrylates utilisés dans les systèmes photopolymérisables.*

5.2.3. Résines thiol-polyènes

L'addition de thiol (RSH) sur une double liaison oléfinique peut servir à créer un réseau polymère tridimensionnel, à condition d'utiliser des monomères multifonctionnels. La polymérisation thiol-ène procède selon un mécanisme d'addition par étape qui est propagé par une réaction de transfert de chaîne impliquant le radical thiyl.

Le développement de nouveaux prépolymères téléchéliques, tels que les vinylsilicones, a suscité un regain d'intérêt pour la photopolymérisation thiol-polyène qui, malgré son coût plus élevé, est utilisée dans un nombre croissant d'applications (revêtements, adhésifs, plaques d'impression, photorésists).

5.2.4. Couples de monomères donneurs (D)/accepteur (A)

En exposant deux monomères, l'un donneur d'électrons (éther vinylique) et l'autre accepteur d'électrons (ester insaturé), au rayonnement UV, des copolymères alternés peuvent être synthétisés. On considère en général que la réaction en chaîne procède par homopolymérisation radicalaire du complexe [A-D] :

$$R^{*} + [A\text{-}D] \longrightarrow R\text{-}A\text{-}D^{*} \xrightarrow{n[A\text{-}D]} R\text{-}(A\text{-}D)_n$$

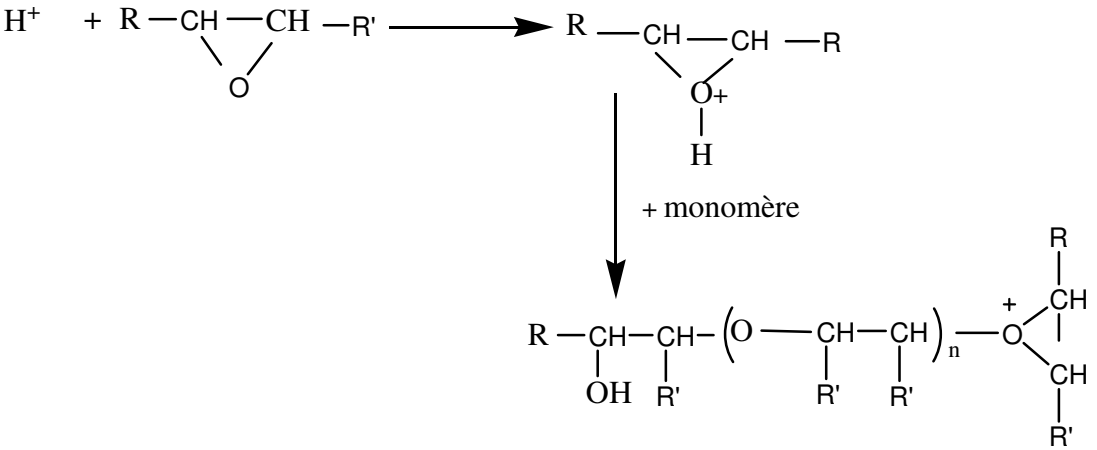
Des réseaux polymères tridimensionnels sont créés si les monomères possèdent au moins deux fonctions réactives, par exemple le di-vinyléther du triéthylèneglycol (DVE-3) et le dimaléate du diéthylène-glycol (DMA-2).

5.3. Systèmes cationiques

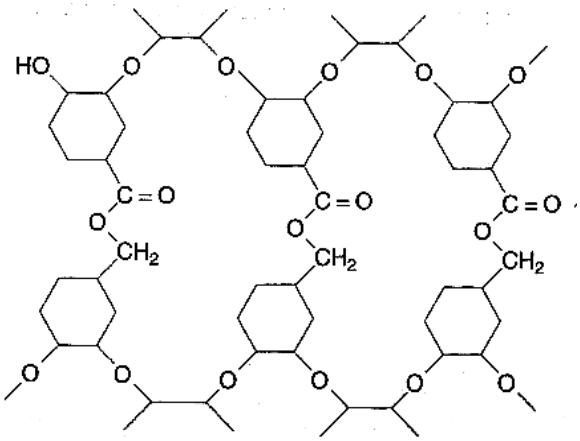
Les monomères les plus couramment utilisés sont de type époxydes ou éthers vinyliques.

5.3.1. Epoxydes

En présence d'acide protonique produit par photolyse d'un sel d'onium, la polymérisation de la fonction époxyde a lieu par ouverture du cycle avec production d'ions oxoniums qui propagent la réaction en chaîne, ce qui conduit à la formation d'un polyéther.



Dans le cas de monomères époxydes tétrafonctionnels ou d'oligomères époxydes téléchéliques, la polymérisation se développe dans les trois dimensions et conduit à un réseau polymère fortement ponté.

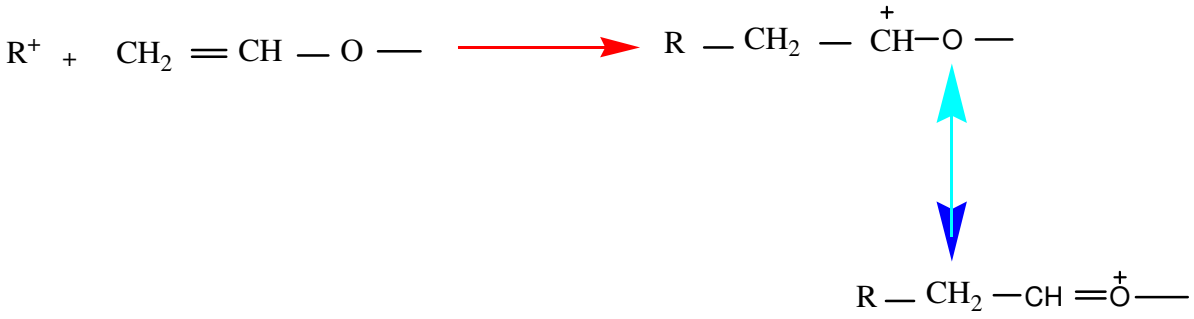


Deux particularités distinguent la voie cationique de la voie radicalaire :

- les espèces cationiques ne sont pas captées par l'oxygène moléculaire, ce qui permet de polymériser des films minces.
- Les cations polymères n'interagissent pas entre eux, ce qui confère un caractère vivant à la polymérisation cationique.

5.3.2. Ethers vinyliques

Les éthers vinyliques et propényliques sont considérés comme les monomères les plus réactifs dans le système cationique. Cette grande réactivité provient du caractère très électronégatif de la double liaison et de la stabilisation par résonance du carbocation.



Les propriétés physico-chimiques des polymères réticulés dépendent principalement de la structure chimique et de la longueur de la chaîne interpont.

5.4. Systèmes hybrides

Des réseaux polymères tridimensionnels ayant des caractéristiques bien définies peuvent être synthétisés rapidement par photopolymérisation d'un mélange de monomères multifonctionnels. Dans le cas de monomères polymérisant par des mécanismes différents, par exemple par voie radicalaire pour l'acrylate et par voie cationique pour l'époxyde, on obtient, après irradiation, deux réseaux polymères interpénétrés (IPN) présentant des propriétés très contrastées. Les études cinétiques ont montré que les deux processus de polymérisation se développent simultanément mais indépendamment l'un de l'autre, dans une échelle de temps inférieure à la seconde.

Le principal interêt des systèmes hybrides réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux, en associant par exemple, le caractère élastomère du poly(éther vinylique) et la rigidité du polyacrylate aromatique ou du polyépoxyde. On obtient ainsi un matériau dur et flexible à la fois, qui représente une bonne résistance aux chocs et à la rayure.

5.5. Systèmes photopolymérisables en phase aqueuse

Les systèmes polymérisables en phase aqueuse se présentent sous différentes formes selon le degré de solubilité des monomères qui forment le liant [11]. Le monomère peut soit être soluble dans l'eau soit former une solution colloïdale (taille de particules de 0,1 nm à 0,1µm), ou une dispersion (taille de particules supérieures à 0,1 µm).

L'interêt d'utiliser de tels systèmes est de protéger l'environnement. L'utilisation de l'eau comme diluant présente de nombreux avantages [12-15]:

- La rhéologie des formulations peut être facilement contrôlée par l'utilisation d'épaississants qui vont interagir avec la phase aqueuse ou avec un groupe actif de la structure oligomère
- Etant donné la faible viscosité de ces formulations, des films de très faibles épaisseurs sont réalisables
- Respect de l'environnement
- Faible coût du solvant (eau)
- L'ajout d'agents matants est facile
- Le nettoyage des équipements, après utilisation, est facile.

Quel que soit le type de liant utilisé, l'eau est le solvant principal. Il est tout fois souvent accompagné d'au moins un cosolvant organique en faible proportion (alcool) dont la présence améliore la vitesse de séchage, le tendu, le mouillage et la brillance.

5.6. Les dispersions polyuréthanes

Les polyuréthanes ne sont ni solubilisables, ni dispersables dans l'eau. Il est alors nécessaire d'introduire un groupe solubilisant ou émulsifiant dans la formulation.

5.7. Les résines époxydes

La stabilité de la dispersion des époxy dans l 'eau n'étant pas assurée, il est indispensable d'ajouter un tensio-actif [16].

5.7.1. Les systèmes polyesters

Des polyesters non ioniques diluables dans l'eau et ayant des fonctions acryliques ou allyl éther peuvent être préparés par incorporation de polyols dans la structure polymère.

B. Polymérisation amorcée par les systèmes redox

1. Définition

Ce sont des réactions d'amorçage radicalaire qui se font par un processus de transfert d'électrons, d'ions ou d'atomes contenant des électrons non liants sur une molécule accepteur.

2. Systèmes redox

Une méthode très efficace de créer des radicaux libres consiste à mettre en œuvre une réaction de transfert d'électron, en utilisant un système redox. Cette méthode est largement utilisée industriellement pour amorcer des réactions de polymérisation radicalaire [17]. On distingue trois principaux types : systèmes redox pour la polymérisation en phase non aqueuse,

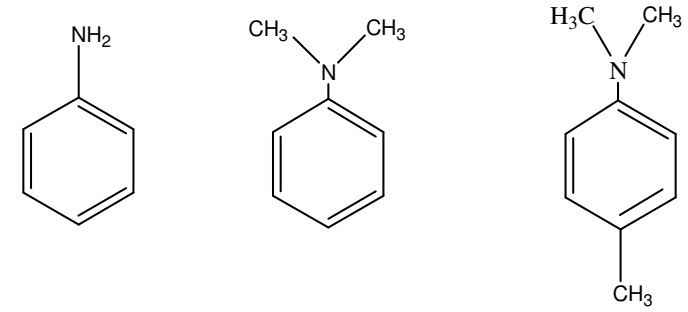
ions métalliques oxydants couplés à des agents réducteurs et systèmes redox pour la polymérisation en phase aqueuse.

2.1. Système redox pour la polymérisation en phase non aqueuse

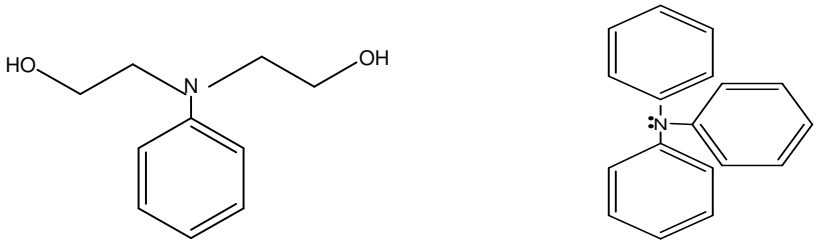
De nombreux agents oxydants comme des peroxydes, des permanganates, des persulfates, des sels de métaux de transition ont été utilisés en combinaison avec des réducteurs pour amorcer la polymérisation de résines acrylates et vinyliques [18].

Les réducteurs les plus utilisés sont: les alcools, aldéhydes, amines, cétones, acides, thiols, etc.

Le système redox le plus efficace pour la polymérisation de monomères vinyliques et le méthacrylate de méthyle est à base de peroxyde de benzoyle / amine. Les amines couramment utilisées sont des amines tertiaires ou des sels d'amines quaternaires [19]. Les amines primaires et secondaires sont rarement utilisées à cause de leur efficacité moindre. L'énergie d'activation de la décomposition homolytique de peroxydes en présence des amines ou de sels de métaux de transition [20] est beaucoup plus faible que celle des peroxydes seuls. La polymérisation peut alors être réalisée à plus basse température, et même à température ambiante. La figure.9 présente quelques réducteurs couramment utilisés dans les systèmes redox.



Aniline N,N- diméthylaniline(DMA) N,N-diméthyl-p-toluidine(DMT)



N-phényldiéthanolamine (PDEA) Tri phénylamine (TPA)

Figure.9: *Les amines utilisées comme réducteurs.*

La génération de radicaux par le peroxyde de benzoyle en présence d'une amine tertiaire obéit au mécanisme suivant (Fig.10):

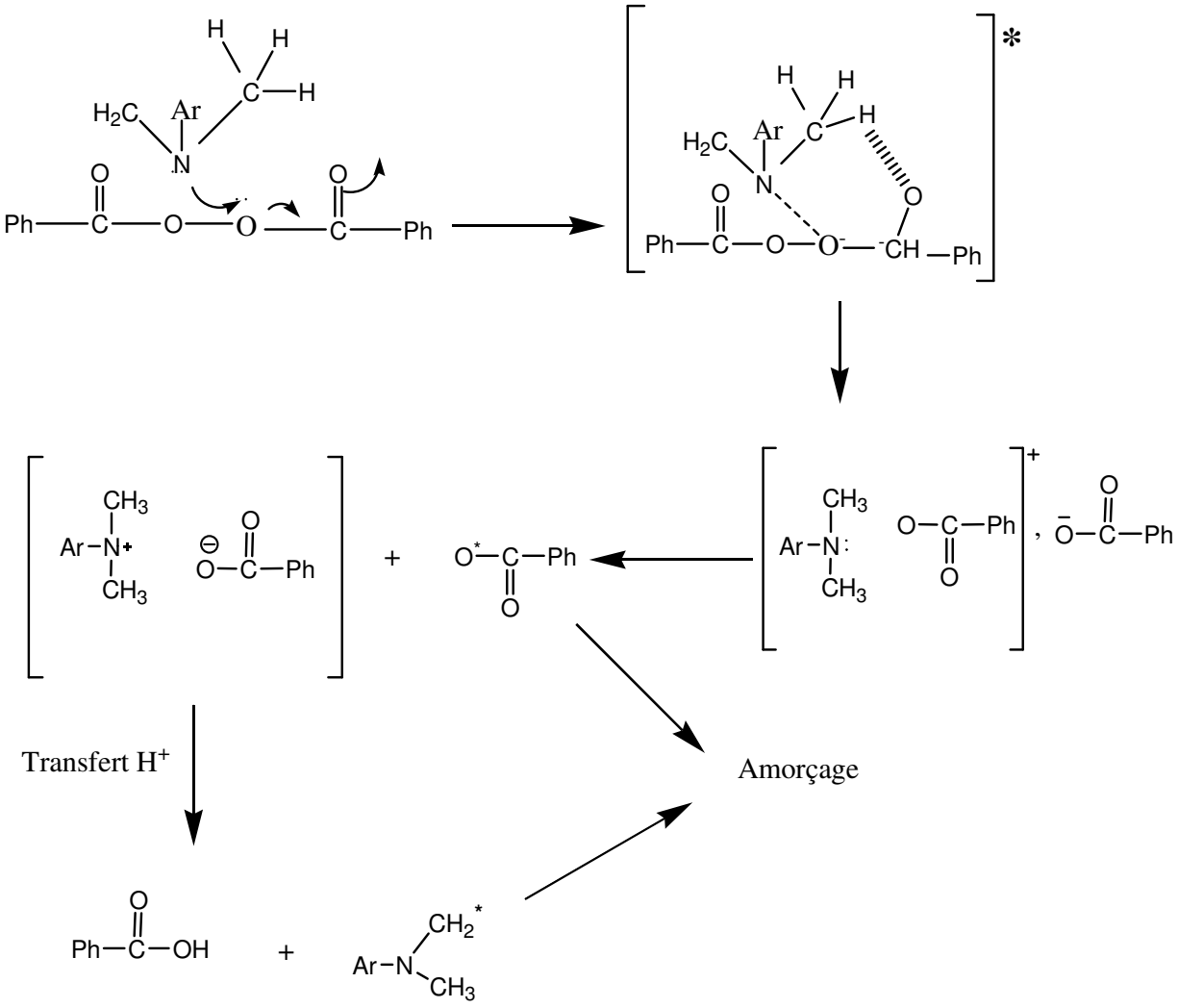
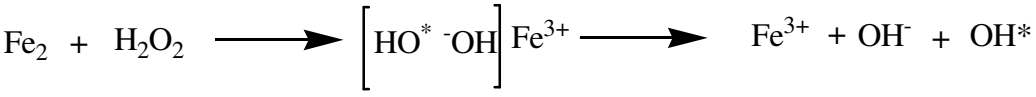


Figure.10: *Mécanisme de décomposition du peroxyde de benzoyle en présence d'une amine tertiaire.*

2.2. Système redox pour la polymérisation en phase aqueuse

Le système redox hydroperoxyde/sel ferreux est utilisé pour la polymérisation de certaines résines vinyliques en milieu aqueux [21]. La dissociation de la liaison oxygène – oxygène d'hydroperoxyde est due au transfert de l'électron du sel ferreux.



Le système redox acide ascorbique / peroxydisulfate, en présence d'air et à 35°C, a été utilisé pour la polymérisation de l'acrylonitrile [22], de même une étude a été faite sur la polymérisation de méthacrylamides et du méthacrylate de méthyle en solution aqueuse, amorcée par des agents oxydants à base de persulfate (peroxydisulfate) et d'agents réducteurs.

2.3. Couples ions métalliques oxydants / agents réducteurs

Des radicaux libres peuvent être obtenus par transfert d'électrons entre des ions métalliques oxydants tels que (Mn (III), Ce (VI), Fe (III), Cr (VI)) et des agents réducteurs (cétones, alcools, acides, amines, aldéhydes, etc…).

Bibliographie

1. C.Decker, dans polymérisation sous rayonnement UV, Collection Techniques de L'Ingénieur, AM3- 044 (2000).
2. N.J.Turro, « Modem Molecular Photochemistry", University Science Books, USA, p. 185, (1991).
3. G.Libassi, J. Radiation. Curing, Vol. 14, p. 18, (1987).
4. J.P.Fouassier, "Photpolymerisation and Photoimaging Science and Technology" In chapter 7, Elsivier Applied Science, New York, (1989).
5. E.A.Lissi, M. V.Encinas, « Photochemistry and Photophysics"; 6, J.F.Rabek Ed, CRC Press. Inc. Boba. Raton. F1, (1990).
6. J.P.Fouassier, D.Burr, Macromolecules; 23. 3615 (1990).
7. K.Dietliker, M.W.Rembold, G.Rist, W.Rutsch, F.Sitek, Proc. Rad. Cur., Munich, (1987).
8. N.S.Allen, F.Catalina, B.Moghaddam, Eur. Polym. J., 22. 691 (1986).
9. Y.Sakagushi, H.Hayashi, H.Murai and I.J.L'Haya, J. Am. Chem. Soc., Vol. 110, p. 7479, (1988).
10. Decker.C. – Progr. Polym. Sci. 21.593 (1996).
11. D.Blanc, THESE DE l'UCB Lyon I, N 180-97 (1997).
12. N.S.Allen, M.A.Johnson, P.K.T.Oldring, M.S.Salim, Ed. P.K.T.Oldring, 2. 185-232, (1991), Chemistry and Technology of UV &Eb formulation for coatings.
13. A.Wegmann, J.Coat, Tech., 65. 27-34 (1993).
14. M. Moss, Radcure'98,14 (1998)
15. P.H.Stenson, RaTech'98 Proceding, N. America, 111-117, (1990).
16. R.F.Eaton, B.D.Hanrahan, J.K.Braddock, RadTech'90 Procedings, N.America, 384-401, (1990)
17. G.S.Misra, Encyclopedia Polym.Sci., 8.61-131, (1989)
18. U.Y.ildiz, B.Hazer, Polymer, 41. 539-544, (2000).
19. P.Ghosh and S.N.Maity, Eur.Polym.J., 15. 787-795, (1979).
20. P.Beaunez, G.Helary and G.Sauvet, J.Polym.Sci., Part A: Polymer Chemistry; 32. 1459-1469 (1994).
21. H.H.G.Jellinek, Pure Appl. Chem. 4. 419 (1962).
22. M.Afiff, M.D.Jainuddin, V.Gopalan, J.Polym.Sci. 23. 2063 (1985).

Chapitre III

Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps les différentes méthodes de transformation des renforts graphitiques en nanorenforts ainsi que la préparation des formulations. Ensuite, nous énumérons et décrirons les techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude. La technique que nous développerons en premier est la diffraction des rayons X, qui nous a permis de caractériser et de vérifier l'exfoliation du graphite, Puis nous présenterons la spectroscopie UV/visible utilisée pour l'étude cinétique de la sédimentation des renforts graphitiques. Nous décrirons ensuite les sources d'irradiation UV, indispensables à la réalisation des photo-polymérisations. L'analyse de ces dernières sera effectuée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La caractérisation des matériaux obtenus sera réalisée à partir de différentes techniques: le Digitrop pour la mesure de l'énergie de surface, l'analyse mécanique dynamique pour les propriétés viscoélastiques, le thermomètre à infrarouge pour étudier l'exothermicité des réactions de polymérisation et enfin la technique des deux pointes pour l'évaluation des propriétés conductrices des nanocomposites préparés.

A. Traitement des renforts

Le graphite que nous avons utilisé a été traité dans le but de l'exfolier. Trois types de traitements ont été développés par :

- Sonication
- Electrolyse
- Oxydation

1. Traitement par sonication

La formulation, une fois préparée, est ensuite mélangée pendant 10 minutes grâce à un sonicateur de type Virsonic de puissance 475 Watts et de fréquence 20 kHz (Photo 1).

Photo 1: *Sonicateur Virsonic 475.*

2. *Traitement électrochimique*

Cette méthode repose sur le principe de l'électrolyse. Une solution de chlorure de sodium NaCl 0,1 N est mise dans une cellule contenant des électrodes de graphite. Les ions Na^+, sous l'effet du champ électrique s'insèrent entre les plans de graphène et brisent les liaisons Van Der Waals qui relient ces plans ce qui provoque l'éclatement de la structure graphitique. L'électrolyseur que nous avons utilisé est un JANKE *& KUNKEL IKA-WERK (photo 2).*

Photo 2: *Electrolyseur, JANKE & KUNKEL. IKA-WERK.*

3. *Traitement par oxydation*

L'oxydation du graphite permet également d'accéder à des particules nanométriques. Le traitement utilisé est celui de Hummers [1] et comporte les étapes suivantes :

- Lavage du graphite naturel avec une solution d'HCl 0,1N;
- Oxydation par une solution de $KMnO_4$ acidifiée;
- Lavage avec une solution d'H_2O_2 puis d'HCl;
- Filtration et séchage.

B. Préparation des systèmes à analyser

1. *Formulation*

Les polymérisations étudiées ont été toutes réalisées à partir de mélange dont la principale caractéristique est la simplicité de leur composition. Comme la plupart des monomères ne produisent pas de radicaux amorceurs en quantité suffisante, il est nécessaire d'ajouter un composé photosensible qui absorbe efficacement la lumière incidente et produit des espèces radicalaires ou ioniques avec un rendement quantique élevé. Dans le cas des films épais où la pénétration du rayonnement UV est limitée, nous avons utilisé un système oxydo-réducteur permettant d'amorcer la réaction de polymérisation.

Les formulations que nous avons utilisées comprennent essentiellement:

- un monomère ou un oligomère possédant plusieurs fonctions réactives,
- un photoamorceur ou un couple redox générateur d'espèces réactives envers le groupement fonctionnel du monomère,
- un renfort graphitique ou cellulosique.

2. *Films photopolymérisables*

Les différents systèmes ont été polymérisés soit sous la forme de films minces d'une épaisseur de 25 µm soit de films épais d'une épaisseur de 1 à 2 mm. Pour l'analyse par spectroscopie IR ou UV, la formulation est étalée à l'aide d'une barre

calibrée sur une pastille de KBr qui est transparente au rayonnement ultraviolet et infrarouge.

C. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est utilisée afin de confirmer l'exfoliation du graphite. Elle se produit lorsque la condition de Bragg est réalisée. Pour un rayon incident de longueur d'onde λ cette condition répond à :

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\,\lambda$$

Où d est l'espacement des plans réticulaires appartenant à une même famille, n le nombre d'onde et θ l'angle d'incidence (Fig. 1).

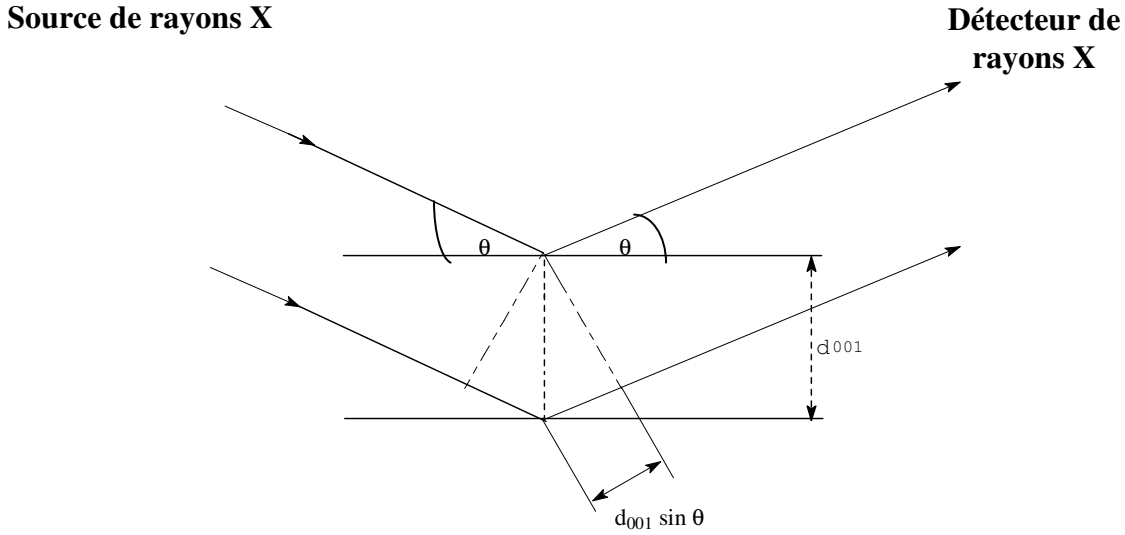


***Figure 1*:** *Diffraction X pour une famille de plans (001).*

Les spectres de diffraction ont été acquis avec un rayonnement X issu d'une source à anticathode de cuivre de longueur d'onde λ = 1,54Å. L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de type Philips X'pert pro (Photo 3).

Le diffractomètre de marque Philips X'Pert PRO dispose d'un goniomètre verticale avec codage optique directe permettant la lecture directe de la position angulaire sur les bras du goniomètre et d'avoir une remarquable précision angulaire absolue de 0.0025° ainsi qu'une reproductibilité inférieur à 0.0001°.

L'ensemble de l'appareil est commandé par une électronique ultra-rapide connectée à un ordinateur comportant plusieurs programmes qui permettent le contrôle de l'appareil, l'automatisation des mesures, la programmation des différents modes analytiques, le traitement des données de mesure.

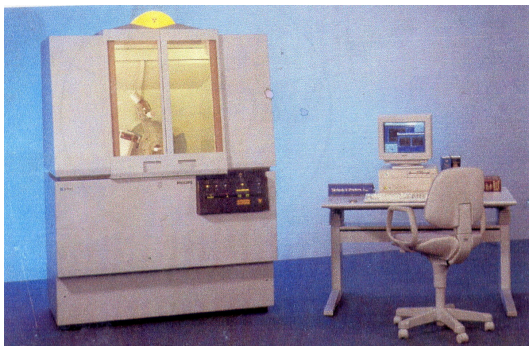


Photo 3 : *Diffractomètre automatique Phlips X'Pert PRO.*

D. Sources d'irradiation UV

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse concernent l'étude de polymérisations induites par un rayonnement ultraviolet polychromatique. Les sources d'irradiation utilisées sont :

Des lampes à vapeur de mercure moyenne pression dont le domaine d'émission s'étend de 250 à 580 nm (Fig.2).

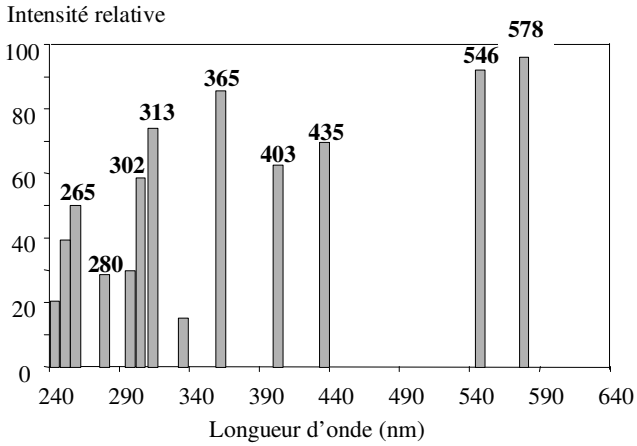


Figure. 2: *Spectre d'émission d'une lampe de mercure moyenne pression.*

Deux types de source d'irradiation UV ont été utilisés au cours de cette étude :

✓ Une installation d'irradiation UV équipée d'un système de défilement à vitesse variable (minicure de IST). L'intensité lumineuse de cette lampe est fixe et de l'ordre de 600 mW/cm^2, mais la dose d'énergie lumineuse reçue (en mJ/cm^2) varie avec la vitesse de défilement du convoyeur. Ainsi à faible vitesse de défilement la dose d'énergie reçue sera élevée. Le tableau1 récapitule les doses d'énergies reçues en fonction de la vitesse de défilement et des durées d'irradiation correspondantes. Ce dispositif permet d'effectuer des réactions de polymérisation ultrarapides et d'obtenir des revêtements secs en vue de leur caractérisation.

Les doses d'énergie reçues ont été mesurées à l'aide d'un radiomètre (International Light IL 390).

Vitesse de défilement (m .min^{-1})	Dose d'énergie reçue (mJ. cm^{-2})	Durée d'irradiation correspondante (s)
5	864	1,44
10	432	0,72
30	144	0,24
60	72	0,12

Tableau. 1: *Doses d'énergie reçues en fonction de la vitesse de défilement du convoyeur.*

Pour la seconde lampe que nous avons utilisée (lightningcure LC5 HAMAMATSU, puissance 200W et intensité 1,2 J/cm^2), photo 4, la concordance temps d'irradiation-doses reçues est donnée dans le tableau 2.

Temps d'irradiation (s)	2.1	4.2	13	25.5
Doses reçues (mJ.cm-^{2})	72	144	432	864

Tableau. 2**:** *Doses d'énergie reçues en fonction du temps d'irradiation.*

Photo 4 : *Lampe UV type lightningcure LC5.*

E. Spectroscopie ultraviolette

Cette technique d'analyse repose sur l'interaction entre les radiations lumineuses et la matière. L'analyse s'effectue dans un domaine qui s'étend de 200 à 800 nm. Ce domaine correspond aux énergies de transition électroniques des molécules. Cette technique qui obéit à la loi de Lamber-Beer permet donc de déterminer la quantité de substance absorbant dans l'UV–visible qui est présente dans l'échantillon (photoamorceur) et de suivre son évolution au cours du temps.

Dans notre étude, nous avons également utilisé la spectroscopie UV- visible comme outil d'évaluation de la vitesse de sédimentation de systèmes résine / renfort graphitique en réalisant, à longueur d'onde fixe, des cinétiques de turbidité en fonction du temps. Pour cela, nous avons suivi la variation de l'intensité de la lumière absorbée transmise par un système résine / renfort en fonction du temps. La spectroscopie UV- visible nous a également permis de mesurer l'effet écran des nanocomposites graphitiques.

L'appareil qui a été utilisé pour ces diverses analyses est un spectrophotomètre UV visible muni d'un système de détection à barrettes de diode (Beckman modèle DU 7400) (Photo 4).

Photo 4 : *Spectrophotomètre UV. Beckman. DU. 7400.*

F. La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR), classiquement utilisée comme une méthode d'analyse structurale, permet de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques. Les spectres IR peuvent être représentés soit en transmission T, soit en absorbance A (A = Log 1/T), en fonction du nombre d'onde.

Dans le domaine de la polymérisation, cette technique se révèle particulièrement bien adaptée pour suivre l'avancement de la réaction à partir de la décroissance des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions réactives [2]. Ainsi la polymérisation de monomères époxy, acrylate ou éther vinylique, schématisée sur la figure 3, se traduit par une décroissance, voire une disparition totale de plusieurs bandes d'absorption dont les plus caractéristiques sont récapitulées dans le tableau 3.

Il suffit en effet de suivre la disparition des bandes d'absorption caractéristiques du monomère étudié pour avoir un accès direct au taux de polymérisation (% de conversion).

