

THESE

En co-tutelle entre

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

ET

L'UNIVERSITE IBN TOFAIL

UFR : OPTOELECTRONIQUE ET SPECTROSCOPIE DES MATERIAUX

Présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES KENITRA-MAROC

Par **M Ahmed MDARHRI**

Ingénieur Génie des Procédés Industriels de l'Ecole Mohammadia d'Ingénieurs de Rabat

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité: Physico-Chimie de la Matière Condensée

**Propriétés électromagnétiques de matériaux hétérogènes:
Approche expérimentale et modélisation**

Soutenue le 31 Mai 2007

Après avis de :

Rapporteurs

M C. BROSSEAU

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest

M F. LAHJOMRI

Professeur, ENSAT, Université Abdel Malek Essaidi, Tanger

Devant la commission d'examen formée de :

M M. ADDOU

Vice Doyen, Université Ibn Tofail, Kénitra

Président

M M. E. ACHOUR

Professeur, Université Ibn Tofail, Kénitra

Examineurs

M C. BROSSEAU

Professeur, Université de Bretagne Occidentale, Brest

M F. CARMONA

Professeur, CRPP- Université Bordeaux1

M F. LAHJOMRI

Professeur, ENSAT, Université Abdel Malek Essaidi, Tanger

M J.L. MIANE

Professeur, ENSCPB, Université Bordeaux1

Rapporteur

*A la mémoire de mon père,
A ma chère mère,*

*A ma chère femme Ilham,
A ma chère famille,*

*A mes amis et à tous
ceux qui me sont
chers.*

Remerciements

Cette thèse de doctorat a été réalisée au Centre de Recherche Paul Pascal C.R.P.P.-C.N.R.S dans le cadre d'une co-tutelle entre l'université Bordeaux1 – France et l'université Ibn Tofail – Maroc. Elle a bénéficié du soutien de l'action intégrée Franco-Marocaine N° MA/03/79 et de la bourse du Ministère marocain de l'Enseignement Supérieur, de la Formation des Cadres et de la Recherche. Sa réalisation a été accompagnée de rencontres marquantes et d'événements intéressants pour mon épanouissement professionnelle. Je tiens tout d'abord à remercier **P. BAROIS**, directeur du laboratoire lors de mon arrivée en 2003, ainsi que **P. RICHETTI**, actuel directeur, qui m'ont fait bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je tiens à remercier Monsieur le professeur **M. ADDOU**, Vice Doyen de la Faculté des Sciences-Université Ibn Tofail Kénitra-Maroc, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Messieurs les professeurs **C. BROSSEAU** et **F. LAHJOMRI** pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être rapporteurs de ce travail. Je les remercie pour leurs commentaires instructifs et éclairants sur le sujet. Je tiens à remercier **M. C. BROSSEAU** de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'aimerais témoigner ma profonde reconnaissance à mes deux directeurs de thèse Messieurs les Professeurs **F. CARMONA** et **M.E. ACHOUR**, pour leur aide dans la préparation et la rédaction de ce travail. Je leurs suis très reconnaissant de leurs conseils précieux, leurs disponibilités et leurs grandes qualités humaines. Un merci particulier à **M. F. CARMONA** pour avoir suivi de très près ce travail et de m'avoir fait bénéficier de sa longue expérience dans le domaine des matériaux hétérogènes.

Je tiens également à remercier Monsieur le professeur **J.L. MIANE**, non seulement pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse mais aussi pour son aide permanente et les conseils et remarques extrêmement précieux qu'il m'a apportés durant la préparation de ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent à Monsieur **P. DELHAES**, Directeur de Recherche Émérite au C.N.R.S, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, son aide fructueuse, et les nombreuses discussions très instructives que nous avons eues. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude.

Je souhaite aussi remercier les personnes avec lesquelles nous avons collaboré : **M. G. RUFFIER** et **F. BONNAUDIN**, ingénieurs au laboratoire Physique des Interactions Onde-

Matière PIOM (ENSCP) qui m'ont familiarisé avec les techniques de mesures diélectriques. Qu'ils en soient ici remerciés. **M. C. BROUSSEAU, W. N'DONG, C. PRUNIER, D. ROZUEL et P. TALBOT** m'ont chaleureusement accueilli au laboratoire d'Electronique et Systèmes de Télécommunications LEST (Brest), je tiens à les remercier pour l'aide précieuse qu'ils m'ont fournie pour réaliser les mesures du couplage diélectrique-mécanique. Je remercie également **M. E. IBARBOURE** de laboratoire de Chimie des Polymères Organiques LCPO (ENSCP) qui m'a enseigné les techniques de mesures mécaniques. J'ai beaucoup apprécié sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je voudrais également adresser mes remerciements à tous les membres du Centre de Recherche Paul Pascal CRPP; chercheurs, personnels administratifs et techniques pour leur collaboration, leur bonne humeur et leur gentillesse. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler dans cet environnement d'apprentissage et d'enthousiasme. Qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements:

- **M. A. BENTALEB** et **P. MERZEAU** pour leur aide sur les systèmes électroniques, le montage de la manipulation de synthèse des composites ainsi que pour leur bonne humeur.
- **M. G. PECASTAINGS** et **H. SAADAOU** pour l'utilisation des outils de Microscope en Champ Proche.
- **M. P. BARBOTEAU, E. TEXIER, J.Y JUANICO** et **J. VERGES** pour leur précieuse assistance technique.
- **M. J.L. LABORDE, P. HORTOLLAND**, pour les dépannages et demandes d'ordre informatique.
- Mmes **C. GAUTHIER, M. DARROMAN, B. SANCHOT** et **C. AMENGUAL** pour leur disponibilité, leur aide administrative et leur sympathie.
- Mme **N. LAFFARGUE** pour son aide dans mes recherches bibliographiques.

Je tiens à **TOUS** vous dire encore une fois MERCI.

Mes vifs remerciements s'adressent enfin à tous les membres du Département de Physique de l'université Ibn Tofail ainsi qu'aux personnes de l'administration de la Faculté des Sciences de Kénitra.

Cette liste sera incomplète si j'oubliais les conseils, l'encouragement permanent et le soutien moral dans les moments difficiles de ma femme **I. EL ABOUDI**, Doctorante/Ingénieur. Je lui exprime ma sincère gratitude et ma profonde admiration.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I- ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES POLYMERES CHARGES	7
INTRODUCTION.....	7
I-1 POLYMERES CHARGES : LES CONSTITUANTS	9
I-1.1 INCLUSIONS	9
<i>I-1.1.1 Les noirs de carbone</i>	9
I-1.1.1.1 Caractéristiques fondamentales du noir de carbone.....	10
I-1.1.1.2 Conductivité des noirs de carbone.....	11
<i>I-1.1.2 Les nanotubes de carbone</i>	12
I-1.1.2.1 Structure des NTC.....	12
I-1.1.2.2 Propriétés des NTC.....	13
I-1.1.2.3 Méthodes de synthèse.....	15
I-1.2 LES POLYMERES : GENERALITES	17
<i>I-1.2.1 Synthèse</i>	17
<i>I-1.2.2 Structure</i>	18
<i>I-1.2.3 Propriétés thermiques</i>	18
I-2 PROPRIETES PHYSIQUES DES POLYMERES CHARGES	20
I-2.1 PROPRIETES ELECTRIQUES.....	20
I-2.2 PROPRIETES MECANIQUES.....	21
I-3 THEORIE DE LA PERCOLATION ET PROPRIETES ELECTRIQUES.....	23
I-3.1 THEORIE DE LA PERCOLATION	23
<i>I-3.1.1 Notions de base.....</i>	23
<i>I-3.1.2 Percolation et conduction</i>	24
I-3.1.2.1 Exposants critiques statiques s et t	24
I-3.1.2.2 Exposants critiques dynamiques x et y	26
I-3.2 LA MESOSTRUCTURE DES MATERIAUX REELS.....	27
<i>I-3.2.1 Rôle de quelques paramètres physiques</i>	28
I-3.2.1.1 Effet des interactions polymère-inclusion et inclusion-inclusion.....	28
I-3.2.1.2 Influence de la géométrie des inclusions.....	28
I-3.2.1.3 Mode d'élaboration.....	29
<i>I-3.2.2 Observations de la mésostructure des matériaux</i>	30
I-3.2.2.1 La diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles.....	30
I-3.2.2.2 La microscopie électronique en transmission	30
I-3.2.2.3 La microscopie en champ proche	31
I-4 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET THEORIE DU MILIEU EFFECTIF	33
I-4.1 PERMITTIVITE COMPLEXE.....	33
I-4.2 THEORIE DU MILIEU EFFECTIF EMT.....	34
I-4.3 LOIS DES MELANGES	35
<i>I-4.3.1 Loi de McLachlan</i>	35
<i>I-4.3.2 Loi de Bottcher</i>	36
<i>I-4.3.3 Loi de Looyenga</i>	36
<i>I-4.3.4 Loi de Lichtenecker.....</i>	37
<i>I-4.3.5 Loi de Lagarkov.....</i>	37
CONCLUSION.....	39
REFERENCES DU CHAPITRE I.....	41

CHAPITRE II-MATERIAUX ETUDIES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	45
INTRODCUTION.....	45
II-1 MATERIAUX ETUDIES.....	47
II-1.1 INCLUSIONS.....	47
II-1.1.1 Nanotubes de carbone multiparois NTC.....	47
II-1.1.1.1 Synthèse par la méthode CCVD.....	47
II-1.1.1.2 Caractérisation des nanotubes de carbone.....	47
II-1.1.2 Noir de carbone (acétylène).....	51
II-1.2 MATRICES.....	52
II-1.2.1 Ethylène-co- acrylate de butyle EAB.....	52
II-1.2.2 Epoxyde (Araldite D).....	52
II-1.2.3 Poly (styrène-co-acrylate de butyle) SAB.....	53
II-1.3 FABRICATION DES NANOCOMPOSITES.....	53
II-1.3.1 Noir de carbone/éthylène co-acrylate de butyle.....	53
II-1.3.2 Nanotubes de carbone/époxyde.....	54
II-1.3.3 Nanotubes de carbone/poly(styrène co-acrylate de butyle).....	54
II-2 METHODES EXPERIMENTALES.....	56
II-2.1 CONDUCTIVITE STATIQUE.....	56
II-2.1.1 Conductivité des composites EAB/NC.....	56
II-2.1.2 Conductivité des composites époxyde/NTC.....	57
II-2.1.3 Conductivité des composites SAB/NTC.....	57
II-2.2 RESISCOPE.....	59
II-2.3 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION M.E.T.....	60
II-2.4 MESURE DE DENSITE.....	61
II-2.5 SPECTROSCOPIE DIELECTRIQUE DYNAMIQUE.....	63
II-2.5.1 Caractérisation à basses fréquences.....	63
II-2.5.1.1 Principe.....	63
II-2.5.1.2 Technique de mesure.....	64
II-2.5.2 Caractérisation en micro-ondes.....	66
II-2.5.2.1 Principe.....	66
II-2.5.2.2 Technique de mesure.....	67
II-2.6 MESURE DIELECTRIQUE SOUS ETIREMENT MECANIQUE.....	70
II-2.6.1 Protocole expérimentale.....	71
II-2.6.2 Technique de mesure.....	71
II-2.6.3 Déroulement des mesures.....	73
II-2.7 SPECTROSCOPIE MECANIQUE DYNAMIQUE SMD.....	74
II-2.8 MACHINE DE TRACTION.....	76
CONCLUSION.....	77
REFERENCES DU CHAPITRE II.....	78
CHAPITRE III- ETUDE DES NANOCOMPOSITES EAB/NOIR DE CARBONE.....	79
INTRODUCTION.....	79
III- RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	81
III-1 PROPRIETES ELECTRIQUES.....	81
III-1.1 CONDUCTIVITE ELECTRIQUE STATIQUE.....	81
III-1.2 CONDUCTIVITE DYNAMIQUE.....	83
III-2 ETUDE DIELECTRIQUE.....	86

III-2.1 COMPORTEMENT DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE A BASSES FREQUENCES	86
III-2.1.1 <i>Partie réelle de la permittivité complexe</i>	86
III-2.1.2 <i>Partie imaginaire de la permittivité complexe</i>	89
III-2.2 COMPORTEMENT DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE EN MICRO-ONDES.....	91
III-3 INTERPRETATION DE LA REPOSE DIELECTRIQUE : LOIS DE MELANGES	95
III-3.1 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	95
III-3.2 PREVISIONS DES APPROCHES ANALYTIQUES	96
a) <i>Loi de McLachlan</i>	98
b) <i>Loi de Stolze</i>	98
III-4 PROPRIETES DIELECTRIQUES SOUS DEFORMATIONS MECANIQUES UNIAXIALES.....	102
III-4.1 ETUDE DE LA PERMITTIVITE COMPLEXE SOUS ETIREMENT MECANIQUE.....	102
III-4.2 EFFET D'HYSTERESIS	107
III-4.3 ETUDE DE VARIATIONS DU VOLUME DES ECHANTILLONS.....	110
III-4.4 ETUDE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE.....	112
III-4.4.1 <i>Modèle de réseau Gaussien GMNM</i>	115
III-4.4.2 <i>Propriétés mécaniques : contrainte-déformation</i>	116
III-4.4.3 <i>Etude comparative</i>	118
CONCLUSION.....	119
REFERENCES DU CHAPITRE III	121
CHAPITRE IV- ETUDE DES NANOCOMPOSITES POLYMERE/NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS	123
INTRODUCTION.....	123
PARTIE I:.....	125
IV-1 ETUDE DES NANOCOMPOSITES EPOXYDE/ NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS	125
IV-1.1 PROPRIETES ELECTRIQUES	125
IV-1.1.1 <i>Conductivité en courant continu</i>	125
IV-1.1.2 <i>Rôle des interactions interfaciales</i>	125
IV-1.1.3 <i>Conductivité en courant alternatif</i>	127
IV-1.2 ETUDE DIELECTRIQUE.....	129
IV-1.2.1 <i>Etude à basses fréquences</i>	129
IV-1.2.2 <i>Etude dans le domaine des micro-ondes [13]</i>	132
IV-1.3 EFFET DU TENSIOACTIF: TERGITOL NP-7.....	133
IV-1.3.1 <i>Effet sur la conductivité électrique</i>	134
IV-1.3.2 <i>Phénomène de déplétion</i>	136
IV-1.3.3 <i>Effet sur la réponse diélectrique</i>	138
IV-1.4 MODELISATION DE LA REPOSE DIELECTRIQUE: LOIS DE MELANGE	141
IV-1.4.1 <i>Application de la loi de Lagarkov EMTSC</i>	141
IV-1.4.2 <i>Application de la loi de Lichtenecker</i>	144
VI-1.5 PROPRIETES MECANIQUES	146
PARTIE II:	149
IV-2 ETUDE DES NANOCOMPOSITES LATEX/NANOTUBES DE CARBONE MULTIPAROIS	149
IV-2.1 PROPRIETES ELECTRIQUES	149
IV-2.1.1 <i>Conductivité statique</i>	149
IV-2.1.2 <i>Etat de dispersion : Facteur de forme</i>	150

IV-2.2 ETUDE DES PROPRIETES DIELECTRIQUES EN MICRO-ONDES	151
<i>IV-2.2.1 Etude en fonction de la fréquence</i>	152
<i>IV-2.2.2 Etude en fonction de la concentration : loi de Lichtenecker</i>	154
IV-2.3 ELEMENTS DE COMPARAISON ENTRE LES DEUX SERIES D'ECHANTILLONS	155
<i>IV-2.3.1 Seuil de percolation</i>	155
<i>IV-2.3.2 Influence sur la réponse diélectrique</i>	156
CONCLUSION	157
REFERENCES DU CHAPITRE IV	158
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	161

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux composites, constitués d'une dispersion de particules conductrices comme les noirs de carbone dans une matrice polymère, ont suscité un intérêt croissant pendant plusieurs décennies. Leur succès provient de la possibilité d'obtenir une synergie des propriétés des deux phases constituants (électriques, électromagnétiques, mécaniques,...) tout en gardant les propriétés des matériaux polymères: légèreté, facilité de mise en forme, faible coût, etc.... Ils trouvent leur place dans de nombreuses applications potentielles dans l'industrie telles que : matériaux anti-statiques, protection des câbles électriques souterrains sous haute tension, blindages électromagnétiques, matériaux absorbants radar (RAM), renforcement mécanique, et dans des domaines très variés comme l'aéronautique, l'industrie de l'automobile, la construction civile, sports et loisirs...etc.

Depuis leur redécouverte en 1991 par le japonais S. Iijima lors de l'évaporation de fullerènes par arc électrique en courant continu, les nanotubes de carbone ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche au niveau international et qui n'ont cessé d'être soutenus. Les propriétés particulières de ces macromolécules cylindriques, liées essentiellement à leur forte anisométrie associée à une conductivité électrique dont les valeurs peuvent varier entre celles des semi-conducteurs et celles des métaux, pourraient les rendre potentiellement utiles pour l'amélioration de certaines propriétés de matériaux composites comme la conductivité électrique (seuil de conduction plus bas), ou donneraient naissance à de nouvelles applications. Cependant, l'exploitation des propriétés des nanotubes de carbone à une échelle macroscopique reste un défi majeur pour de nombreuses applications.