Monomère	Bande IR représentative (cm^{-1})	Attribution
Acrylate	810	Torsion CH_2=CH
	1408	Déformation =CH_2
	1635	Élongation C=C
Epoxyde	790	Déformation cycle oxiranne
Ether vinylique	820	Torsion CH_2 =CH_2
	1320	Déformation =CH_2
	1620	Élongation C=C

***Tableau. 3**: Bandes d'absorption caractéristiques de la polymérisation de monomère acrylate, époxyde et éther vinylique.*

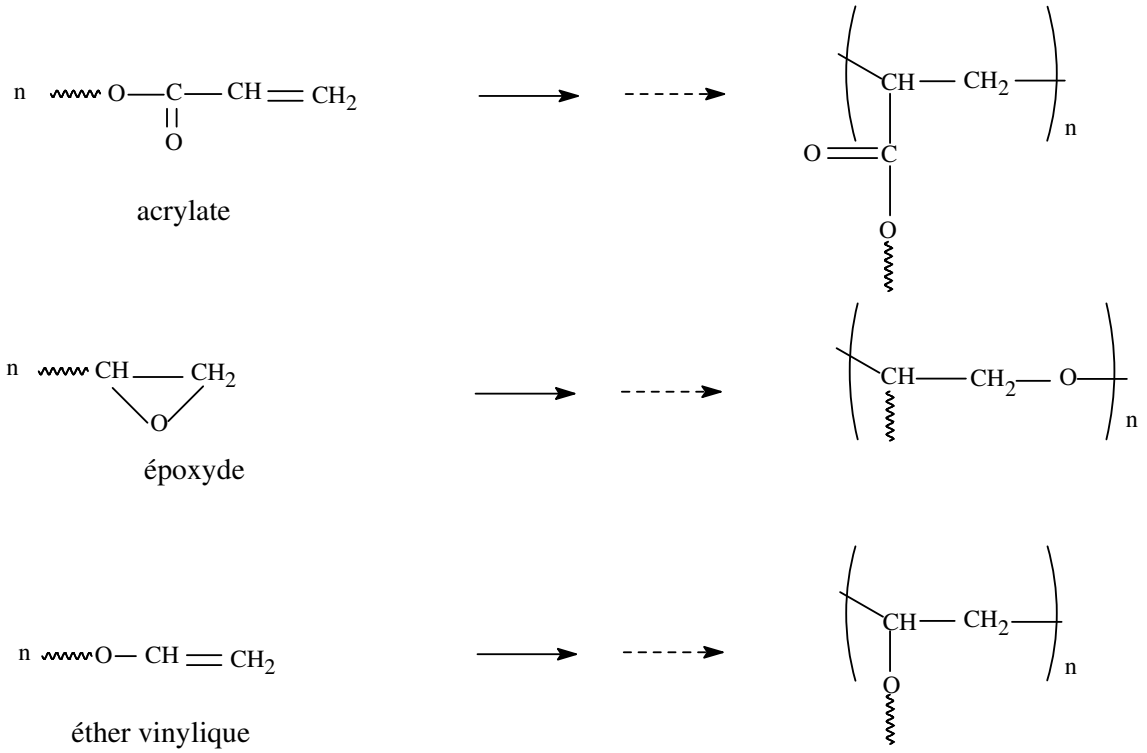


***Figure 3**: Polymérisation de monomère acrylate, époxyde et éther vinylique.*

Le taux de polymérisation (ou conversion) peut être représenté en fonction soit de la durée d'exposition, soit de l'énergie reçue. La méthode est quantitative puisque

l'intensité de la bande d'absorption est directement reliée à la concentration du groupe considéré selon la loi de Lambert-Beer:

$$I = I_0 . e^{-\varepsilon lc}$$

- I_0 et I représentent l'intensité de rayonnement, respectivement avant et après le passage dans le milieu absorbant,
- ε est le coefficient d'extinction moléculaire (en $l.mol^{-1}.cm^{-1}$),
- l est la longueur du trajet optique dans le milieu absorbant (en cm),
- c est la concentration du milieu en substance absorbante (en $mol.l^{-1}$).

On peut ainsi connaître à tout moment la quantité de doubles liaisons qui ont réagi, c'est à dire le taux d'avancement de la réaction (Fig. 4).

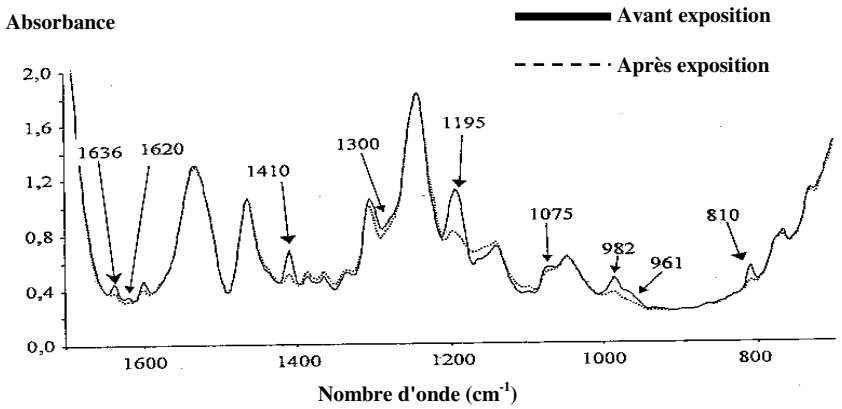


Figure. 4 *: Spectres d'absorption d'un film de 20µm polyuréthane acrylate avant (trait plein) et après (trait pointillé). Une exposition UV de 2J/cm²*.

L'appareil que nous avons utilisé est un FT-IR NEXUS 870 (photo 5).

Photo 5: FT-IR NEXUS 870

G. La Spectroscopie ATR

Le principe de cette technique [3], appelée aussi spectroscopie de réflexion interne (IRS), se fonde sur le phénomène de réflexion spéculaire qui a eu lieu lorsqu'une onde électromagnétique traversant un milieu d'indice de réfraction n_1 rencontre un second milieu d'indice de réfraction n_2 plus petit.

En effet, si l'angle d'incidence de l'onde est supérieur à l'angle critique θ_c, défini par :

$$Sin\theta_c = n_2/n_1$$

Il ya réflexion interne (Fig. 5). Ceci se traduit par une onde évanescente qui pénetre le milieu 2 jusqu'à une certaine profondeur.

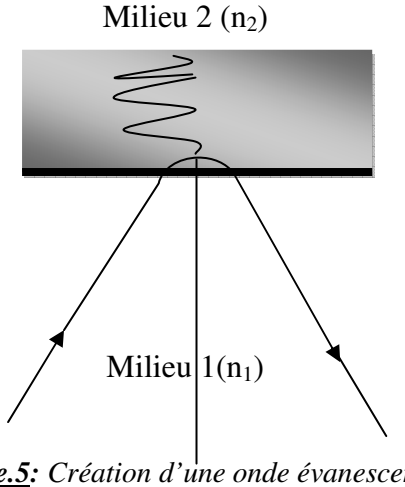


***Figure.5**: Création d'une onde évanescente.*

Le phénomène d'onde évanescente est mis à profit pour analyser des surfaces par spectroscopie IR notamment le contrôle du degré de polymérisation dans les films épais de polymère.

H. La Spectroscopie mécanique

Cette technique permet d'étudier les propriétés viscoélastiques d'un matériau par la mesure de son module dynamique en fonction de la température ou de la fréquence de sollicitation.

Une réponse est alors mesurée (contrainte ou déformation) ; l'angle de phase δ (déphasage) entre la déformation initiale et la réponse enregistrée peut ainsi être

déterminé. Cette technique donne accès aux modules complexe, élastique et visqueux d'un matériau soumis à une déformation ou une contrainte périodique:
Le module d'un matériau est défini par le rapport entre la contrainte et la déformation.

$$E = \frac{\sigma}{E}$$

Les modules complexes, élastiques et visqueux sont ainsi calculés.

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon} = E' + iE''$$

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon} = E^* \cos\delta$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon} = E^* \sin\delta$$

E* : Module complexe (ou module d'Young), il mesure la résistance totale du matériau à la déformation.
E' : Module élastique (ou de conservation), il mesure l'élasticité du matériau c'est à dire la possibilité pour un matériau de stocker l'énergie.
E" : Module visqueux (ou de perte), il reflète le caractère visqueux du matériau c'est à dire la possibilité pour un matériau de dissiper de l'énergie.

Le rapport module de perte/ module de conservation est égal à la tangente du déphasage. Tan δ = E''/ E' est la mesure de la capacité d'amortissement d'un matériau. La température correspondant au maximum de tan δ est égale à la température de transition vitreuse ou température de relaxation du matériau (également obtenue par l'intersection de la tangente de la courbe du module élastique avec l'axe des abscisses).
L'appareil d'analyse mécanique dynamique (Photo 6) que nous avons utilisé est un DMA Q800 de TA Instruments. Les échantillons sont soumis à une rampe en température dont la plage peut varier de –150°C à 600°C, en maintenant la fréquence et l'amplitude de déformation constantes.

***Photo 6**: DMA Q800.*

I. Energie de surface, mouillabilité, angle de contact

Différentes méthode d'analyse permettent d'accéder à des informations précises sur la qualité du film, notamment la mesure d'énergie libre de surface.

Pour déterminer l'énergie de surface γ_s, nous avons utilisé la méthode de la goutte posée. L'appareil employé est un Digitrop (Fig. 6) fabriqué par la société GBX. Son principe de mesure est basé sur l'analyse d'une image vidéo obtenue par une caméra CCD 2/3 et un objectif macro qui restitue une image grossie et précise de la goutte déposée. Le logiciel analyse alors l'image de la goutte et détermine ses caractéristiques géométriques (ligne de base, forme et contour de la goutte). Et c'est d'après ces éléments que Digitrop effectue la mesure de l'angle de contact.

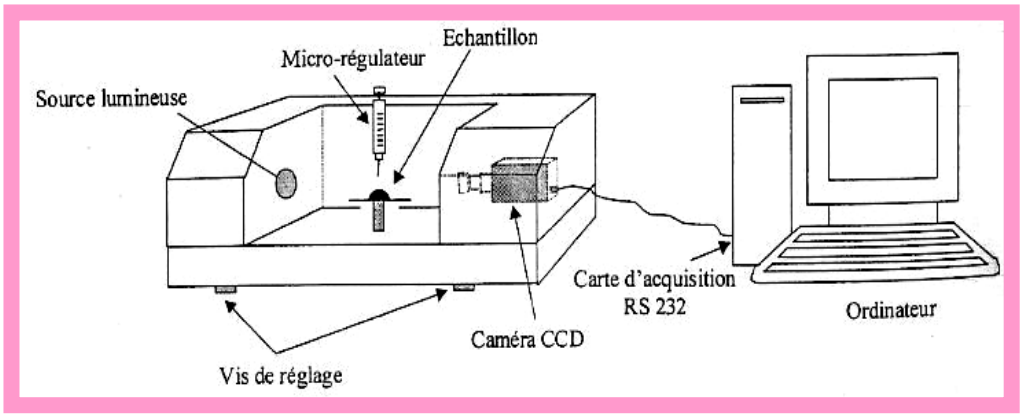


***Figure 6**: Dispositif de Digitrop.*

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface est appelé angle de contact θ (Fig. 7). Il rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide.

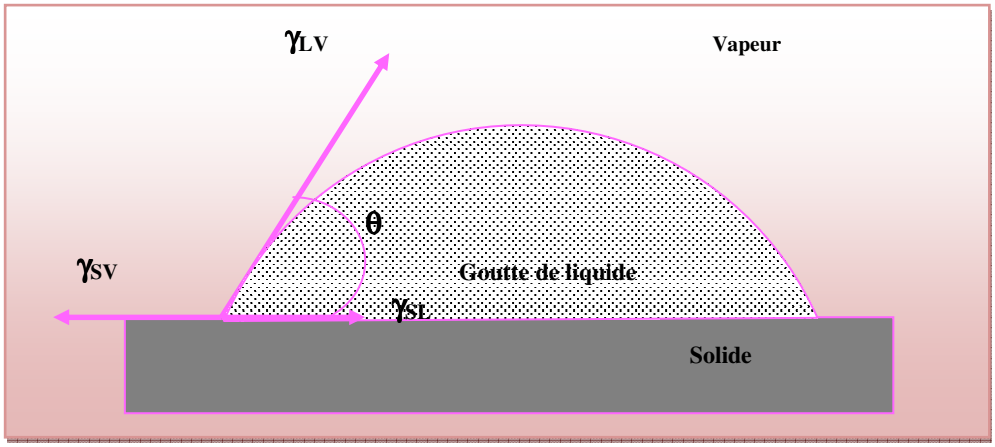


Figure 7: *Angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface solide*

La mesure de cet angle nous donne trois types d'informations :

- Si on utilise l'eau comme liquide de mesure d'angle de contact, on peut déduire le caractère hydrophobe (faible énergie de surface et valeur élevée de θ) ou hydrophile (grande énergie de surface et faible valeur de θ) de la surface.
- Si on utilise différents liquides de référence, on peut accéder à l'énergie libre de la surface, tout en différentiant les composantes polaire et apolaire de cette énergie.
- La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et au retrait de la goutte renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface.

- *Calcul de l'énergie de surface*

La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régit par trois paramètres

- Energie libre superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide γ_{SV}
- Energie libre superficielle du liquide en présence de sa vapeur γ_{LV} (γ_S)

- Energie libre interfaciale entre le solide et le liquide γ_{SL} (γ_L)

Ces trois grandeurs sont reliées par l'équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta$$

Comme seules γ_{LV} et θ sont mesurables, il est nécessaire d'avoir des relations supplémentaires pour estimer les deux inconnues γ_{SL} et l'énergie de surface γ_{SV}. Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer ces inconnues.

J. Modèle de Fowkes

Dans ce modèle on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme :

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$$

L'énergie d'adhésion réversible W_{SL} est définie par la relation de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL}$$

On obtient donc :

$$W_{SL} = \gamma_L(1+\cos\theta) = W_{SL}^D + W_{SL}^P$$

Avec : $W_{SL}^D = 2\left(\gamma_S^D \gamma_L^D\right)^{1/2}$ et $W_{SL}^P = 2\left(\gamma_S^P \gamma_L^P\right)^{1/2}$

L'angle de contact peut alors s'écrire de la façon suivante :

$$\cos\theta = \frac{2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D}}{\gamma_L} + \frac{2\sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P}}{\gamma_L} - 1$$

Deux cas se présentent alors :

- *Cas d'un liquide apolaire*

Lorsque $\gamma_L^P = 0$; $\cos\theta = 2\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} - 1 \Leftrightarrow \gamma_S^D = \left[(\gamma_L)^2(1+\cos\theta)^2\right]/\left(4\times\gamma_L^D\right)$

Il est possible de déterminer l'énergie de surface graphiquement. On trace cosθ en fonction de $\left(\gamma_L^D\right)^{1/2}/\gamma_L$.

- *Cas d'un liquide polaire*

- Si le solide est apolaire ($\gamma_S^P = 0$), en traçant cosθ en fonction de $(\gamma_L^D)^{1/2}/\gamma_L$, le point correspondant au liquide polaire (d'abscisse $(\gamma_L^D)^{1/2}/\gamma_L$ se trouve sur la droite précédente.

- Si le solide est polaire ($\gamma_S^P \neq 0$) , le point correspondant au liquide polaire (d'abscisse $(\gamma_L^D)^{1/2} / \gamma_L$ n'est alors plus sur la droite, et la différence d'ordonnée entre ce point et la droite vaut : $\frac{2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L}$

D'où $$\gamma_S^P = \left[\left[(\gamma_L)(1+Cos\theta)\right]/2\right) - \left(\gamma_L^D \times \gamma_S^D\right)^{1/2}\Big]^2 / \gamma^{ND}$$

Dans ce modèle il faut utiliser deux liquides différents pour obtenir l'énergie de surface. Comme liquide sonde, nous avons pris l'eau (polaire) et le tricrésylphosphate (TCP) (apolaire) dont les caractéristiques énergétiques sont les suivantes:

$$\gamma_{TCP} = 40.9 mJ/m^2 \qquad \gamma_{eau} = 72.8 mJ/m^2$$

$$\gamma_{TCP}^{disp} = 39.7 mJ/m^2 \qquad \gamma_{eau}^{disp} = 21.8 mJ/m^2$$

J. Résistance aux chocs

La résilience est l'énergie nécessaire pour produire la rupture d'un échantillon.
La résistance aux chocs a été déterminée grâce à un dispositif appelé « pendule mouton 53301 » (Photo 7).

Photo 7: *Pendule mouton.*

L'évaluation de la résilience (a_n) a été déterminée par la relation :

$$a_n = \frac{A_n}{b.h}, \text{ en J/mm}^2$$

où: a_n: Puissance du choc absorbée.

b : Largeur de l'éprouvette en mm.

h : Epaisseur minimale de l'éprouvette en mm.

La puissance du choc absorbée, exprimée en Joule, est lue sur l'échelle graduée du cadran.

K. Exothermicité des réactions de polymérisation

Les effets thermiques des réactions de polymérisation ont été mesurés par un pyromètre optique Testo 825 – T2 (photo 9).

On peut ainsi suivre l'évolution de la température d'un échantillon au cours de sa polymérisation.

Photo 9: *Pyromètre optique.*

L. Caractéristiques électriques

Les mesures électriques sur les différents échantillons ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un dispositif de mesure à deux pointes aux électrodes coplanaires.

Ces mesures peuvent être effectuées dans un système thermostaté ce qui permet d'opérer à différentes températures. Dans notre cas, l'étude de la variation de la conductivité a été mesurée dans la gamme de température (30°C-70°C).

La conductivité est l'inverse de la résistivité et mesure la capacité d'un film de conduire les porteurs électriques. Dans une couche métallique, les porteurs sont les électrons, et dans un semiconducteur, les porteurs peuvent être les électrons (matériaux de type n) ou les trous (matériaux de type p). La conductivité (σ), dont l'unité de mesure est l'inverse d'une résistance, $(\Omega.cm)^{-1}$, est une propriété volumique du matériau. Elle est fonction de la concentration n et de la mobilité μ des porteurs de charges.

$$\sigma = ne\mu$$

La préparation de la surface de la couche est un facteur très important avant le commencement des mesures. Deux électrodes sont alignées et distantes du même espacement de 2 mm, ces deux électrodes sont faites en or et les fils d'amenée de tension sont collés avec les électrodes par une laque en argent. Une tension U est appliquée sur l'échantillon créant ainsi une variation de courant I, mesurée à l'aide d'un Keittely (Photo 8).

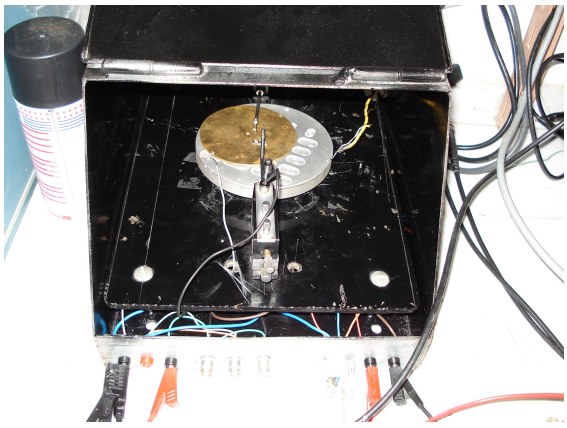


Photo 8: *Keittely*

La mesure de la pente de la caractéristique courant - tension conduit à la valeur de la résistance.

A partir de la loi d'ohm :

$$U = RI$$

qui représente une variation linéaire entre la tension et le courant (contact ohmique), et en tenant compte de la géométrie de l'échantillon, la résistance est donnée par :

$$R = \rho .l / S = \rho.l/ d.e = (1 / \sigma).(l/d.e)$$

Donc la conductivité est donnée par l'expression suivante:

$$\sigma = R.d.e / l = R.S/l$$

où :

ρ : Résistivité,

R : Résistance,

σ : Conductivité du film,

d: Largeur du film,

e : Epaisseur du film à caractériser,

l: Distance entre les deux électrodes,

S : Section du film.

Il suffit de mesurer la résistance R, qui est égale au rapport de la tension appliquée entre les deux électrodes et le courant I, pour accéder directement à la valeur de la conductivité.

Les mesures sont effectuées dans l'obscurité à différentes températures, depuis la température ambiante jusqu'à 70°C. Ces températures peuvent être contrôlées avec précision grâce à un régulateur de température (Fig.8). A partir de la caractérisation ohmique I = f (V), on peut déduire la résistance et donc la conductivité à différentes températures.

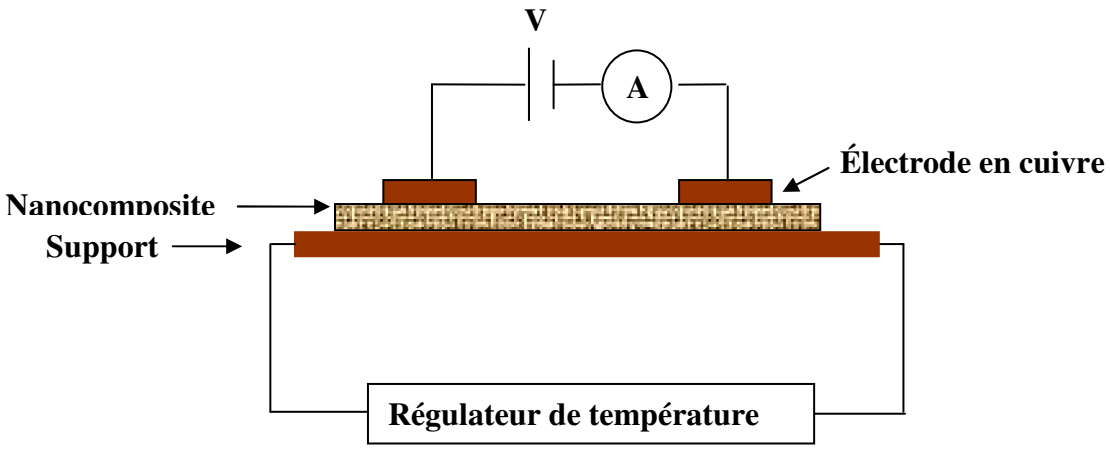


Figure 8: *Schéma électrique du système de deux pointes.*

L'énergie d'activation est déduite à partir de la pente de la courbe $\ln \sigma = f(1/T)$, sachant que la conductivité électrique varie avec la température suivant la loi :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(- E_a /kT)$$

Donc :

$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - (E_a /kT)$

$\ln \sigma = c - (E_a /kT)$

Avec :

E_a : Energie d'activation.

K : Constante de Boltzmann.

c: Constante.

T : Température.

Bibliographie

1. W. S. Hummers and R. E. Offeman, J. Am. Chem. SOC, 80, 1339, (1958).
2. C.Decker, dans “Radiation.Curing.Science and Technology” (Ed. Pappas.S.P) Plenum Press, New York, p .135 (1992).
3. A. Espanet, Thèse de l’université de Haute Alsace, (1998)

Chapitre IV
Résultats et discussion

I. Traitement des renforts de carbone

Lors de la synthèse d'un matériau nanocomposite, l'élément clé consiste en la maîtrise de la dispersion des particules du renfort dans la matrice. Une bonne dispersion implique une excellente synergie entre le renfort et la matrice polymère. Cela suscite un traitement préalable des particules du renfort pour les rendre nanométriques. A cet effet nous avons développé trois techniques :

- traitement par électrolyse
- traitement par ultrasons
- traitement par oxydation

1. Traitement électrochimique

Le renfort de carbone, que nous avons utilisé dans ce cas, en l'occurrence le graphite, a été traité électrochimiquement dans une solution de NaCl à 0,1 N, le graphite ayant servi d'électrode. Il a été constaté qu'au bout de 4 heures l'électrode de graphite s'effritait.
Les ions Na^+ entrant entre les plans de graphènes provoquent la destruction de la cristallinité du graphite (Fig.1) le graphite a donc été exfolié.

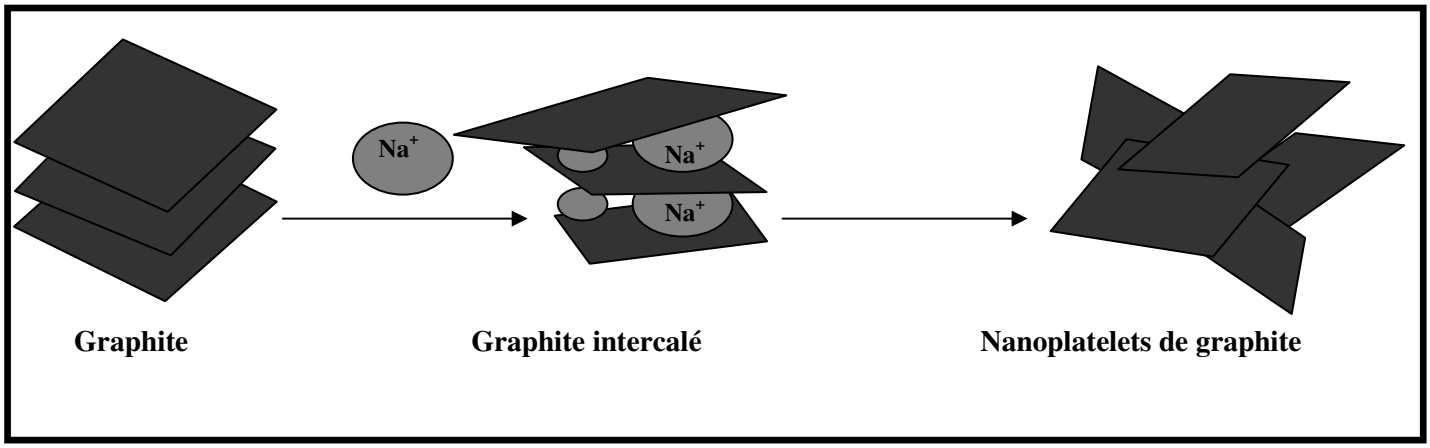


Figure.1: *Exfoliation du graphite par électrolyse.*

2. *Traitement aux ultrasons*

Le graphite en suspension dans une solution d'HDDA (hexanedioldiacrylate) a été exfolié après une exposition à des radiations ultrasoniques de fréquence 20KHz pendant 10 minutes. (Fig.2).

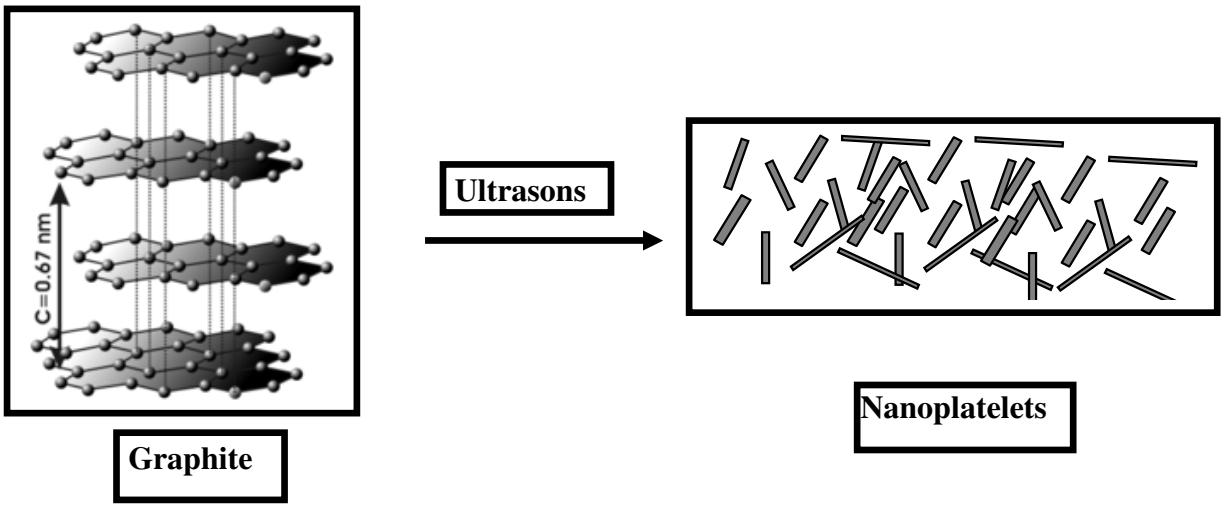


Figure.2: *Exfoliation du graphite par sonication.*

3. *Traitement par oxydation*

Il est possible d'accéder aux nanoparticules de graphite en l'oxydant. L'oxydation a été réalisée suivant la méthode de Hummers [1].

II. Confirmation de l'exfoliation du graphite

La confirmation de l'exfoliation du graphite a été faite de deux manières :

- Par spectroscopie de diffraction des rayons X
- Par étude de la sédimentation

1. Diffraction des rayons X

Cette technique a permis d'évaluer l'efficacité de chaque traitement en démontrant la disparition du pic de diffraction à 26°5 du à la cristallinité du graphite.

1.1. Graphite traité par électrolyse

L'analyse du spectre de diffraction du graphite montre qu'après un traitement électrochimique la bande caractéristique du graphite disparaît: la cristallinité du graphite est donc détruite. Le graphite ainsi obtenu a donc été exfolié (Fig. 4).

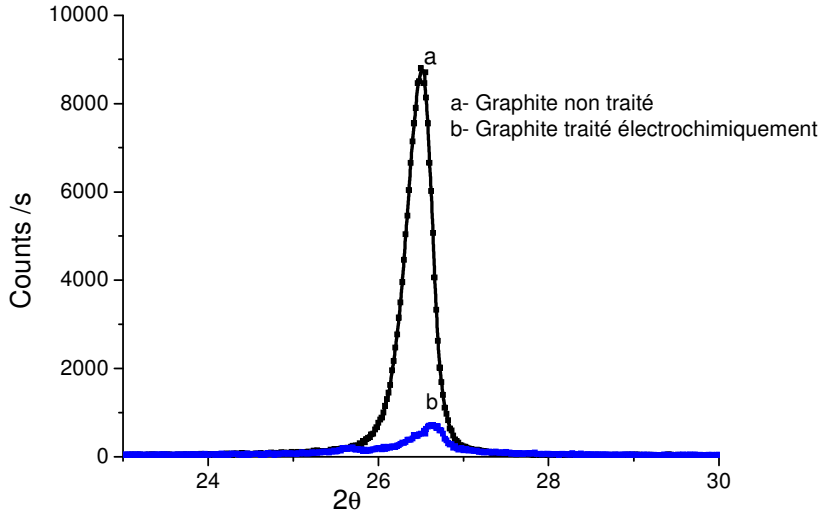


***Figure.4**: Spectres RX du graphite avant et après un traitement électrochimique.*

1.2. Graphite traité aux ultrasons

La sonication du graphite provoque également une diminution importante de la bande principale du graphite, preuve que le graphite a été partiellement exfolié (Fig.5).

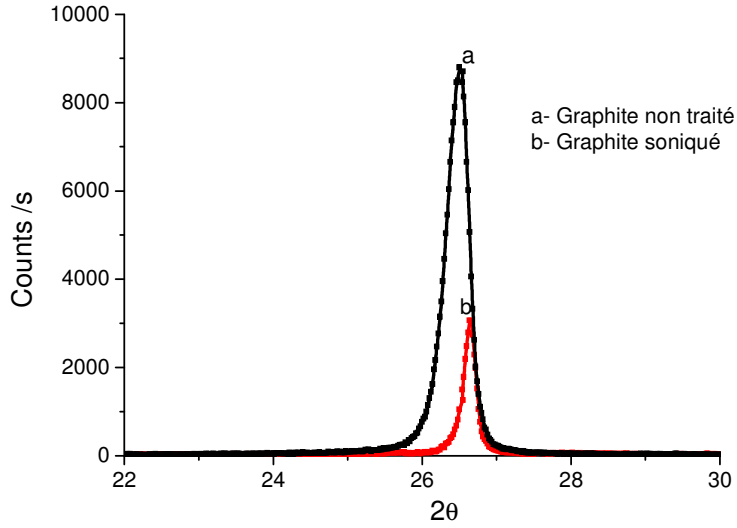


Figure.5: *Spectres RX du graphite avant et après un traitement aux ultrasons.*

1.3. Graphite traité par oxydation

Dans ce cas aussi, nous remarquons la disparition quasi complète de la bande à 26°5', l'oxydation a provoqué l'éclatement de la structure du graphite autrement dit l'exfoliation. (Fig.6).

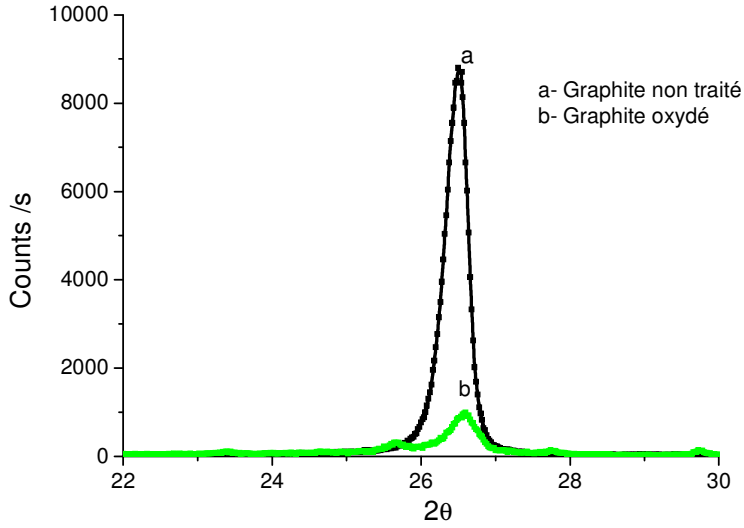


Figure.6: *Spectres RX du graphite avant et après oxydation.*

Pour les autres renforts de carbone (noir d'acétylène et nanotube de carbone), les particules étant déjà à l'état nanométrique, il a suffit uniquement de les désagréger par une exposition aux ultrasons (Fig. 7).

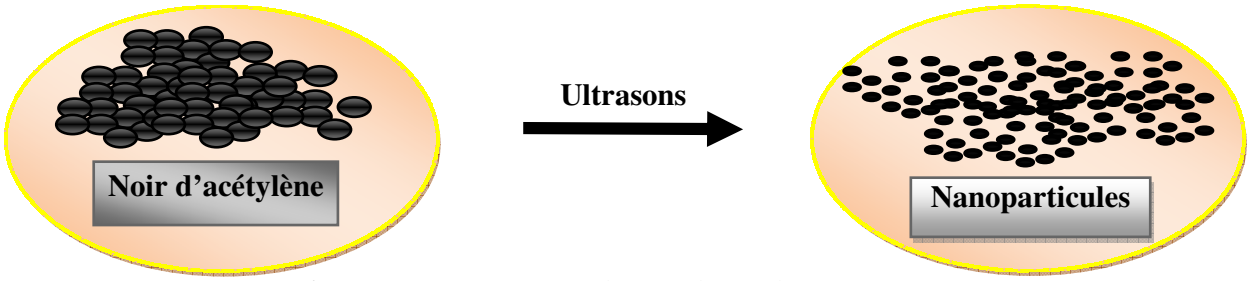


Figure.7: *Désagrégation du noir d'acétylène par sonication.*

2. *Etude de la sédimentation*

Une autre méthode développée dans notre laboratoire s'est avérée efficace pour confirmer la nanométrie des particules. Cette technique simple repose sur le suivi de la sédimentation au cours du temps de renforts traités et non traités dispersés dans une résine fluide. Toutes les mesures ont été faites sur des dispersions de graphite dans HDDA à une teneur de 1 pour mille en masse. Les cinétiques ont été suivies sur un spectroscope UV/visible à une longueur d'onde de 550 nm. Les résultats sont reportés dans les figures 8–10.

2.1. Graphite traité par électrolyse

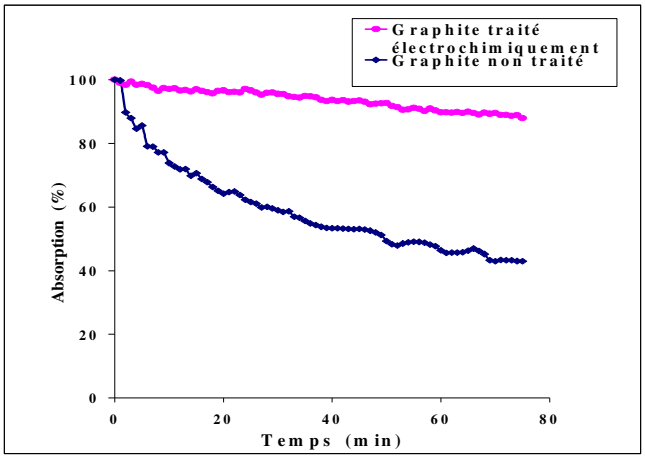


Figure. 8: *Turbidité d'une solution à 1‰ en masse de graphite non traité et traité électrochimiquement, dans le HDDA. (Absorbance initiale = 1,4882).*

2.2. Graphite traité aux ultrasons

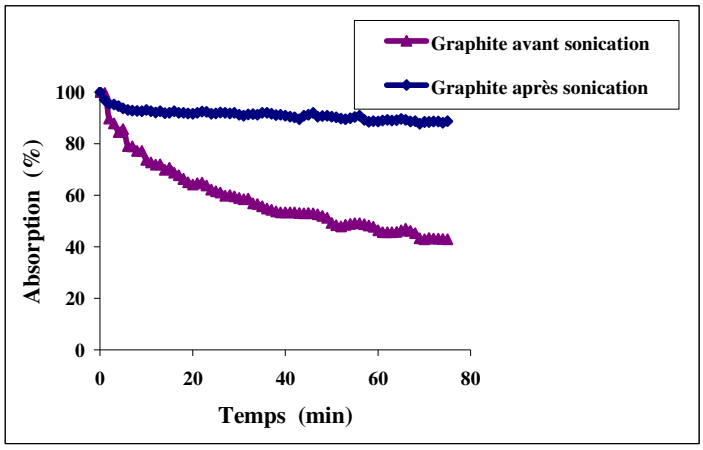


***Figure.9**: Turbidité d'une solution à 1‰ en masse de graphite non traité et de graphite soniqué, dans le HDDA, (absorbance initiale = 1,4924).*

2.3. Graphite traité par oxydation

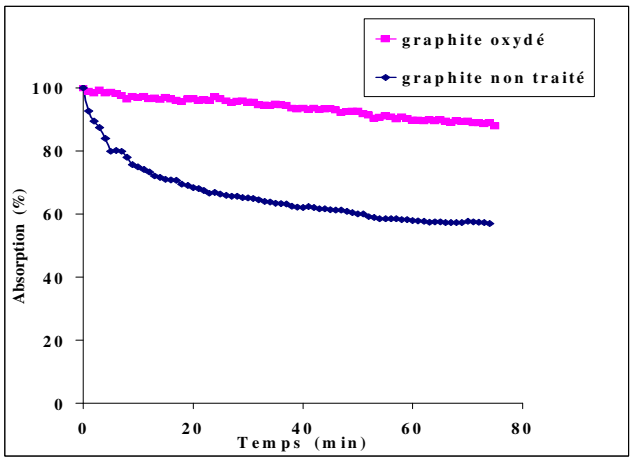


***Figure. 10**: Turbidité d'une solution, à 1‰ en masse de graphite traité et de graphite oxydé, dans le HDDA, (absorbance initiale = 1,4724).*

Les figures 8-10 montrent que l'effet des traitements, qu'a suivi le graphite, sur la sédimentation des particules, nous constatons que le graphite traité génère des nanoparticules donnant des suspensions stables (absorbance reste constante) alors que les particules du graphite non traité se déposent rapidement. Cette différence de comportement lors de la sédimentation des particules du graphite avant et après traitement est une autre preuve que les dimensions des particules sont très différentes (micro et nanométrique).

2.4. Noir d'acétylène traité par sonication

Figure.11: *Turbidité d'une solution, à 1‰ en masse de noir d'acétylène, dans le HDDA, (absorbance initiale = 1,4724).*

Dans le cas du noir d'acétylène, la faible variation de la turbidité avec le temps (Fig. 11) montre que les particules du carbone sont de dimension nanométrique.

III. Synthèse de matériaux nanocomposites à renforts de graphite

1. Synthèse photoinduite

1.1. Système acrylate

La formulation photopolymérisable que nous avons utilisée comprend les constituants suivants:

- ✓ Un oligomère téléchélique, un polyuréthane diacrylate (Ebecryl 8402 de UCB Chemicals), de 73 à 77 % en masse
- ✓ Un diluant réactif, le 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA de UCB Chemicals) à 20% en masse
- ✓ Un système photoamorceur comprenant, l'hydroxydialkylbenzophénone (Darocur 1173 de Ciba Specialty Chemicals) et l'oxyde de triarylphosphine (Irgacure 819 de Ciba Specialty Chemicals) à 1% en masse chacun

- ✓ Renforts : graphite (Prolabo), noir d'acétylène (Showa Denko) ou nanotubes de carbone (Arkéma), à différents pourcentages massiques.

La bande de la double liaison acrylate que nous avons suivie par spectroscopie infrarouge est située à 810 ou 1410 cm^{-1} (Fig.12).

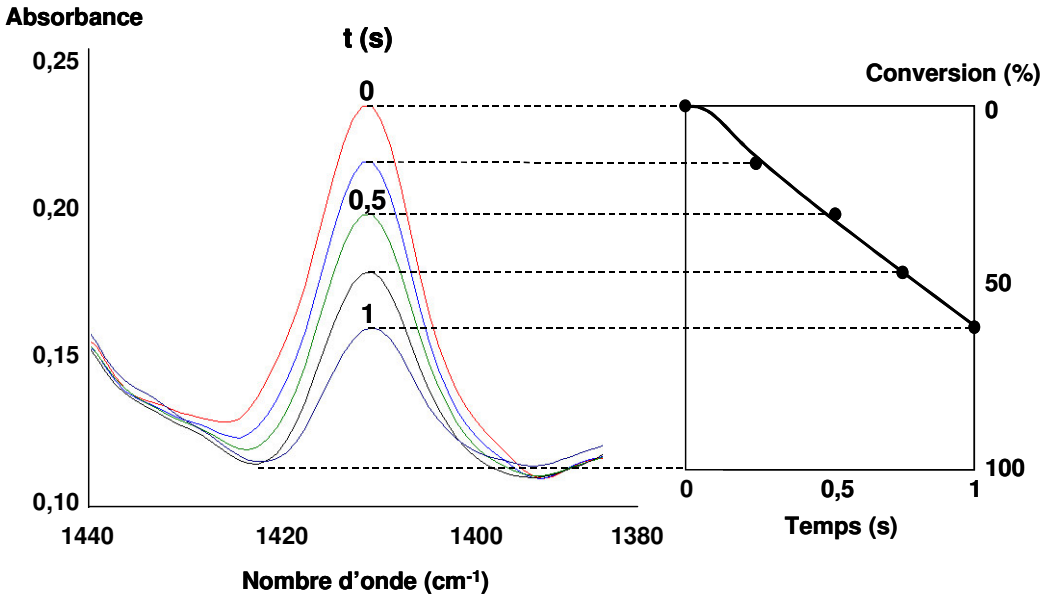


***Figure.12**: Spectres de la décroissance de la bande IR à 1410 cm^{-1} d'une résine acrylique chargée au cours de l'irradiation UV.*

Toutes les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25 µm d'épaisseur, exposés au rayonnement UV en présence d'air et à température ambiante. Les films sont déposés sur une pastille de KBr et la polymérisation a été réalisée à l'aide de la lampe IST en opérant à une vitesse de défilement de 60 m/min^{-1}.

1.1.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/graphite.

L'objectif de cette étude a été de déterminer l'influence des charges de carbone sur la polymérisation de films minces (25µm) soumis au rayonnement ultraviolet.

Les figures 13-19 montrent les profils de polymérisation obtenus en portant le taux de conversion en fonction de la dose UV reçue par l'échantillon.

a) Cas du graphite traité aux ultrasons

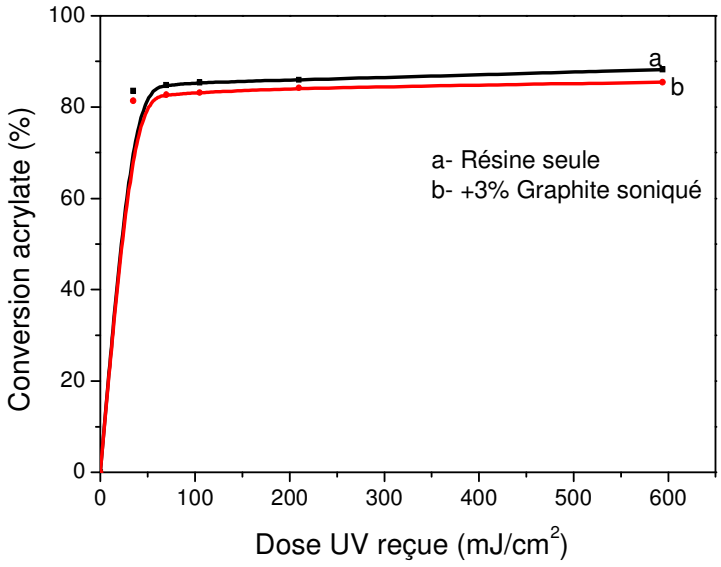


Figure.13: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 3 % en masse de graphite soniqué, intensité de la lampe 500 mW/cm².*

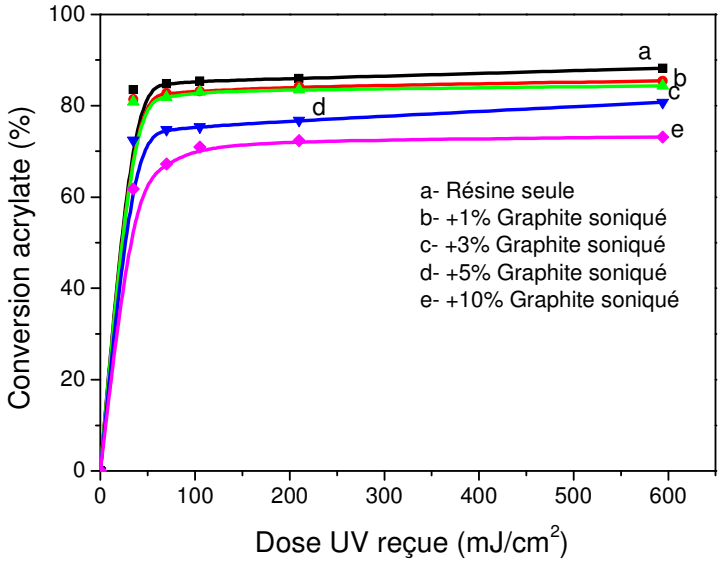


Figure.14: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de différents pourcentages massiques de graphite soniqué, intensité de la lampe 500 mW/cm².*

Les figures 13 et 14 montrent l'évolution au cours du temps du taux de conversion du groupement acrylate de la résine seule et du nanocomposite correspondant, contenant 1, 3, 5et 10% en masse de graphite traité par sonication. Il apparait que l'addition de graphite, pour des concentrations inférieures

à 5% entraîne peu d'effet significatif sur les cinétiques de polymérisation : les vitesses (pentes des courbes enregistrées) et les taux de conversion sont presque similaires à ceux de la résine seule. La charge graphitique ne joue donc pas le rôle de capteur de radicaux et ne réduit pas la pénétration du rayonnement ultraviolet. En chargeant la résine acrylate avec 10 % en masse de graphite soniqué, on constate une diminution significative de la vitesse de polymérisation et du taux de conversion acrylate, ceci est du à l'opacité élevée de l'échantillon.

b) Cas du graphite oxydé

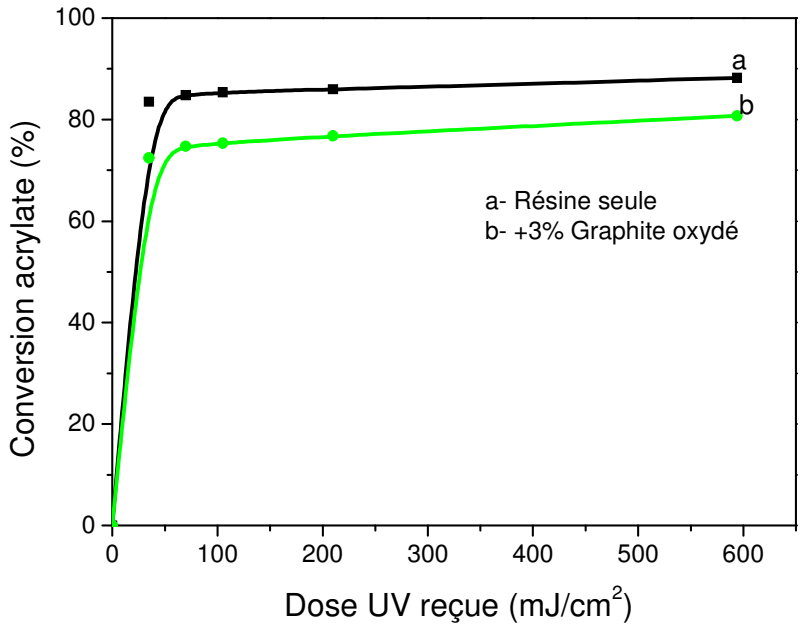


***Figure.15**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 3 % en masse de graphite oxydé, intensité de la lampe 500 mW/cm².*

c) Cas du graphite traité par électrolyse

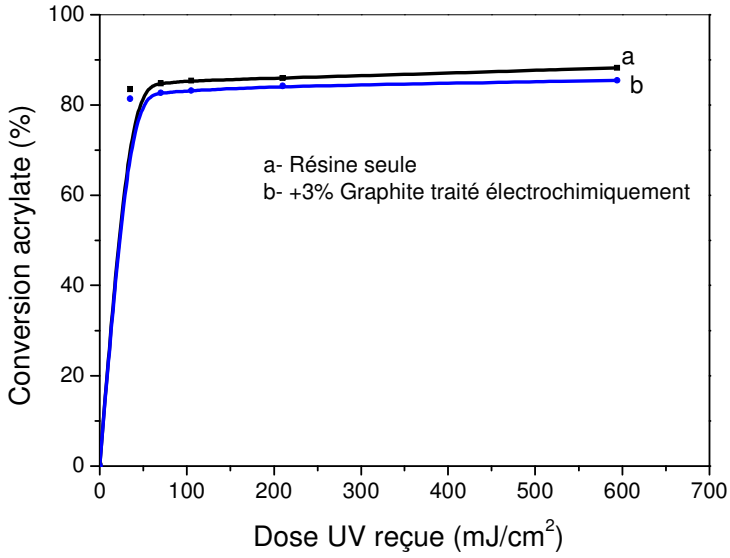


***Figure.16**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 3% de graphite traité électrochimiquement, intensité de la lampe 500 mW/cm²*

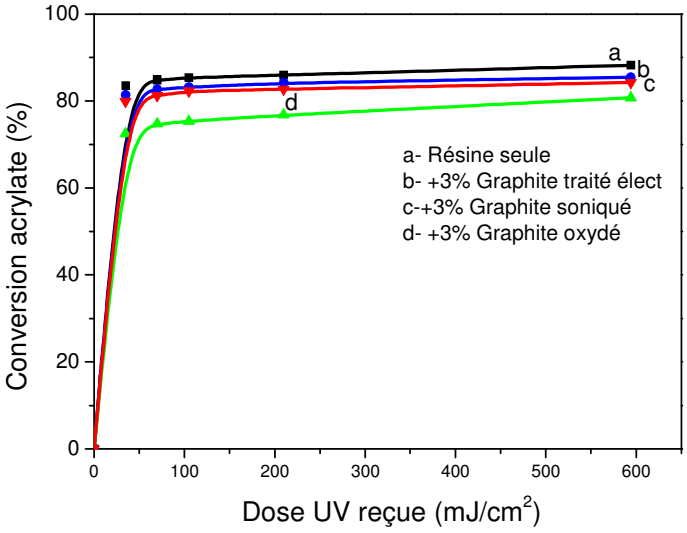


***Figure.17**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de différents Renforts de graphite traité (3% en masse chacun).*

Nous constatons que l'addition, de 3% en masse de graphite soniqué ou de graphite traité par électrolyse, à la résine ne modifie guère le profil de photopolymérisation, la concentration de

ces renforts n'étant pas suffisamment importante pour bloquer la pénétration du rayonnement ultraviolet.

1.1.2. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/noir d'acétylène

La formulation a été préparée à partir de:

- Ebecryl 8402 76% en masse.
- HDDA 20% en masse.
- Irgacure 819 3% en mase.
- Noir d'acétylène 1% en masse.

Le profil de polymérisation est le suivant (Fig.18) :

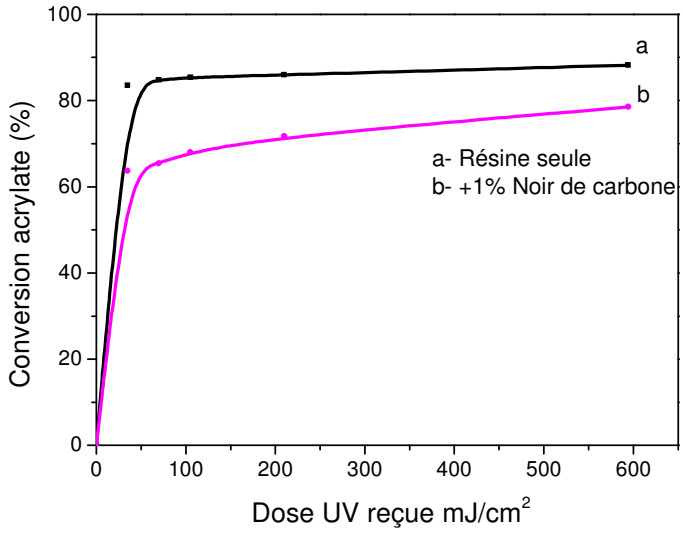


***Figure.18**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 1 % en masse de noir d'acétylène, intensité de la lampe 500 mW/cm^2.*

Comme le montre la figure 18, l'incorporation de 1 % de noir d'acétylène dans la matrice fait chuter le taux de conversion des acrylates de 10 %. Cet effet écran d'une si petite quantité est une autre preuve de la nanomètrie des particules de noir d'acétylène.

1.1.3. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/nanotube de carbone

La formulation a été préparée à partir de:

- Ebecryl 8402 76% en masse.
- HDDA 20% en masse.
- Irgacure 819 3% en masse.
- Nanotube de carbone 1% en masse.

Le profil de polymérisation est le suivant (Fig.19) :

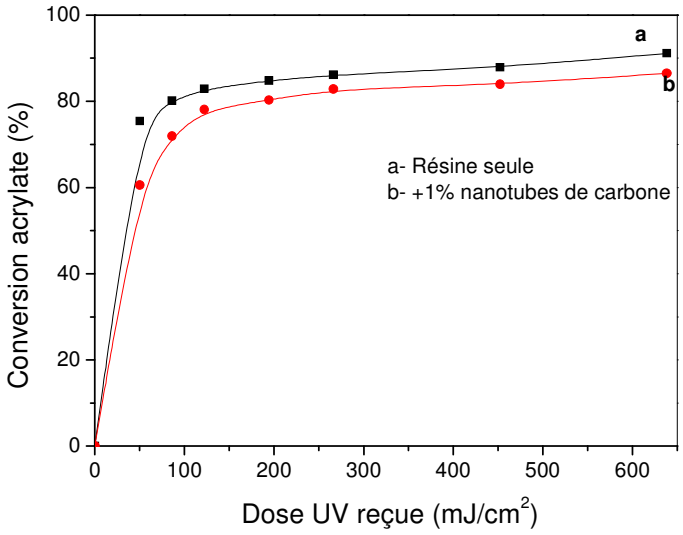


Figure.19: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 1% en masse de nanotube de carbone, intensité de la lampe 500 mW/cm².*

En ajoutant 1% en masse de nanotubes de carbone à la résine nous constatons que le profil de la cinétique de polymérisation est resté le même, l'opacité de l'échantillon n'étant pas suffisante pour stopper la pénétration du rayonnement UV.

1.2. Système époxyde

La formulation photopolymérisable que nous avons utilisée comprend les constituants suivants:

- ✓ Une résine époxyde (Uvacure 1500 de UCB Chemicals) de 93 à 97 % en masse;
- ✓ Un photoamorceur : sel de triarylsulfonium Sb_{F6} (Cyracure 6976 de Dow Chemicals à 3% en masse;
- ✓ Renforts : graphite (Prolabo), noir d'acétylène (Showa Denko) ou nanotubes de carbone (Arkéma) à différents pourcentages massiques.

La bande époxyde que nous avons suivie par spectroscopie infrarouge présente un maximum à 790 cm^{-1} (Fig.20). Les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25µm, à l'air et à température ambiante. Les films sont déposés sur une pastille de KBr et la polymérisation a été réalisée à l'aide de la lampe « Light source ; modèle L. 8033-02 AMO 164 ; 50HZ ». Les cinétiques de photopolymérisation sont représentées sur les figures 21-24.

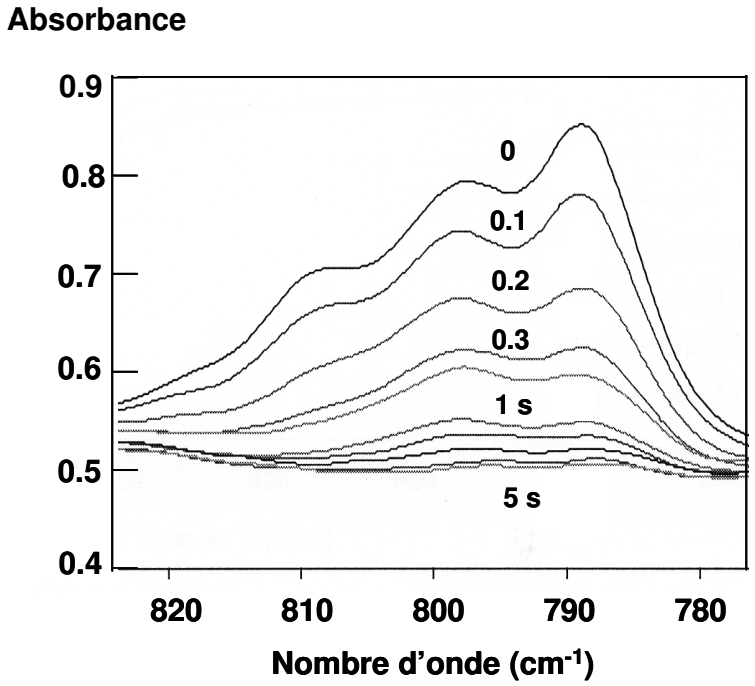


Figure.20: *Spectres IR de la résine diépoxyde chargée avant et après différents temps d'exposition. Epaisseur du film : 25µm. Intensité lumineuse : 500 mW/cm².*

1.2.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/ graphite

a) Cas du graphite traité aux ultrasons

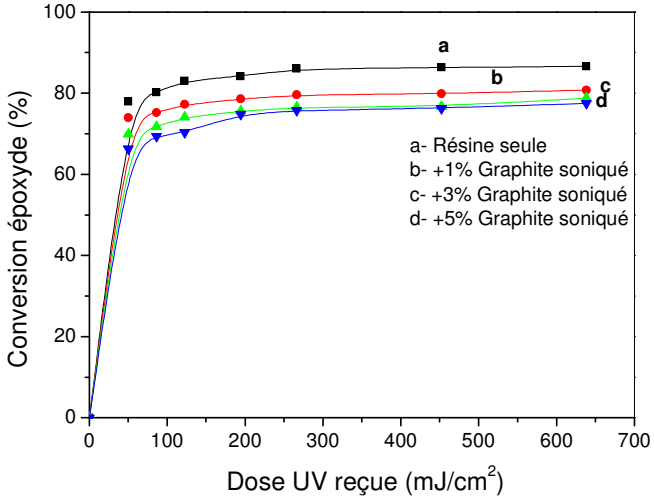


Figure.21: *Cinétique de polymérisation d'une résine époxyde avant et après addition de 1%, 3% et 5% en masse de graphite, épaisseur du film 25 µm.*

L'addition de graphite soniqué jusqu'à 5% en masse ne gêne pas le profil de polymérisation de la résine époxyde. Le taux de conversion final passe de 83 à 75%.

b) Cas du graphite oxydé

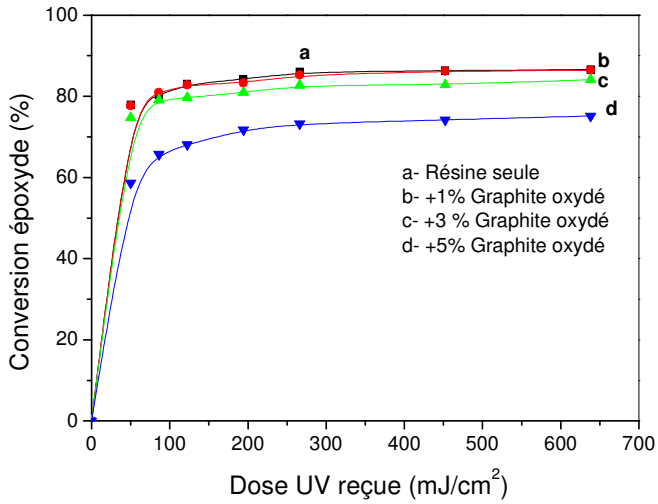


Figure.22: *Cinétique de polymérisation d'une résine époxyde avant et après addition de 1%, 3% et 5% en masse de graphite oxydé, épaisseur du film 25 µm.*

Nous constatons que pour des taux supérieurs à 3% en masse de graphite oxydé, la vitesse de polymérisation diminue sensiblement ainsi que le taux de l'époxyde qui est environ 20% inférieur à celui de la résine non chargée.

Nous pensons que le graphite oxydé agit par un double effet, celui de piège à protons générés par le photoamorceur et celui d'effet écran.

1.2.2. Cinétique de polymérisation d'un système époxyde/ noir d'acétylène

La formulation a été préparée à partir de:

- Uvacure 1500 à 96% en masse.
- Cyracure 6976 à 3% en masse.
- Noir d'acétylène 1% en masse.

Le profil de la cinétique de photopolymérisation est le suivant (Fig.23) :

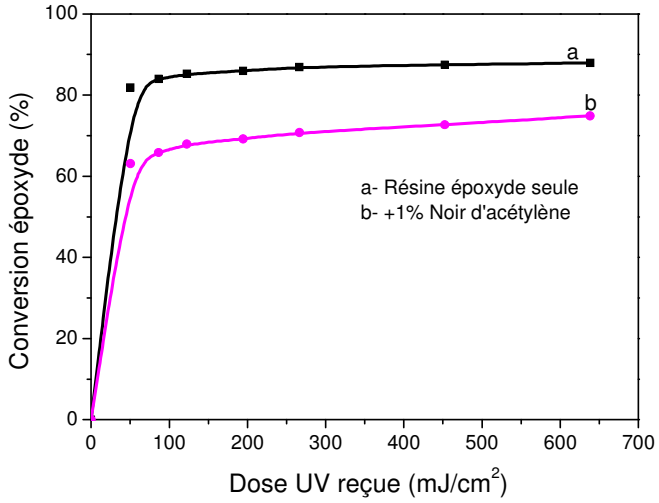


***Figure.23**: Cinétique de polymérisation d'une résine époxyde avant et après addition de 0.5% et 1%, en masse de noir d'acétylène, épaisseur du film 25 µm.*

Le noir d'acétylène provoque un effet ralentisseur nettement plus marqué que celui observé avec le graphite oxydé. Un taux de 0.5% en masse est déjà suffisant pour provoquer une diminution de 20% du taux de conversion final de l'époxyde. Ce résultat était prévisible puisque le noir d'acétylène est tout aussi fonctionnalisé que le graphite oxydé et qu'il présente un effet écran anti UV plus important.

1.2.3. Cinétique de polymérisation d'un système époxyde/ nanotube de carbone

La formulation a été préparée à partir de:

- Uvacure 1500 à 96% en masse.
- Cyracure 6976 à 3% en masse.
- Nanotubes de carbone à différents pourcentages massiques.

Le profil de la cinétique de photopolymérisation est le suivant (Fig.24) :

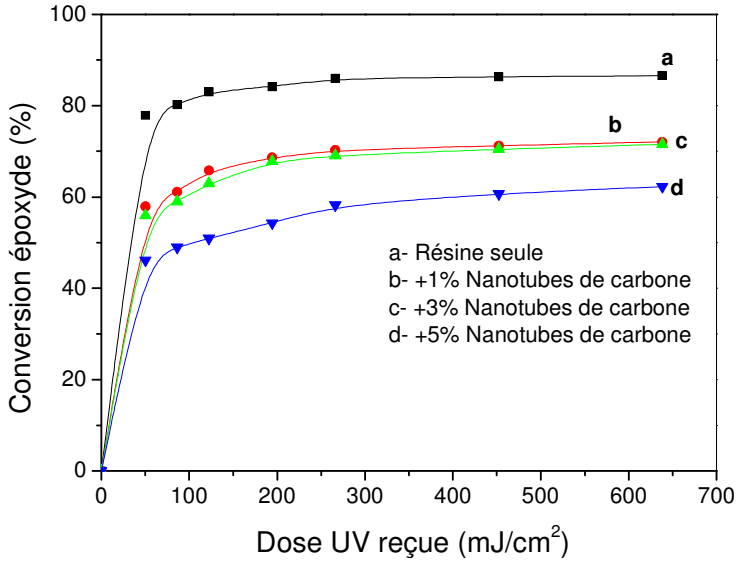


Figure.24: *Cinétique de polymérisation d'une résine époxyde avant et après addition de 1%, 3% et 5% en masse de nanotube de carbone, épaisseur du film 25 µm.*

L'incorporation de nanotube de carbone fait diminuer le taux de conversion des époxydes à cause de l'effet écran des nanoparticules de carbone.

1.3. Système acrylate/époxyde

Les formulations photopolymérisables que nous avons utilisées comprennent les constituants suivants :

- Une résine époxyde (Uvacure 1500 de UCB Chemicals) et une résine acrylate (Ebecryl 8402 de UCB Chemicals);
- L'HDDA;
- Des photoamorceurs, Cyracure 6976 et Darocur 1173 de (Ciba Specialty Chemicals);
- Renforts : graphite (Prolabo), noir d'acétylène (Showa Denko), nanotubes de carbone (Arkema) à différents pourcentages massiques.