L'étude des polymères chargés est un domaine de la physique des matériaux hétérogènes et désordonnés. Les différentes approches de modélisation menées à ce jour ont pour objectif de parvenir à la description des propriétés de transport électronique dans ces milieux. Au début des années soixante-dix, la théorie de la percolation, basée sur un concept purement géométrique, a été adaptée avec succès à la description de la connectivité des polymères chargés, qui peut se développer sur des courtes distances jusqu'à des distances macroscopiques. Il est généralement admis que la transition isolant/conducteur,

caractéristique de la variation de la conductivité électrique statique en fonction de la concentration en inclusions conductrices dans une matrice polymère, peut s'interpréter dans le cadre de la percolation par l'apparition d'un chemin conducteur continu (amas infini) reliant les deux faces du matériau. De plus, un certain nombre de propriétés électriques au voisinage de la transition isolant/conducteur peut être décrit par des lois de comportements critiques issues de cette théorie.

La permittivité complexe, représentant la réponse du matériau diélectrique à une excitation par un champ électrique, a été décrite par de nombreuses formules analytiques et théories, appelées "lois de mélanges". Les premières ont été proposées il y a plus d'un siècle, il s'agit des célèbres formules de Clausius Mossotti, de Maxwell-Garnet et de Bruggeman en 1934. Cependant, les travaux sur les lois de mélanges se poursuivent encore, ce dont témoigne la multitude de modèles proposés dans la littérature, notamment ceux basés sur la théorie des milieux effectifs EMT. Dans l'hypothèse quasi-statique, le matériau peut être assimilé à un milieu uniforme caractérisé par une permittivité effective, cependant, les détails mésostructuraux du matériau ne sont pas pris en compte et les diffusions multiples de l'onde électrique par les hétérogénéités sont négligées. De plus, ces modèles sont incapables de décrire convenablement la transition de conduction.

Il est maintenant bien établi, que les propriétés d'un matériau composite ne dépendent pas seulement des propriétés physiques de ses constituants, mais elles sont également déterminées par la mésostructure d'un tel système. Il s'agit principalement des formes d'inclusions, de leur répartition dans la matrice, de leur orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques,...), et de leur fraction volumique. Ainsi, une propriété macroscopique (conductivité électrique, permittivité complexe,...) du matériau est une fonction très complexe de tous ces facteurs et difficile à décrire. L'observation directe de la mésostructure aux échelles spatiales allant du millimètre au nanomètre, grâce au progrès réalisé dans les méthodes d'imagerie, pourrait préciser l'influence de cette mésostructure sur les propriétés macroscopiques du composite. Dans le présent travail, l'état de connaissances de la mésostructure des matériaux étudiés a été préalablement menée à l'aide de Résiscope inventé par le laboratoire LGEP/Supélec (Paris). Il s'agit d'un microscope à champ proche de type AFM équipé d'un dispositif permettant de mesurer la résistance électrique entre la face supérieure d'un échantillon et sa face inférieure. Cet instrument permet de révéler les amas de particules connectées électriquement à travers l'échantillon (mesure en 3D) et non plus à très

courtes distances comme c'est le cas pour d'autres méthodes classiques telle que la diffusion de rayonnement X ou de neutrons aux petits angles, par exemple.

Ce travail, présenté en quatre chapitres, porte sur l'étude des propriétés électriques (conductivité, permittivité) de trois séries de composites et à leur modélisation dans le cadre de la théorie de la percolation et des lois de mélanges. Ces composites sont constitués par deux types d'inclusions (noir de carbone, nanotubes de carbone multiparois) dispersées dans trois matrices différentes; deux copolymères thermoplastiques (amorphe et semi-cristallin) et une matrice thermodurcissable.

Le **chapitre I** situe le contexte général de l'étude des matériaux polymères chargés à travers une étude bibliographique. Ainsi, une grande partie est consacrée à la présentation des propriétés électriques en régime statique et dynamique des polymères chargés de particules nanométriques conductrices. Les approches théoriques proposées font également partie de ce chapitre.

Le **chapitre II** s'intéresse à la présentation des matériaux étudiés et les différentes techniques expérimentales utilisées. Nous commençons, dans ce chapitre à présenter les résultats des mesures des conductivités en continu des différents matériaux en fonction de la concentration des inclusions qui déterminent les seuils de conduction pour chaque matériau.

Le **chapitre III** porte, dans son premier thème, sur l'étude des propriétés des composites "modèles" formés de noir de carbone (acétylène) dispersé dans une matrice thermoplastique (éthylène-co-acrylate de butyle) et l'influence de la fréquence (des basses fréquences jusqu'au domaine des micro-ondes) et de la fraction volumique de noir sur la conductivité électrique et la permittivité complexe. Le deuxième thème abordé dans ce chapitre s'intéresse à répondre à la question suivante: à quelle influence peut on s'attendre des déformations mécaniques uniaxiales sur la réponse diélectrique ? Ce thème est traité dans le domaine des micro-ondes dont les résultats obtenus permettent de mieux comprendre l'incidence des forces mécaniques externes sur la permittivité complexe des matériaux étudiés.

Le **chapitre IV** est consacré à l'étude des propriétés physiques (conductivité, permittivité complexe, et propriétés mécaniques) de deux séries d'échantillons constituées de deux matrices différentes chargées du même type de nanotubes de carbone multiparois NTC. Nous y examinons d'abord les composites à matrice époxyde avec différentes concentrations

de NTC. Nous abordons, en particulier, l'effet de l'utilisation d'un tensioactif sur les propriétés macroscopiques de cette série. Ensuite, nous étudions la série d'échantillons composites élaborée avec la matrice latex poly(stéryne-co-acrylate de butyle). Nous mettons essentiellement l'accent sur l'effet des propriétés d'anisométrie des nanotubes de carbone et de leur arrangement spatial dans les deux matrices sur les propriétés macroscopiques mesurées.

Enfin, une **conclusion** dresse un bilan des différents résultats tirés de cette étude et donne quelques perspectives susceptibles d'améliorer les propriétés physiques des polymères chargés.

CHAPITRE I

Etude bibliographique des polymères chargés

Introduction

Ce 1^{er} chapitre est essentiellement destiné à apporter les éléments nécessaires pour aborder la suite de ce manuscrit. Ainsi, une grande partie est consacrée à la présentation, à travers une étude bibliographique, des propriétés électriques en régime statique et dynamique des polymères chargés de particules nanométriques conductrices. Nous présentons également l'état de connaissances sur la mésostructure de ces systèmes hétérogènes.

I-1 Polymères chargés : les constituants

Un composite est un matériau hétérogène constitué au moins de deux composants. Il présente en général des propriétés intermédiaires entre celles des constituants (conductivité, propriétés élastiques, ...); certaines propriétés peuvent se situer en dehors de l'intervalle constitué par les constituants (constante diélectrique, propriétés mécaniques); parfois de nouveaux comportements n'existant pas dans les constituants apparaissent (effet CTP, ...). On appelle nanocomposite, un matériau hétérogène composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. En effet, il s'étend aux composites dont l'un des constituants possède des dimensions allant jusqu'à une centaine de nanomètres bien que, dans ce cas, le terme "mésocomposite" serait plus approprié.

De nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersées des inclusions (par exemple : noir de carbone, nanotubes de carbone, silice, BaTiO₃,...). L'incorporation de nano-particules au sein de matériaux polymères permet de modifier considérablement leurs propriétés telles que mécaniques [1], thermiques [2], électriques [3] ou magnétiques [4], et ainsi d'élargir leur domaine d'application.

I-1.1 Inclusions

I-1.1.1 Les noirs de carbone

Le noir de carbone NC [5] est le produit d'une combustion incomplète ou de la décomposition thermique de composés organiques à l'état solide, liquide ou gazeux. Les particules sont essentiellement constituées d'atomes de carbone, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote,...) pouvant être présents en quantités très faible en bordure des plans de graphène et dépendent du procédé de fabrication. Actuellement la quasi-totalité du noir de carbone est fabriqué par le procédé au four : un composé fortement aromatique est brûlé partiellement dans une flamme chaude composée de gaz naturel et d'air préchauffé. Ce procédé permet un contrôle efficace des propriétés physiques et chimiques du produit final

mais laisse différentes formes de groupes oxygénées en bordure des plans graphitiques : principalement des complexes phénoliques, quinoliques et carboxyliques chemisorbés [6].

Dans une particule de noir de carbone, les atomes de carbone sont situés aux sommets d'hexagones dont les cotés ont la même longueur (0,142 nm) que dans le graphite. La distance entre ces plans varie entre 0,34 et 0,36 nm [7]. Les noirs de carbone constituent, au sein de la vaste famille des carbones [8] une variété de solides caractérisés par un faible taux de cristallinité.

I-1.1.1.1 Caractéristiques fondamentales du noir de carbone

Les noirs se différencient par la taille de leurs particules élémentaires, par l'aptitude de ces particules à former des agrégats dits « primaires » et par leur surface spécifique. Ils sont classés selon la norme ASTM* par un code de type générique N_{xyz} où x est l'indice relatif à une gamme de diamètres des particules élémentaires, y est un indice relatif à cette aptitude à s'agréger et z est un indice arbitraire.

Forme et taille des particules

La microscopie électronique M.E.T a permis de montrer que les particules de NC sont souvent sensiblement sphériques. Dans certains cas particuliers, elles apparaissent comme poreuses et ressemblent à des coquilles creuses [9]. La taille de ces particules est comprise entre 15 et 500 nm et dépend du mode de fabrication et des conditions de préparation et pour un même noir, toutes les particules n'ont pas les mêmes tailles. De plus, une graphitisation partielle peut être obtenue en retraitant les noirs à haute température au dessous de 2000°C. Cette taille est déterminée par M.E.T en effectuant la moyenne arithmétique des diamètres d'un nombre suffisant de particules élémentaires. Enfin, une dimension fractale de la surface 2,3 a été déterminée par analyse de Fourier des données obtenues à l'aide d'un S.T.M (Scanning Tunneling Microscopy) [7].

Structure primaire et agrégats

Au cours de la fabrication du noir [10], les carbones appartenant aux différentes particules forment par des liaisons covalentes des agrégats dits primaires de taille variable.

* ASTM : American Society for Testing and Materials.

Les liaisons entre les particules ne sont pas détruites par des forces de cisaillement mises en jeu lors du mélange avec un polymère à l'état fondu [11]. La structure primaire est liée à la taille des particules; ainsi, le nombre moyen de particules par agrégat diminue lorsque les particules sont plus grosses. On qualifie les noirs de carbone de "faiblement" à "fortement" structurés.

Quelques techniques ont été utilisées pour classer les noirs de carbone de tailles de particules comparables suivant leur degré de structure primaire. Une méthode empirique [12] utilisant une huile, du phtalate de dibutyle (DBP), permet d'obtenir un degré d'absorption du noir qui est représentatif du nombre moyen de particules par agrégat. Ce nombre moyen de particules est lié au degré de structure primaire.

Plus récemment aussi, d'autres techniques de caractérisation ont vu le jour, telles que la détermination de la dimension fractale à partir des clichés de microscopie électronique [13, 14] ou de la diffusion des neutrons ou des rayons X au petits angles. La détermination de la dimension fractale et du rayon de giration, permet de calculer le nombre de particules par agrégats [15]. Il est à noter que les valeurs de dimension fractale obtenues sont en bon accord avec celles déduites de simulations numériques ($D \cong 1,6$ à $1,8$) [16].

Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée par la capacité d'absorption d'azote en recourant au mode opératoire BET (Braunauer-Emmett-Teller). Les petites particules donnent les plus grandes surfaces spécifiques.

I-1.1.1.2 Conductivité des noirs de carbone

Les noirs de carbone se présentent sous la forme de poudres assez peu compactes de densité apparente comprise entre 0,1 et 0,6. Il n'est pas donc possible de connaître leur conductivité électrique avec précision. Les seules mesures possibles sont réalisées sur les poudres comprimées. Les résultats dépendent bien entendu de la pression appliquée. Aux pressions faibles ne produisant pas de déformation des particules, on a pu mettre en évidence [17] une relation de puissance entre la conductivité mesurée, et la densité de la poudre comprimée. La conductivité est donc largement dominée par les contacts entre les particules. Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de *MPa*), les conductivités sont comprises entre 10^{-4} et 10 *S/cm*. Elles augmentent généralement avec la température ce qui met en évidence leur caractère semi-conducteur.

I-1.1.2 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone NTC ont été redécouverts en 1991. Iijima [18] est le premier à identifier ces tubes de carbone de diamètre compris entre 5 et 20 nm lors d'une observation par microscopie électronique en transmission, de fullerènes obtenus dans la poudre produite par arc électrique (Figure I.1).

Le graphite (hybridation sp^2) et le diamant (hybridation sp^3) sont les deux premières formes allotropiques du carbone. Avec les carbynes et les fullerènes, produites pour la première fois en 1985 [19], les nanotubes NTC constituent la quatrième forme allotropique du carbone.

Depuis leur découverte, les NTC ont suscité un intérêt croissant. De nombreuses méthodes ont été mises au point dans le but d'améliorer les méthodes de synthèse des NTC, de définir leurs structures et de mesurer leurs propriétés.

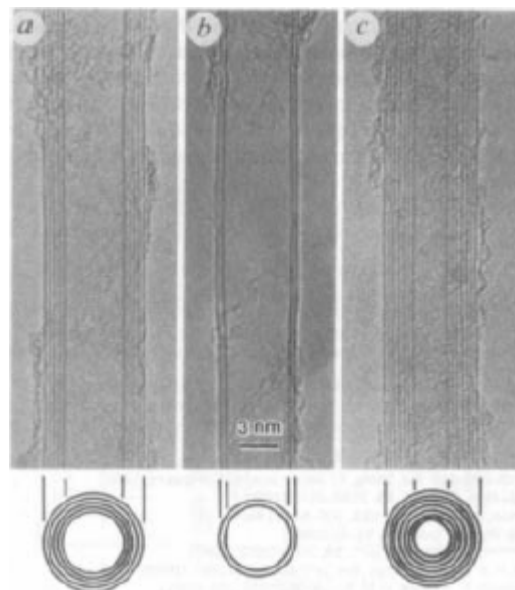


Fig. I.1 : Images de microscopie électronique en transmission à haute résolution pour les premiers nanotubes de carbone multiparois reportés par Iijima en 1991 [18]. Les figures sous les images esquissent les structures en coupe déduites de ces nanotubes.

I-1.1.2.1 Structure des NTC

Un nanotube de carbone peut être décrit comme un plan de graphène dans lequel les atomes de carbone forment un réseau hexagonal, enroulé sur lui-même pour former un tube.

Les NTC sont composés d'un, de deux ou plusieurs tubes concentriques, définis respectivement comme des NTC mono-, bi- ou multiparois. Ils peuvent être terminés à leur extrémité par des demi-fullerènes, des structures plus complexes constitués de pentagones [20].

Les NTC monoparois ont des diamètres compris entre 0.4 et 6 nm et des longueurs de quelques dizaines à plusieurs centaines de micromètres. Le facteur de forme résultant (rapport de la longueur au diamètre) est de l'ordre de $10^3 - 10^5$. La limite supérieure est cependant difficile à définir à cause de la difficulté de mesurer la longueur des nanotubes. Les NTC sont caractérisés par une surface spécifique élevée. Celle-ci est de $1315 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour la surface d'un NTC monoparoi.

Les NTC multiparois sont composés de plusieurs dizaines de parois. Leur diamètre externe est compris entre 2 et 20 nm et leur diamètre interne est de l'ordre de 2 nm. Iijima a montré par diffraction électronique que la distance interparois est d'environ 0,34 nm [18], soit un peu plus grande que la distance interplanaire dans le graphite ($d_{200} = 0,335 \text{ nm}$). Cette distance augmente quand le nombre de parois diminue par effet de courbure [21]. Les NTC peuvent être considérés pour certaines propriétés comme des structures unidimensionnelles. Cependant, ils ont tendance à se regrouper sous forme de faisceaux plus ou moins organisés.

I-1.1.2.2 Propriétés des NTC

Propriétés chimiques et physico-chimiques

Les NTC sont hydrophobes, ils ne se dispersent pas spontanément dans l'eau. On peut, cependant, les disperser à l'aide des molécules tensioactives. La partie hydrophobe de ces dernières est adsorbée sur le nanotube. Les têtes hydrophiles isolant les NTC du solvant permettent leur dispersion. Si le solvant est autre que l'eau, le tensioactif utilisé doit être compatible avec la nature du solvant organique.

D'autre part, de nombreux travaux se sont orientés vers la fonctionnalisation, covalente ou non, des nanotubes. Rakov [22] présente une revue détaillée des principales propriétés chimiques et physico-chimiques des NTC et de différentes méthodes de fonctionnalisation des nanotubes.

Propriétés électriques

Les nanotubes de carbone ont une conductivité électrique relativement forte de sorte qu'ils pourraient être potentiellement utiles pour l'amélioration de la conductivité des matériaux composites. Les nanotubes monoparois se révèlent tantôt métallique, tantôt semi-conducteurs, suivant leur hélicité [23]. La conductivité d'un NTC métallique, à température ambiante, peut atteindre $10^5 S/cm$ et celle d'un NTC semi-conducteur est généralement comprise entre 0,1 et $100 S/cm$. Dans le cas des nanotubes multiparois, le problème est plus complexe du fait que la conductivité dépendra de l'hélicité de toutes les parois constituant le nanotube multiparois [23].