Les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25 µm, à l'air et à température ambiante. Les films sont déposés sur une pastille de KBr.

Nous avons suivi par spectroscopie infrarouge la bande de la liaison acrylate à 810 cm^{-1} et la bande des époxydes à 790 cm^{-1}. Les études ont montré que les deux processus de polymérisation se développent simultanément mais indépendamment l'un de l'autre (Fig. 25-28).

1.3.1. Cinétique de polymérisation d'un système acrylate/époxyde/graphite

a) Cas du graphite traité aux ultrasons

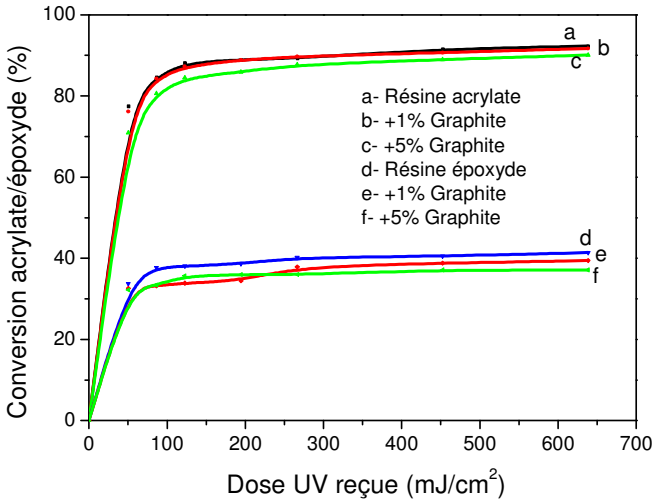


Figure.25: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate/ époxyde avec 1% et 5% en masse de graphite soniqué, épaisseur du film 25 µm.*

b) Cas du graphite oxydé

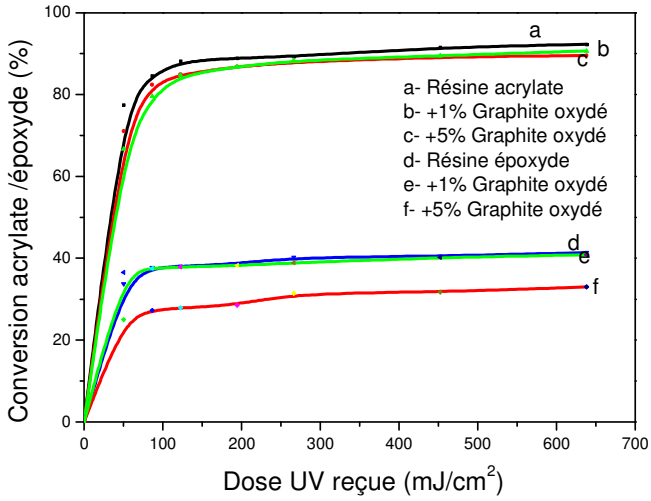


Figure.26: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate/époxyde avec 1% et 5% en masse de graphite oxydé, épaisseur du film 25 µm.*

1.3.2. Cinétique de polymérisation d'un système acrylate/époxyde/noir d'acétylène

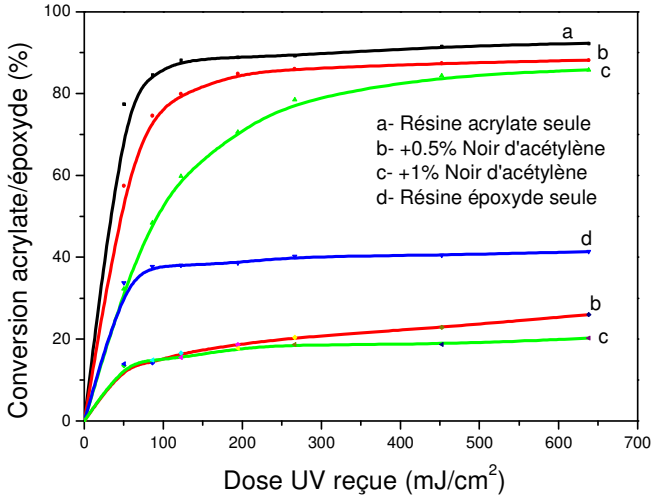


Figure.27: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate/ époxyde avant et après addition de 0,5 et 1% en masse de noir d'acétylène, épaisseur du film 25 µm.*

L'analyse des résultats illustrés par les figures 25-28 se recoupe bien avec celle faite pour les systèmes acrylates et époxydes seuls.

En effet, dans les systèmes mixtes (acrylate/époxyde) les polymérisations se produisant séparément, nous retrouvons le concept du double effet (piège à protons et effet écran) induit par l'incorporation aussi bien du graphite oxydé ou du noir d'acétylène.
La polymérisation de l'époxyde est moins complète en présence de l'acrylate, l'effet gel augmente et par conséquent la mobilité diminue.

2. *Synthèse par système redox*

L'effet écran que provoque l'incorporation de renforts de carbone constitue un handicap majeur pour la synthèse de films épais par voie photochimique, nous nous sommes intéressés à une autre voie de synthèse, la polymérisation amorcée par un système redox, qui consiste à utiliser un couple oxydant/réducteur. L'utilisation d'un agent réducteur nous a permis d'opérer à plus basse température, tout en augmentant la vitesse de polymérisation.
Habituellement pour polymériser un système acrylate en présence d'un agent oxydant seul (généralement le peroxyde de benzoyle) il faut chauffer à 80°C pendant plus de deux heures.
Nous avons commencé notre étude par une évaluation de la durée de vie d'une formulation à base de polyuréthaneacrylate (Ebecryl 8402) contenant le couple redox, composée du peroxyde de benzoyle (BPO) associé à l'agent réducteur la N,N-diméthyl-p-toluidine (DMT) introduite à différentes concentrations.
La durée de vie d'une formulation est le temps au bout duquel la résine prend en masse à température ambiante. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 1.

Systèmes amorcés	**Durée de vie à température ambiante**
1% BPO-1%DMT	Prise en masse immédiate
2%BPO-1%DMT	Prise en masse immédiate
0 ,5%BPO-0,5%DMT	3minutes
0,2%BPO-0,2%DMT	> 2 heures

Tableau 1: *Durée de vie de formulations contenant l'Ebécryl 8402 et le système redox BPO/DMT avec différentes concentrations et à température ambiante.*

Au cours de l'élaboration de films épais de nanocomposites, nous avons conjugué la voie redox et la voie photochimique (dual-cure) pour éviter que les matériaux synthétisés ne soient collant en surface.

La spectroscopie infrarouge ATR nous a permis de confirmer que la polymérisation se fait aussi bien superficiellement qu'en profondeur. La figure 28 montre qu'après polymérisation, le taux en double liaisons d'acrylate résiduelles d'un film de 2 mm d'épaisseur contenant 2% en masse de noir d'acétylène, est pratiquement le même que celui de la résine non chargée. L'analyse réalisée sur les deux faces supérieure et inférieure des échantillons conduit au même résultat, ce qui démontre l'homogénéité de la polymérisation.

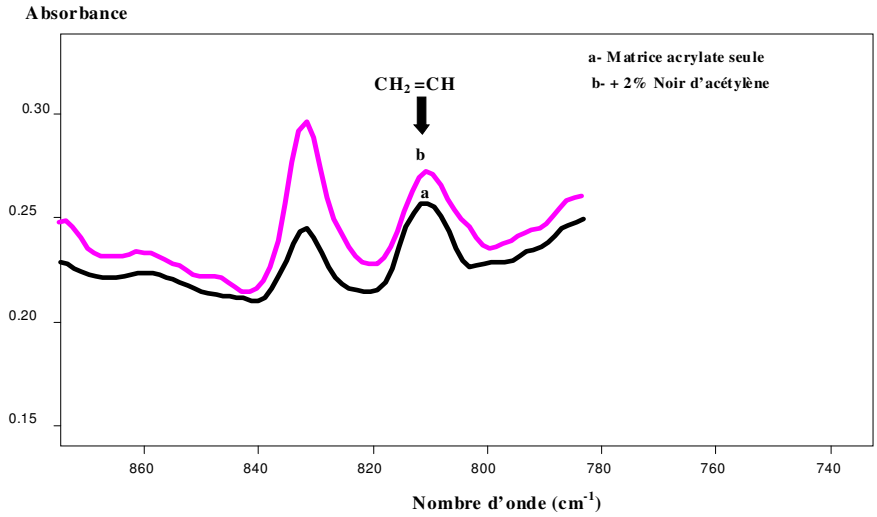


Figure 28: *Spectre ATR d'une matrice acrylate et d'un nanocomposite à 2 % en masse de noir d'acétylène ; couple redox : BPO/DMT (1% en masse chacun), température ambiante.*

2.1. Cinétique de polymérisation d'un système acrylate/carbone

Nous avons constaté que l'addition d'un agent réducteur au BPO provoque une forte élévation de la température de l'échantillon au cours de la polymérisation due à l'exothermicité de cette réaction ultrarapide. La cinétique de polymérisation de la résine Eb-8402 avec et sans renfort, amorcée par le système BPO/DMT, a été étudiée par spectroscopie IR. Etant donné que la réaction est très rapide à température ambiante avec le système (BPO 1% et 1%DMT), nous avons opéré à des concentrations de l'ordre de 0.5%, les échantillons étant laminés par un film de polypropylène en raison de l'effet inhibiteur de l'oxygène de l'air sur la polymérisation radicalaire.

La figure 29 présente les cinétiques de polymérisation ; les films analysés sont constitués d'un système bicomposant.

Composant **A** comprend:

- Ebecryl 8402;
- HDDA (20%);
- BPO 0,5% en masse;
- renfort (graphite ou noir d'acétylène).
- Composant **B** comprend:
- Ebecryl 8402;
- HDDA (20%) en masse;
- DMT 0,5% en masse;
- Renfort (graphite ou noir d'acétylène).

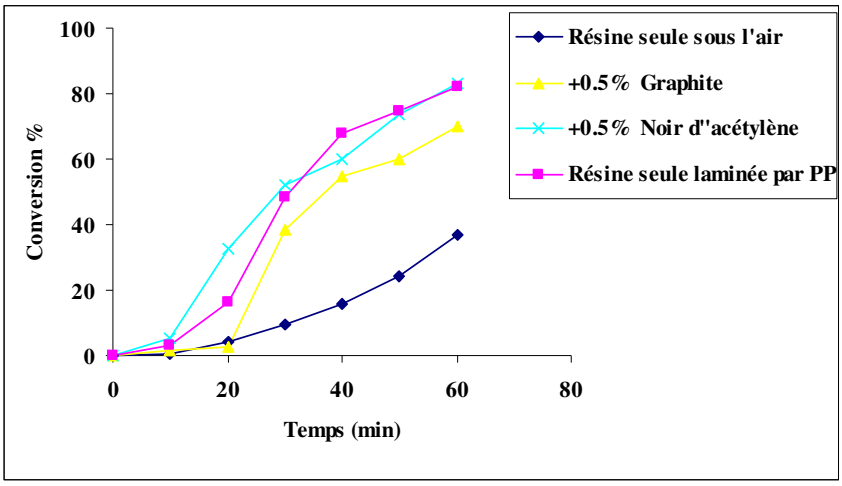


***Figure.29**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate (Ebecryl 8402) avant et après addition de 0.5% en masse de graphite et de noir d'acétylène épaisseur du film 25 µm.*

L'analyse de la figure 29 permet de constater qu'il ya un effet accélérateur du graphite et du noir d'acétylène sur la polymérisation.

2.2. Effet de l'épaisseur du film nanocomposite

L'agent réducteur exalte fortement les propriétés du BPO. Nous avons évalué l'exothermicité qui en découle en fonction de l'épaisseur du film et de la nature du support sur lequel se fait la réaction de polymérisation (Fig. 30-34). Les températures sont suivies par pyrométrie IR.

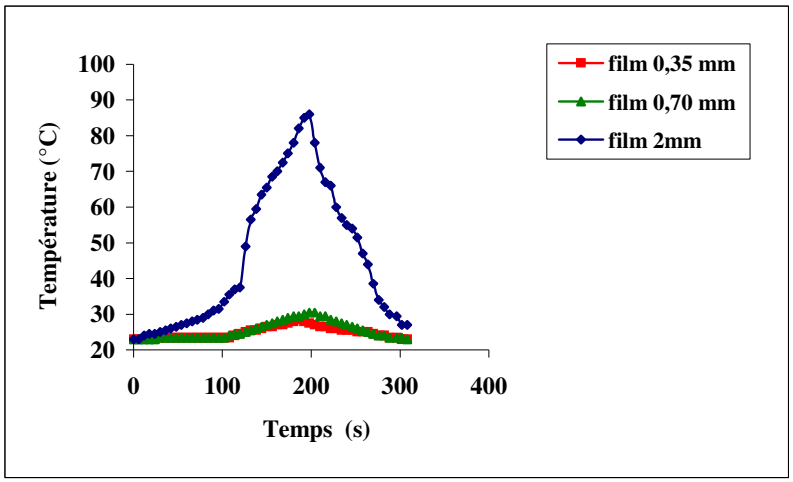


***Figure.30**: Effet de l'épaisseur du film sur la température de la réaction de polymérisation d'une résine acrylate.*

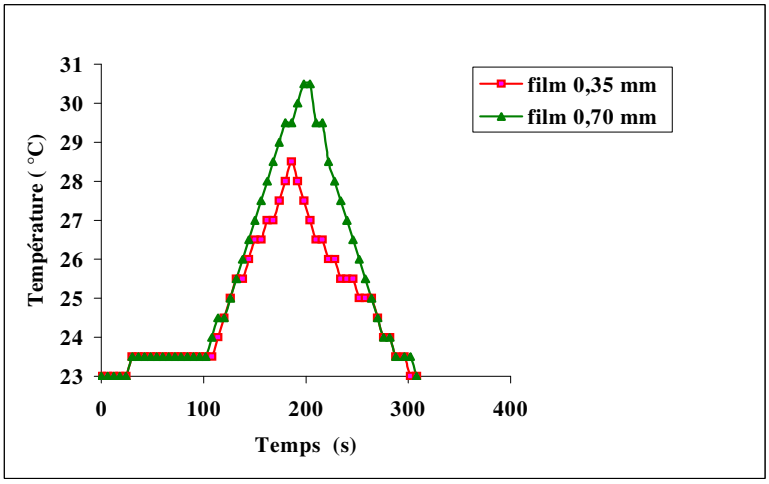


***Figure.31**: Effet de l'épaisseur du film sur la température de la réaction de polymérisation d'une résine acrylate.*

Nous remarquons (Fig. 30 et 31) que la température du milieu réactionnel augmente avec l'augmentation de l'épaisseur. Dans les films minces, la déperdition de chaleur se fait par la surface.

2.3. Effet de la nature du support

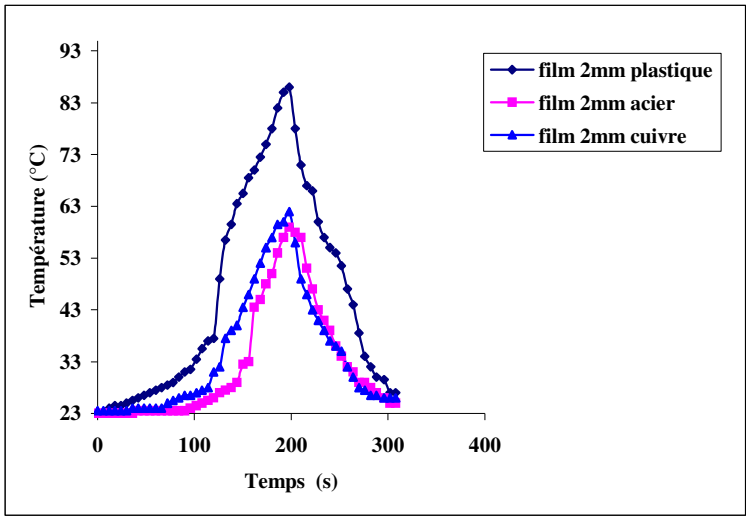


Figure.32: *Effet de la nature du support sur la température de la réaction de polymérisation d'une résine acrylate, épaisseur du film 2 mm.*

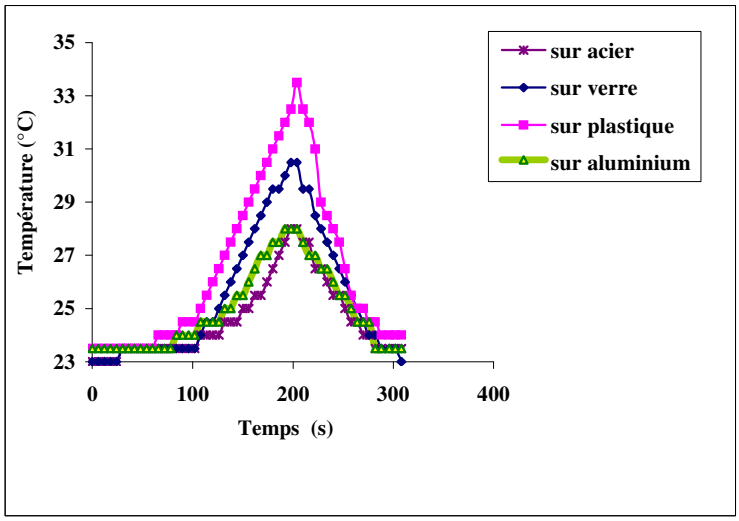


Figure.33: *Effet de la nature du support sur la température de la réaction de polymérisation d'une résine acrylate, épaisseur du film 0.7 mm.*

L'exothermicité de la polymérisation par le système redox est fortement dépendante de la nature du support sur lequel se fait la réaction. Les meilleurs résultats sont obtenus sur un support en plastique ou en verre ; les métaux fortement conducteurs thermiques, dissipent une bonne partie de la chaleur (Fig. 32-33).

2.4. Effet de la nature du renfort

Nous nous sommes également intéressés à évaluer l'exothermicité de la polymérisation en présence de différents renforts de carbone sur des films épais (Fig.34).

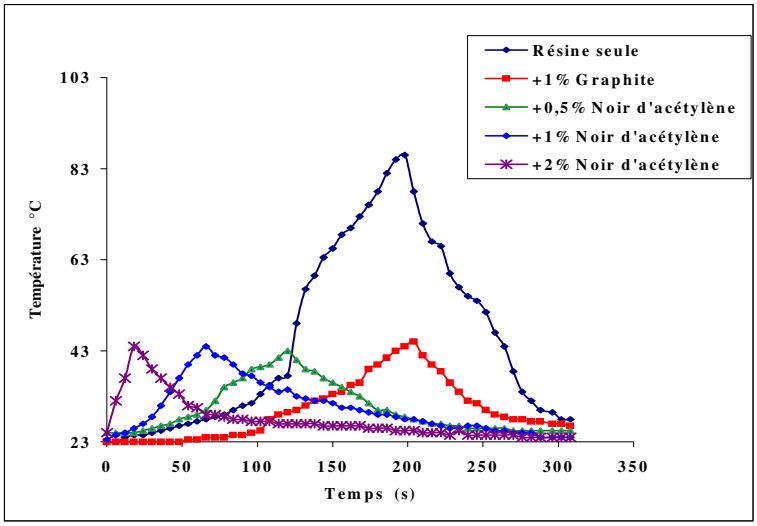


Figure 34 **:** *Effet carbone sur le temps et la température de polymérisation d'une résine acrylate, épaisseur du film 2 mm.*

Nous remarquons en analysant cette figure que l'addition de noir d'acétylène ou de graphite a pour effet de diminuer le pic de température dont le maximum passe de 90°C à 50°C. Ceci est dû au fait que ces composés étant des corps noirs, absorbent une partie de l'énergie dégagée par la polymérisation exothermique. Par ailleurs, le noir d'acétylène agit comme un catalyseur de la réaction puisqu'il réduit notablement la durée de polymérisation. Ainsi, la température maximale est atteinte après 20s en présence de 2% en masse de noir d'acétylène, au lieu de 200s dans le cas de la résine pure (Fig.35). Nous pensons qu'il se forme un complexe activé entre la résine et la partie amorphe fonctionnalisée du noir d'acétylène, et que celui-ci contribue à amorcer la réaction en chaîne.

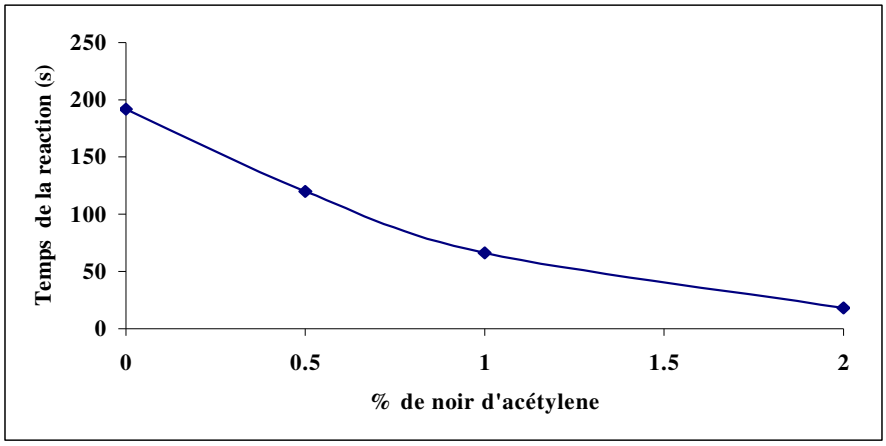


Figure 35: *Effet catalytique du noir d'acétylène.*

IV. Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts de carbone

Notre étude a porté sur un certain nombre de propriétés: opacité, module d'élasticité, température de transition vitreuse, énergie de surface et conductivité.

1. Opacité-effet écran

Nous avons vu précédemment que pour des concentrations de 10% en graphite et de 1% en noir d'acétylène, le taux de polymérisation chute d'environ 10%, un effet attribué à la pénétration réduite du rayonnement UV dans ces polymères chargés. Nous avons essayé de mettre en évidence l'effet écran du graphite et du noir d'acétylène en enregistrant les spectres UV- visible d'échantillon contenant ces renforts à différentes concentrations (Fig. 36, 37).

1.1. Cas du graphite traité aux ultrasons

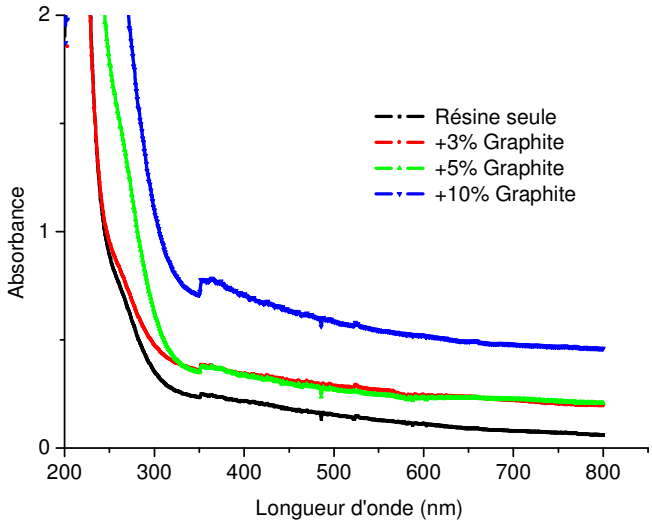


Figure.36: *Effet écran de films de 25 µm de nanocomposite acrylate/ graphite soniqué.*

1.2. Cas du noir d'acétylène

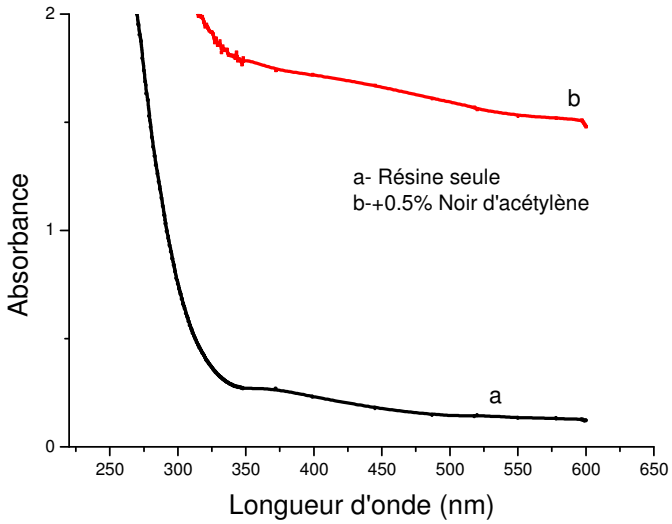


Figure 37: *Effet écran de films de 25µm de nanocomposite acrylate/ noir d'acétylène*

La différence de comportement entre le noir d'acétylène et le graphite est due à la taille de leurs particules (l'effet écran semblable avec 0,5% de noir d'acétylène et 10% de graphite).

Mais dans les deux cas, la synthèse par voie photochimique s'avère inadéquate pour obtenir des éprouvettes de quelques millimètres d'épaisseur.

2. *Propriétés viscoélastiques*

La spectroscopie mécanique ou DMA (analyse mécanique dynamique) nous a permis d'étudier les propriétés viscoélastiques (module d'élasticité, tangente delta…) de nos matériaux en fonction de la température.

Nous avons préparé des échantillons épais à différents nanorenforts carbonés en utilisant la voie redox. Les mesures de la variation du module d'élasticité et de la tangente delta avec la température nous permettent d'accéder au module d'Young et à la température de transition vitreuse (T_g) (Fig.38-58).

2.1. Nanocomposites acrylate/graphite

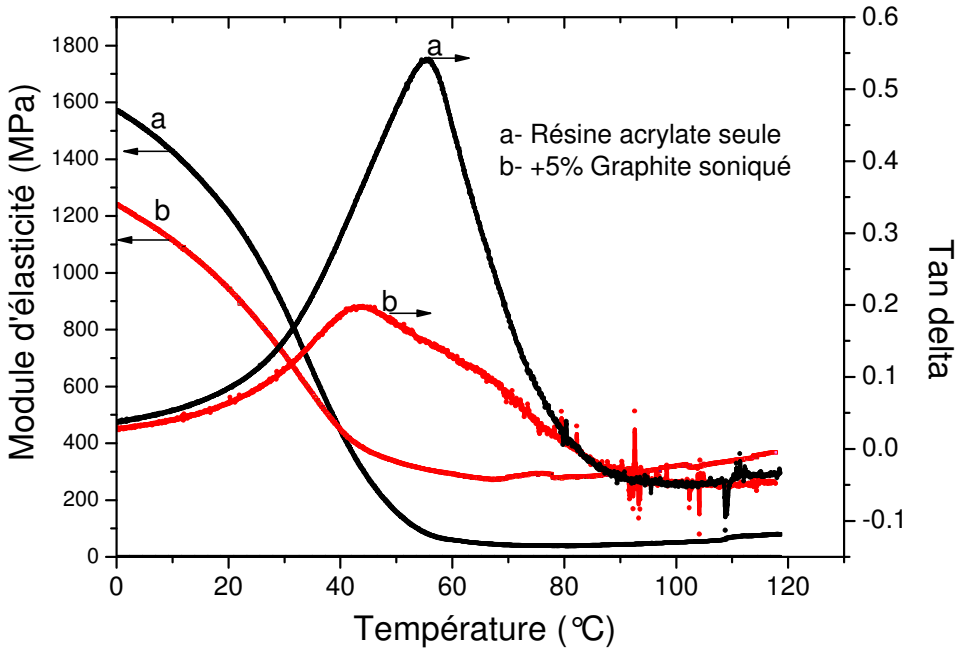


***Figure.38**: Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/graphite graphite soniqué.*

L'analyse des propriétés viscoélastiques des nanocomposites à renfort graphitique a permis de montrer que le graphite joue le rôle de lubrifiant (diminution du module d'Young, de la Tg et augmentation de la résilience aux chocs).

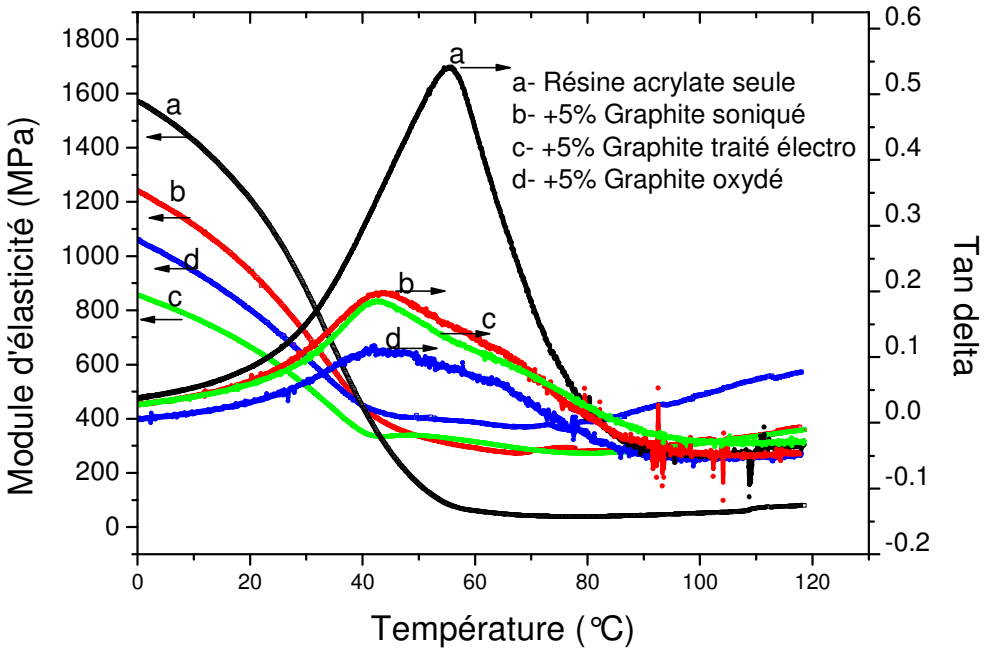


Figure.39: *Module d'élasticité et tangente delta de systèmes acrylate/graphite soniqué , acrylate/graphite oxydé et acrylate/graphite traité électrochimiquement.*

La figure 38 montre que l'incorporation de 5% en masse de graphite soniqué diminue la Tg, cet effet est également constaté dans le cas du graphite oxydé et du graphite traité électrochimiquement à 5% en masse chacun (Fig.39), les Tg passent respectivement de 57°C pour la résine seule à 43°C pour les différents types de graphite.

Dans le même temps nous remarquons une diminution du module d'élasticité avec la température (Fig. 38, 39).

La figure 40 regroupe les valeurs des différents modules d'Young à 25°C obtenus pour la résine seule et pour les différents nanocomposites à 5% en masse de graphite soniqué, de graphite oxydé et de graphite traité par électrolyse. Ces différentes diminutions (Tg, module d'élasticité et module d'Young) impliquent que le graphite joue le rôle de lubrifiant dans les matériaux mis au point. Cet effet est confirmé par les mesures de résilience aux chocs où nous

observons une augmentation de la résistance des matériaux renforcés comparativement à la matrice seule (Fig. 42).