Propriétés mécaniques

La force de la liaison C-C et la structure particulière des NTC font de ceux-ci un des matériaux connus les plus rigides. Des calculs théoriques prédisent que le module d'Young de NTC monoparois peut dépasser $1 TPa$ [24]. Les valeurs expérimentales, évaluées sur des NTC isolés par mesure de l'amplitude de leurs vibrations thermiques intrinsèques par microscopie électronique en transmission, ont conduit à une valeur moyenne de $1,8 TPa$ [25]. Cette valeur est deux fois plus élevée que celle du module d'Young des fibres de carbone (de l'ordre de $0,8 TPa$). C'est leur structure tubulaire qui leur confère des avantages, si on les compare aux feuillets de graphène, qui ont également un module d'Young élevé ($1 GPa$), mais qui se déchirent facilement. Leur rigidité exceptionnelle en fait des matériaux remarquables, à la fois légers et résistants.

Autres propriétés

Les NTC ont la capacité de se déformer par sollicitation électrique ; ils sont donc capables de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique. Ils sont utilisés comme actionneurs en robotique et micro robotique, interrupteurs électriques, muscles artificiels...etc [26]. Les études théoriques des propriétés électromécaniques des NTC, basées sur les composés d'intercalation [27] prévoient des résultats encourageants. Les nombreuses liaisons C-C du NTC s'allongeant ou se contractant induisent une forte réponse électromécanique.

La surface spécifique élevée des NTC permet d'absorber efficacement différentes molécules. Elle offre des possibilités de les utiliser comme support pour stocker des gaz tel que l'hydrogène [28] ou le méthane [29]. Le stockage de ces gaz relativement dangereux nécessite l'utilisation des containers sous haute pression et souvent à très basses températures. L'utilisation des NTC permettrait, peut être, de réaliser un stockage performant dans des conditions plus douces [30]. L'insertion réversible de lithium a, par ailleurs, initié des études sur la réalisation de batteries performantes.

Les caractéristiques géométriques des NTC ouvrent d'autres possibilités d'applications, cependant la plupart sont encore au stade embryonnaire.

I-1.1.2.3 Méthodes de synthèse

Différentes techniques sont utilisées pour synthétiser les NTC. Ces techniques peuvent être classées en deux groupes : synthèse par sublimation du graphite (arc électrique, ablation laser) ou synthèse par décomposition chimique catalytique en phase vapeur (Catalytic Chemical Vapor Deposition ou CCVD). La production de NTC par CCVD se fait à moyenne température (inférieure à 1000°C), tandis que les autres méthodes de synthèse se font à plus haute température. En effet, pour ces dernières, il est nécessaire d'évaporer le carbone graphite ($T_{\text{sublimation}}(\text{graphite}) = 3200^{\circ}\text{C}$). Suivant la méthode de synthèse, les échantillons de NTC possèdent des degrés de pureté et des caractéristiques différentes.

Synthèse par sublimation du graphite

C'est par cette méthode qu'ont été obtenus les premiers échantillons de nanotube de carbone. Il s'agit de sublimer du graphite à des températures supérieures à 3000°C et des pressions réduites. Le carbone peut se recondenser sous forme de nanotubes. L'énergie nécessaire est apportée par une décharge électrique [31], une source laser [32] ou un four solaire [33]. La présence de catalyseur de type cobalt, nickel ou yttrium conduit généralement à la formation des NTC monoparois regroupés en fagots. Sans catalyseur, on forme des NTC multiparois. Ces échantillons contiennent en général des impuretés catalytiques mais aussi une proportion élevée d'impuretés carbonées, très difficiles à éliminer par les méthodes classiques de purification. De plus, ce genre de méthode de synthèse fonctionnant en circuit fermé, la possibilité de réaliser une production en grande quantité des NTC reste limitée.

Les NTC utilisés dans ce travail sont synthétisés par CCVD. Pour cela, une description relativement détaillée de cette méthode de synthèse est présentée ci-dessous.

Méthode de synthèse CCVD

La décomposition catalytique d'un gaz carboné sur des surfaces métalliques pour la formation de filaments de carbone est connue depuis un siècle. En 1993, Yacaman [34] établit un lien entre certains filaments creux et les NTC. Il a mis en place la première synthèse de NTC multiparois à partir de la décomposition catalytique de l'acétylène sur des particules de fer.

L'amélioration de la synthèse de NTC de faible diamètre nécessite le contrôle de la taille des particules catalytiques. Celles-ci sont générées soit dans le réacteur par décomposition d'un composé gazeux organométallique à base de fer, soit déposées sur un substrat (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , MgAl_2O_3 ou zéolithe). L'apport de carbone se fait par la décomposition catalytique d'un hydrocarbure (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 ou C_6H_6) ou de monoxyde de carbone, généralement mélangé avec un gaz vecteur (Ar , N_2 , He , H_2). La température de décomposition du gaz réactif définit la gamme de températures nécessaires à la réaction catalytique ($600-1000^\circ\text{C}$). Dans le cas de catalyseurs déposés, les particules sont essentiellement des métaux de transition (Fe , Co , Ni , Mo) purs ou alliés entre eux.

Les NTC synthétisés par CCVD sont généralement plus longs (de quelques dizaines à plusieurs centaines de μm) mais possèdent plus de défauts que ceux élaborés par arc électrique ou ablation laser. La méthode de synthèse par CCVD nécessite l'utilisation d'un catalyseur métallique qu'il est nécessaire, de même que le support pour les catalyseurs supportés d'éliminer par la suite. Contrairement aux méthodes de synthèse par sublimation du graphite, la méthode CCVD permet une production en masse des NTC avec un faible coût.

I-1.2 Les polymères : Généralités

Les polymères [35] sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé, on parle de hauts polymères; lorsqu'il est faible, le composé est une oligomère. Les homopolymères ne sont constitués que d'un seul type de monomère dont le motif se répète dans la molécule; les copolymères sont constitués de plusieurs types de monomères. Ces matériaux macromoléculaires sont utilisés pour leurs propriétés élastiques, mécaniques et thermomécaniques qui sont très variées.

I-1.2.1 Synthèse

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation : la polycondensation et la polymérisation en chaîne, communément appelée polymérisation.

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polyamides, les polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réactions d'initiation, sont de type ionique.

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (Téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère); la propagation (croissance des chaînes de polymère par additions successives); la terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes).

I-1.2.2 Structure

Les chaînes de polymères peuvent s'arranger de diverses façons pour constituer le réseau polymérique et on peut distinguer entre deux types de polymères : ceux qui sont linéaires et ceux réticulés.

Dans le cas des polymères linéaires, les macromolécules sont liées par des liaisons faibles de type Van Der Waals. Sous l'effet de l'agitation thermique, il y a facilement rupture de ces liaisons ce qui provoque un glissement des molécules les unes par rapport aux autres et donc un ramollissement. Lorsque les chaînes ne sont pas ou peu ramifiées, elles peuvent s'ordonner dans l'espace sous l'effet d'interactions et donner ainsi un caractère cristallin au polymère. Cet ordre n'est présent qu'à l'intérieur des zones de faible étendue séparées les unes des autres par des domaines amorphes. Les polymères linéaires et ramifiés ont des propriétés très semblables et peuvent être regroupés dans la même famille des polymères thermoplastiques. Le polystyrène (PS), le polycarbonate (PC), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) sont des exemples de cette famille.

Dans les polymères réticulés, les chaînes sont reliées entre elles en de multiples points par des liaisons covalentes. Il se forme alors un réseau de chaînes disposées dans toutes les directions. La réticulation du polymère est effectuée de façon irréversible par chauffage lors de son élaboration, à partir d'un matériau fusible et soluble qui va devenir infusible et insoluble. De tels polymères constituent la famille des polymères thermodurcissables, puisqu'ils résistent à de hautes températures sans perdre leur propriété grâce à la stabilité conférée par le maillage intermoléculaire. Les principales familles sont les époxydes, les phénoliques, les polyesters.

I-1.2.3 Propriétés thermiques

Qu'ils soient thermoplastiques ou thermodurcissables, les polymères subissent tous une transition vitreuse au voisinage d'une température T_g . Cette transition est caractérisée par une variation du degré de liberté des macromolécules dans les zones amorphes sous l'effet d'une augmentation de la température. Au voisinage de cette température, plusieurs grandeurs physico-chimiques telles que la dilatation thermique et la capacité calorifique subissent des variations rapides [36]. En dessous de cette température, les polymères se

comportent comme des solides rigides avec des modules élastiques élevés et une rupture de type fragile. Au dessus de T_g , les modules sont plus faibles et la rupture est de type ductile. Enfin, les valeurs de T_g dépendent de la nature du polymère et du type de polymère : longueur des chaînes macromoléculaires linéaires, degré de réticulation des thermodurcissables.

Nous nous intéresser, dans cette étude, aux trois matrices polymères suivantes :

- deux matrices thermoplastiques : la matrice semi-cristalline éthylène-co-acrylate de butyle EAB, et la matrice amorphe poly(styrène-co-acrylate de butyle) SAB;
- une matrice époxyde thermodurcissable : diglycidyl-éther de bisphénol A.

Les caractéristiques de ces matrices seront présentées au chapitre II.

I-2 Propriétés physiques des polymères chargés

Les polymères chargés de noir de carbone peuvent être considérés comme des systèmes modèles pour l'étude des propriétés de transport et de propagation d'ondes électromagnétiques dans les systèmes hétérogènes. Avec la découverte des nanotubes de carbone NTC, ces milieux hétérogènes peuvent acquérir des propriétés intéressantes grâce aux caractéristiques géométriques et physiques particulières des NTC évoquées précédemment.

Dans cette partie, nous nous attachons à décrire uniquement les propriétés électriques et mécaniques de ces composites. Cependant, les propriétés thermiques, optiques, magnétiques, rhéologiques ou physico-chimiques ont également donné lieu à de nombreuses études.

I-2.1 Propriétés électriques

De nombreuses études, pendant plusieurs décennies ont été réalisées sur les propriétés électriques des polymères chargés en noir de carbone. Lorsque l'on augmente depuis zéro la concentration en charges, la conductivité électrique demeure d'abord proche de celle de la matrice ($10^{-11} - 10^{-16} S/cm$) puis augmente brutalement de plusieurs ordres de grandeur pour avoisiner la conductivité du noir, à des concentrations bien inférieures à 100%. Il s'agit donc d'une véritable transition isolant-conducteur se produisant à une concentration critique appelée seuil de conduction. Cette transition, ainsi que d'autres propriétés de ces matériaux sont bien décrites par la théorie de la percolation et par quelques modèles dérivés plus élaborés. Cette théorie comporte des hypothèses sur la répartition de la charge dans la matrice qui fait intervenir un vaste domaine de longueurs caractéristiques, de quelques dizaines de nanomètres (taille de particules) à quelques dizaines de micromètre. Nous reviendrons en détail sur les bases de la théorie de percolation et les modèles qui en dérivent dans la suite de ce chapitre.

L'arrangement spatial de la charge dans la matrice détermine en grande partie les propriétés électriques des composites. La figure II.2 illustre bien le phénomène : un même noir de carbone dispersé dans différents polymères donne des seuils de conduction à des positions très différentes.

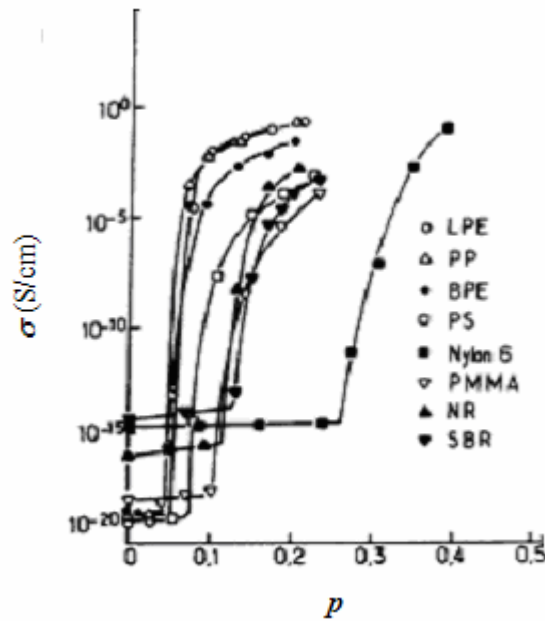


Fig I.2 : Variations de la conductivité de divers polymères chargés avec des concentrations volumiques variables d'un même noir de carbone. LPE : linear polyéthylène (HDPE), BPE : branched polyéthylène, PP : polypropylène, PS : polystyrène, Nylon 6, PMMA : polyméthyl-méthacrylate, NR : caoutchouc naturel, SBR : élastomère styrène butadiène [37].

I-2.2 Propriétés mécaniques

Dans les composites, la phase dispersée est qualifiée de renfort quand elle confère au matériau des propriétés mécaniques supérieures aux propriétés de la matrice seule (module élastique, résistance à la déchirure, et propriétés à la rupture), et augmente sa capacité à dissiper en partie l'énergie fournie. Des petites aux grandes déformations, le renforcement des polymères chargés est largement influencé par les différentes interactions se créant lors de la mise en oeuvre.

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, nanotubes de carbone...etc) sont utilisés mais leur choix reste encore empirique car l'interprétation des mécanismes intervenant dans le renforcement reste en partie soumise à discussion. Une revue très détaillée sur l'utilisation des nanotubes de carbone comme renforts des polymères a été publiée par J.N. Coleman et coll. [24].

Pour la prédiction des modules d'élasticité, beaucoup de théories trouvent leurs fondements en considérant l'effet hydrodynamique des charges ou d'inclusions rigides dans un fluide, défini en 1906 par Einstein [38]. Le modèle est développé pour des charges rigides sphériques, incompressibles, isolées et entièrement mouillables, dispersées dans un milieu continu de viscosité η_0 . Il conduit à une expression de la viscosité du mélange en fonction de la fraction volumique p :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5p) \quad (\text{I.1})$$

où η_0 est une constante.

Smallwood [39] a montré que le module de Young E pouvait être analysé de façon analogue à la viscosité de suspensions dans un fluide:

$$E = E_0(1 + 2,5p) \quad (\text{I.2})$$

avec E_0 le module d'élasticité de la matrice.

Cette équation n'est applicable que pour des milieux très dilués. Guth et Gold [40] ont modifié cette équation en introduisant un terme du second ordre qui traduit les interactions entre particules pour de plus fortes fractions de charge :

$$E = E_0(1 + 2,5p + 14,1p^2) \quad (\text{I.3})$$

Ces équations ont été utilisées par différents chercheurs dans le cas des polymères chargés. Ainsi, Schuster et coll. [41] ont montré dans le cas des systèmes avec une fraction volumique de charges constante (20%) une validité de ces équations pour des particules (i) de diamètre supérieur à 100 nm dans le cas d'interactions fortes entre la charge et la matrice, et (ii) de diamètres supérieurs à 200 nm lorsque ces interactions sont faibles. Guth [42] proposa une correction de l'équation (I.3) pour tenir compte de l'agrégation et de l'anisométrie (facteur de forme F_f) des charges introduites :

$$E = E_0(1 + 0,67F_f p + 1,62F_f^2 p^2) \quad (\text{I.4})$$

Ces équations ne rendent compte que partiellement du comportement complexe des polymères chargés notamment pour les forts taux de charges où les interactions entre particules deviennent plus compliquées [43].

I-3 Théorie de la percolation et propriétés électriques

I-3.1 Théorie de la percolation

La théorie de la percolation a été initialement introduite par Broadbent et Hammersley en 1956 [44] pour décrire les conditions d'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux. Elle permet une description statistique de systèmes constitués d'un grand nombre d'objets occupant des positions qui peuvent être connectés entre eux. Dans ces systèmes, la communication à grande distance est soit possible soit impossible, suivant le nombre d'objets connectés. La théorie de la percolation permet l'étude de la transition entre ces deux états, qui se produit lorsque le paramètre p décrivant la composition prend une valeur critique, le seuil de percolation p_c où les propriétés physiques du système peuvent changer. Les analogies de comportements au voisinage du seuil et l'existence de fluctuations de la connectivité qui diverge au seuil permettent de l'assimiler à une transition de phase du second ordre [45]. Cette théorie couvre de nombreux domaines d'application tels que par exemple les transitions sol/gel dans les polymères, métal/supraconducteur ou isolant/conducteur dans les composites.

I-3.1.1 Notions de base

La théorie de la percolation a pour objet la description de la connectivité d'un ensemble d'objets dispersés aléatoirement dans l'espace (soit sur un réseau ou dans un continuum) et qui peuvent se connecter les uns aux autres. Deux approches classiques de percolation peuvent être considérées : la percolation de liens et la percolation de sites.