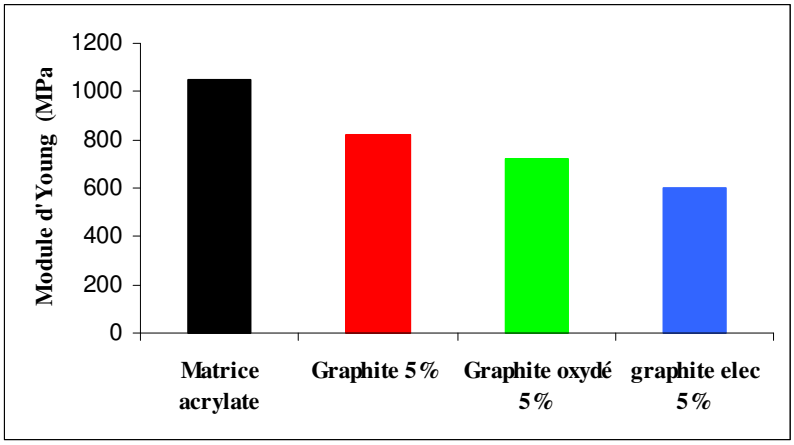


***Figure.40**: Module d'Young à 25°C de systèmes acrylate/graphite soniqué, acrylate/graphite oxydé et acrylate/graphite traité électrochimiquement.*

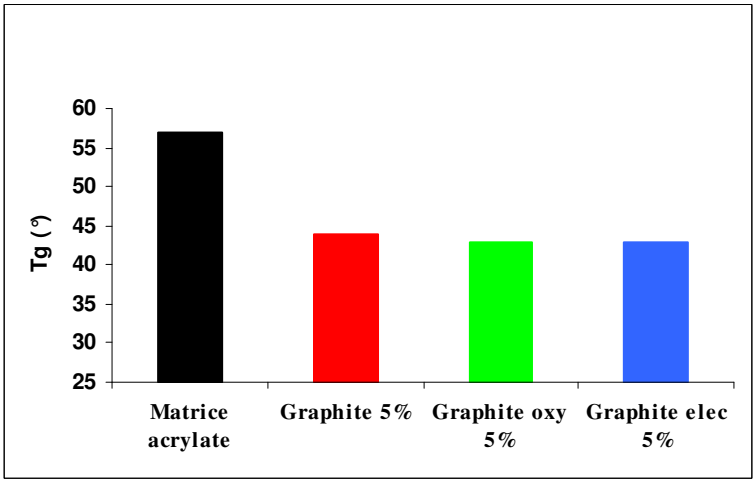


***Figure.41**: Température de transition vitreuse de systèmes acrylate/graphite, acrylate/graphite oxydé. et acrylate/graphite traité électrochimiquement*

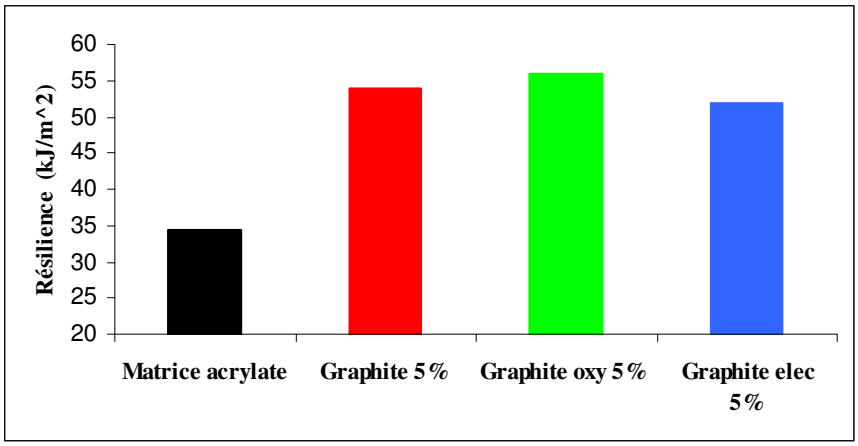


Figure.42: *Résilience de systèmes acrylate/graphite, acrylate/graphite oxydé et acrylate/graphite traité électrochimiquement.*

2.2. Nanocomposites acrylate/ noir d'acétylène

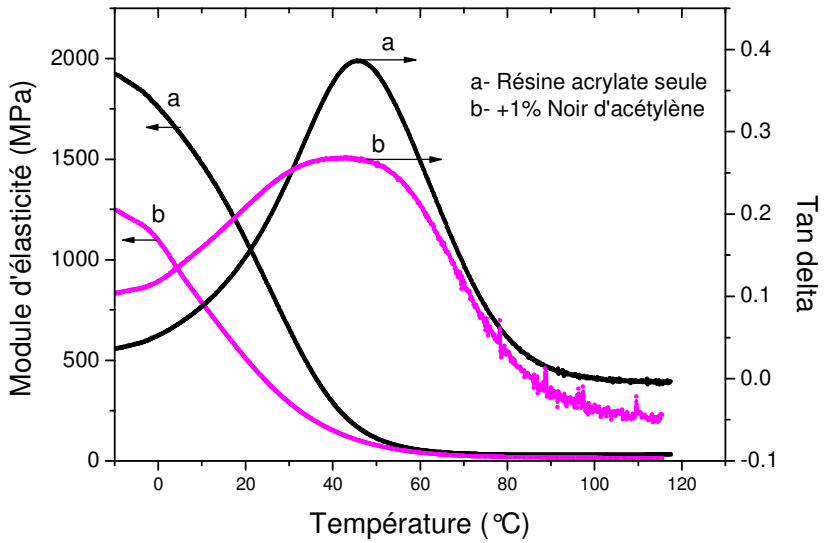


Figure.43: *Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/noir d'acétylène.*

Dans ce cas aussi, l'effet lubrifiant a été mis en évidence.

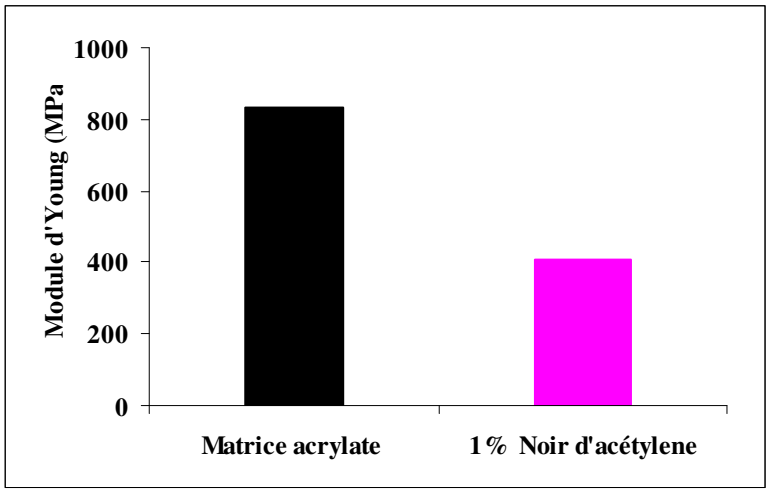


Figure.44: *Module d'Young à 25°C d'un système acrylate/noir d'acétylène*

Nous remarquons que l'addition du noir d'acétylène d'une concentration de 1% en masse est suffisante pour faire chuter le module d'Young à 25°C de 880 à 390 MPa (Fig.44). Le matériau devient plus élastique; ce gain en élasticité est confirmé par la valeur de la température de transition vitreuse qui passe de 48°C pour la matrice seule à 34°C pour le nanocomposite à 1 % de noir d'acétylène (Fig. 45).

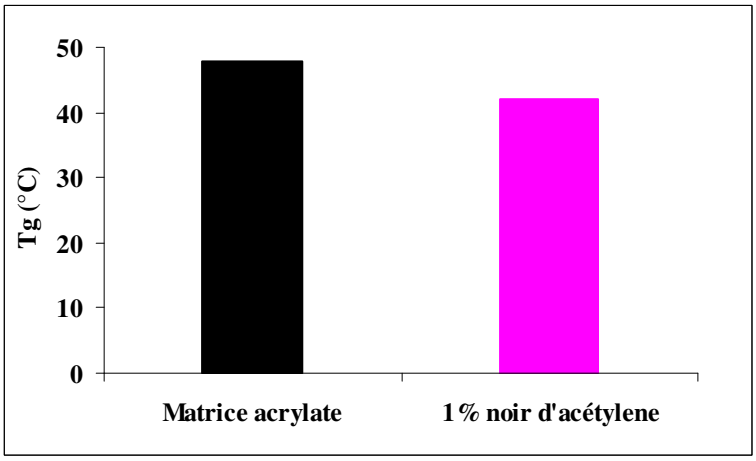


Figure.45: *Température de transition vitreuse d'un système acrylate/noir d'acétylène*

Les mesures de la résilience aux chocs confirment également ce résultat, en effet la résilience passe de 18 kJ/m^2 pour la matrice seule à 23 kJ/m^2 pour le nanocomposite à 1% de noir d'acétylène (Fig. 46).

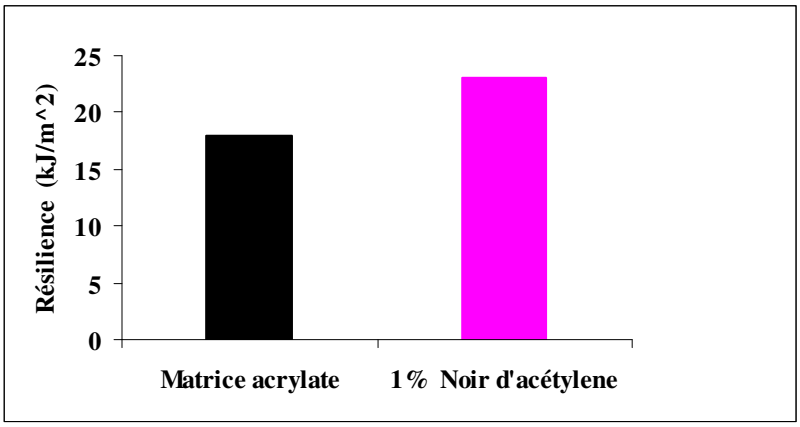


***Figure.46**: Résilience à la traction aux chocs de systèmes acrylate/noir d'acétylène.*

2.3. Nanocomposite acrylate/époxyde/graphite

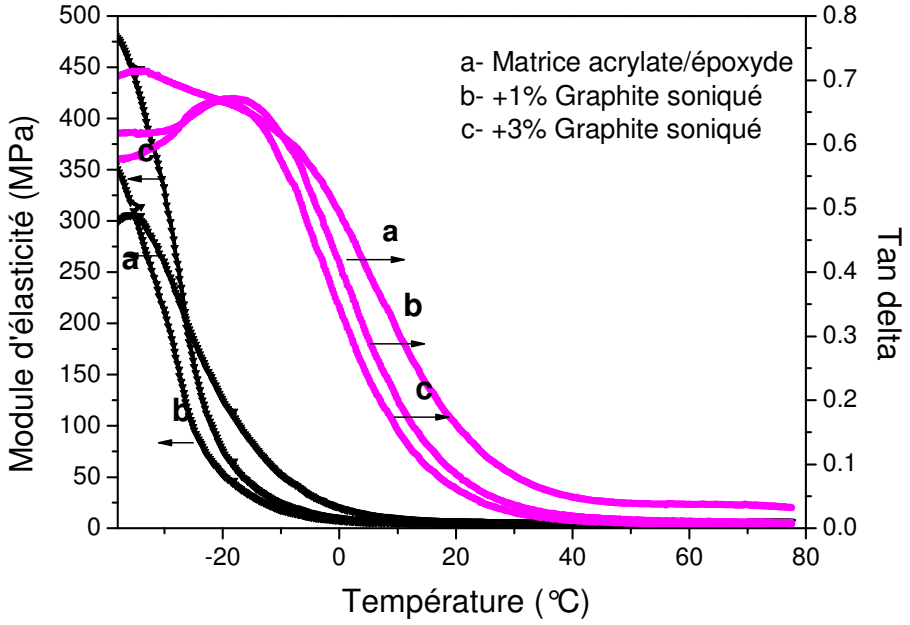


***Figure.47**: Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/époxyde/graphite.*

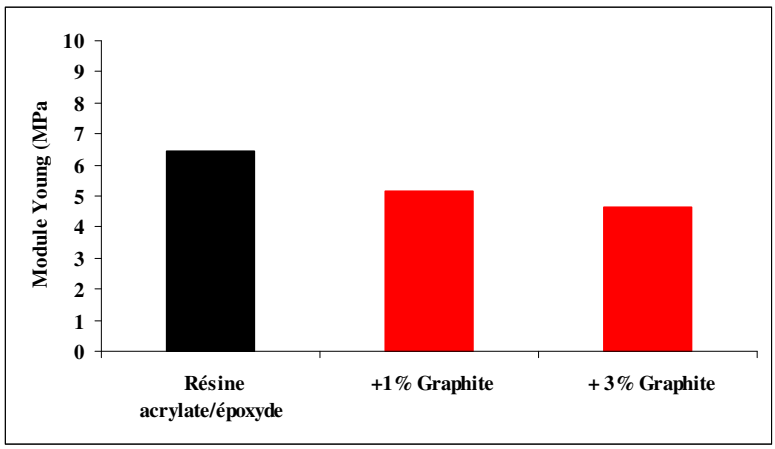


Figure.48: *Module d'Young à 25°C d'un système acrylate/époxyde/graphite.*

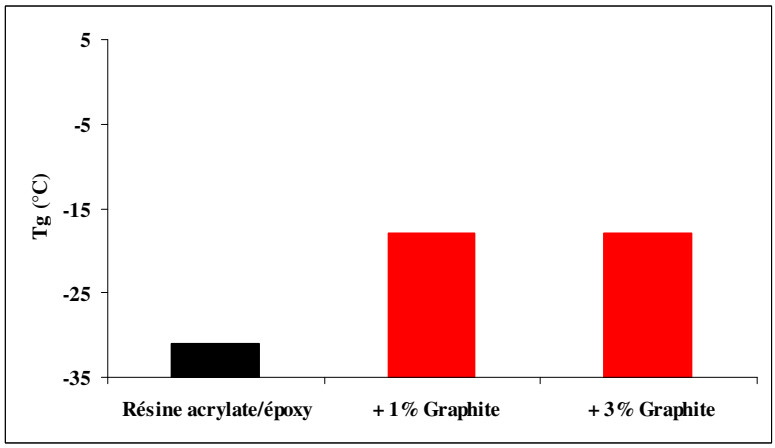


Figure.49: *Température de transition vitreuse d'un système acrylate/époxyde/graphite.*

L'analyse mécanique dynamique a révélé que les nanocomposites acrylate/époxyde/graphite étaient plus « rigide » que la matrice correspondante. La Tg passe de -30°C à -20°C pour les différents échantillons de nanocomposites analysés (Fig. 47, 49). Par contre dans tous les cas nous observons un module d'Young à 25°C constant, environ 5 MPa (Fig.48). Les mobilités des chaînes sont voisines à 25°C car les matériaux présentent des Tg très basses.

2.4. Nanocomposite acrylate/époxyde/graphite oxydé

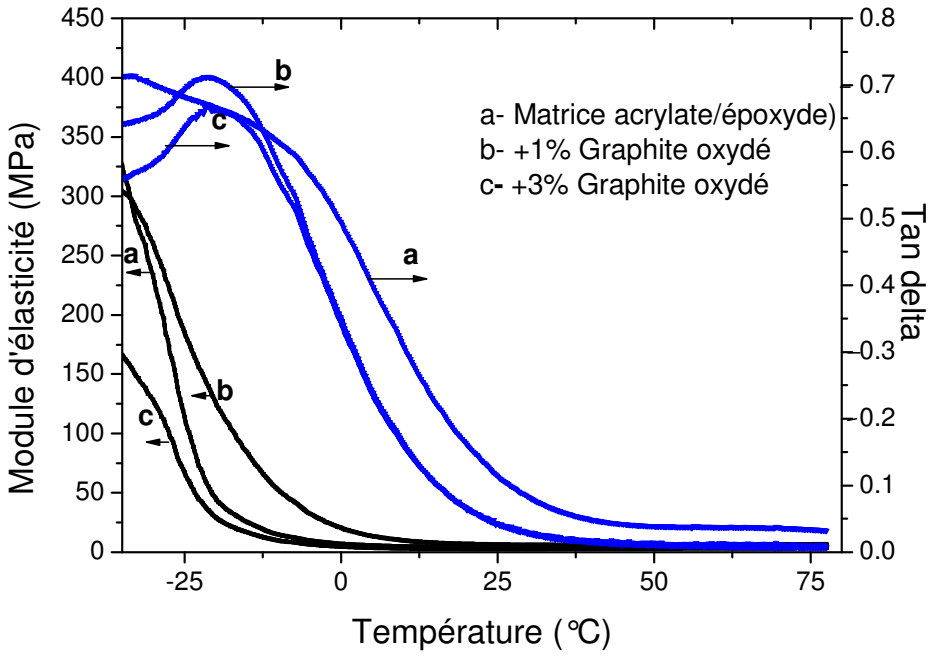


***Figure.50**: Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/époxyde/graphite oxydé.*

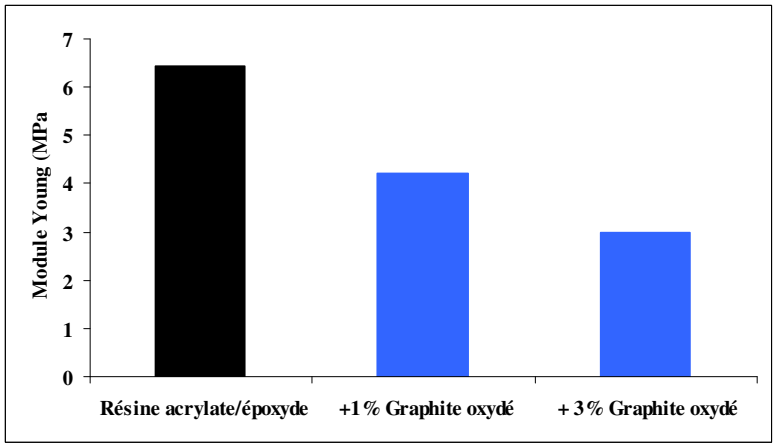


***Figure.51**: Module d'Young à 25°C d'un système acrylate/époxyde/graphite oxydé.*

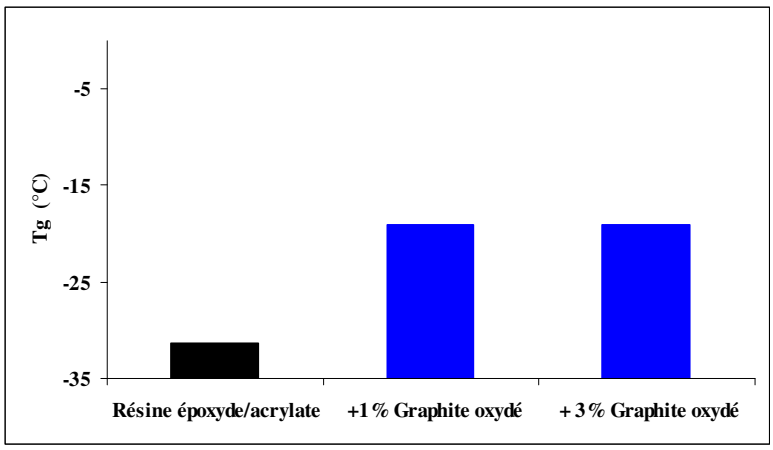


***Figure.52**: Température de transition vitreuse d'un système acrylate/époxyde/graphite oxydé.*

La lecture des résultats illustrés sur les figures 50-52, montrent également que les nanoparticules du graphite oxydé apportent un plus de rigidité à la matrice dont la Tg est de l'ordre de -30°C. En effet la résine époxyde ne polymérise pas lors d'un amorçage de la polymérisation radicalaire avec un système redox ; elle reste donc liquide et va lubrifier le réseau acrylate polymérisé. Les matériaux synthétisés étant très élastiques, ils présentent donc à 25°C des modules d'Young identiques (≈ 5MPa) (Fig.51).

Comparativement aux nanocomposites à matrice acrylate, les nanocomposites acrylate/ époxyde/carbone possèdent des Tg cent fois inférieur, ce sont des élastomères.

2.5. Nanocomposite acrylate/époxyde/noir d'acétylène

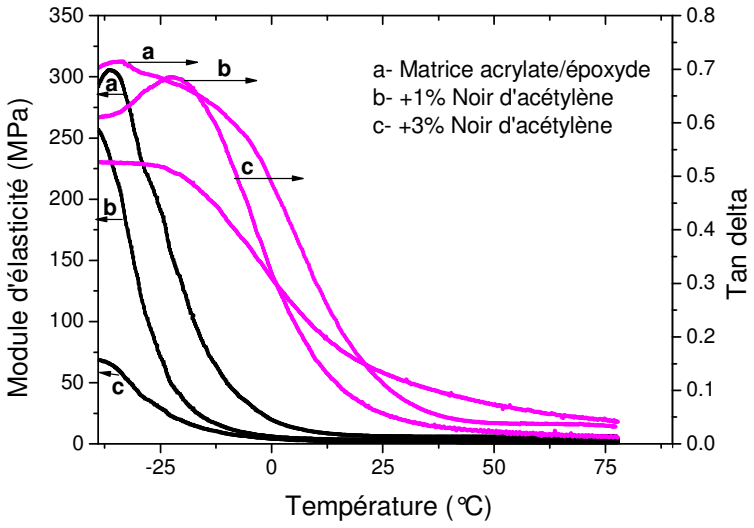


***Figure.53**: Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/époxyde/noir d'acétylène.*

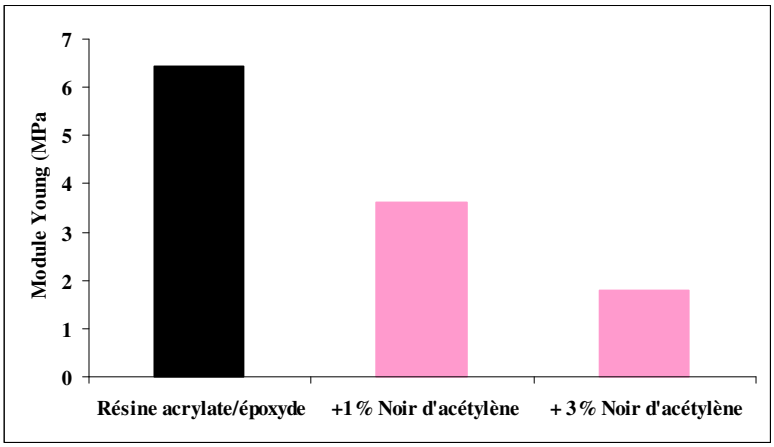


Figure.54: *Module d'Young à 25°C d'un système acrylate/époxyde/noir d'acétylène*

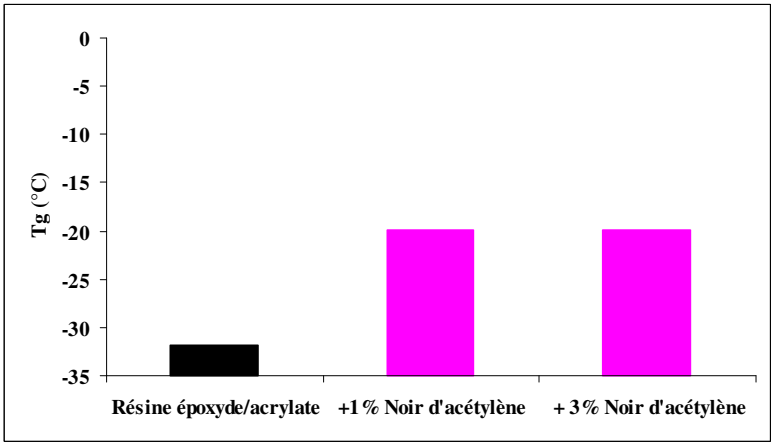


Figure.55: *Température de transition vitreuse d'un système acrylate/époxyde/noir d'acétylène.*

L'analyse des figures 53-55, révèle les mêmes conclusions que précédemment (augmentation de la Tg et constance dans le module d'Young à 25°C). Le noir d'acétylène incorporé produit les mêmes effets sur les propriétés viscoélastiques que le graphite soniqué et le graphite oxydé.

2.6. Nanocomposite acrylate/époxyde/nanotube de carbone

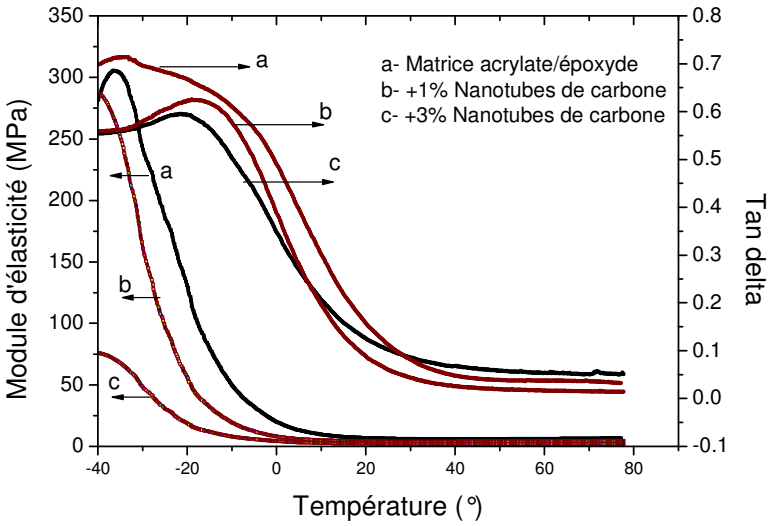


***Figure.56**: Module d'élasticité et tangente delta d'un système acrylate/époxyde/nanotube de carbone.*

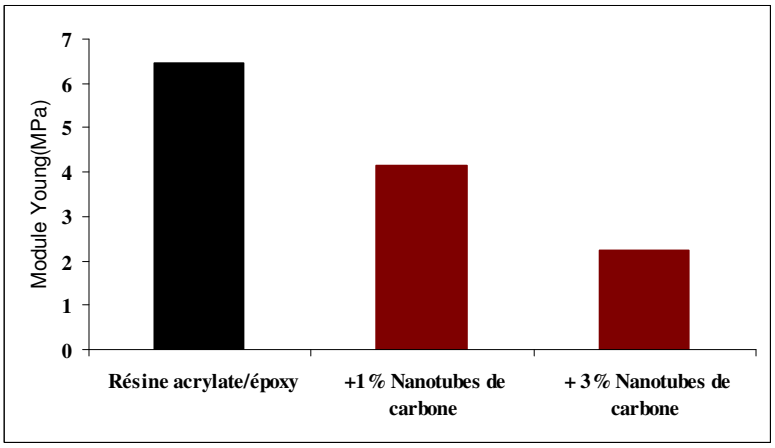


***Figure.57**: Module d'Young à 25°C d'un système acrylate/époxyde/nanotube de carbone.*

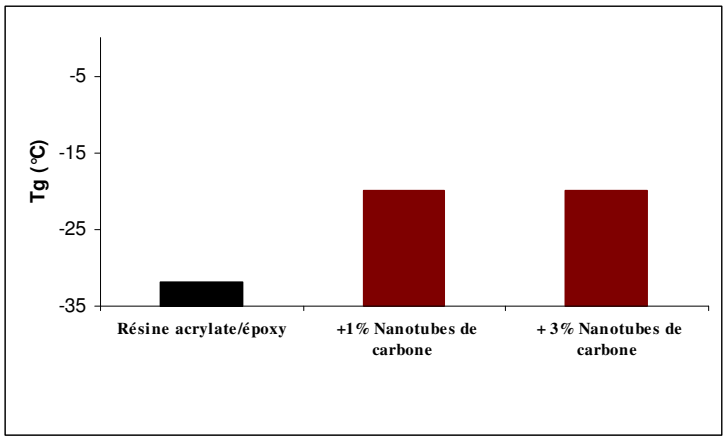


Figure.58: *Température de transition vitreuse d'un système acrylate/époxyde/nanotube de carbone.*

A travers les figures 56-58, nous constatons que les nanotubes de carbone introduits dans la matrice induisent les mêmes conséquences que les autres types de nanoparticules de carbone. En effet les Tg des nanocomposites à 1 ou 3% en masse de nanotubes de carbone sont supérieures à ceux de la résine acrylate/époxyde (Fig.58). Les matériaux obtenus étant des élastomères, nous constatons (Fig.57) que les modules d'Young à 25°C varient très peu.

3. *Energies de surface de matériaux nanocomposites*

Pour déterminer l'énergie de surface γ_s de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode de la goutte posée. La technique est basée sur la mesure de l'angle θ que fait le bord de la goutte avec le plan. Le calcul de cette énergie est déterminé graphiquement. On trace cosθ en fonction de $(\gamma_L^D)^{1/2}/\ \gamma_L$. et on obtient alors une droite coupant l'axe des ordonnées en -1 et de pente $2\sqrt{\gamma_S^D}$ (Fig.59). On a alors accès à γ_S^D .

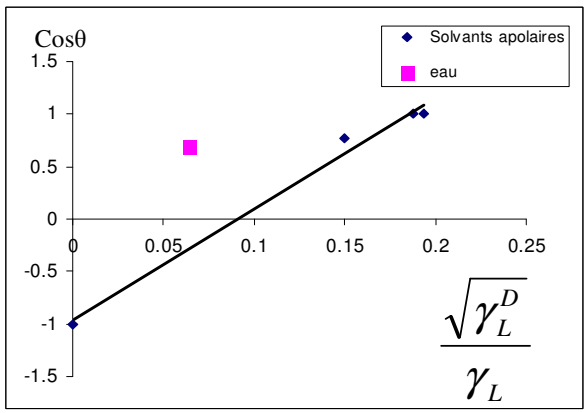


Figure.59: *Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite*

1) La pente de la droite est égale à $2\sqrt{\gamma_S^D}$

γ_S^D : Composante dispersive= énergie de surface.

2) La différence entre le point (eau) et la droite = $\frac{2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L}$

γ_L^P : Composante polaire de l'eau = 51mJ/m^2

γ_L : Tension superficielle totale de l'eau = 72, 8mJ/m^2

γ_S^P : Composante polaire de l'énergie de surface

γ_S : Energie de surface totale = $\gamma_S^P + \gamma_S^D$

3.1. Energie de surface de nanocomposites acrylate/graphite

Nous avons utilisé les formulations suivantes :

- Résine Ebécryl 8402
- 20% de HDDA
- 3% Darocur1173
- Graphite (1-5%) ; graphite traité (3%) et noir d'acétylène (3%).

3.1.1. Cas du graphite traité par les ultrasons

Les résultats ont été déterminés graphiquement dans les figures 60- 64

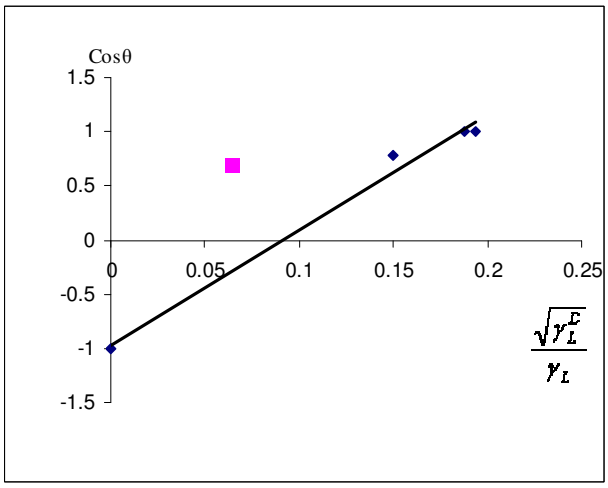


Figure.60: *Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface de la matrice seule*

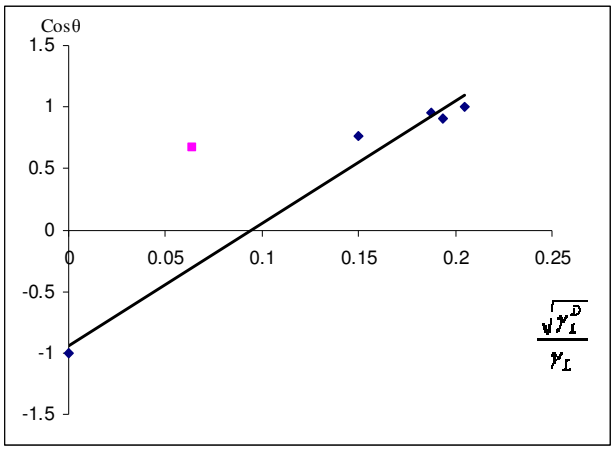


Figure.61: *Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 1% en masse de graphite.*

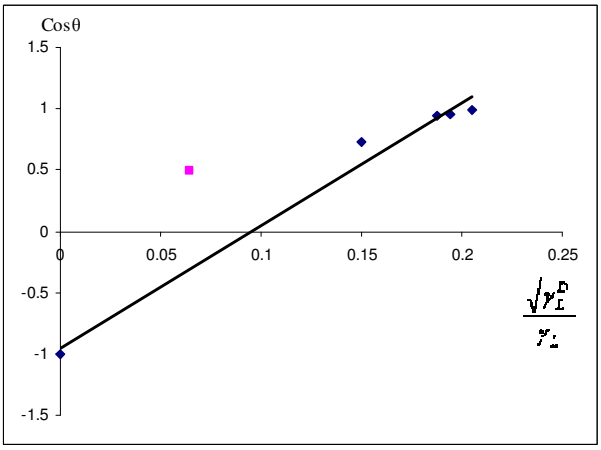


Figure.62: *Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 3% en masse de graphite.*

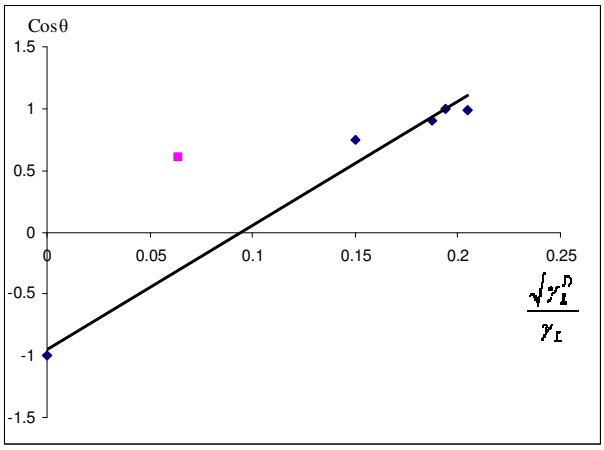


Figure.63: *Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 5% en masse de graphite.*

Les valeurs des composantes dispersive et polaire sont reportées dans le tableau 2 et sur la figure 64.