Un modèle simple de percolation sur réseau considère un réseau géométrique régulier d'étendue infinie dans lequel sont placés aléatoirement avec une probabilité identique dans toutes les directions de l'espace, soit des sites dits permis aux nœuds du réseau (percolation de sites), soit des liens dits permis entre nœuds plus proche voisins (percolations de liens). En dessous du seuil de percolation p_c , seuls les amas finis sont présents dans la matrice, alors qu'en dessus, s'ajoute aussi l'amas infini traversant les deux extrémités du réseau.

I-3.1.2 Percolation et conduction

La détermination de la conductivité électrique de systèmes désordonnés occupe une place centrale dans l'étude des phénomènes de percolation :

- son apparition dans un mélange est un critère direct d'existence d'une connectivité à grande échelle.
- sa solution est comparable à celles de nombreux autres problèmes où il existe une relation linéaire entre flux et force jointe à une équation de continuité, comme dans les mélanges diélectrique ou magnétique, ou comme la conductivité thermique.

Considérons un problème de réseau de liens, l'application du concept de percolation à la conductivité de milieux hétérogènes dont les constituants sont un isolant et un conducteur de l'électricité est évidente dans son principe. On affecte une conductivité finie à chaque lien permis avec une probabilité p sur un réseau, et une conductivité nulle aux liens non permis avec une probabilité $1-p$. La conductance du réseau de conductances ainsi construit ne peut être non nulle que si un amas infini de liaisons conductrices existe. Le seuil de conduction s'identifie alors tout naturellement au seuil de percolation p_c .

I-3.1.2.1 Exposants critiques statiques s et t

Les premières études traitant de la conductivité de ces matériaux avec la théorie de la percolation sont dues à Last et Thouless [46]. La conduction d'un mélange isolant/conducteur n'étant possible qu'au dessus de p_c , Kirkpatrick [47] a montré qu'au dessus du seuil, la conductivité, σ , suit une loi de puissance au voisinage de p_c :

$$\sigma \propto \sigma_0 (p - p_c)^t \quad \text{pour } p > p_c \quad (\text{I.5})$$

où σ_0 représente la conductivité de la phase conductrice,

t est l'exposant critique de conductivité au-dessus du seuil.

Les valeurs admises pour t à 3D et 2D sont respectivement 2,0 et 1,3 [47].

Au-dessous de la transition, le milieu est isolant et sa constante diélectrique diverge au seuil comme [48, 49] :

$$\varepsilon \propto (p_c - p)^{-s} \quad (\text{I.6})$$

s est un nouvel exposant critique de valeur voisine de 0,7 pour un système tridimensionnel et de 1,2 en dimension 2 [47].

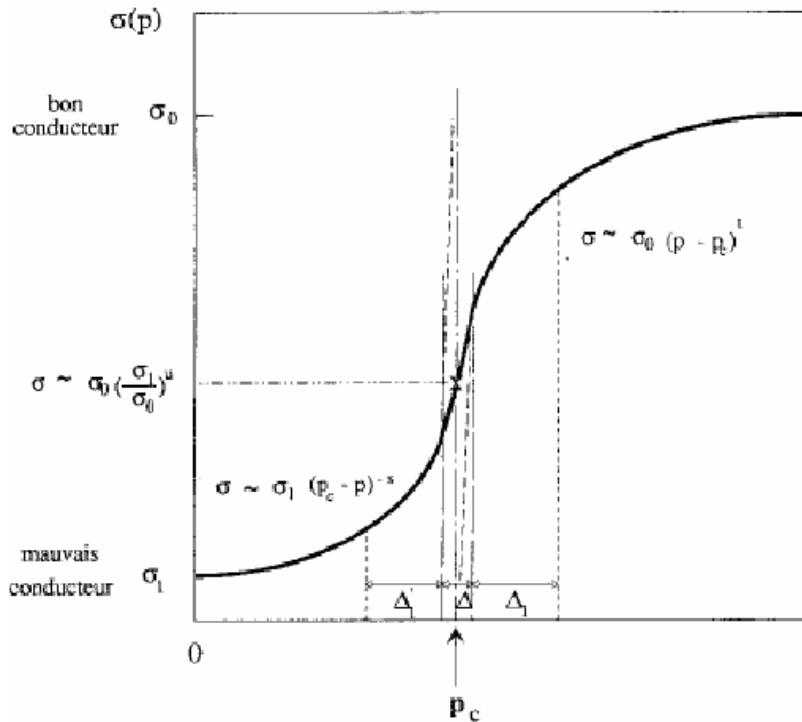


Fig. I.3: Variation de la conductivité électrique $\sigma(p)$ en fonction de la fraction volumique p de particules conductrices de conductivité σ_0 dans un milieu mauvais conducteur de conductivité σ_1 . Δ est la largeur de la région, de part et d'autre de p_c , à l'intérieur de laquelle les comportements critiques ne sont pas valables. Δ_1 et Δ'_1 sont les régions à l'intérieur desquelles σ varie selon les lois de puissance correspondantes.

Dans le cas où les entités percolantes ne sont plus strictement conductrices ou isolantes mais bonnes et mauvaises conductrices, la conductivité à $p < p_c$ est différente de 0 [50]. Si on considère alors un milieu binaire aléatoire formé localement de conductivités σ_0 et σ_1 qui représentent respectivement les conductivités du bon et du mauvais conducteur, ($\sigma_1 \ll \sigma_0$), il existe en fait trois régimes (Figure I.3):

$$\sigma \propto \sigma_0 (p - p_c)^t \quad \text{pour } p > p_c \quad (\text{I.7})$$

$$\sigma \propto \sigma_0 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_0}\right)^u \quad \text{pour } p = p_c \quad (\text{I.8})$$

$$\sigma \propto \sigma_1 (p_c - p)^{-s} \quad \text{pour } p < p_c \quad (\text{I.9})$$

u est donné par la loi d'échelle de Straley [50] : $u = \frac{t}{t+s}$.

Enfin, pour un mélange conducteur/supraconducteur, la conductivité est finie pour $0 < p < p_c$ et diverge au seuil comme :

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \quad (\text{I.10})$$

Critère d'universalité des exposants critiques s et t

De nombreux travaux ont montré que les exposants critiques s et t déduits des lois de puissance évoquées précédemment avaient des valeurs très proches de celles prévues par la théorie de percolation : $s = 0,7$ et $t = 2$ [47]. Cette propriété est connue sous le nom de caractère d'universalité d'après laquelle les exposants dépendent uniquement de la dimensionnalité du système et non de la géométrie des structures [51, 52]. Cependant, un grand nombre d'observations mettant en évidence des valeurs apparentes différentes a été publié dans le cas des polymères chargés [53]. L'interprétation de ce désaccord peut être attribuée principalement au fait que les exposants critiques universels s et t sont définies théoriquement dans un domaine très étroit de valeurs de la concentration; ainsi pour appliquer les lois de puissance dans le cas des composites réels, il serait nécessaire de disposer d'un grand nombre d'échantillons dans une gamme très étroite de fractions volumiques ce qui est difficile à réaliser en pratique.

I-3.1.2.2 Exposants critiques dynamiques x et y

L'étude en fonction de la fréquence, F , de la conductivité et de la permittivité présente un grand intérêt. En utilisant les propriétés analytiques générales de la permittivité effective d'un mélange aléatoire exprimée en fonction de la permittivité de chaque constituant, Bergman et Imry [49] développèrent les comportements de σ et de ε' au seuil de percolation en lois de puissance spectrales :

$$\sigma(F, p = p_c) \propto F^x \quad (\text{I.11})$$

$$\varepsilon'(F, p = p_c) \propto F^{-y} \quad (\text{I.12})$$

Les exposants critiques x et y doivent satisfaire à la relation d'échelle: $x + y = 1$.

Ces variations en fonction de la fréquence rendent compte de deux effets : la diffusion anormale dans les amas et la polarisation interfaciale entre les amas [47]. Les prédictions théoriques basées sur les effets de polarisation interfaciale entre les agrégats donnent les valeurs : $x = 0,74$ et $y = 0,26$ ainsi que les lois d'échelle suivantes [49] :

$$x = \frac{t}{t+s} \quad \text{et} \quad y = \frac{s}{t+s} \quad (\text{I.13})$$

Quant à l'approche de la diffusion anormale, les valeurs de critiques sont calculées en se basant sur les relations suivantes obtenues pour les temps courts de diffusion [54] :

$$\begin{aligned} x &= \frac{\mu}{\nu(2+\theta)} = \frac{\mu}{2\nu - \beta - \mu} \\ y &= \frac{2\nu - \beta}{\nu(2+\theta)} = \frac{2\nu - \beta}{2\nu - \beta - \mu} \end{aligned} \quad (\text{I.14})$$

avec β , μ , et ν exposants critiques de la théorie de la percolation au voisinage du seuil de percolation dont les valeurs respectives, couramment acceptées dans la littérature pour un réseau 3D, sont 0,40, 2,00 et 0,88. θ est un exposant qui décrit le processus de la diffusion pour des temps courts, il est lié aux autres coefficients par la relation :

$$\theta = \frac{\mu - \beta}{\nu} \quad (\text{I.15})$$

Les valeurs obtenues sont : $x = 0,60$ et $y = 0,40$.

Ces relations (I.14) sont valables pour $\omega > \omega_\xi \approx \xi^{-(2+\theta)}$ où ω_ξ^{-1} est le temps de diffusion pour une distance ξ . $\omega = 2\pi F$ étant la fréquence angulaire.

Les deux approches donnent les mêmes résultats si $s = 2\nu - \beta$.

I-3.2 La mésostructure des matériaux réels

Même si la théorie de percolation présentée plus haut, ainsi que les modèles qui en dérivent, tiennent compte du désordre de position, la grande différence entre les descriptions théoriques et les milieux réels réside dans la façon dont est considérée la dispersion des

inclusions dans la matrice. Dans les premières, cette dispersion est complètement aléatoire, alors que dans les seconds, elle dépend de la nature des constituants et de la façon dont ils sont mélangés. Nous citons ci-dessous quelques résultats qui ont mis en évidence l'influence de certains paramètres sur la position du seuil. Nous rappellerons ensuite les résultats déjà obtenus dans l'observation directe et la caractérisation de la mésostructure des composites. Un intérêt particulier sera accordé à la mésostructure des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone, matériaux qui seront étudiés dans le chapitre III.

I-3.2.1 Rôle de quelques paramètres physiques

I-3.2.1.1 Effet des interactions polymère-inclusion et inclusion-inclusion

Dans les milieux réels, la matrice polymère possède ses propres propriétés physico-chimiques et rhéologiques qui interagissent avec les inclusions lors de la fabrication des matériaux. Il est reconnu expérimentalement que la valeur de la concentration critique reste sensible à la nature de la matrice [37] (Figure I.2) et au mode d'introduction et de dispersion de la charge. Mouney [55] a montré l'influence de la viscosité et de la tension superficielle du polymère sur la position du seuil. Les résultats obtenus ont montré que le seuil augmentait avec la viscosité si les charges étaient des noirs de petites tailles alors qu'il diminuait lorsqu'il s'agissait des noirs plus gros ou de fibres. En ce qui concerne la tension superficielle, l'expérience menée sur des fibres a mis en évidence une augmentation de la valeur du seuil avec celle de la tension superficielle.

Son approche basée sur la théorie D.L.V.O. [56, 57] de la stabilité des colloïdes a permis de mettre en évidence l'influence des interactions entre particules sur la position du seuil. Cette théorie relie la formation d'amas de particules à un mécanisme de floculation ou coagulation, dominé par les interactions interfaciales particule-polymère et par la rhéologie de suspensions [58].

I-3.2.1.2 Influence de la géométrie des inclusions

La géométrie des particules a une influence majeure sur les propriétés électriques des polymères chargés. Un argument de volume exclu défini comme étant le volume autour duquel un objet de même forme peut être ajouté sans que les deux objets se touchent, permet également de prendre en compte l'anisométrie des particules qui influe aussi sur la position du

seuil [59, 60]. De plus, selon cet argument, le seuil est inversement proportionnel au facteur de forme $(\frac{l}{d})$:

$$\left(\frac{l}{d}\right)p_c = cste \quad (I.16)$$

avec d est le diamètre des inclusions.

Par ailleurs, lorsque la longueur des inclusions est plus grande, de l'ordre du micromètre, la relation (I.16) n'est plus valable car, dans ce cas, la percolation ne dépend pas du volume des inclusions mais uniquement de leur longueur (équation I.17). En effet, Carmona et coll. [61] ont étudié l'effet du facteur de forme des fibres courtes sur la valeur de p_c , dans le cas où la distribution des orientations des axes de symétrie des inclusions est uniformément répartie dans le volume de l'échantillon [61]. Les résultats expérimentaux ont été obtenus dans le cas d'inclusions cylindriques dont la longueur est au moins cent fois plus grande que le diamètre. Pour une concentration donnée, la conductivité est d'autant plus grande que les fibres sont longues. Les valeurs du seuil de conduction sont plus faibles que celles des noirs de carbone et diminuent lorsque la longueur augmente. Carmona et coll. ont démontré la relation entre seuil de conduction et longueur de fibres [61] :

$$l^2 p_c = cste \quad (I.17)$$

Ils ont également établi, pour l comprise entre 1 et 3 *mm* et p suffisamment faible, une relation d'échelle $l^2 \sigma(l, p) = F(l^2 p)$, la fonction $F(x)$ n'étant pas explicitement déterminée.

I-3.2.1.3 Mode d'élaboration

Le mode de dispersion des charges dans la matrice influe lui aussi considérablement sur la position du seuil de percolation. Méraoumia et coll. [62] ont montré que pour un même couple charge/polymère, certains facteurs comme la vitesse de rotation de l'élément dispersant ou les ultrasons peuvent abaisser le seuil. Cette diminution reste cependant limitée par un seuil critique minimum. Ces variations sont liées à la redistribution des particules dans le polymère au cours de son élaboration.

Le temps de mélange joue également un rôle important dans la structuration de la charge dans la matrice. Pecastaings et coll. [63] ont trouvé, pour des composites polymère/

noir de carbone, que le seuil de percolation se déplace vers des concentrations croissantes lorsque le temps de mélangeage augmente.

I-3.2.2 Observations de la mésostructure des matériaux

L'étude de la mésostructure des composites implique l'observation directe des inclusions dans la matrice polymère. Une telle étude a été tentée en utilisant différentes techniques :

I-3.2.2.1 La diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles

Cette méthode d'observation globale a permis à Bellamy et coll. [64] de déterminer le rayon de giration moyen des agrégats des noirs. Plus récemment cette technique a été employée pour souligner le caractère fractal des agrégats. Salomé et coll. [13] ont montré que les amas d'agrégats avaient une dimension fractale de l'ordre de 1,7. Ces études restent limitées aux faibles échelles de longueur et ne peuvent donner d'information sur la mésostructure à grande échelle.

I-3.2.2.2 La microscopie électronique en transmission

Ezquerria et coll. [65] ont montré par microscopie électronique en transmission que les seuils de conduction des polymères chargés de noir de carbone étaient liés à la dispersion des noirs. Les noirs qui s'agglomèrent en chaîne et forment des agrégats de petites tailles présentent des seuils plus bas que les noirs qui forment des agglomérats de grosses tailles. Méraoumia [62], a montré que ces deux types d'amas peuvent exister dans un même matériau, et qu'ils n'ont alors pas le même rôle dans la conduction. Ces résultats sont limités par le fait qu'ils sont obtenus à partir des coupes bidimensionnelles et qu'il est difficile d'en déduire la mésostructure tridimensionnelle.

Julien et coll. [66] ont développé un moyen pour corriger l'erreur introduite par l'épaisseur de ces coupes à partir des techniques de morphologie mathématique. Ces techniques leur permettent de simuler la mésostructure des composites. Ces simulations servent ensuite à prédire un encadrement des propriétés macroscopiques des matériaux, comme la permittivité complexe [67].

I-3.2.2.3 La microscopie en champ proche

L'instrumentation scientifique s'est enrichie depuis les deux dernières décennies d'une nouvelle famille de microscopies, dites à champ proche. En particulier, le Résiscope composé du microscope à force atomique (Nanoscope III, Atomic Force microscopy AFM) avec une extension spécifique dédiée aux mesures électriques, paraît très prometteur pour accéder à la mésostructure des composites. Ce dispositif a permis d'étudier des mécanismes de conduction locaux et de mesurer des caractéristiques qui peuvent être directement comparées aux grandeurs statistiques utilisées par la théorie de la percolation.

Les premiers à avoir utilisé cette technique sur des matériaux composites sont J. Ravier et coll. [68, 69]. Ils ont étudié la surface des lamelles de différentes épaisseurs préparées par microtomie d'une série de composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone avec des concentrations en noir réparties de part et d'autre du seuil de conduction. Ils ont obtenu des images représentatives des connections électriques dans l'épaisseur mettant en évidence les sections des amas de noir de carbone connectés électriquement entre la surface et le support de l'échantillon (Image droite de la figure I.4).

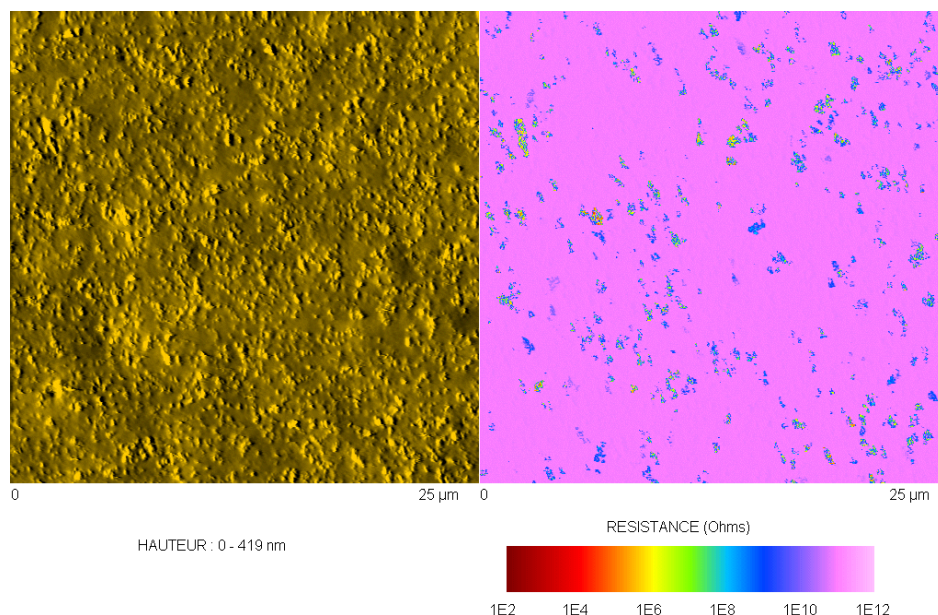


Fig.I.4 : Exemple d'observations, à l'aide du Resiscope, des images de la mésostructure de composites : éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone pour une échantillon de concentration volumique de $\approx 8\%$. A gauche, image topographique (AFM), à droite image représentative des connections électrique entre les faces de l'échantillon.

Une analyse numérique des images de résistances (image droite de la figure I.4) a permis de mettre en évidence l'influence des deux paramètres la concentration et l'épaisseur sur ces sections connectées. Ainsi, il a été expérimentalement établi, pour la 1^{ère} fois, qu'au dessous du seuil de conduction, seuls les amas finis sont présents dans la mésostructure, tandis qu'au dessus de p_c l'amas infini assure la conduction du courant électrique entre les deux faces du matériau [69].

Ces premières observations de la mésostructure sont donc en bon accord qualitatif avec la base de la théorie de la percolation et confirment la validité de la méthode. Cependant, une étude statistique plus fine a montré l'inadéquation de ce modèle de percolation pour décrire la mésostructure réelle des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone. Ces conclusions sont globalement confirmées par une étude récente sur des polymères chargés de noir de carbone menée par G. Pecastaings et coll. [63] en exploitant la même technique.

Etant donnée l'état de connaissances de la mésostructure des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone [68, 69], l'étude de leurs propriétés macroscopiques (diélectriques et mécaniques) sera poursuivie dans le présent travail (chapitre III).

I-4 Propriétés diélectriques et théorie du milieu effectif

I-4.1 Permittivité complexe

Les matériaux diélectriques sont des matériaux capables de stocker l'énergie électrique, puisque ils permettent au champ électrique de les pénétrer. Cette aptitude de pénétration est caractérisée par leur permittivité électrique ε définie comme le rapport entre le déplacement D et le champ électrique E :

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (\text{I.18})$$

où ε_0 est la permittivité absolue du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

La permittivité complexe est définie par $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ où ε' est la constante diélectrique relative, elle dépend principalement de la polarisation du milieu. ε'' est un coefficient qui représente les pertes diélectriques et celles dues aux charges libres (électrons et ions):

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_{relax} + \varepsilon''_{cond} \quad (\text{I.19})$$

où :

ε''_{relax} : pertes diélectriques

ε''_{cond} : pertes dues aux charges libres.

Avec $\varepsilon''_{cond} = \frac{\sigma_{dc}}{2\pi F \varepsilon_0}$. σ_{dc} représente la conductivité électrique statique, F la fréquence. La

technique de mesure ne permet pas de distinguer l'absorption de l'énergie due aux pertes diélectriques et celle due aux porteurs libres.

La polarisation du matériau diélectrique, P , définie comme la somme de tous les moments multipolaires induits, est liée au déplacement D et au champ électrique E par la relation :

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 \varepsilon E \quad (\text{I.20})$$

Cette polarisation résulte de diverses contributions de déplacements des charges électriques: déplacements électroniques, déplacements des atomes et des ions, orientation des dipôles électriques et déplacement des charges d'espace.

Dans la gamme de fréquences ($100\text{Hz} - 15\text{MHz}$) et dans le domaine des micro-ondes ($100\text{MHz} - 10\text{GHz}$), les phénomènes observables sont liés à la conductivité statique, aux relaxations d'origine dipolaires et aux charges libres. Les phénomènes tels que ceux dus aux vibrations électroniques ou atomiques, dont les fréquences de résonance sont supérieures de plusieurs décades [70] sont exclus.

I-4.2 Théorie du milieu effectif EMT

La caractérisation d'un milieu non homogène par ces fonctions diélectriques n'est pas si évidente, puisque on doit connaître l'arrangement spatial des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande qu'une longueur dite de corrélation* ξ caractérisant l'inhomogénéité du milieu, les théories classiques des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme un milieu homogène avec une permittivité complexe effective ϵ_{eff} . Cette hypothèse, nommée approche quasi-statique, peut être valable jusqu'à des fréquences de l'ordre de 15GHz . Dans ces conditions, tout se passe comme si l'onde se propageant dans le milieu ne percevait pas les détails du désordre spatial. Ainsi, la permittivité diélectrique effective dépend seulement des propriétés des constituants, de leur fraction volumique et de leur taille.

Les lois les plus célèbres sont celle du milieu effectif (EMT) [71], connu sous le nom de théorie de Maxwell-Garnet (MGT), et celle du modèle de l'approximation du milieu effectif (EMA), connue sous le nom de théorie de Bruggeman.

La théorie de Maxwell-Garnet, dérivée des résultats de Clausius-Mossoti [72], est basée sur la polarisation induite par un champ électrique externe dans des inclusions sphériques isolées, dispersées dans le milieu hôte. La formule célèbre établie par Maxwell-Garnet en 1904 [73] a pour expression :

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_m}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_m} = p \frac{\epsilon_c - \epsilon_m}{\epsilon_c + 2\epsilon_m} \quad (\text{I.21})$$

* La longueur de corrélation ξ est définie comme dans les problèmes de transition de phase thermodynamique. C'est une longueur qui donne l'échelle des variations de la connectivité dans le milieu. Elle diverge au seuil de percolation, concentration pour laquelle toutes les échelles deviennent équivalentes.

ε_m est la permittivité de la matrice continue dans laquelle sont immergées les inclusions de permittivité ε_c . ε_{eff} est la permittivité effective du milieu.

Le domaine d'application de cette théorie est clairement défini à la fois par les hypothèses de base et par sa formulation, à savoir que les inclusions sont sans interactions, il s'agit simultanément de faible volume d'inclusions et de grandes distances inter-particules. L'ensemble des inclusions est considéré comme équivalent à un dipôle unique, isolé dans la matrice, dont la polarisation est la somme des polarisabilités individuelles.

Cette modélisation fait jouer des rôles non symétriques à la matrice et aux inclusions. Pour traiter à ce problème, une autre théorie a été proposée par Bruggeman en 1935 [74]. Dans le modèle de Bruggeman (ou approche du milieu effectif EMA), les particules d'un composant quelconque d'un matériau simple sont supposées immergées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange ε_{eff} . Ainsi, ε_{eff} est donnée par la relation :

$$p \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} + (1 - p) \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} = 0 \quad (I.22)$$

Pour les faibles concentrations volumiques, les deux théories MGT et EMA donnent des résultats identiques pour les permittivités diélectriques effectives. Cependant, le modèle EMA assure la validité aux fractions volumiques plus élevées, puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique [75].

Les théories ci-dessus, basées sur les principes de l'électrostatique, ont été modifiées par d'autres auteurs durant le XX siècle, pour prendre en compte en particulier le paramètre taille des inclusions, et le cas où les fractions de ces dernières sont élevées. Dans ce qui suit, nous présentons, quelques lois qui tentent de répondre à ces contraintes.

I-4.3 Lois des mélanges

I-4.3.1 Loi de McLachlan

McLachlan [76] a proposé une équation phénoménologique pour décrire le comportement de la permittivité effective complexe de part et d'autre du seuil de percolation. Il a proposé une équation décrivant simultanément le comportement de ε_{eff} , en utilisant les

trois paramètres phénoménologiques (p_c , α et β) et les valeurs $\varepsilon_m = \varepsilon_m' - j\varepsilon_m''$ pour la matrice hôte et $\varepsilon_c = \varepsilon_c' - j\varepsilon_c''$ pour les dispersions. A la base de ces paramètres, se trouve l'approche générale des milieux effectifs GEMT proposée par McLachlan*, et qui est une combinaison non démontrée d'éléments de la théorie de la percolation et de la théorie du milieu effectif.

$$(1-p) \frac{(\varepsilon_m^{1/\alpha} - \varepsilon_{eff}^{1/\alpha})}{(\varepsilon_m^{1/\alpha} + A\varepsilon_{eff}^{1/\alpha})} + p \frac{(\varepsilon_c^{1/\beta} - \varepsilon_{eff}^{1/\beta})}{(\varepsilon_c^{1/\beta} + A\varepsilon_{eff}^{1/\beta})} = 0 \quad (I.23)$$

où A est fonction de la concentration au seuil de percolation ($A = \frac{(1-p_c)}{p_c}$), les exposants α et β sont des constantes positives généralement utilisés comme paramètres ajustables pour modéliser la réponse diélectrique des matériaux composites. Pour $\alpha = \beta = 1$, on retrouve la formule de Bruggemann (Eq. I.20).

I-4.3.2 Loi de Bottcher

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}} = 3p \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_{eff}} \quad (I.24)$$

Cette loi proposée par Bottcher [77] permet de retrouver la permittivité effective des milieux où la concentration des particules est si élevée que chaque particule est entourée par le mélange plutôt que par un composant.

I-4.3.3 Loi de Looyenga

Une autre équation intéressante a été développée par Looyenga [78] qui a supposé qu'en mélangeant deux constituants dont les permittivités sont telles que $\varepsilon_m = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}$ et $\varepsilon_c = \varepsilon_{eff} + \Delta\varepsilon_{eff}$ et vice versa, la permittivité effective peut s'écrire sous la forme

$$\varepsilon_{eff} = \left\{ \varepsilon_m^{1/3} + p(\varepsilon_c^{1/3} - \varepsilon_m^{1/3}) \right\}^3 \quad (I.25)$$

*Les exposants s et t , figurant dans l'expression originale de la loi GEMT, sont remplacés par des paramètres d'ajustement α et β pour qu'il n'y ait pas de confusion avec les exposants critiques de la théorie de la percolation.

I-4.3.4 Loi de Lichtenecker

$$\ln(\varepsilon_{eff}) = p \ln(\varepsilon_c) + (1 - p) \ln(\varepsilon_m) \quad (I.26)$$

Cette loi est basée sur des considérations statiques des mélanges diélectriques. Les études expérimentales utilisent la formule de Lichtenecker [79] même dans le cas des milieux anisotropes. Cette loi est particulièrement mieux adaptée pour la description du comportement diélectrique (statique ou dynamique) des mélanges statistiques pour toutes les fractions volumiques. Dans la loi logarithmique, la géométrie des inclusions ne joue pas un rôle important dans la détermination du comportement diélectrique macroscopique du mélange.

I-4.3.5 Loi de Lagarkov

Lagarkov [80] a proposé la théorie SDEMT (Scale Dependent Effective Medium Theory), qui prédit une dépendance en loi de puissance de la permittivité du milieu. Celle-ci se traduit par des phénomènes de résonance et de relaxation de Debye pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité effective des composites chargés en fibres conductrices. Cette théorie suppose que toutes les fibres sont immergées dans un milieu effectif variant avec la distance où se trouvent les fibres. On obtient l'équation suivante :

$$\left(\frac{p\varepsilon_c}{k\varepsilon_{eff}}\right) \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_{eff}} \cos(\Omega)} + \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + \varepsilon_{eff}} = 0 \quad (I.27)$$

où k est un facteur dépendant de l'orientation des fibres et Ω , un terme lié à la résonance de dimension de fibres [80]. Cette théorie prévoit notamment l'existence d'un seuil de percolation proportionnel au facteur de forme des inclusions : $p_c \propto \left(\frac{l}{d}\right)$.

Lagarkov a proposé également la loi suivante EMTSC (Effective Medium Theory of Conducting Stick Composites):

$$\frac{1}{3} p \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{eff}} \frac{1}{1 + \left(\frac{d^2 \varepsilon_c}{l^2 \varepsilon_m}\right) \ln\left(1 + \frac{l \varepsilon_m}{d \varepsilon_{eff}}\right)} + 3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{2 \varepsilon_{eff} + \varepsilon_m} = 0 \quad (I.28)$$

Le champ de validité de cette loi est limité aux faibles concentrations des inclusions allongées ($p < p_c$) et s'applique pour les basses fréquences.

Récemment, la prévision de la réponse diélectrique s'est améliorée en utilisant des simulations numériques [81]. Le développement d'outils d'informatiques de plus en plus performants permet de prévoir les propriétés électromagnétiques des matériaux avec un gain de temps et de coût. De plus, les algorithmes élaborés prennent en compte les différents phénomènes mis en jeu dans le matériau (effet de la mésostructure, diffusion multiple,...) et vont donc au-delà de la limite quasi-statique de la théorie du milieu effectif EMT.

Conclusion

Ce chapitre bibliographique nous a permis de faire le point sur les principales caractéristiques et propriétés électriques des polymères chargés d'inclusions conductrices.

La théorie de la percolation décrivant la conductivité dans ces milieux hétérogènes a été présentée. Cette théorie purement géométrique a, entre autres, des avantages, comme son aptitude de prévoir l'existence d'un seuil de percolation. Cependant, elle comporte certaines limitations que nous avons discutées; en particulier ceux qui concernent, par exemple la position du seuil de percolation p_c , dans les milieux réels. Aussi, dans la théorie de la percolation, les différentes interactions entre les inclusions n'y interviennent pasetc.

Les propriétés de transport de l'onde électromagnétique dans ces milieux, en particulier la permittivité complexe, ont été abordées et les lois de mélanges qui tentaient de les décrire ont été exposées. La plupart de ces lois sont issues de la théorie du milieu effectif EMT. Le domaine de validité de cette théorie ainsi que les lois qui en dérivent ont été abordés.

Une partie de ce chapitre est consacrée à la présentation de quelques données sur la mésostructure des matériaux composites que nous étudierons par la suite.

Le reste de ce manuscrit sera organisé de la façon suivante:

Dans le chapitre II, nous présentons les trois séries de composites que nous avons étudiées (propriétés de constituants, conditions de fabrication) ainsi les techniques de caractérisation. Nous commençons, dans ce chapitre par une présentation des résultats des mesures des conductivités en continu des différents matériaux en fonction de la concentration des inclusions. Ces mesures permettent d'identifier les seuils de conduction pour chaque matériau.

Les résultats expérimentaux seront, ensuite, représentés dans les chapitres III et IV. Le chapitre III sera consacré à l'étude des propriétés radioélectriques (conductivité dynamique, permittivité) et mécaniques des composites formés de noir de carbone (acétylène) dispersé dans une matrice thermoplastique (éthylène-co-acrylate de butyle). Dans le domaine des micro-ondes, nous traiterons aussi l'effet des déformations mécaniques uniaxiales sur la réponse diélectrique de ces matériaux.

Dans le chapitre IV, nous étudierons, les propriétés physiques (conductivité, permittivité complexe et propriétés mécaniques) de deux séries d'échantillons : la 1^{ère} série est constituée d'une matrice époxyde (Araldite D) dans laquelle sont dispersés des nanotubes de carbone de type multiparois, pour la 2^{ème} série, un copolymère latex Poly(stéryne-co-acrylate de butyle) est utilisé comme matrice pour les mêmes nanotubes de carbone. Nous mettons essentiellement l'accent sur l'effet des propriétés d'anisométrie des nanotubes de carbone et de leur arrangement spatial dans les deux matrices sur les propriétés macroscopiques mesurées.

Les différents facteurs (type et nature de la matrice, état de dispersion des inclusions, leur facteur de forme,... etc) influençant les propriétés électriques macroscopiques de ces trois matériaux seront abordés et discutés à l'aide des approches théoriques appropriées.