Echantillons	composante dispersive mJ/m^2	composante polaire mJ/m^2
Matrice	28,2	4,8
+1% Graphite	24,9	2,9
+3%Graphite	25,2	2,8
+5%Graphite	25,1	0,8

Tableau 2: *Valeurs des composantes dispersives et polaires des énergies de surface des nanocomposites acrylate/graphite.*

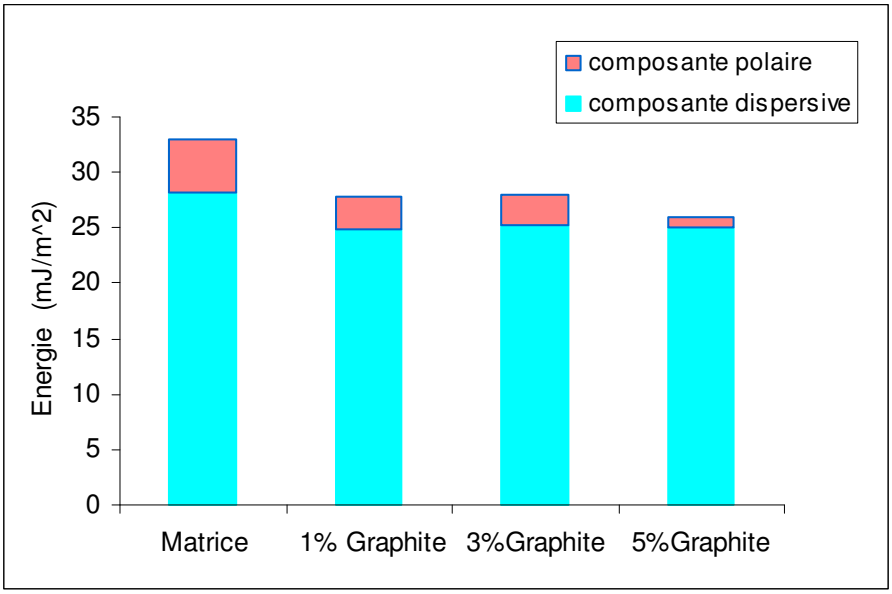


Figure.64: *Energie de surface totale d'un système acrylate/graphite.*

Nous remarquons que l'incorporation du graphite fait diminuer la composante polaire de l'énergie de surface. Cette diminution est liée au fait que le graphite influe sur le caractère hydrophile du matériau nanocomposite qui décroît lorsque la concentration du renfort augmente.

3.1.2. Cas du graphite traité électrochimiquement et graphite oxydé

Même formulation que précédemment

Renforts : 3% de graphite oxydé ou 3% de graphite traité électrochimiquement.

Les résultats sont représentés dans le tableau 3 et les figure 65- 67.

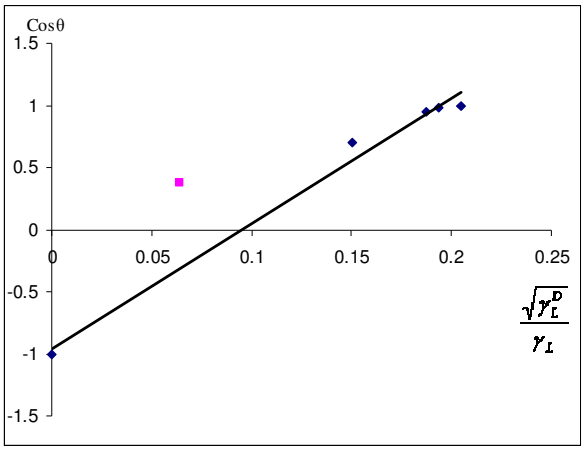


***Figure.65**: Détermination des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 3% de graphite traité électrochimiquement.*

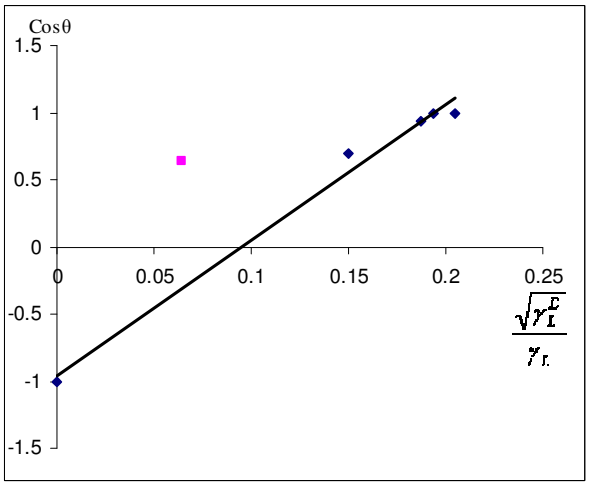


***Figure.66**: Détermination des **c**omposantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 3% de graphite oxydé.*

Echantillons	**Composante dispersive mJ/m^2**	**composante polaire mJ/m^2**
Matrice	28,2	4,8
+3% Graphite oxydé	25,5	2,2
+3% Graphite traité électrochimiquement	25,1	0,1

***Tableau .3**: Valeurs des composantes dispersives et polaires des énergies de surface de nanocomposites acrylate/graphite traité*

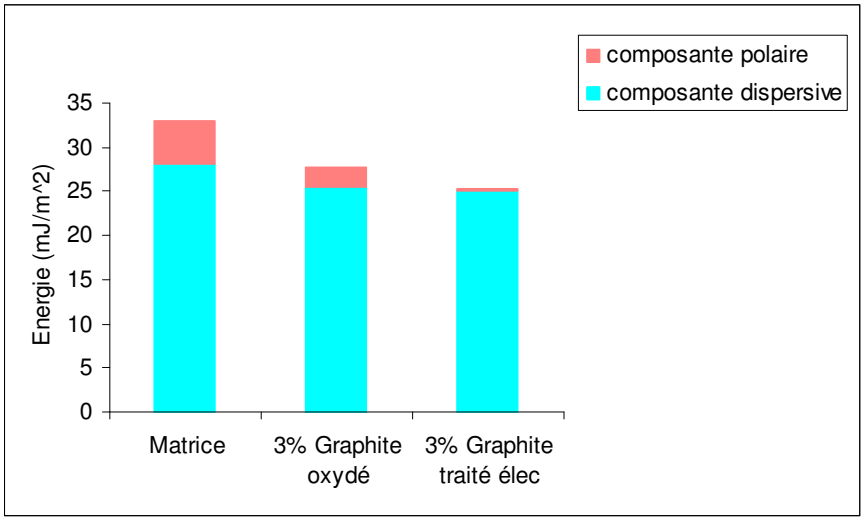


***Figure.67**: Energie de surface totale d'un système acrylate/graphite traité.*

Dans ce cas également, nous constatons que l'incorporation du graphite traité par oxydation ou par électrolyse fait diminuer la composante polaire de l'énergie de surface pour les mêmes raisons que ceux invoqués pour le graphite.

3.1.3. Cas du noir d'acétylène

La formulation de base est la même que précédemment avec 3% en masse de noir d'acétylène.

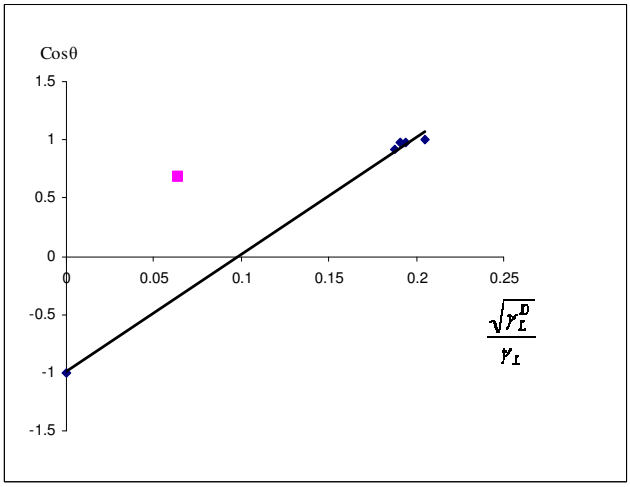


***Figure.68**: Détermination des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 3% en masse de noir d'acétylène.*

Les différentes valeurs des composantes sont illustrées dans le tableau 4 et la figure 69.

Echantillons	Composante dispersive mJ/m^2	Composante polaire mJ/m^2
Matrice	28,2	4,8
+3% Noir d'acétylène	27,6	4,2

***Tableau 4**: Valeurs des composantes dispersives et polaires des énergies de surface d'un nanocomposite acrylate/noir d'acétylène*

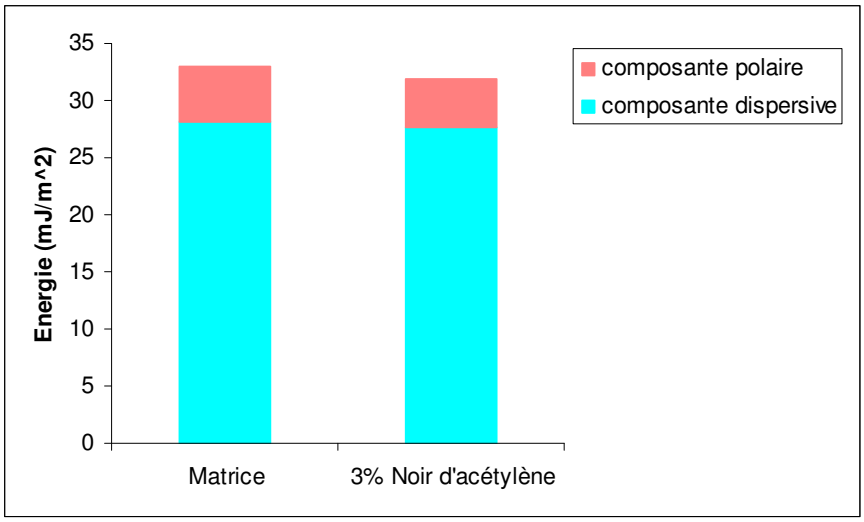


***Figure.69**: Energie de surface totale d'un système acrylate/noir d'acétylène.*

Nous constatons (Tableau 4 et Fig.69), que la composante polaire reste constante, l'incorporation du noir d'acétylène n'a pas d'effet sur l'énergie de surface, ceci est peut être attribué aux groupements polaires existant dans la zone amorphe du noir d'acétylène.
Pour les autres types de matrices (époxyde et acrylate/époxyde), nous avons relevé les mêmes tendances quant à la variation des composantes de l'énergie de surface par incorporation de renforts de carbone.

4. *Propriétés électriques des nanocomposites à renforts carbonés*

Les nanocomposites préparés sont bon marché et faciles à mettre en œuvre. Certains de ces nanocomposites se sont avérés de bons conducteurs d'électricité. Tous les échantillons ont été préparés par polymérisation rédox.

4.1. Conductivité et énergie d'activation de la matrice acrylate

La mesure de la conductivité a été déterminée par la technique des deux pointes (voir chapitre III). Nous avons évalué la conductivité électrique à différentes températures et calculé l'énergie d'activation de transport de charges de nos matériaux.

Les résultats obtenus (Tableau 6 et Fig.70) montrent que quelque soit la température de la matrice, celle-ci est isolante. L'énergie d'activation de transport de charges a été évaluée à 0,58 eV (Fig .71).

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$1{,}75.10^{-10}$	0.58
40	$5{,}6.10^{-10}$	
50	$6{,}81.10^{-10}$	

Tableau 6 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température de la matrice acrylate.*

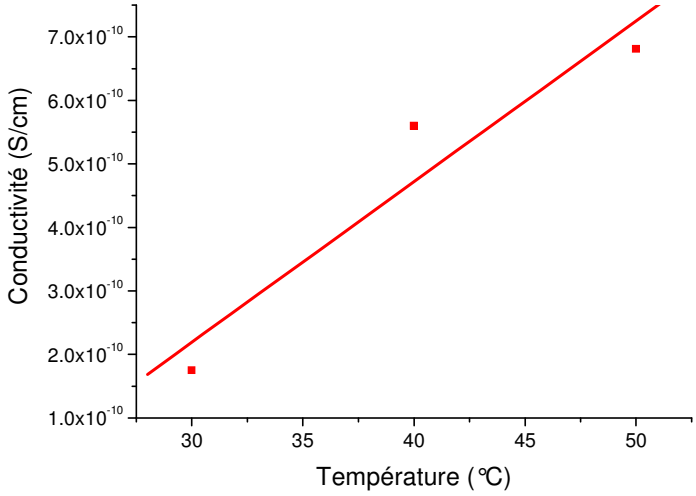


Figure.70: *Influence de la température sur la conductivité.*

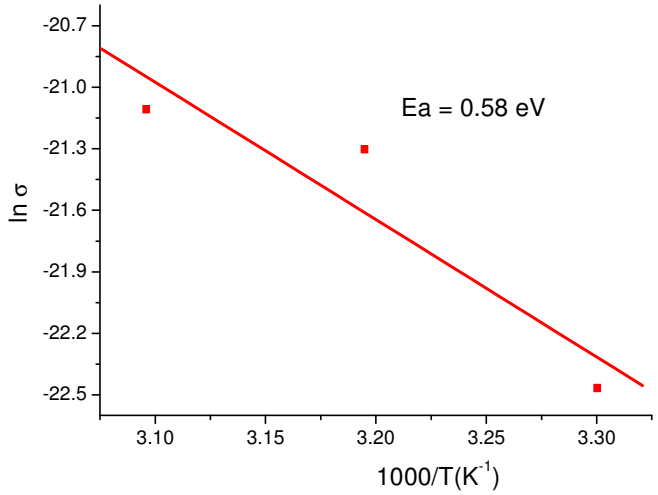


***Figure.71**: Détermination de l'énergie d'activation de transport de charges de la matrice acrylate*

4.2. Conductivité et énergie d'activation du nanocomposite acrylate/graphite

a) Cas du nanocomposite à 10% en masse de graphite soniqué

Comparativement à la matrice, nous constatons d'après les valeurs obtenues (Tableau 7 et Fig.72) que l'incorporation de 10% en masse de graphite fait augmenter la conductivité électrique du matériau 500 fois à 30°C, cependant les valeurs obtenues, et ce quelque soit la température de l'expérience, restent faible et fait que les nanocomposites obtenus sont isolants électriquement. La valeur de l'énergie d'activation de transport de charges étant de 0,43 eV.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$6{,}05.10^{-8}$	0.46
40	$7{,}47.10^{-8}$	
50	$1{,}31.10^{-7}$	
60	$2{,}9410^{-7}$	

***Tableau 7**: Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 10% de graphite soniqué.*

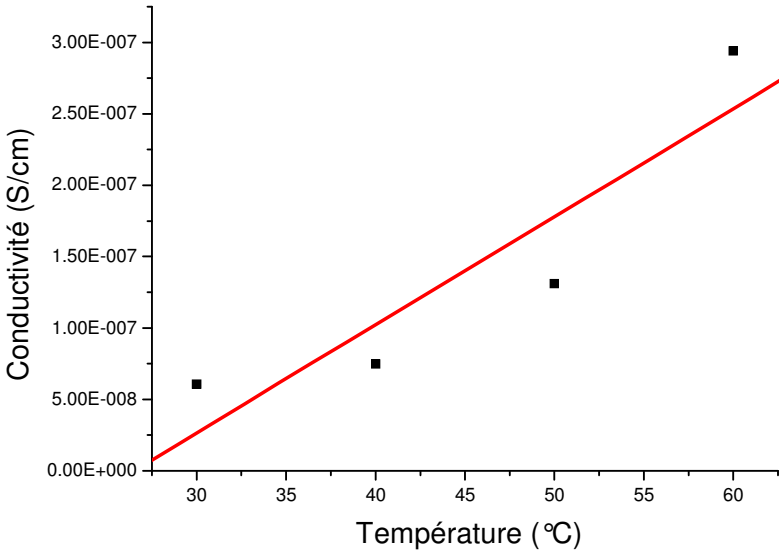


***Figure.72**: Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 10% en masse de graphite soniqué.*

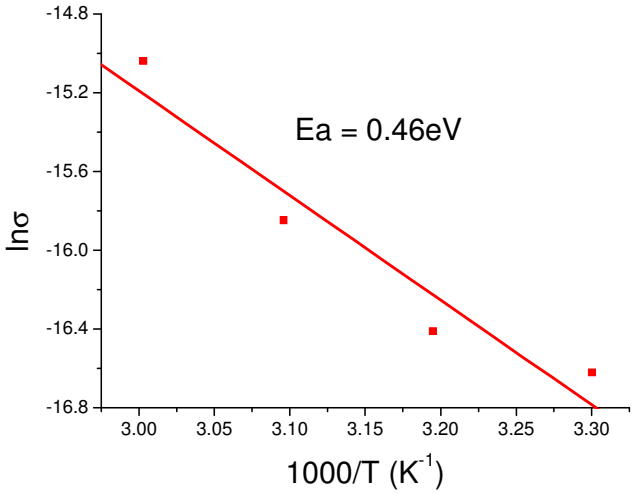


***Figure.73**: Détermination de l'énergie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 10% en masse de graphite soniqué.*

b) *Cas du nanocomposite à 20 % en masse de graphite soniqué*

Pour les nanocomposites acrylate/20% en masse de graphite, nous remarquons un saut dans la conductivité par rapport au système à 10% en masse de graphite. En effet à 30°C, la conductivité électrique est 5000 fois plus grande (Tableau 8 et Fig.74); La valeur de l'énergie

d'activation est de 0,16eV (Fig.75). Nous pensons que le seuil de percolation électrique est atteint.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$2.86.10^{-4}$	0. 16
40	$2.97.10^{-4}$	
50	$3.96.10^{-4}$	
60	$4.96.10^{-4}$	

Tableau 8 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 20% en masse de graphite.*

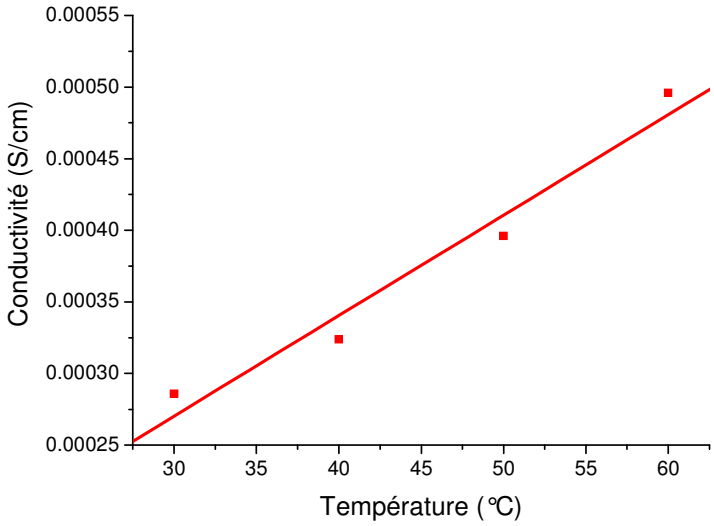


Figure.74: *Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 20% en masse de graphite soniqué.*

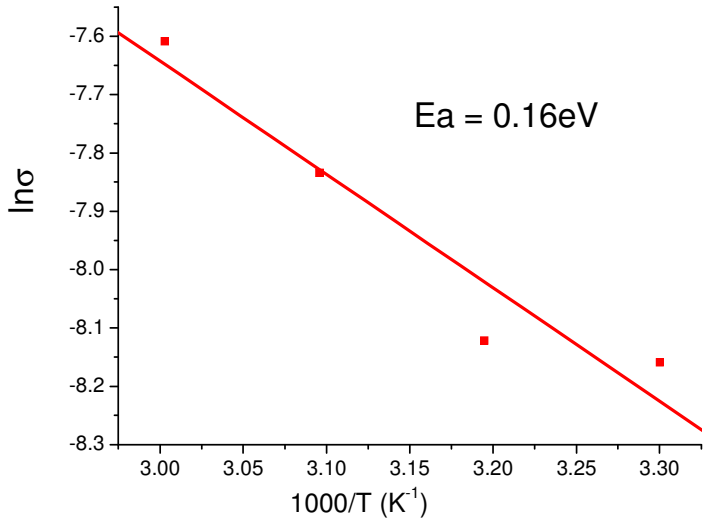


Figure.75: *Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 20% en masse de graphite soniqué.*

c) *Cas du nanocomposite à 10% en masse de graphite oxydé*

Le tableau 9 et les figures 76 et 77 montrent qu'il ya peu d'effet du graphite oxydé sur la conductivité électrique comparativement à la matrice, nous pensons que l'oxydation du graphite, en altérant sa structure, influe sur ses propriétés électriques.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$6{,}14.\ 10^{-10}$	0.56
40	$1{,}76.\ 10^{-9}$	
50	$1{,}78.\ 10^{-9}$	
60	$5{,}6.10^{-9}$	

Tableau 9: *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite à 10% de graphite oxydé.*

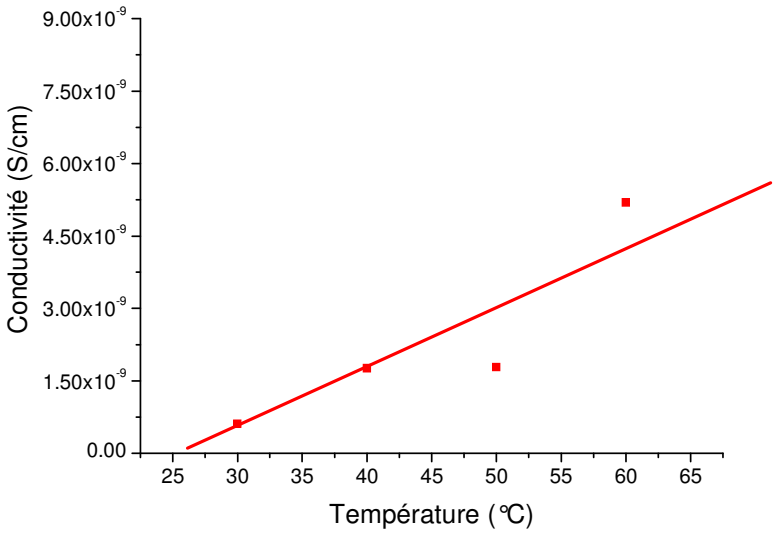


Figure.76: *Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 10% en masse de graphite oxydé.*

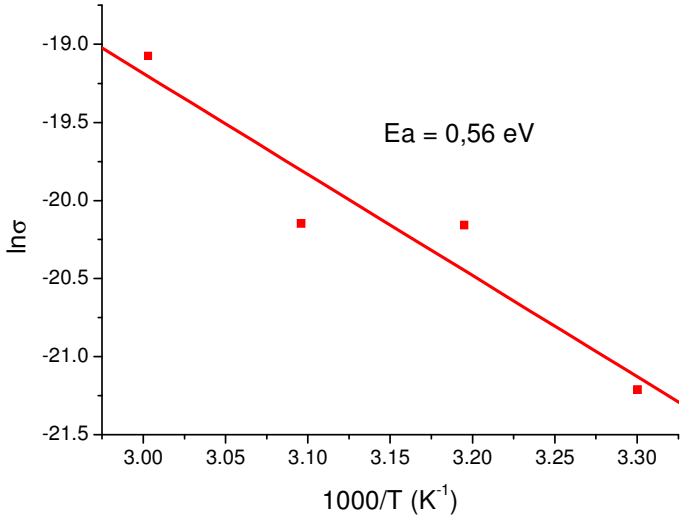


Figure.77: *Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 10% en masse de graphite oxydé.*

4.3. Conductivité et énergie d'activation du nanocomposite acrylate/noir d'acétylène

a) Cas du nanocomposite à 0,5% de noir d'acétylène

Les nanocomposites acrylate/ 0,5% en masse de noir d'acétylène, présente une conductivité 10^9fois plus grande que celle de la matrice à 30°C (Tableau 10 et Fig.78). Ce très bon résultat qui situe le seuil de percolation électrique du noir d'acétylène vers 0,5% voire inférieure, fait que ce nanorenfort exalte considérablement les propriétés électriques du matériau, l'énergie d'activation de transport de charges évaluée à 0,1 eV (Fig.79) conforte ce résultat.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	0.288	0.1
40	0.348	
50	0.35	
60	0.396	
70	0.484	

Tableau 10 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 0.5% de noir d'acétylène.*

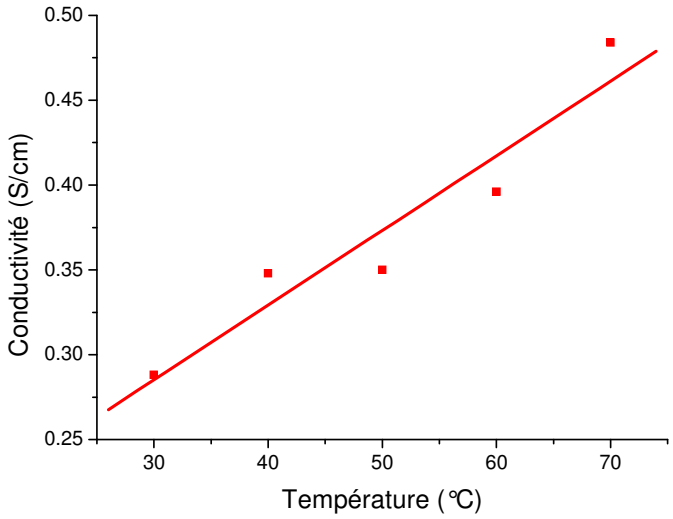


Figure.78: *Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 0,5% en masse de noir d'acétylène.*

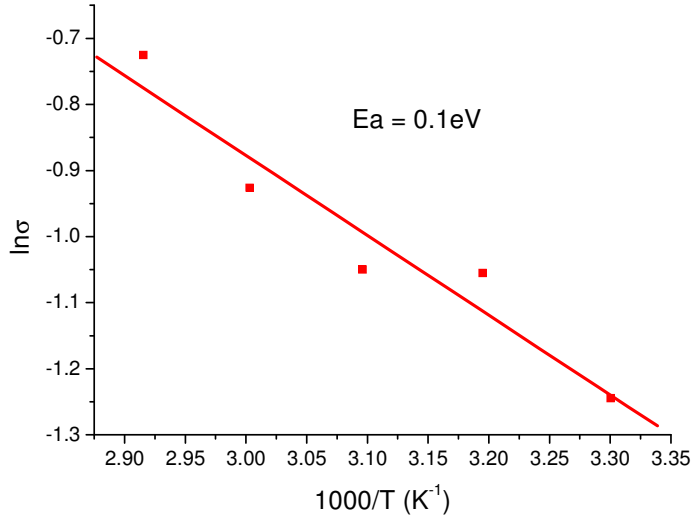


Figure.79: *Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 0,5% en masse de noir d'acétylène.*

b) du nanocomposite à 2% de noir d'acétylène

A 2% en masse de noir d'acétylène, la conductivité électrique augmente davantage comparativement à 0,5% (Tableau 11 et Fig.80), la bonne valeur obtenue de l'énergie d'activation 0,034eV (Fig.83), confirme que les nanocomposites à base de noir d'acétylène sont de bons conducteurs d'électricité.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	0.447	0.034
40	0.475	
50	0.485	
60	0.515	
70	0.532	

Tableau 11 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 2% de noir d'acétylène.*

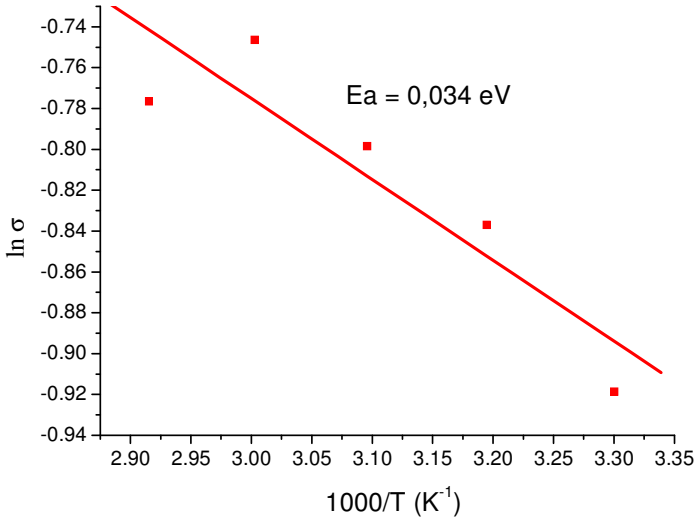


Figure.80: *Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 2% en masse de noir d'acétylène.*

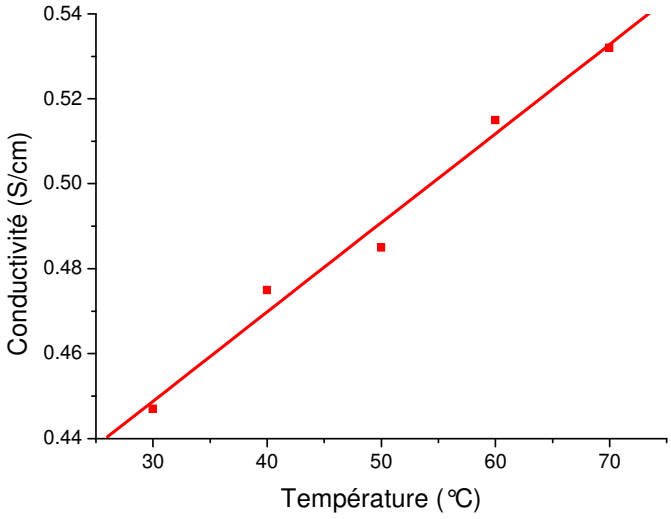


Figure. 81: *Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 2% en masse de noir d'acétylène.*

4.4. Conductivité et énergie d'activité du nanocomposite acrylate/nanotubes de carbone

a) Cas du nanocomposite à 1% de nanotubes de carbone

L'utilisation de nanotubes de carbone à 1% en masse n'améliore pas les propriétés électriques de la matrice (Tableau 13 et Fig.82, 83), ce résultat n'est pas étonnant, étant donné la littérature révèle que les nanotubes de carbone multifeuillets (notre cas) sont de mauvais conducteurs électriques.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$5{,}72.10^{-11}$	0.43
40	$1.173.10^{-10}$	
50	$1{,}478.10^{-10}$	
60	$2{,}77810^{-10}$	

Tableau 13 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 1% de nanotube de carbone*

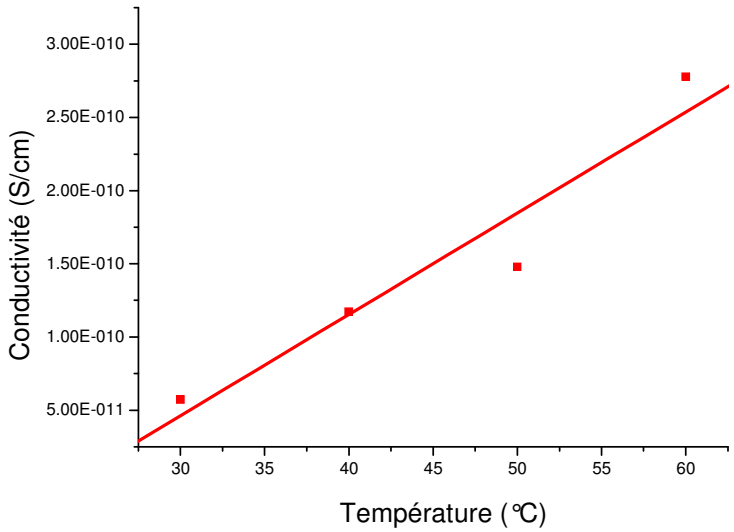


Figure. 82: *Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 1% en masse de nanotubes de carbone.*

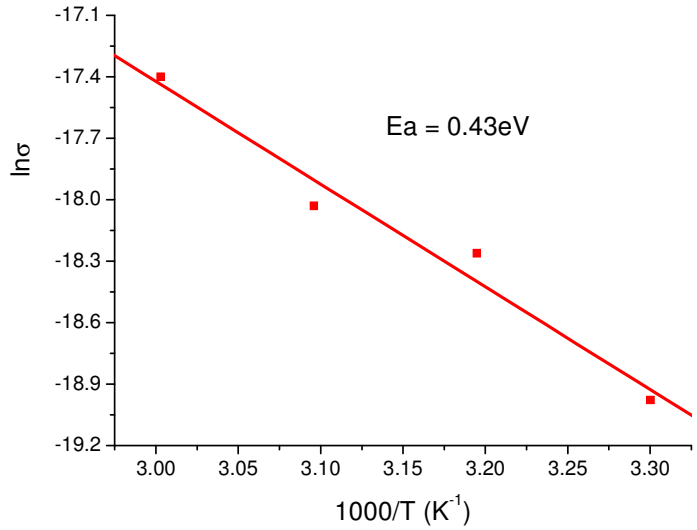


Figure. 83: *Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 1% en masse de nanotubes de carbone.*

b) Cas du nanocomposite à 3% de nanotubes de carbone

Même à 3% en masse de nanotubes de carbone, nous observons également que les résultats obtenus (Tableau 13 et Fig.84, 85) restent très faibles.

Température (°C)	Conductivité électrique σ (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$9{,}693 .10^{-6}$	0.39
40	$11{,}308.10^{-6}$	
50	$37{,}76.10^{-5}$	
60	$50{,}87.10^{-5}$	

Tableau 13 : *Conductivité et énergie d'activation en fonction de la température d'un nanocomposite avec 3% de nanotube de carbone.*

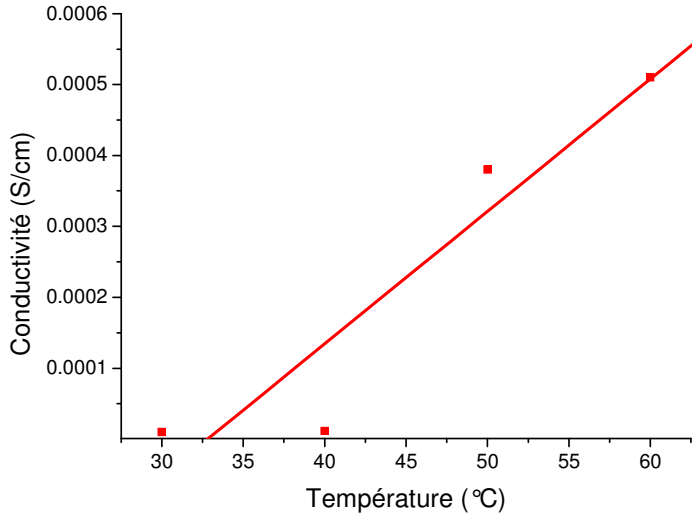


***Figure. 84**: Influence de la température sur la conductivité électrique d'un nanocomposite à 3% en masse de nanotubes de carbone.*

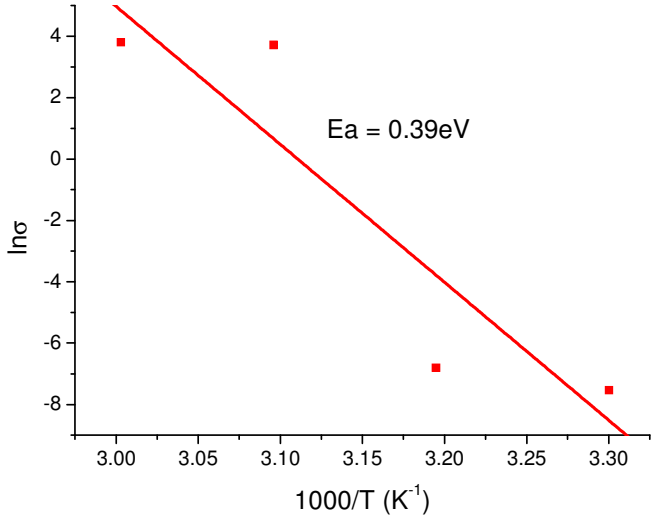


***Figure.85**: Energie d'activation de transport de charges d'un nanocomposite à 3% en masse de nanotubes de carbone.*

Au terme de cette étude sur la conductivité des nanocomposites à renforts de carbone, nous pouvons dire que les nanoparticules du noir d'acétylène confèrent au matériau, ses meilleures performances électriques pour un seuil de percolation situé vers 0,5% en masse.

V. Synthèse et propriétés de matériaux nanocomposites à renforts de cellulose

Au terme de notre étude sur les nanocomposites polymères/carbone, nous nous sommes intéressés à un autre type de renfort, la cellulose en l'occurrence, ce choix a été dicté par plusieurs paramètres à savoir la disponibilité et le coût. Les matériaux à renfort de cellulose offrent également une autre opportunité, celle d'être plus transparents que leurs homologues à renfort de carbone. Nos matériaux polymères/cellulose ont été synthétisé par voie photochimique, l'objectif était de voir l'influence du renfort cellulosique sur les cinétiques de photopolymérisation ; différentes matrices polymères ont été utilisés (acrylate, waterborne, époxyde).

Toutes les formulations ont été traitées au sonicateur pendant 30 minutes, l'objectif étant d'obtenir des microfibrilles de cellulose

1. Synthèse photoinduite

Dans cette partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier les polymérisations photoamorcées de différentes résines chargées.

L'avancement de la polymérisation lors de l'irradiation UV a été étudié quantitativement par spectroscopie infrarouge en suivant la disparition progressive de différentes bandes caractéristiques de la double liaison acrylate et de la fonction époxyde.

1.1. Cinétique de photopolymérisation d'un système acrylate/cellulose

La formulation photopolymérisable comprend les constituants suivants:

- ✓ Un oligomère téléchélique, un polyuréthane diacrylate (Ebecryl 8402 de UCB Chemicals), de 73 à 77 % en masse ;
2. Un diluant réactif, le 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA de UCB Chemicals) à 20% en masse ;
3. Un système photoamorceur comprenant, l'hydroxydialkylbenzophénone (Darocure 1173 de Ciba Specialty Chemicals) 3% en masse ;
4. Renforts : Cellulose (Muttenz Schwerz) à différents pourcentages massiques.

Toutes les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25 µm, à l'air et à température ambiante. Les films sont déposés sur une pastille de KBr et la polymérisation a été réalisée à l'aide d'une lampe UV LC5. La bande acrylate que nous avons suivie par spectroscopie infrarouge est située à 810 cm^{-1}.

Les cinétiques de photopolymérisation sont représentées sur la figure 86.

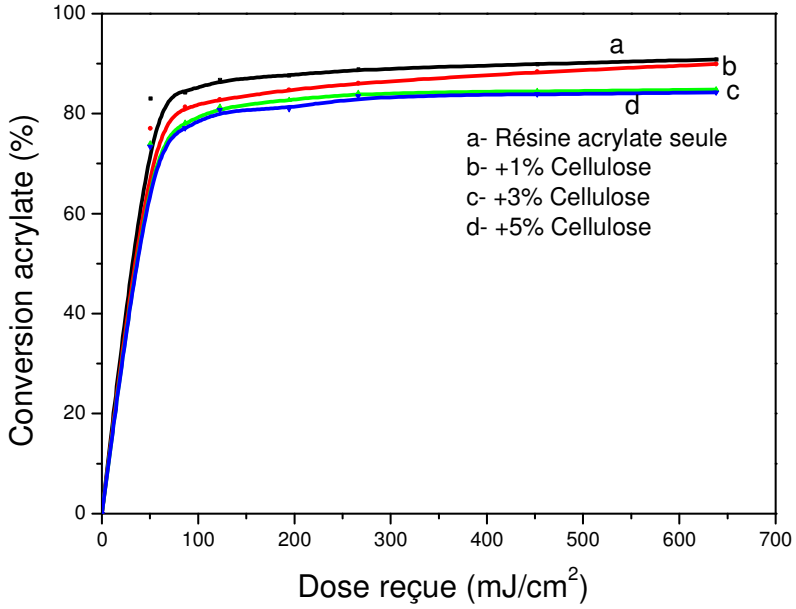


Figure 86: *Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avec 1%, 3% et 5% en masse de cellulose soniquée, épaisseur du film 25 µm.*

La figure 86 montre que l'incorporation de 1% en masse de cellulose n'a pas d'effet sur la cinétique de photopolymérisation; à partir de 3% en masse, nous constatons une baisse d'environ 10% du taux de conversion des acrylates, les fibres de cellulose empêchent une partie du rayonnement UV d'atteindre les fonctions réactives.

1.2. Cinétique de photopolymérisation d'un système waterborne/cellulose

La formulation est composée de :

- ✓ Laromer PE55 WN (50% en masse de résine et 50% en masse d'eau) ;
- ✓ Esacure KIP EM de Lamberti;
- ✓ 5 % de cellulose (Muttenz Schwerz).

Les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25 µm et la polymérisation a été réalisée à l'aide d'une lampe UV LC5.

Les cinétiques de photopolymérisation sont indiquées sur la figure 87.

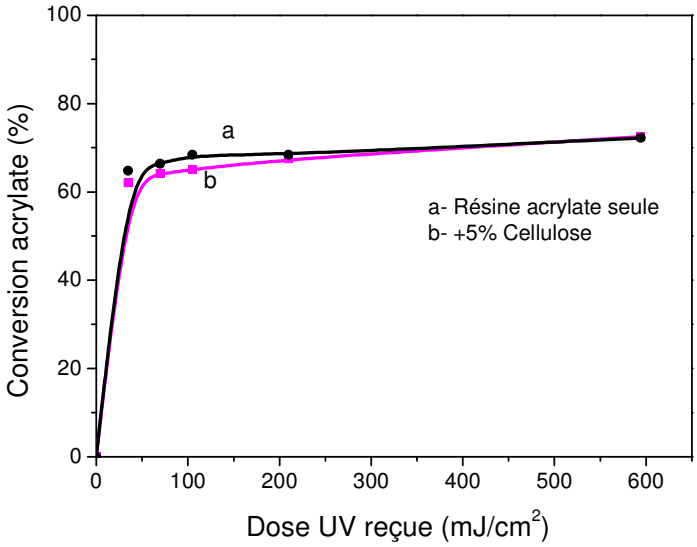


***Figure 87**: Cinétique de polymérisation d'une résine acrylate avant et après addition de 5% de Cellulose soniquée.*

Comparativement au système acrylate précédent, il n'ya pas d'effet de la cellulose sur la cinétique de photopolymérisation; nous pensons que ce résultat est attribué à l'état de dispersion moins bon de la cellulose dans la matrice d'où un effet écran vis-à-vis du rayonnement, insignifiant.

1.3. Cinétique de photopolymérisation d'un système époxyde/cellulose

La formulation photopolymérisable comprend les constituants suivants:

- ✓ Une résine époxyde, (Uvacure 1500 de UCB Chemicals), de 93 à 97 % en masse ;
- ✓ Un photoamorceur, Cyracure 6976, 3% en masse ;
- ✓ Renforts : Cellulose (Muttenz Schwerz) à différents pourcentages massiques.

Les cinétiques de photopolymérisation ont été réalisées sur des films de 25 µm, à l'air et à température ambiante. Les films sont déposés sur une pastille de KBr et la polymérisation a été réalisée à l'aide de la lampe UV LCS.

Le degré de conversion des échantillons exposés au rayonnement UV a été évalué par spectroscopie IR en suivant la décroissance de la bande époxy à 790 cm^{-1}. Les cinétiques de photopolymérisation sont représentées sur la figure 88.

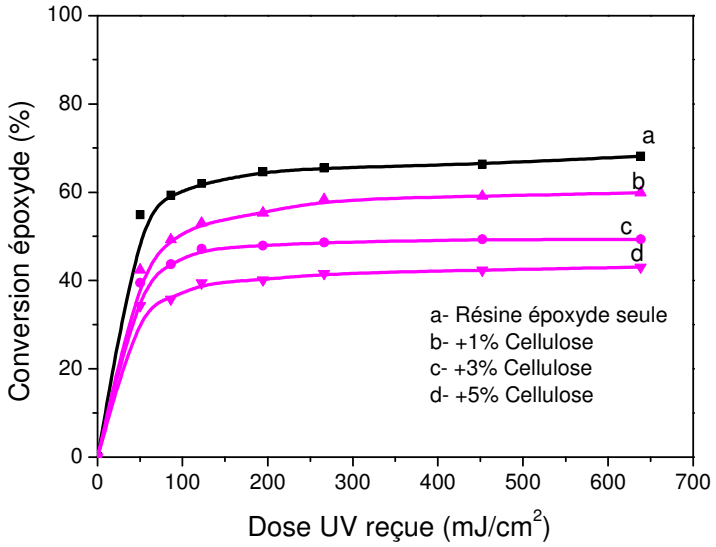


Figure.88: *Cinétique de polymérisation d'une résine époxyde avec 1%, 3% et 5% en masse de cellulose soniquée, épaisseur du film 25 µm.*

Nous constatons (figure 88) que la résine époxyde est plus sensible à la présence de la cellulose, le taux de conversion des époxydes diminue en fonction de la concentration du renfort; cette baisse atteint 50% quand nous ajoutons 5% en masse de cellulose. Nous pensons qu'une partie des protons photo générés, sont piégés par les innombrables groupements hydroxyles de la cellulose.

2. *Propriétés des matériaux nanocomposites à renforts de cellulose*

Nous avons étudié les propriétés suivantes:

- ✓ Viscoélasticité (module d'élasticité et température de transition vitreuse)
- ✓ Energie de surface
- ✓ Biodégradabilité

2.1. Propriétés viscoélastiques d'un matériau nanocomposite acrylate/cellulose

Les propriétés viscoélastiques de matériaux polymères/cellulose ont été évalués par analyse mécanique dynamique (DMA) ; les films ont une épaisseur de 2mm et ont été préparés par voie photochimique.

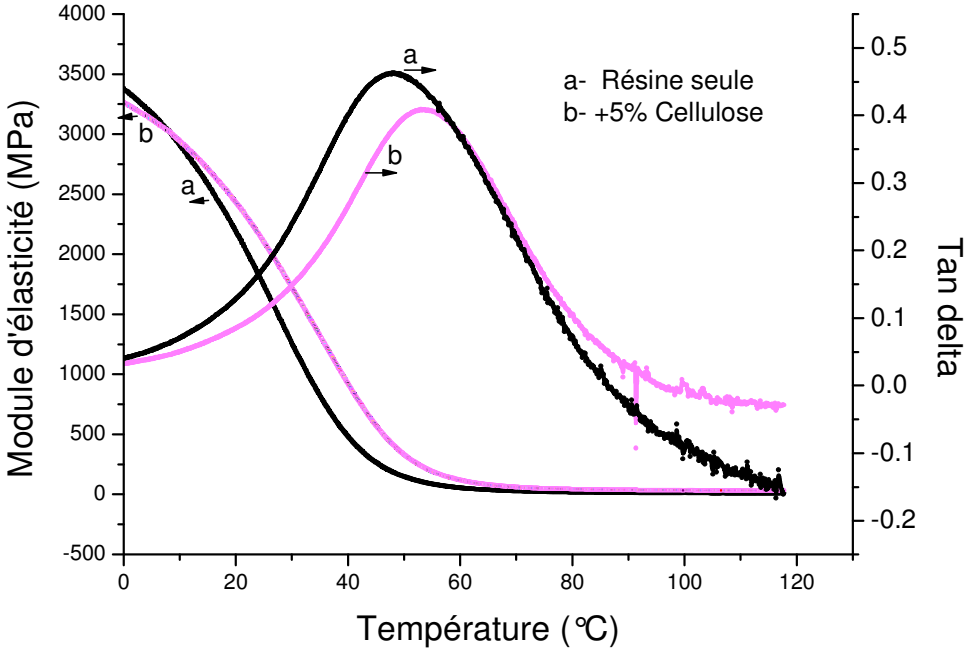


***Figure.89**: Module d'élasticité et tangente delta d'un nanocomposite acrylate/cellulose.*

L'analyse de la figure 89 (variation du module d'élasticité et de la tangente delta avec la température) montre que l'addition de 5% en masse de cellulose dans une matrice acrylate augmente la rigidité du matériau.

En effet, nous observons un gain de 20% en rigidité du module d'Young à 25°C du matériau acrylate/cellulose par rapport à la matrice (Fig.90). La température de transition vitreuse du matériau cellulosique augmente de 10% (Fig.91) ; ce gain en rigidité est confirmé par des mesures de la résilience aux chocs où nous observons une diminution de la résilience du matériau à renfort de cellulose comparativement à la matrice (Fig.92).

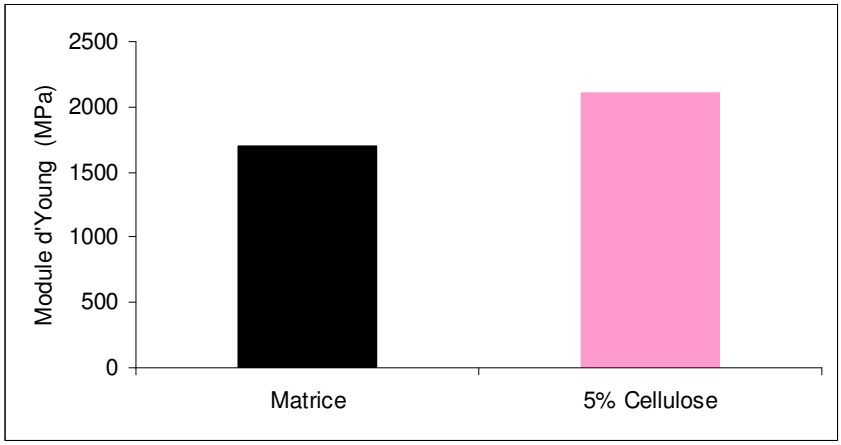


***Figure.90**: Module d'Young à 25°C d'un nanocomposite acrylate/cellulose.*

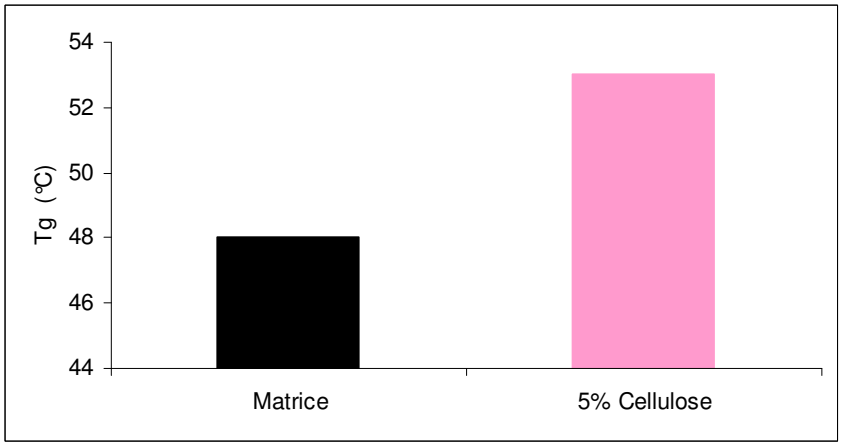


***Figure.91**: Température de transition d'un nanocomposite acrylate/cellulose.*

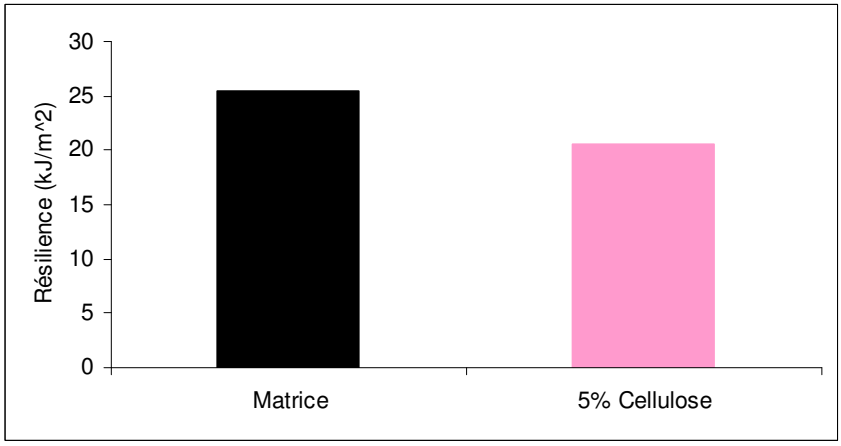


***Figure.92**: Résilience à la traction aux chocs d'un nanocomposite acrylate/cellulose.*

2.2. Energie de surface de nanocomposites acrylate/cellulose

Nous avons utilisé la formulation suivante:

- Résine Ebécryl 8402
- 20% de HDDA
- 3% Darocur1173
- Cellulose (Muttenz Schwerz) de 2 à 5% en masse.

Les résultats ont été déterminés graphiquement sur les figures 93- 95

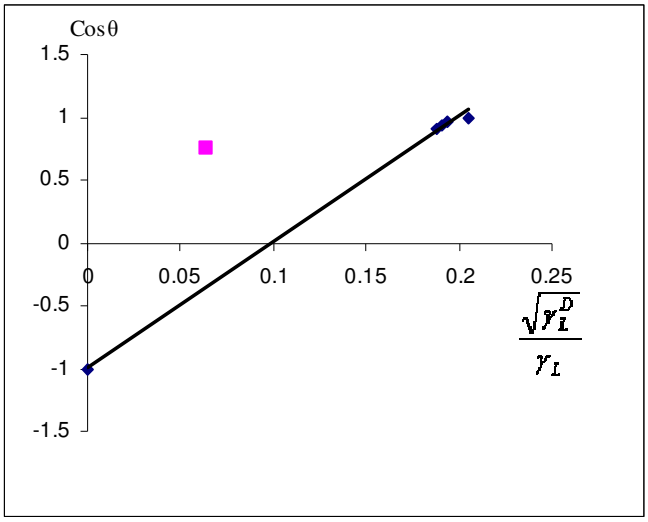


***Figure.93**: Détermination graphique des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à matrice seule.*

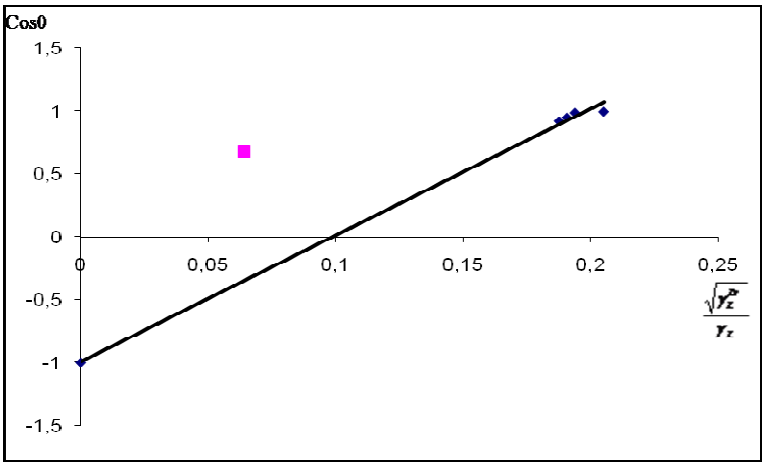


***Figure.94**: Détermination des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 2% de cellulose.*

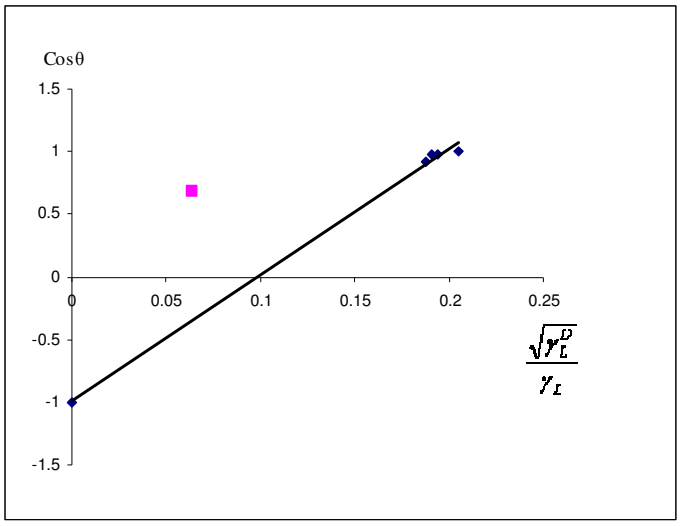


Figure 95: *Détermination des composantes de l'énergie de surface d'un nanocomposite à 5% de cellulose.*

Les différentes valeurs des composantes des énergies de surface sont illustrées dans le tableau 14 et la figure 96.

Echantillons	Composante dispersive mJ/m^2	composante polaire mJ/m^2
Matrice	25,1	3,9
+2% Cellulose	25,4	2,7
+5% Cellulose	25,6	2,6

Tableau 14: *Valeurs des composantes dispersive et polaire des énergies de surface des nanocomposites acrylate/cellulose.*

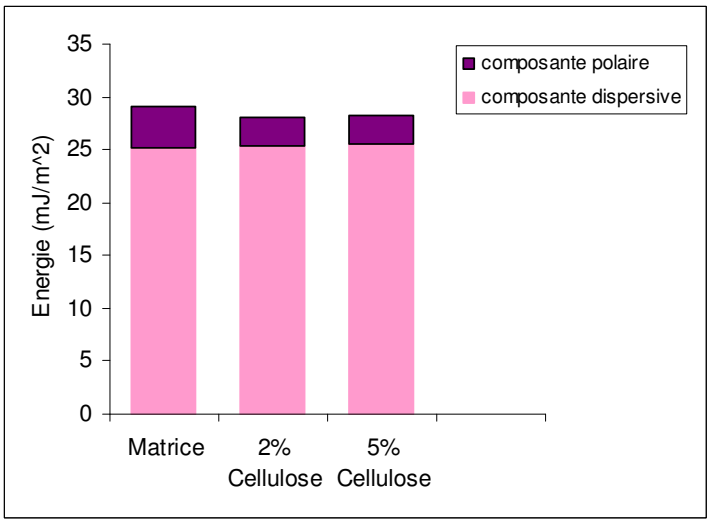


Figure.96: *Energie totale d'un nanocomposite acrylate/cellulose (2 et 3% enmasse).*

La détermination des énergies de surface des matrices acrylate/cellulose montre que la cellulose incorporée à 2% ou à 5% en masse fait baisser la composante polaire, nous pensons que la cellulose est moins polaire que la partie du réseau acrylate qu'elle a remplacé à la surface.

2.3 Biodégradation

L'étude de la biodégradation a été mené pendant 10 mois sur des films enfouis dans de la terre sèche. Les cinétiques de biodégradation ont été réalisées en suivant la décroissance de la bande caractéristique de la liaison C-H à 2945 cm^{-1}.

L'analyse des cinétiques (Fig.97) montre que l'incorporation de 5% en masse de cellulose dans une matrice acrylate accélère la biodégradation du matériau nanocomposite de 10%.

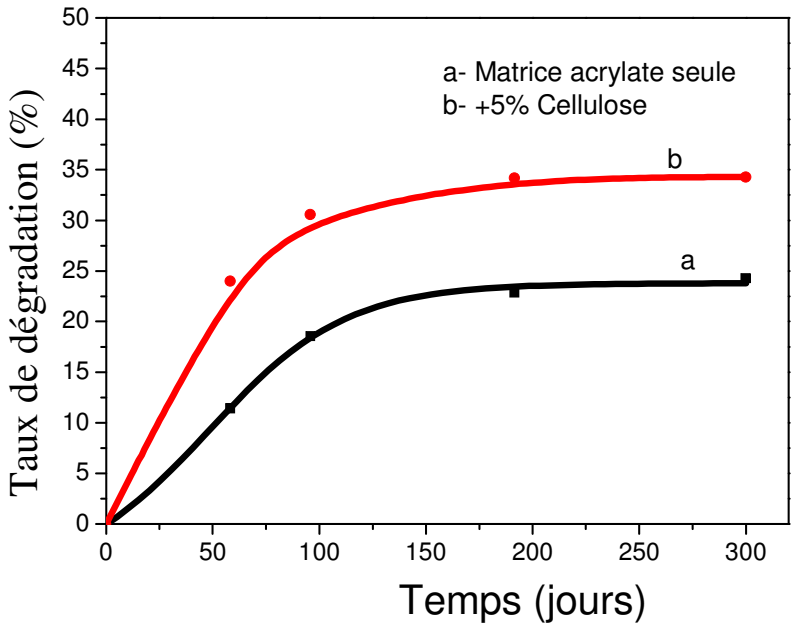


Figure.97: *Cinétiques de biodégradation d'une matrice seule et d'un nanocomposite acrylate/cellulose (5% en masse).*

Conclusion

Les travaux que nous avons menés en vue de synthétiser des nanocomposites à renfort de carbone nous ont permis de mettre au point trois techniques pour exfolier le graphite (par ultrason, électrochimiquement et par oxydation). Dans tous les cas nous avons confirmé l'exfoliation des plans de graphènes par deux méthodes. Si la première méthode, en l'occurrence la diffraction RX, est classique, la seconde méthode, est par contre tout à fait originale; elle a été développé dans notre laboratoire il y a six ans, et consiste en un suivi, par spectroscopie UV/visible, de la sédimentation d'une suspension de graphite avant et après traitement.

Nous avons également démontré à travers l'étude des cinétiques de photopolymérisation, qu'à partir d'un certain seuil, l'incorporation de nanorenforts de carbone diminue le taux de conversion des fonctions acrylates et époxydes, ceci pour les films minces. Pour les films épais, la photopolymérisation des systèmes à taux de renforts de carbone est quasi impossible à cause de l'intense effet écran des nanoparticules de carbone. Pour contourner ce problème nous avons développé une autre voie de synthèse, la voie redox, qui nous a permis de synthétiser des nanocomposites à température ambiante et en des temps modulables (en fonction de la concentration de l'oxydant et du réducteur du couple redox). Le système optimal obtenu est le couple BPO/DMT (1/1).

L'étude des propriétés viscoélastiques a révélé que l'incorporation de nanoparticules de carbone dans des matrices acrylates induisait un gain en élasticité (baisse de la Tg et du module d'Young, et augmentation de la résilience aux chocs.

Pour les matrices acrylate/époxyde nous avons obtenu un résultat inverse, chose logique car les époxydes, ne polymérisant pas en présence d'un système redox, ils lubrifient le réseau polymère acrylate, d'où une Tg très basse (-30°C). Par conséquent, les nanocomposites correspondants auront des Tg supérieures (-20°C) à cause des nanoparticules de carbone qui apportent à la structure un plus de rigidité.

Par ailleurs, les nanocomposites acrylate/graphite et acrylate/époxyde/graphite présentent une énergie de surface légèrement supérieure aux matrices de départ. Pour le graphite oxydé et le noir d'acétylène, nous avons constaté que l'énergie de surface ne change pas.

Les propriétés les plus importantes et les plus prometteuses des nanocomposites/carbone que nous avons étudiés sont sans contexte leur comportement électrique. En effet, les mesures que nous avons réalisées, montrent une très forte augmentation de la conductivité électrique des

nanocomposites par rapport à la matrice. Le résultat le plus spectaculaire a été obtenu avec le noir d'acétylène où le rapport de conductivité, entre le matériau nanocomposite à 0,5% en masse de renfort et la matrice, est de 10^9.

Ces résultats ouvrent de grandes perspectives quant à l'utilisation de ce type de nanocomposite en électronique.

Pour les matériaux polymères/cellulose, nous avons constaté que le renfort n'a pas d'effet sur les cinétiques de photopolymérisation du système acrylate alors que dans le cas des résines époxydes, la cellulose constitue un piège aux protons photogénérés, d'où une chute du taux de conversion des fonctions oxiranes.

L'évaluation des propriétés viscoélastiques des matériaux à renfort de cellulose montre une augmentation de la rigidité comparativement à la matrice (augmentation du module d'Young et une diminution de la résilience aux chocs), les fibrilles de cellulose renforcent donc le réseau acrylate.

Par ailleurs, la détermination des énergies de surface des matrices acrylate/cellulose montre que la cellulose incorporée à 2% ou à 5% en masse fait légèrement baisser la composante polaire.

Enfin les matériaux acrylate/cellulose présentent une biodégradabilité meilleure que celle de la matrice seule.

Annexe 1

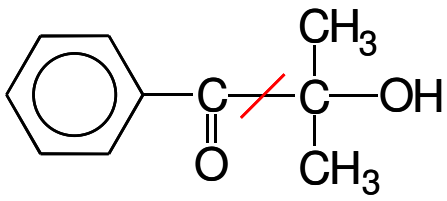
Structures chimiques des composés utilisés

I. Polymérisation radicalaire

1. Photoamorceurs

1.1. Darocur 1173 de CIBA S.C:

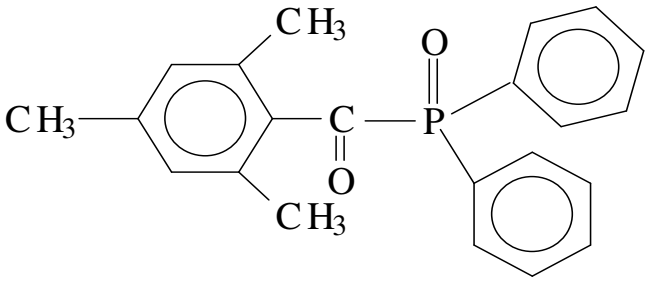
- C'est une cétone aromatique qui se présente sous forme liquide incolore.



α-hydroxyphénylcétone

1.2. Lucirin TPO de BASF

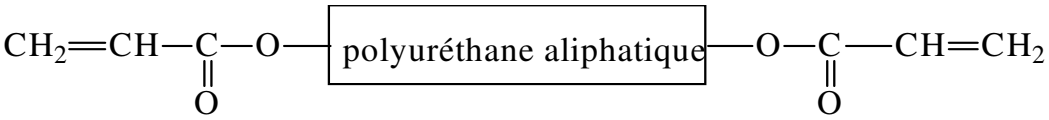
- Il est sous la forme d'une poudre jaune.