Références du chapitre I

- [1] L. Flandin, A. Hiltner, E. Baer, *Polymer*. **42** (2001) 827.
- [2] M.J. Biercuk, M.C. Liaguno, M. Radosavljevic, J.K. McCarthy, A.T. Johnson, J.E. Fichier, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 2767.
- [3] B. Kim, J. Lee, I. Yu, *J. Appl. Phys.* Vol **94** (10) (2003).
- [4] Y.A. Barnakov, B.L. Scott, V. Golub. *Jouranl of Physics and Chemistry of Solids*. **65** (2004) 1005.
- [5] F. Carmona, *Ann. Chim. Fr.* **13** (1988) 395. (Voir aussi) F. Carmona, F. Barreau, P. Delhaès, R. Canet, *J. Phys. Lett.* **40** (1980) 531.
- [6] D. Rivin, *Rubber Chem. Technol.* **44** (1971) 307.
- [7] H.F. Stoeckli, L. Currit, *Carbon*. **33** (1995) 338.
- [8] G.F.E.C. Ed. Les carbones (Masson, Paris, 1964).
- [9] W.F. Verheslt, K.G. Wolthuis, A. Voet, P. Ehrburger, J.B. Donnet, *Rubber Chem. Technol.* **50** (1977) 735.
- [10] J.B. Donnet, A. Voet, Carbon Black (Dekker, New York, 1976).
- [11] A.I. Medalia, *J. Colloid Interf. Sci.* **24** (1971) 393.
- [12] T.A. Witton, M.L. Sander, *Phys. Rev. B.* **27** (1983) 5686.
- [13] L. Salomé, F.Carmona, *Carbon*. **29** (1991) 599.
- [14] A.G. Flook, *Powder Technol.* **21** (1978) 295.
- [15] J.A. Helsen, J. Texeira, *Coll. And Polym. Sci.* **264** (1986) 619.
- [16] R. Richter, L.M. Sander, Z. Chieng, *J. Colloid Interf. Sci.* **100** (1984) 203.
- [17] A. Voet, *Rubber Age*. **95** (1964) 746.
- [18] S. Iijima, *Nature*, **354** (1991) 56.
- [19] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*. **318** (1985) 162.
- [20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes", Academic press. San diego (1995).
- [21] C-H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 1869.
- [22] E.G. Rakov, *Russ.Chem .Rev.* **70** (2001) 827.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes" Imperail College Press, London (1998).(Voir aussi: P.G. Collins, Ph. Avouris, *Appl. Phys. A.* **74**(3) (2002) 329.
- [24] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, *Carbon*. **44** (2006) 1624.
- [25] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*. **381** (1996) 678.
- [26] R.H. Baughman, C. Cui, A.A. Zakhidov, Z. Iqbal, J.N. Barisci, G.M. Spinks, G.G. Wallace, A. MAzzoldi, D. De Rosi, A.G. Rinzler, O. Jachinski, S. Roth, M. Kertesz, *Science*. **284** (1999) 1340.
- [27] L. Pietronero, S. Stassler, *Phys. Rev. Lett.* **47** (1981) 593.
- [28] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethume, M.J. Heben, *Nature*. **386** (1997) 377.
- [29] H. Tanaka, M. El-Merraoui, W.A. Steele, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **352** (2002) 334.
- [30] W. Qikun, Z. Changchum, L. Weihua, W. Ting, *International Journal of Hydrogen Energy*. **27** (2002) 497.
- [31] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*. **388** (1997) 756.

- [32] T. Guo, P. Nikolaev, H. Tashiro, J. Park, J. Magnuson, A.G. Rinzler, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 2509.
- [33] D. Laplace, L. Alvarez, T. Guillard, J.M. Badie, G. Flamant, *Carbon*. **40**(10) (2002) 1621.
- [34] M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Renson, S.G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 202.
- [35] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to polymers*, 2nd edition. Chapman and Hall, London (1991).
- [36] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, ed. Wiley, New York (1970).
- [37] K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.* **17** (1982), 1610.
- [38] A. Einsein. "Zur theorie der Bownschen Bewegung", *Ann.Phys.* **17** (1906) 549.
- [39] H.M. Smallwood, "Limiting Law of the Reinforcement of Rubber", *J. Appl. Phys.* **15** (1944) 758.
- [40] E. Guth, O. Gold, "On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspesneion", *Phys. Rev.* **53** (1938) 322.
- [41] R.H. Schuster, M. Muller, ACS. Rubber division. Rhole Island (2001).
- [42] E. Guth, "Theory of Filler Reinforcement", *J. Appl. Phys.* **16** (1945) 20.
- [43] G. Kraus, *Adv. Polym. Sci.* **8** (1971) 155.
- [44] S.R. Broadbent, J.M. Hammersely, "Percolation processes I, Crystals and Mazes". *Proc. Camb. Phil. Soc.* **53** (1957) 629.
- [45] P.G. De Gennes, "La percolation : un concept unificateur", *La Recherche* N°72
- [46] B.J. Last, D.J. Thouless. *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971) 1719.
- [47] S. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* **45** (1973) 574.
- [48] D.M. Grannan, G.C.J, D.B. Tanner, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1981) 1222.
- [49] D.J. Bergman, Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1222.
- [50] J. Straley, *J. phys. C, Solids State Phys.* **12** (1979) 3711.
- [51] D. Stauffer, A. Aharony, "Introduction to Percolation Theory", 2nd ed. (Taylor and Francis, London 1992).
- [52] M. Sahimi, "Application of Percolation theory. " (Taylor and Francis, London 1992).
- [53] J. Wue, D.S McLachlan, *Phys. Rev. B.* **22** (1998) 58.
- [54] Y. Gefen, A. Aharony, AS. Alexander, *Phys. Rev, Lett.* **50** (1983) 77.
- [55] C. Mouney, thèse de l'université Bordeaux 1 (1987).
- [56] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physochem.* **14** (1941) 633.
- [57] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek. "Theory and stability of Lyophobic Colloids; The interaction of Sol Particles Having an Electrical Double Layer", Elsevier, New York, (1948).
- [58] A.L.R. Bug, S.A. Safran, G.S. Grest, I. Webman, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1986) 375
- [59] F. Carmona, P. Delhaès, F. Barreau, D. Ordiera, R. Canet, L. Lafeychine, *Rev. Chim. Min.* **18** (1981) 498.
- [60] I. Balberg, N. Binenbaum, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1465.
- [61] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, *Phys. Rev. B.* **30** (1984) 3933.
- [62] T. Méraoumia, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1 (1994).
- [63] G. Pecastaings, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1 (2005).
- [64] A. Bellamy, Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud (1983).
- [65] T.A. Ezquerra, J. Martinez-Salazar, F.J. Balta-Calleja, *J. Mater. Sci.* **5** (1986) 1065.
- [66] L. Savary, D. Jeulin, A. Thorel, "Morphological analysis of carbon-polymer composites materials from thick sections", 7th ECS, Amsterdam, *Acta stereological.* (1988).

- [67] D. Jeulin, L. Savary, *J. Phys I France*. **7** (1997) 1123.
- [68] J. Ravier, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2002).
- [69] F. Carmona, J. Ravier, *Carbon*. **40** (2002) 151.
- [70] J.C. Dubois, "*Les propriétés diélectriques des polymères*", THOMSON CSP (E 185-1) Orsay (France).
- [71] R. Landuaer, "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media" *AIP Conf. Proceeding*. No. **40** (1978) 2.
- [72] J.G.G. Clerc, J. C.R. Troussenoq, *Acad. Sc. Paris*. **T 281**(13) (1975) 227.
- [73] J.C. Maxwell Garnet, *Philos. Trans. R. Soc. Lon.* **A 203** (1904) 38.
- [74] D.A.G. Bruggeman, *Annalen der Physik. (Leipzig)* **24** (1935) 636.
- [75] C. Pecharromain, J.E. Iglesias, *Phys. Rev. B* **49**(11) (1994).
- [76] D.S. McLachlan, *Solide State Communications*. **72**(8) (1989) 831.
- [77] C.J.F. Bottcher, "Theory of Electric Polarization", Elsevier Science Publishing Co. Amsterdam, (1952).
- [78] H. Looyenga, "Dielectric constants of heterogeneous mixtures", *Physica* **31** (1965) 401.
- [79] K. Lichteneker, *Phys. Zeitsch.* vol **30** (1929) 805.
- [80] A.N. Lagarkov, A.K. Sarychev. *Phys. Rev. B*. **53**(10) (1996) 6318.
- [81] C. Brosseau, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 1277.

CHAPITRE II

Matériaux étudiés & Techniques expérimentales

Introduction

Ce deuxième chapitre se divise en deux parties distinctes. La première partie est consacrée à la présentation des matériaux utilisés : inclusions (noir de carbone, nanotubes de carbone multiparois), matrices et nanocomposites. Dans la deuxième partie, nous présentons les techniques expérimentales utilisées dans l'étude des matériaux.

II-1 Matériaux étudiés

II-1.1 Inclusions

II-1.1.1 Nanotubes de carbone multiparois NTC

II-1.1.1.1 Synthèse par la méthode CCVD

Les nanotubes de carbone utilisés dans ce travail sont de type multiparois. Ces nanotubes ont été synthétisés par S. Cui et [1] en utilisant la méthode de dépôt chimique catalytique en phase vapeur CCVD à une température de 600°C . Le catalyseur employé dans cette synthèse est un métal de transition le nickel Ni. Cette méthode est présentée en détail dans le chapitre I.

II-1.1.1.2 Caractérisation des nanotubes de carbone

Nous présentons, ci-dessous, l'étude des propriétés physiques et de la morphologie des nanotubes de carbone menée par S. Cui et coll. [2].

Les nanotubes issus de la synthèse ont subi une purification pour éliminer les impuretés constituées principalement de nickel et de molécules d'oxygène mais aussi de particules de carbone "amorphe" (Figure II.1a). Cette purification est menée, dans un premier temps, par traitement à l'acide nitrique à une température de 60°C durant 4 heures.

Des observations par microscopie électronique en transmission M.E.T ont montré l'existence de nanoparticules de nickel à l'intérieur des nanotubes de carbone (Figure II.1b). Ces nanotubes ont subi une deuxième purification par un traitement thermique jusqu'à 2500°C qui permet de sublimer le Nickel (Figure II.1c).

Les nanotubes de carbone, illustrés sur les images de la M.E.T, présentent une morphologie complexe où les plans de graphène sont courbés et peu développés avant traitement thermique.

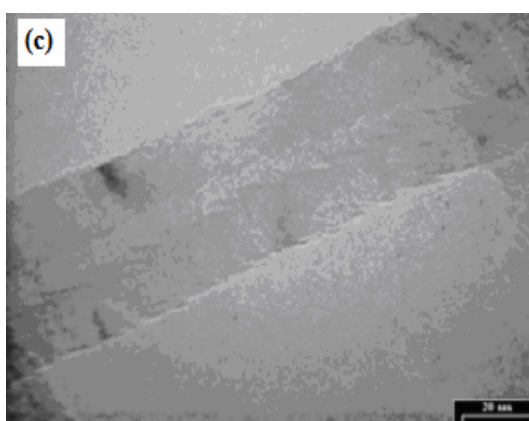
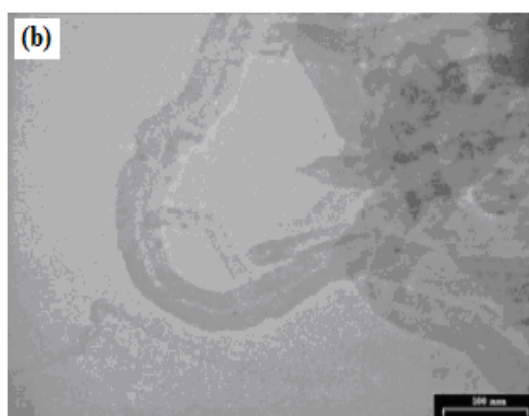
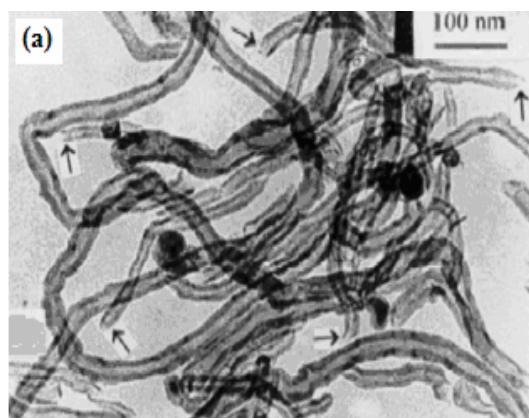


Fig. II.1: Images de microscopie électronique en transmission des nanotubes de carbone NTC. (a) NTC issus de la synthèse par la méthode CCVD. (b) NTC purifiés par traitement par l'acide nitrique montrant l'existence des nanoparticules de nickel. (c) NTC traités thermiquement à une température de 2500°C .

La susceptibilité magnétique statique des nanotubes obtenus après traitement thermique à 2000 et à 2500°C, a été mesurée à basse température grâce à un magnétomètre SQUID. La figure II.2 représente la susceptibilité diamagnétique mesurée en fonction de la température. Ce diamagnétisme est caractéristique des systèmes électroniques π bidimensionnels. Il est lié à la surface de délocalisation π constituée par les couches de graphène et caractérisé par le paramètre L_a qui représente la taille moyenne des cristallites.

Ce paramètre peut être aisément estimé à partir de la courbe expérimentale caractéristique des carbones graphitiques [3]. Ainsi, après traitements thermiques à $T = 2000$ et $T = 2500^\circ\text{C}$ les valeurs respectives de $L_a \cong 60$ et 80 \AA sont déduites. Ce résultat indique une graphitisation des nanotubes après traitement thermique.

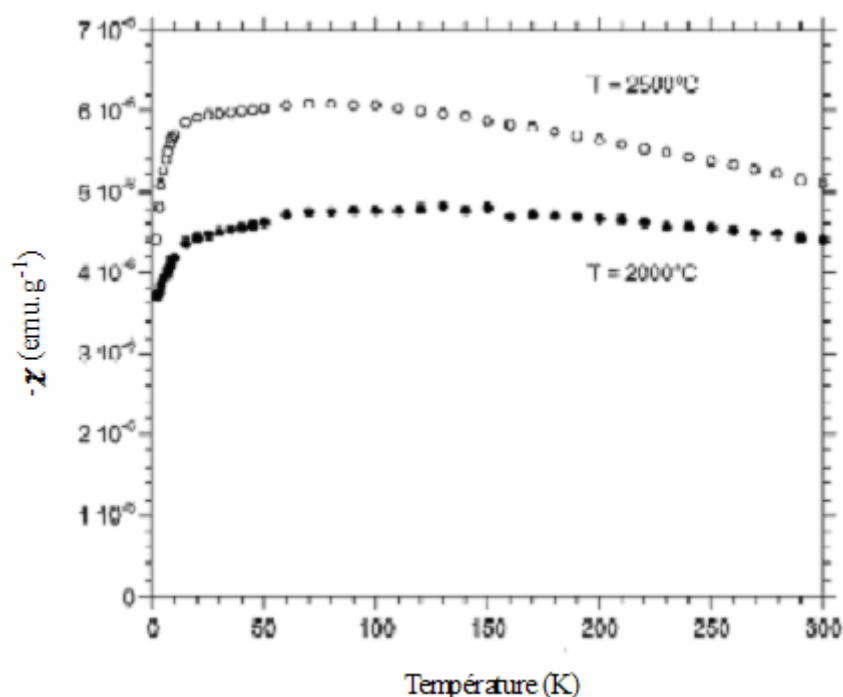


Fig. II.2 : Susceptibilité diamagnétique statique en fonction de la température des nanotubes après traitement thermique à $T = 2000$ et $T = 2500^\circ\text{C}$.

La spectroscopie Raman a été réalisée avec un spectromètre DILOR LABRAM muni d'un détecteur CDD. Le spectromètre est configuré grâce à l'emploi d'un microscope pour focaliser le faisceau de lumière incidente sur l'échantillon et collecter la lumière diffusée. La taille du faisceau est de $1 \mu\text{m}^2$. Pour ces mesures, la longueur d'onde est $632,2 \text{ nm}$ et la

puissance du laser He-Ne est 1 mW . La gamme de nombre d'onde est $100 - 3500\text{ cm}^{-1}$. Quatre échantillons ont été analysés avant et après traitements thermiques à 1500 , 2000 et 2500°C .

Nous nous intéressons seulement aux modes d'élongation tangentiels (TM). L'analyse des spectres Raman des plans de graphène (Figure I.3) montre:

- une bande D située à 1350 cm^{-1} associée au désordre structural (plan de graphène désordonné, présence de défauts) présent au sein de l'échantillon [4].
- une bande G à 1580 cm^{-1} identique à la bande caractéristique du graphite. Cette bande, qui correspond à l'élongation de la liaison C-C, est associée aux carbones d'hybridation sp^2 .

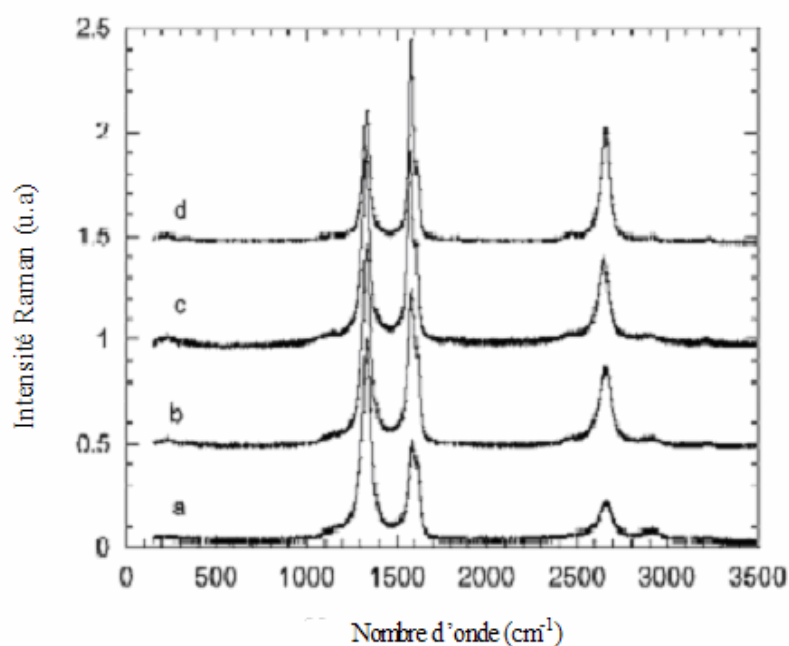


Fig. II.3 : Spectres Raman des nanotubes extraits. a) après purification (b, c, et d) après traitements thermiques à 1500 , 2000 et 2500°C .

Deux autres pics sont aussi observés sur la même figure II.3. Le 1^{er} pic est situé à 1620 cm^{-1} (bande D') apparaît comme un épaulement de la bande G. Le 2^{ème} pic est un harmonique centré vers 2600 cm^{-1} (bande G'), il peut devenir un doublet après graphitisation

[5]. L'évolution spectrale la plus importante concerne le rapport d'intensité $R(\lambda) = \frac{I(D)}{I(G)}$

proportionnel à $(L_a)^{-1}$ (relation de Keoing-Tuinstre [6]). C'est un indicateur de la taille moyenne des systèmes à électrons π délocalisés qui influencent les propriétés électroniques et les propriétés mécaniques. Ainsi, le traitement thermique a permis une décroissance de $R(\lambda)$ de 1,8 à 0,9 et par conséquent, améliore le degré de graphitisation des nanotubes. D'autres résultats expérimentaux similaires ont montré le même comportement [7, 8].

Nous représentons dans le tableau ci-dessous les principales propriétés physiques des nanotubes NTC traités à une température de 2500°C .

Tableau II.1 : Principales propriétés physiques des nanotubes NTC graphitisés à une température de 2500°C [2].

- Diamètre interne - Diamètre externe (nm)	Facteur de forme (Longueur /Diamètre)	Distance entre deux plans adjacents (nm)	Surface spécifique (BET) (m ² /g) ^[9]	Densité (g/cm)	Conductivité (S /cm)
20-80	100-1000	~0,34	85	2,1	~10

II-1.1.2 Noir de carbone (acétylène)

Le noir de carbone (Denka Black) est constitué de particules sensiblement sphériques d'un diamètre moyen de 50 nm assemblées en agrégats dits primaires dont l'extension peut atteindre plusieurs centaines de nanomètres et dépasser le micromètre (Fig. I.4).

Le noir de carbone de conductivité électrique de l'ordre de $10^{-1} S/cm$, se situe dans la classe des semi-conducteurs. Sa densité est de l'ordre de 1,8 g/cm³ et sa surface spécifique de l'ordre de 63 m² / g (mesures BET) [10].

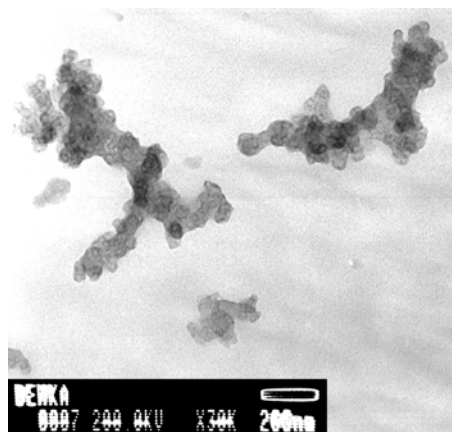


Fig. II.4 : Micrographie électronique en transmission des agrégats primaires du noir de carbone [10].

II-1.2 Matrices

Pour l'élaboration des nanocomposites étudiés, trois types de matrices isolantes ont été utilisés. Une époxyde (Araldite D) qui appartient à la classe des polymères thermodurcissables, et deux copolymères thermoplastiques : l'éthylène-co-acrylate de butyle qui présente un aspect semi-cristallin et le copolymère poly(styrène co-acrylate de butyle) caractérisé par une structure amorphe. Les caractéristiques de ces matrices sont présentées ci-dessous.

II-1.2.1 Ethylène-co- acrylate de butyle EAB

Le copolymère Ethylène-co-Acrylate de Butyle EAB est une matrice thermoplastique composée d'éthylène et d'acrylate de butyle (4,3 mol %). Le copolymère EAB présente un caractère semi-cristallin ($\approx 20\%$) indiquant l'existence des zones ordonnées au sein de la matrice. La présence de monomère acrylate de butyle confère au EAB une certaine polarité. La densité de la matrice EAB est de l'ordre de $0,925 \text{ g/cm}^3$, et sa conductivité électrique est inférieure à 10^{-14} S/m . Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de 75°C .

II-1.2.2 Epoxyde (Araldite D)

Les époxydes sont des polymères thermodurcissables qui contiennent dans leur molécule, une ou plusieurs fonctions époxydes.

L'époxyde, utilisée dans ce travail, est un diglycidyl-ether de bisphenol A (ou DGEBA), fournie par CIBA CEIGY. La densité de cette matrice est de l'ordre de $1,17 \text{ g/cm}^3$, sa température de transition vitreuse est voisine de $\approx 55^\circ\text{C}$ et sa conductivité électrique est de l'ordre de 10^{-14} S/m .

II-1.2.3 Poly (styrène-co-acrylate de butyle) SAB

Ce troisième type de matrice diffère du copolymère EAB par la substitution d'éthylène par le styrène. Le styrène est un produit à faible coût, c'est un polymère de base extrêmement utilisé, notamment avec des copolymères.

Le co-polymère SAB, utilisé dans ce mémoire, contient 34% de styrène et 64% d'acrylate de butyle avec 1% de l'acide acrylique et 1% d'acrylamide en masse. La présence de 64% en masse d'acrylate de butyle va augmenter la polarité de cette matrice. La température de transition vitreuse de SAB est voisine de 0°C , sa conductivité électrique est de l'ordre de 10^{-14} S/m .

II-1.3 Fabrication des nanocomposites

II-1.3.1 Noir de carbone/éthylène co-acrylate de butyle

Ce 1^{ème} type de composite est utilisé comme matériau de protection électrostatique dans les câbles électriques souterrains à haute tension.

Les composants (noir, polymère) sont mélangés, selon un procédé industriel, dans une extrudeuse fournissant un ruban de composite. L'étape de polymérisation est faite en présence d'un peroxyde. Le ruban de composite obtenu, est découpé en plusieurs morceaux qui sont ensuite placés ensemble, parallèlement sur une ou deux couches dans une presse à chaud qui permet de mouler des plaques de plusieurs millimètres d'épaisseur et 20 cm de côté. Les fractions volumiques de noir de carbone varient de 4,08 à 21,48%. Les conditions exactes de fabrication (température et pression) sont des données confidentielles.

II-1.3.2 Nanotubes de carbone/époxyde

Le processus de préparation des nanocomposites NTC/époxyde est réalisé, par voie humide, en trois étapes [2]:

- Dispersion des nanotubes : les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'acétone pur ou dans une solution d'acétone contenant 2% en masse du tensioactif non ionique, le Tergitol NP-7 (nonylphénol éther). Cette suspension est soumise à des ultrasons pendant 30 mn. Des observations en microscopie optique ont montré une dispersion satisfaisante des nanotubes.
- Mélange : Le mixage de cette solution dispersée avec l'Araldite D pendant une heure, est menée avec une pale spéciale dans un bain thermostaté à 80°C en présence d'une sonde ultrasonique. Ce mélange est placé sous vide et sans utilisation des ultrasons dans le but d'évaporer l'acétone (1h). Au terme de ces deux traitements, le mélange est refroidi lentement jusqu'à la température ambiante.
- Polymérisation : Après addition de la masse nécessaire du durcisseur (HY956), le nouveau mélange est transféré, après une demi-heure de mixage sous vide, dans un moule. la solution est placée dans un four à 120°C pendant une heure. Ensuite, on laisse le mélange final refroidir lentement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons sont élaborés avec des fractions volumiques des nanotubes de carbone variant entre 0 à 5,71%.

II-1.3.3 Nanotubes de carbone/poly(styrène co-acrylate de butyle)

Ces matériaux ont été synthétisés au laboratoire CERMAV de l'université Joseph Fourier à Grenoble [11]. Les étapes de leur élaboration sont résumées ci-dessous :

- Suspension aqueuse des nanotubes de carbone : les nanotubes de carbone purifiés ont été dispersés dans une solution aqueuse contenant 1 % en masse du tensioactif du dodécyl sulfate de sodium (SDS) [12]. La solution est ensuite agitée grâce à des ultrasons. Les ultrasons apportent une énergie suffisante pour séparer les nanotubes. Des suspensions stables sont obtenues jusqu'à des concentrations volumiques $\cong 1\%$.

- Processus d'élaboration des composites : la solution aqueuse des nanotubes de carbone a été mélangée avec la suspension de la matrice poly (styrène-co-acrylate de butyle) afin d'obtenir des films composites avec une concentration volumique en nanotubes de carbone variant entre 0 et 7,14% . Le mélange est versé dans un moule sous une température de 35°C permettant d'évaporer lentement l'eau et d'entraîner la coalescence des particules. Le temps d'évaporation est de l'ordre de 15 jours.

II-2 Méthodes expérimentales

II-2.1 Conductivité statique

Les mesures sont effectuées sur des échantillons dont les faces opposées ont été recouvertes de laque d'argent afin d'avoir un contact électrique uniforme (technique de mesure à deux points). Les résistances sont mesurées, à la température ambiante, entre deux fils de cuivre à l'aide d'un électromètre (Keithley 617). Les échantillons présentent un comportement ohmique tant que les courants imposés ou mesurés restaient faibles ($I < 10^{-6} A$). Suivant la gamme des résistances considérée, deux méthodes de mesures différentes ont été utilisées :

- Pour les échantillons faiblement chargés et donc très résistants, une tension est imposée aux bornes des échantillons et le courant est mesuré, les tensions appliquées variant entre 1 et 15 V afin d'éviter un échauffement par effet Joule.
- Pour les faibles résistances (inférieures à $10^{10} \Omega$), un courant est imposé et la tension est mesurée. Les courants imposés sont compris entre 1 nA et 1 μA .

II-2.1.1 Conductivité des composites EAB/NC

La conductivité électrique en courant continu des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone en fonction de la concentration volumique en noir de carbone à la température ambiante est reportée dans la Fig. II.5.

La conductivité des échantillons dont la concentration en noir de carbone est inférieure à 7,97% est approximativement de $10^{-13} S/cm$, c'est à dire proche de celle du polymère pur. Un saut est observé au voisinage de 7%. La concentration seuil est de l'ordre de $p_c \cong 8,2\%$ en volume.

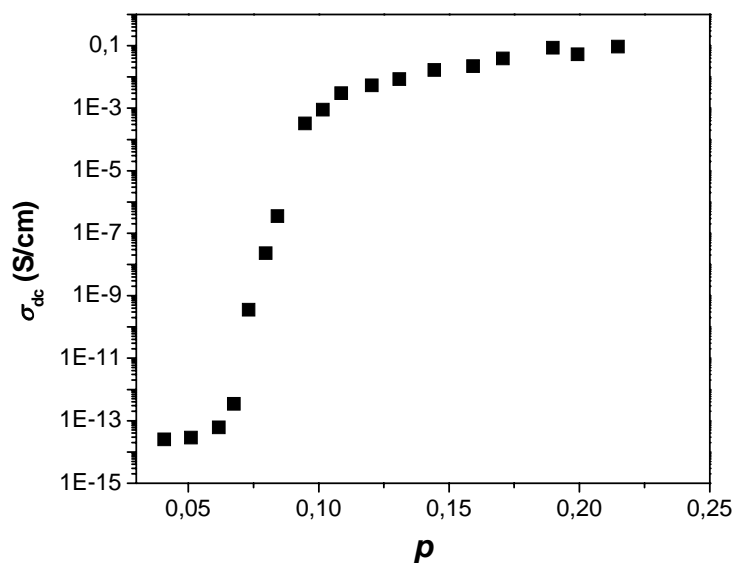


Fig. II.5 : Variations de la conductivité électrique statique pour des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone en fonction de la fraction volumique des noirs.

II-2.1.2 Conductivité des composites époxyde/NTC

Les mesures de la conductivité électrique à la température ambiante des composites époxyde/NTC en fonction de la concentration des nanotubes de carbone NTC sont représentées dans la Figure II.6. Une augmentation de sept ordres de grandeur est observée lorsque la concentration volumique en NTC est d'environ 3,8%. La concentration seuil est de l'ordre de $p_c \cong 2,4\%$ en volume.

II-2.1.3 Conductivité des composites SAB/NTC

Les mesures de la conductivité électrique en fonction de la concentration des nanotubes de carbone sont reportées sur la figure II.7. Ces mesures montrent un changement du comportement nettement visible entre les concentrations volumiques 0,95% et 1,5%. La valeur du seuil de percolation p_c est approximativement égale à 1,2% en volume.

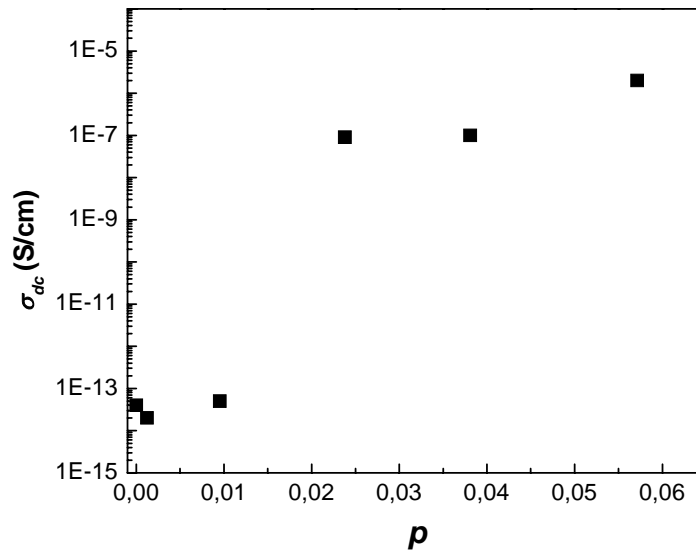


Fig. II.6 : Variations de la conductivité électrique en courant continu des nano-composites NTC/époxyde en fonction de la concentration volumique des NTC.

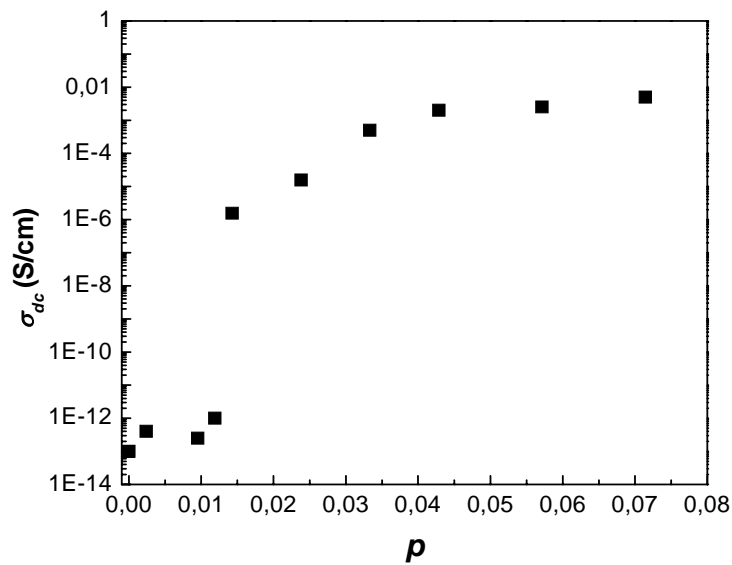


Fig. II.7 : Variations de la conductivité électrique en courant continu des nano-composites NTC/latex en fonction de la concentration volumique des NTC.

II-2.2 Résiscope

Ce dispositif permet des mesures locales de la résistance des échantillons. Ces derniers sont préparés sous forme de lamelles d'épaisseurs variant de quelques centaines de nanomètres jusqu'à quelques micromètres. Le résiscope permet l'observation de la variation des connections électriques entre les faces de l'échantillon. Cette technique porte des informations sur l'arrangement des inclusions dans la matrice.

La figure II.8 illustre le fonctionnement de la technique d'observation des images de la mésostructure des composites. La partie à gauche correspond au microscope à force atomique AFM standard « commercial » (Nanoscope III, Digital Instruments), délivrant une image topographique de la surface, la partie droite est une extension spécifique dédiée aux mesures électriques délivrant une image "électrique" mesurée à travers l'échantillon. Les paramètres d'acquisition des images sont donnés en détail dans les références [10, 13].