Oxyde de triarylphosphine

2. *Oligomères téléchéliques*

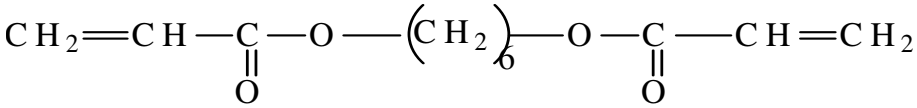
❖ Ebécryl 8402 de UCB Chemicals



Polyuréthane acrylate

2.2. Monomère multifonctionnel

❖ HDDA de UCB chemicals

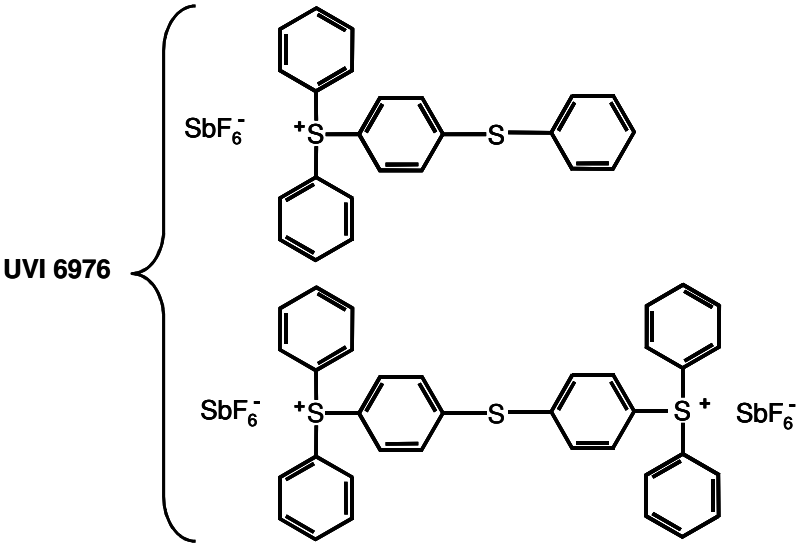


Héxanediol diacrylate

II. Polymérisation cationique

1. Photoamorceurs

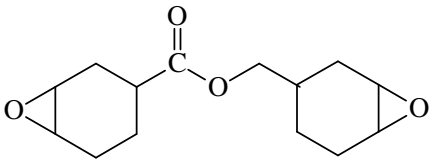
❖ Cyracure 6976 de DOW Chemicals



Sel de triarylsulfonium

2. <u>Monomères</u>

❖ Araldite CY 179 de Ciba SC



Diépoxyde cycloaliphatique

Annexe 2

Méthodes de calculs pour la détermination de la conductivité et l'énergie d'activation de transport de charges

1. *Conductivité électrique*

$R = \rho . l / S$

R : Résistance (Ω) ;

l : Longueur entre les électrodes (cm) ;

S : Surface (cm^2)

ρ : Résistivité ;

Tous les films étudiés ont une:

- Longueur = 3.5 cm
- Surface = 0.196cm^2
  - ⇨ 1/ρ (conductivité) = l (cm)/ R (Ω).S(cm^2) = $(\Omega.cm)^{-1}$= Siemens/cm
  - ⇨ 1/ρ (conductivité) = σ (S/cm)

2. *Calcul de l'énergie d'activation de transport de charges*

$\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea/KT)$;

$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - Ea /KT$;

$\ln \sigma_0 =$ (constante)

En multipliant par 1000 et en divisant par 1000, nous trouvons :

$\ln \sigma = c - Ea *1000/KT*1000$

Le graphe présente une courbe linéaire du type :

$$Y = A + BX$$

D'après le graphe, $\ln \sigma_0 = A$ et $Ea/1000K = B$

D'où :

$$Ea = B*1000K$$

K : constante de Boltzman ($K = 1{,}38.10^{-23}$)

$$Ea\ (eV) = B*1000*(1{,}38.10^{-23}) / 1{,}6.10^{-19}$$

Les graphes et les calculs ont été exécutés au logiciel origin.7.

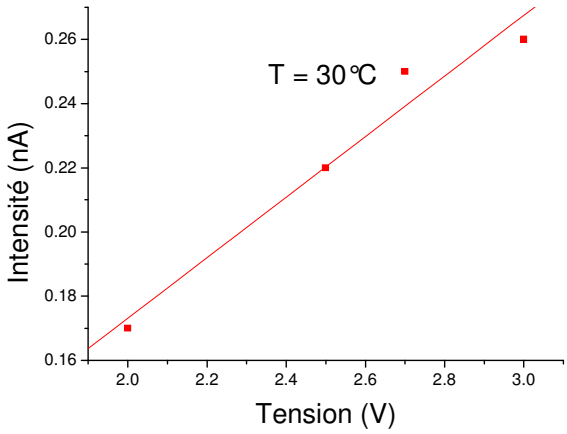
a) Cas de la matrice

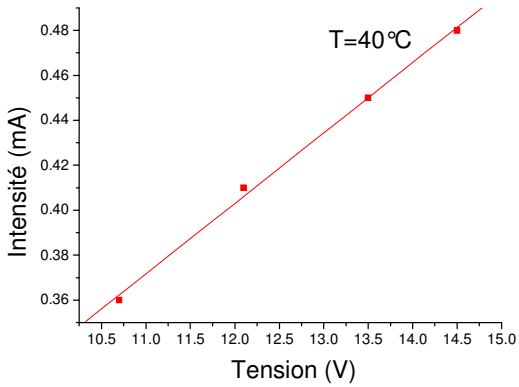
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2	0,17
2,5	0,22
2,7	0,25
3	0,26

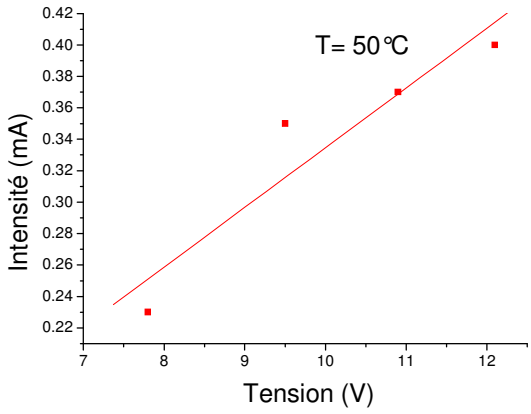
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
10,7	0,36
12,1	0,41
13,5	0,45
14,5	0,48

Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
7,8	0,23
9,5	0,35
10,9	0,37
12,1	0,40

D'après le graphe : I = f(V)







Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$0.098.10^{-10}$	$1.7.\ 10^{-10}$	6,72 * 0.08625 = 0,58
40	$0{,}033.10^{-9}$	$5{,}6.10^{-10}$	
50	$0{,}038.10^{-9}$	$6{,}81.10^{-10}$	

b) <u>Cas du nanocomposite acrylate/ graphite</u>

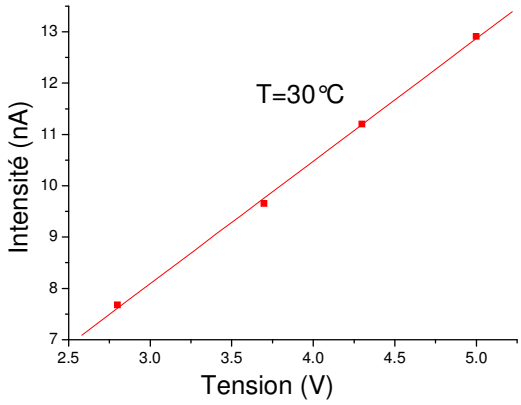
- *Nanocomposite acrylate / graphite 10% en masse*

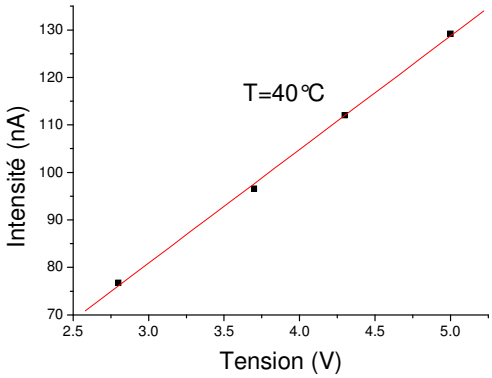
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2.8	7.676
3.7	9.653
4.3	11.2
5	12.91

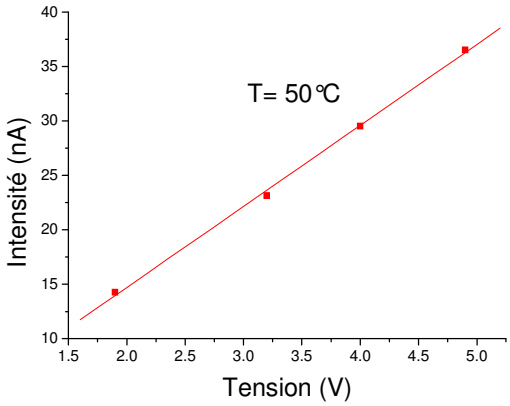
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2.6	14.61
3.5	18.07
4.1	20.71
5	25.36

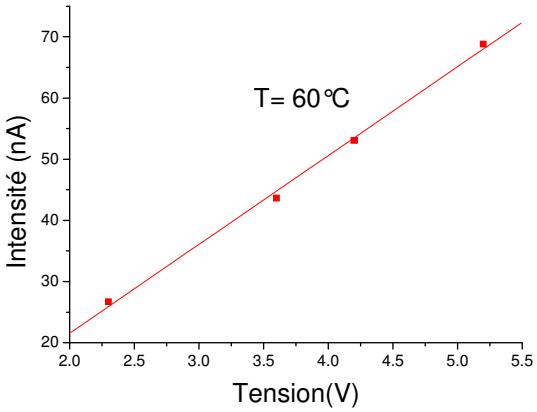
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
1.9	14.26
3.2	23.14
4	29.53
4.9	36.53

Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2.3	26.7
3.6	43.63
4.2	53.08
5.2	68.8









Température (°C)	1/R	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$2,39111.10^{-9}$	$4,26.10^{-8}$	4,9473*0.08625 = 0.43
40	$4,47451.\ 10^{-9}$	8.10^{-8}	
50	$7,4381.\ 10^{-9}$	$1.78.10^{-7}$	
60	$14,51407.\ 10^{-9}$	$5.2.10^{-7}$	

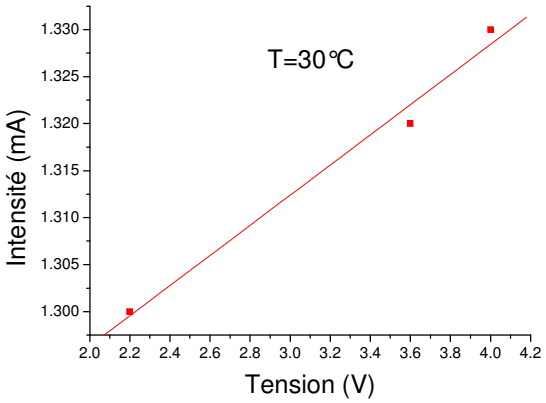
- *Nanocomposite acrylate / graphite 20% en masse*

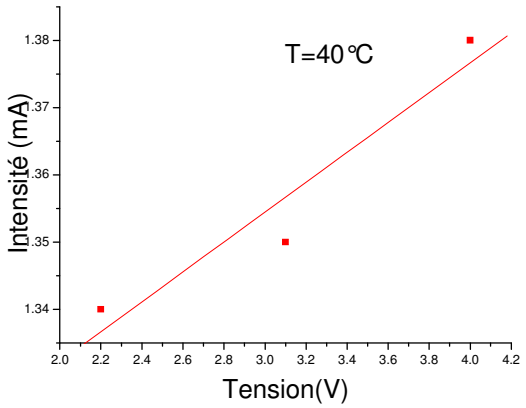
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2,2	1,30
3,6	1,32
4,0	1,33

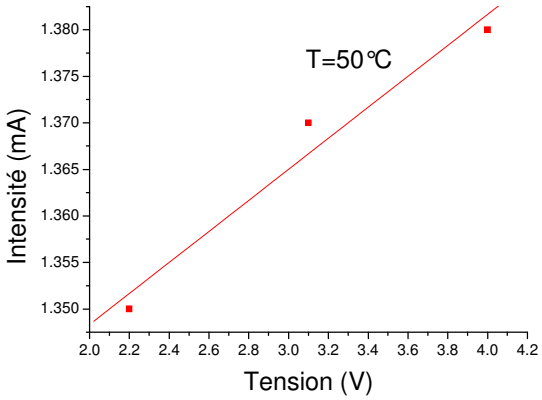
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2,2	1,34
3,1	1,35
4,0	1,36

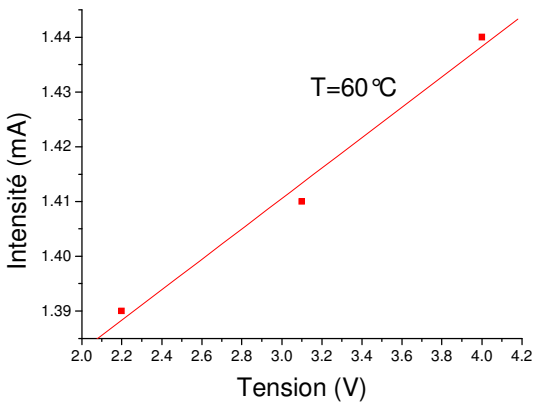
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2,2	1,35
3,1	1,37
4,0	1,38

Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
2,2	1,39
3,1	1,41
4,0	1,44









Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$0.01604.10^{-3}$	$2.86.10^{-4}$	
40	$0.01667.10^{-3}$;	$2.97.10^{-4}$	
50	$0.02222.10^{-3}$	$3.96.10^{-4}$	1.94*0.08625 = 0.16
60	$0.02778.10^{-3}$	$4.96.10^{-4}$	

c) Cas du nanocomposite acrylate/ graphite oxydé

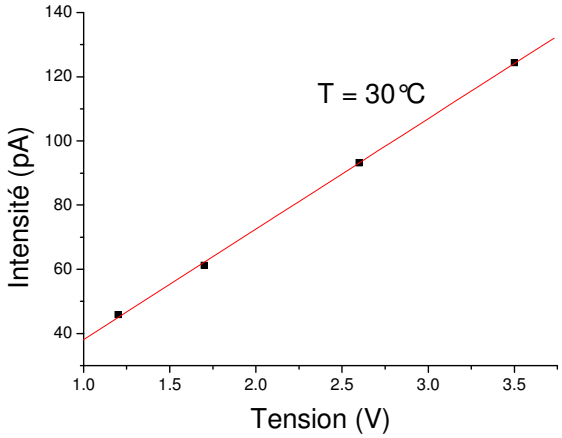
- *Nanocomposite acrylate / graphite oxydé 10% en masse*

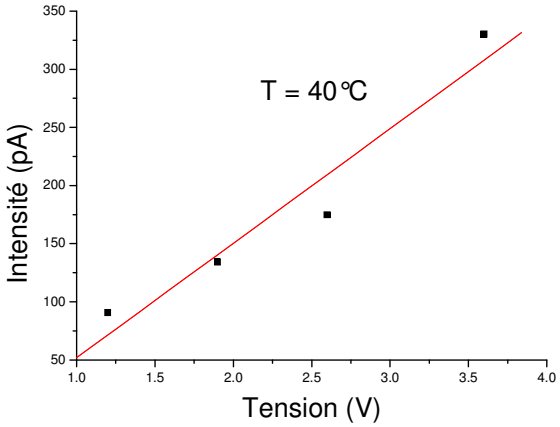
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.2	45,87
1.7	61,16
2.6	93,16
3.5	124,33

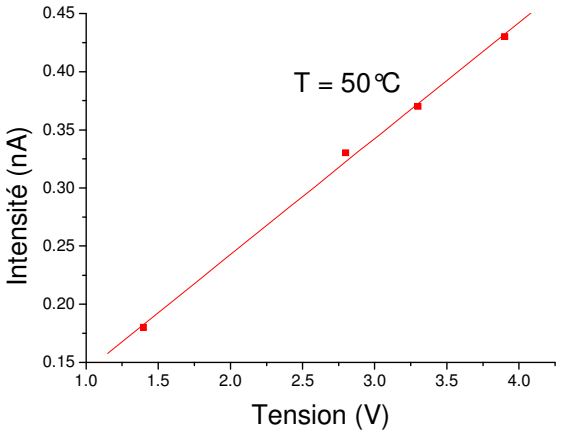
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.2	90,57
1.9	134,05
2.6	174,67
3.6	330

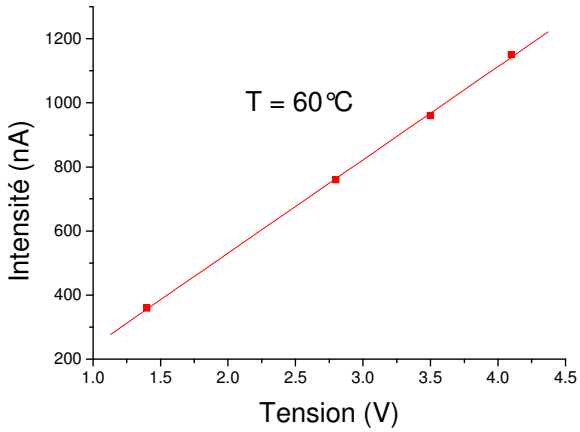
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
1.4	0.18
2.8	0.33
3.3	0.37
3.9	0.43

Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (nA)
1.4	0.36
2.8	0.76
3.5	0.96
4.1	1.15









Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$34,37.10^{-12}$	$6,14.10^{-10}$	6,47448 * 0,08625 = 0,558423
40	$98,47.\ 10^{-12}$	$1,76.10^{-9}$	
50	$99,85.10^{-12}$	$1,78.10^{-9}$	
60	$290,98.\ 10^{-12}$	$5,2.10^{-9}$	

d) Cas du nanocomposite acrylate/ noir d'acétylène

- *Nanocomposite acrylate / noir d'acétylène 0,5% en masse*

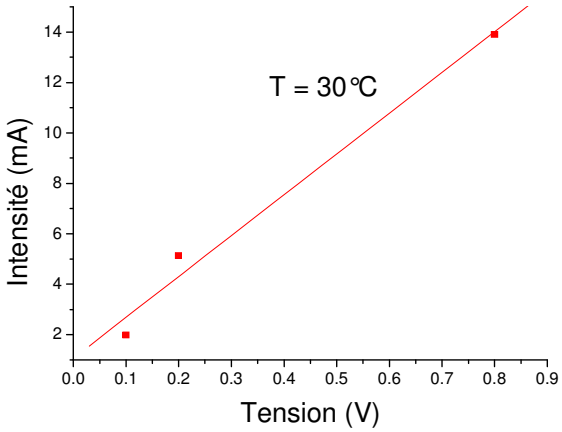
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	1,98
0,2	5,13
0,8	13,9

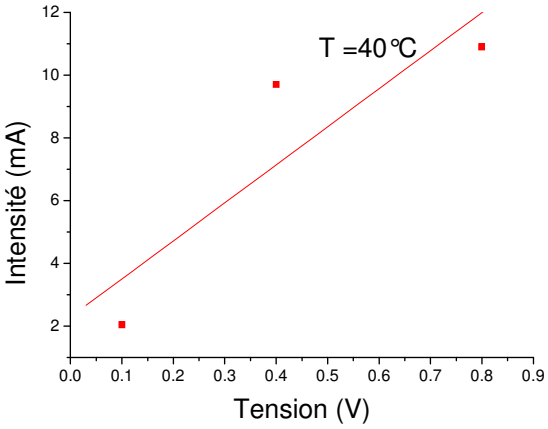
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,04
0,4	9,70
0,8	10,9

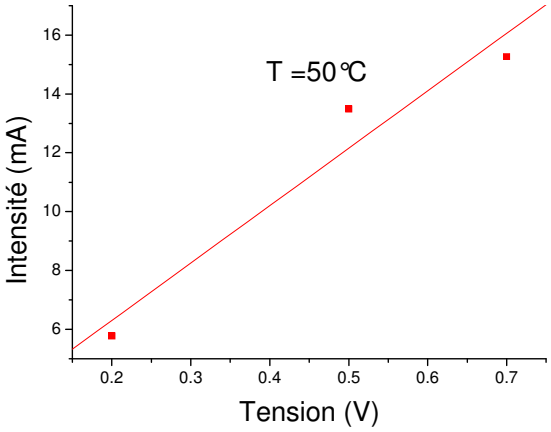
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,2	5,77
0,5	13,48
0,7	15,26

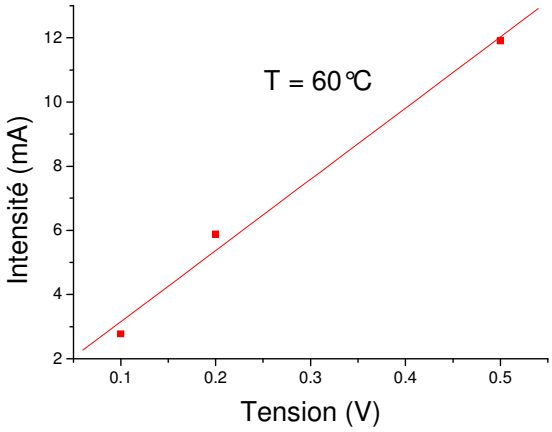
Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,77
0,2	5,88
0,5	11,90

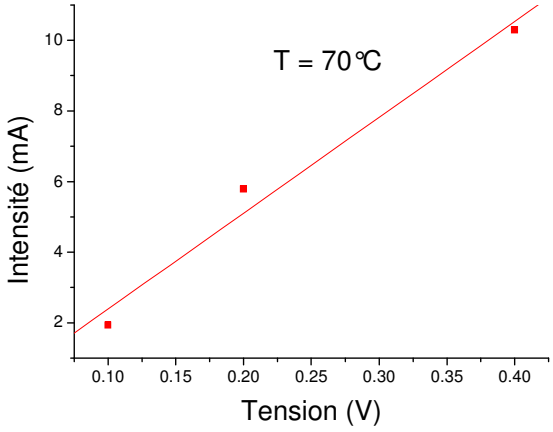
Température = 70°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	1,93
0,2	5,79
0,4	10,30











Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	16,18721. 10^{-3}	0,288	1,15942*0,08625 = 0,0999999
40	19,49579. 10^{-3}	0,348	
50	19,51053. 10^{-3}	0,35	
60	22,18846. 10^{-3}	0,396	
70	27,13571. 10^{-3}	0,484	

- *Nanocomposite acrylate / 2% noir d'acétylène*

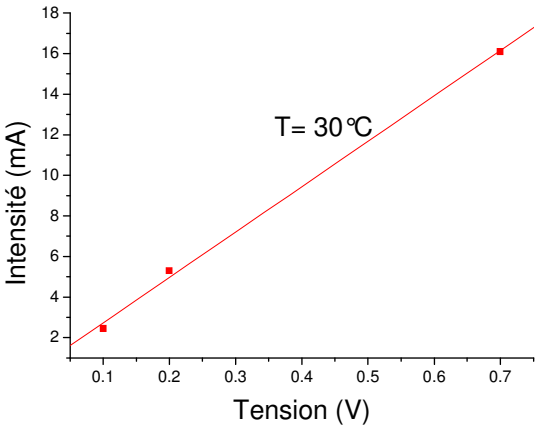
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,45
0,2	5,30
0,7	16,10

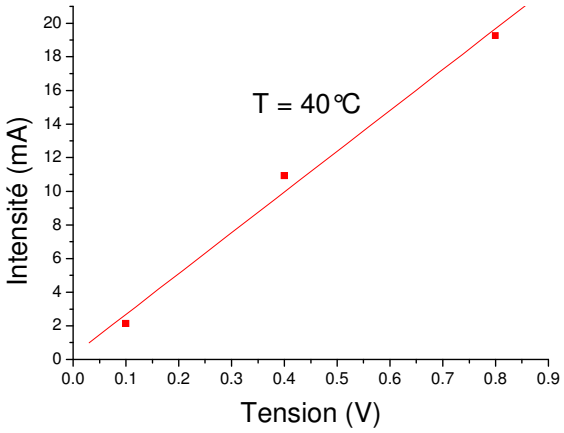
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,13
0,4	10,93
0,8	19,25

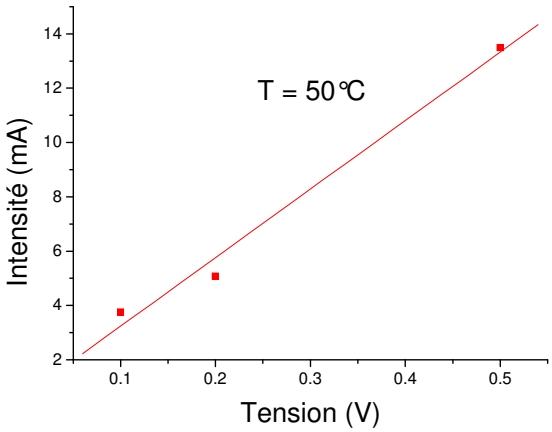
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	3,74
0,2	5,08
0,5	13.5

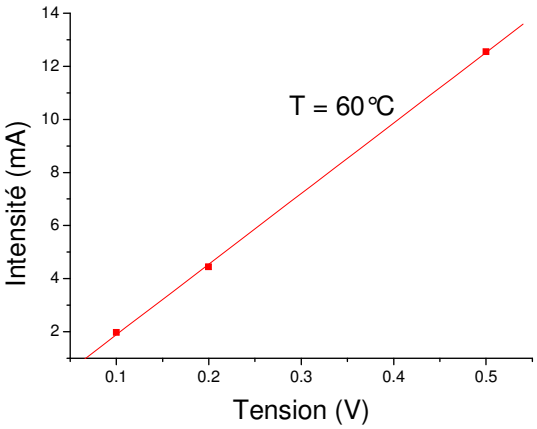
Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	1,96
0,2	4,44
0,5	12,55

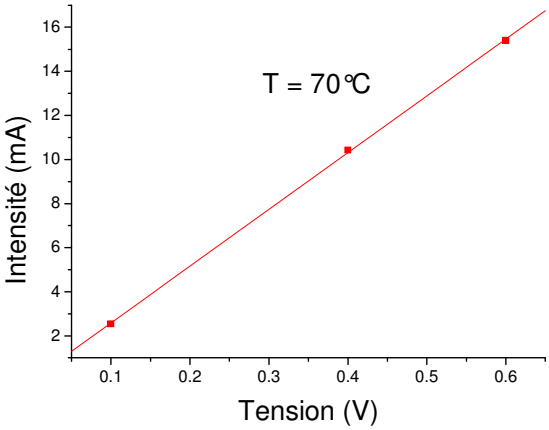
Température = 70°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,54
0,4	10,42
0,6	15,40


T= 30°C
Intensité (mA)
Tension (V)


T = 40°C
Intensité (mA)
Tension (V)


T = 50°C
Intensité (mA)
Tension (V)


T = 60°C
Intensité (mA)
Tension (V)


T = 70°C
Intensité (mA)
Tension (V)

Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$22{,}382.10^{-3}$	$399{,}51870.10^{-3}$	0.39615* 0.08625 = 0.03416793
40	$24{,}26.10^{-3}$	$433{,}041.10^{-3}$	
50	$25{,}227.10^{-3}$	$450.30195.10^{-3}$	
60	$26{,}60.10^{-3}$	$474{,}81.10^{-3}$	
70	$25{,}76\ .10^{-3}$	$459{,}816.\ 10^{-3}$	

e) Cas du nanocomposite acrylate/ nanotubes de carbone

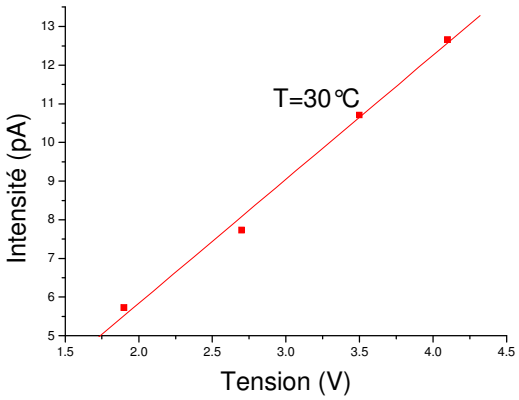
- *Nanocomposite acrylate / nanotubes de carbone*

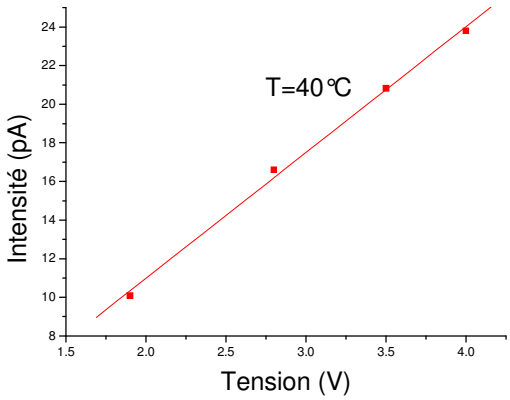
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.9	5.73
2.7	7.73
3.5	10.71
4.1	12.66

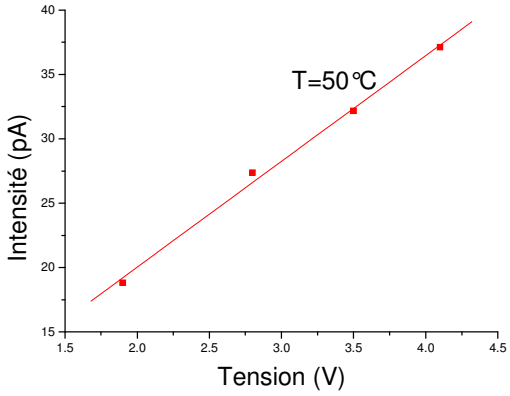
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.9	10.09
2.8	16.6
3.5	20.82
4	23.8

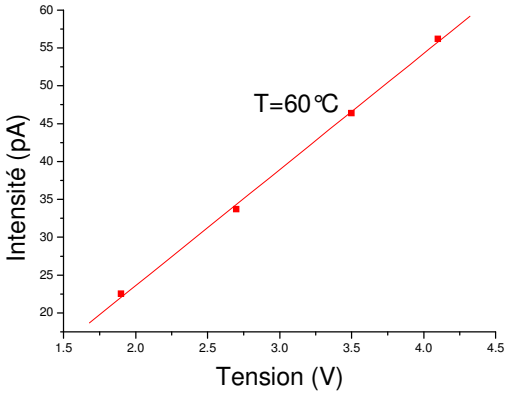
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.9	18.82
2.8	27.35
3.5	32.17
4.1	37.11

Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (pA)
1.9	22.54
2.7	33.7
3.5	46.37
4.1	56.18









Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$3{,}20636 .10^{12}$	$5.726\ 10^{-11}$	5,01527 * 0.08625 = 0.43256703
40	$6{,}51627\ 10^{-12}$	$11.73.10^{-11}$	
50	$8.21405.10^{-12}$	$14.78.10^{-11}$	
60	$15.3234.10^{-12}$	$27.58.10^{-11}$	

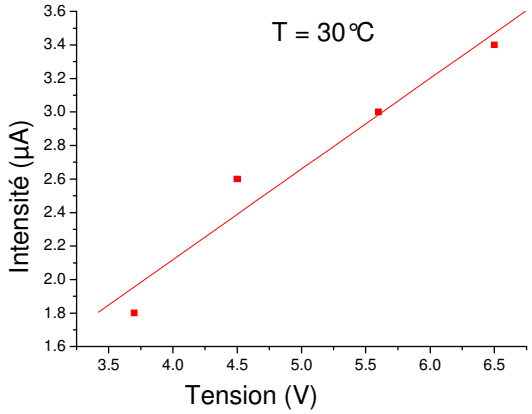
- *Nanocomposite acrylate / nanotubes de carbone 3% en masse*

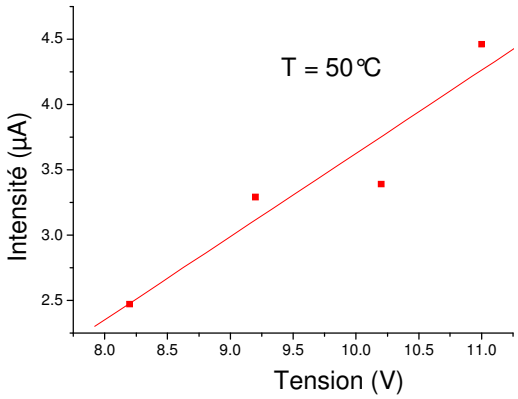
Température = 30°C	
Tension (V)	Intensité du courant (µA)
3.7	1.8
4.5	2.6
5.6	3
6.5	3.4

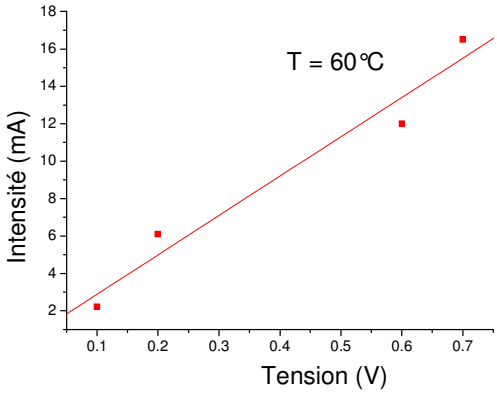
Température = 40°C	
Tension (V)	Intensité du courant (µA)
8.2	2.47
9.2	3.29
10.2	3.39
11	4.46

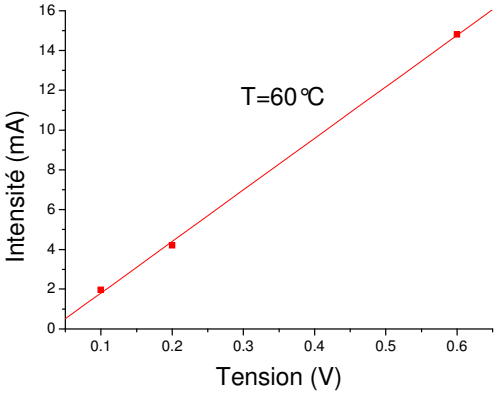
Température = 50°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	2,2
0,2	6,1
0,6	12,0
0,7	16.5

Température = 60°C	
Tension (V)	Intensité du courant (mA)
0,1	1,97
0,2	4,2
0,6	14,8
0.7	20









Température (°C)	1/R (Ω^{-1})	Conductivité (S/cm)	Energie d'activation (eV)
30	$0.54.10^{-6}$	$9,693 .10^{-6}$	4,534 * 0.08625 = 0.3910575
40	$0.63.10^{-6}$	$11,308.10^{-6}$	
50	$21.04.10^{-6}$	$37,76.10^{-5}$	
60	$28.34.10^{-6}$	$50,87.10^{-5}$	