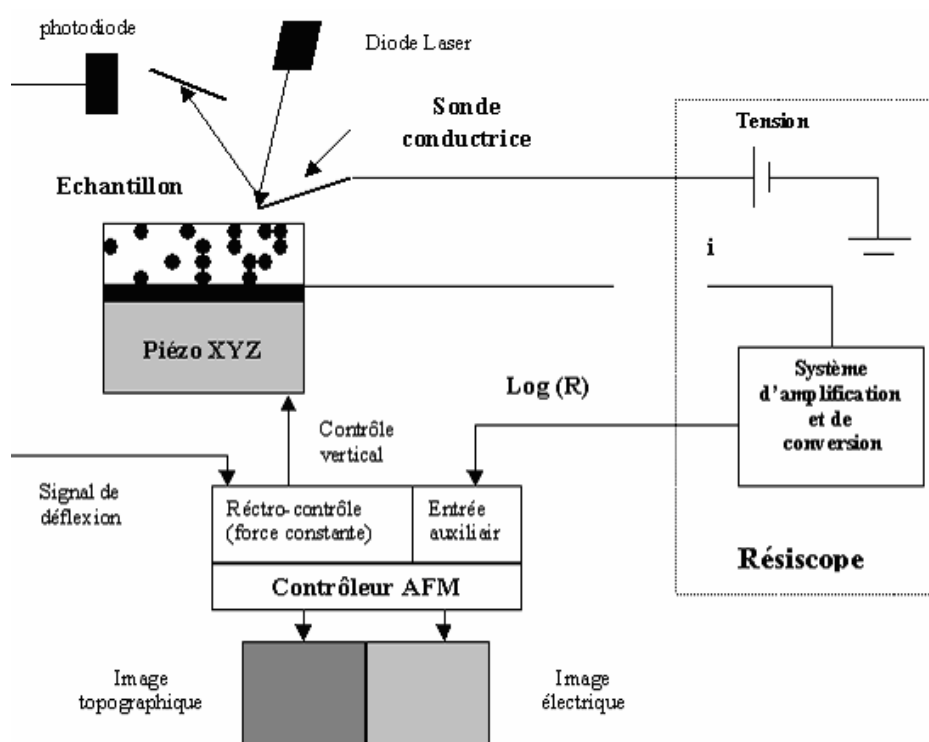


Fig. II.8 : Schéma représentatif du fonctionnement de Résiscope attaché au microscope à force atomique AFM.

II-2.3 Microscopie électronique en transmission M.E.T

Une microscopie électronique en transmission, JOEL JEM 2000FX, opérant à 200 kV est utilisée pour l'observation des composites NTC/polymère et noir de carbone/polymère. Les images obtenues fournissent des informations sur l'état de dispersion des inclusions conductrices dans la matrice polymère. Les coupes des composites EAB/NC et époxyde/NTC sont préparées à la température ambiante à l'aide d'un ultramicrotome. Pour les composites SAB/NTC, la matrice latex est souple, il a été nécessaire d'utiliser l'ultramicrotome avec une enceinte cryogénique permettant de refroidir ces composites et rendre les coupes faciles.

Pour les trois séries de composites étudiées, les concentrations de la phase dispersée (noir de carbone, nanotubes de carbone) ont été choisies pour qu'elles soient représentatives de la mésostructure de part et d'autre du seuil de conduction. L'aspect général des images de M.E.T. montre une bonne dispersion des noirs de carbone dans la matrice EAB quelle que soit la concentration des noirs. Pour les composites à base de nanotubes de carbone, les images mettent en évidence une différence de degré de dispersion entre les deux séries époxyde/NTC et latex/NTC. Pour cette dernière, la dispersion est plus uniforme que dans la matrice époxyde. Sur la figure II.9, quelques exemples de clichés de M.E.T. sont représentés.

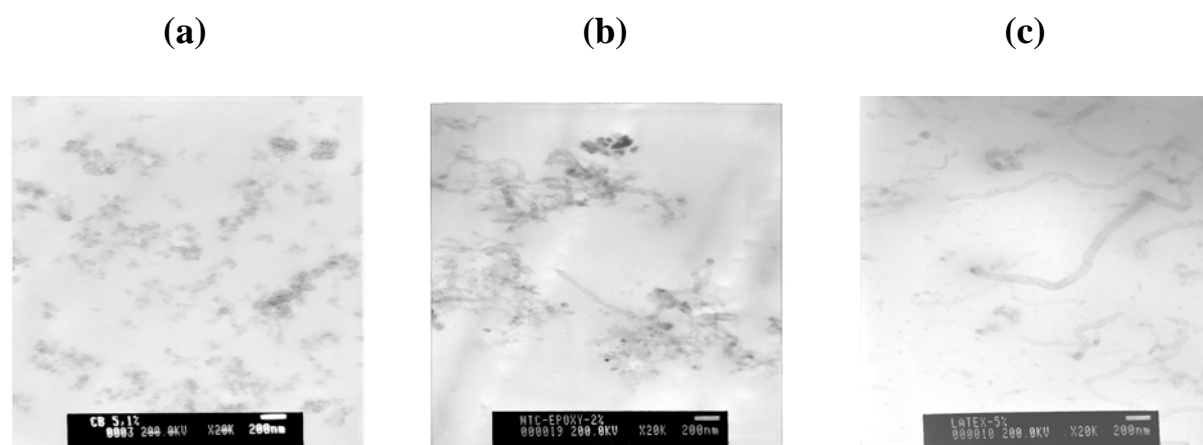


Fig.II.9 : Exemples des clichés M. E. T. de composites étudiés : **(a)** EAB/NC, **(b)** époxyde/NTC et **(c)** latex/ NTC chargés respectivement avec les concentrations volumiques 5.1% 0.95% et 2.04% .

II-2.4 Mesure de densité

Sur chacun des échantillons, nous avons réalisé une mesure de densité à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1330, de la société MICROMERITICS. On découpe un petit morceau de l'échantillon à tester pouvant remplir au maximum la cavité du pycnomètre de volume $1,55 \text{ cm}^3$.

Le tracé de la variation de la densité en fonction de la concentration de la phase dispersée est reporté sur les Figures. II.10 pour les deux séries EAB/NC et époxyde/NTC

- a) Pour la série d'échantillons EAB/NC, les mesures de la densité en fonction de la concentration en noir de carbone coïncident avec les calculs théoriques basés sur les densités des constituants du mélange (Fig. II.10(a)).
- b) Les densités des échantillons préparés en présence du tensioactif non ionique (Tergitol NP-7), sont légèrement inférieures à celles mesurées pour les échantillons élaborés en absence du Tergitol NP-7. Les points expérimentaux sont voisins de la droite représentant les densités de composants calculées à partir des densités des deux constituants (Fig. II.10(b)).
- c) Pour la série de composites latex/NTC, les densités mesurées montrent une augmentation non linéaire avec la concentration en nanotubes. En plus, les valeurs correspondantes sont supérieures à celles calculées théoriquement à partir des densités des deux constituants. Cela est du probablement au fait que le volume des échantillons utilisé lors de mesures étant petit devant le volume de la cellule de mesure. Ces résultats ne sont pas présentés.

Les mesures de la densité des trois séries d'échantillons indiquent que la composition des divers matériaux est effectivement celle caractéristique des composites binaires. Ainsi, la qualité des échantillons est satisfaisante : dispersion uniforme et absence de porosité ou de cavités qui pourraient affecter les propriétés macroscopiques.

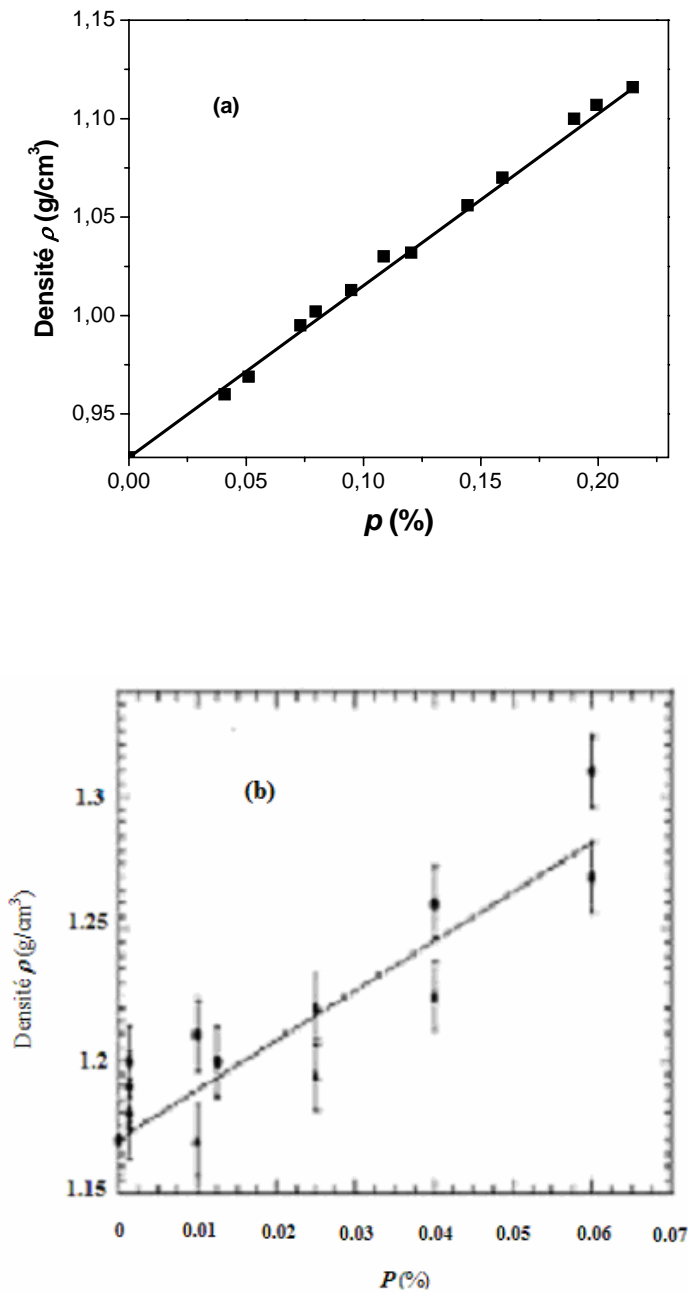


Fig. II.10 : (a) Variations de la densité des composites EAB/NC en fonction de la concentration de noir de carbone. (b) Variation de la densité des composites époxyde/NTC en fonction de la concentration de nanotubes avec (cercles) ou sans tensioactif Tergitol NP-7 (triangles) [2]. Les lignes droites représentent les densités calculées théoriquement.

II-2.5 Spectroscopie diélectrique dynamique

II-2.5.1 Caractérisation à basses fréquences

II-2.5.1.1 Principe

La spectroscopie diélectrique dynamique est une technique de mesure des propriétés diélectriques des matériaux. L'échantillon placé entre deux électrodes, est polarisé par une tension électrique sinusoïdale $U^*(\omega)$, d'amplitude U_0 et de pulsation ω .

$$U^*(\omega) = U_0 \exp(j\omega t) \quad (\text{II.1})$$

Cette tension sinusoïdale induit dans le matériau un courant alternatif $I^*(\omega)$ de fréquence identique, mais déphasé d'un angle ϕ ,

$$I^*(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \phi) \quad (\text{II.2})$$

Pour un diélectrique parfait (purement capacitif), on a : $\phi = \frac{\pi}{2}$.

Le rapport de ces deux grandeurs permet de déterminer l'impédance complexe :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (\text{II.3})$$

Cette grandeur contient l'information sur la réponse diélectrique du matériau qui dépend de la géométrie (épaisseur e et surface S) et des propriétés diélectriques intrinsèques du matériau. La permittivité complexe $\varepsilon^*(\omega)$ de l'échantillon se déduit de $Z^*(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{j\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad \text{avec} \quad C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e} \quad (\text{II.4})$$

$C^*(\omega) = \frac{1}{j\omega Z^*(\omega)}$ étant la capacité complexe du matériau. ε_0 la permittivité absolue du vide ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$).

L'écart entre le comportement diélectrique du matériau avec pertes et celui d'un matériau purement capacitif est caractérisé par l'angle $\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$, appelé angle de perte diélectrique. Le facteur de perte associé est :

$$\tan \delta = \tan\left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right) = \frac{Z'}{Z''} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{II.5})$$

Il est à noter que l'emploi de la permittivité complexe est privilégié dans le domaine des hautes fréquences alors que dans le domaine des basses fréquences, on préfère utiliser la conductivité complexe avec :

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''(\omega) \text{ et } \sigma''(\omega) = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'(\omega) \quad (\text{II.6})$$

La partie réelle σ' de la conductivité complexe est associée à la conduction des charges électriques. La partie imaginaire σ'' est liée au courant de déplacement, c'est-à-dire à la polarisation du matériau qui est déphasée de 90° par rapport au champ électrique appliqué.

II-2.5.1.2 Technique de mesure

Les échantillons sont caractérisés grâce à une cellule Général Radio (Figure II.11). L'échantillon à mesurer est un disque plat de diamètre 8 mm et d'épaisseur de l'ordre 0,5 mm, placé entre le conducteur central et un court-circuit qui se visse. La cellule peut être représentée par un schéma électrique équivalent formé de deux capacités en parallèle C_0 et C_a . La première représente la capacité résiduelle due à la longueur de ligne entre le plan de mesure (connexion avec l'analyseur) et l'échantillon. C_a capacité active de la cellule, est égale à $C_a \varepsilon^*$ en présence de l'échantillon de permittivité ε^* (Figure II.12).

Analyseur d'impédance HP 4192 A

Cet appareil détermine directement l'impédance aux bornes de la cellule entre 5 Hz et 15 MHz. L'appareillage est équipé d'un logiciel permettant le calibrage de l'analyseur, l'acquisition des données, l'étalonnage des cellules ainsi que le calcul des permittivités et conductivités des échantillons à partir des mesures effectuées.

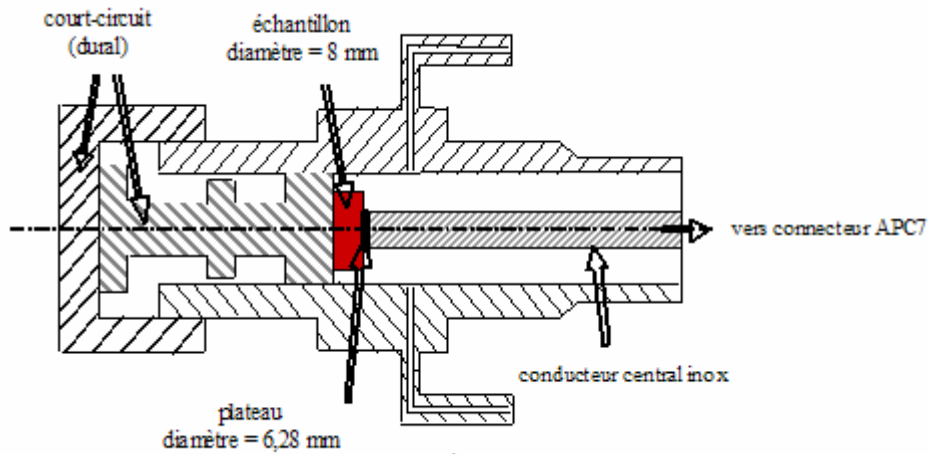


Fig. II.11 : Schéma représentatif de la cellule de mesure General Radio.

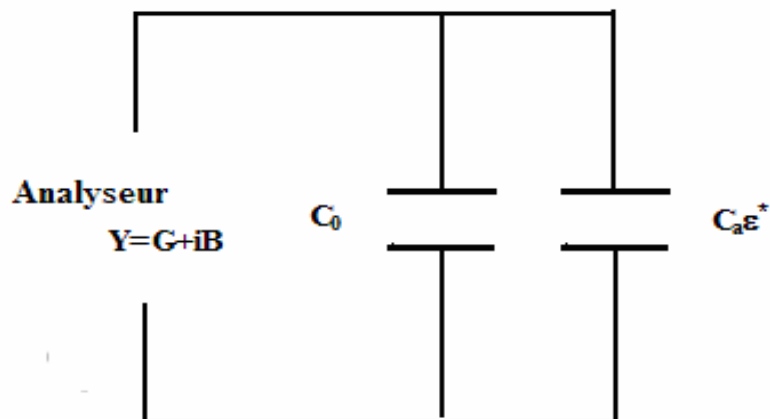


Fig. II.12 : Circuit électrique équivalent de la cellule de mesure. C_0 (resp. C_a) est la capacité résiduelle (resp. la capacité active de la cellule) et ϵ^* la permittivité de l'échantillon.

Un calibrage de l'analyseur est réalisé en utilisant les trois dipôles suivants: un court-circuit, un circuit ouvert et une charge adaptée. Le plan de référence est fixé par la position du court-circuit. Après avoir effectué le calibrage, la cellule contenant l'échantillon est connectée à l'analyseur. L'admittance complexe mesurée directement est: $Y = G + jB$. Le terme B est lié à la capacité et donc à la permittivité de l'échantillon :

$$\varepsilon' = \frac{\frac{B}{\omega} - C_0}{C_a} \quad (\text{II.7})$$

où C_0 et C_a sont déterminées par l'étalonnage de la cellule.

De même, ε'' est calculée à partir de la partie réelle G :

$$\varepsilon'' = \frac{G}{\omega C_a} \quad (\text{II.8})$$

II-2.5.2 Caractérisation en micro-ondes

II-2.5.2.1 Principe

A haute fréquence, et en particulier en domaine des micro-ondes, caractériser un matériau signifie établir une loi de comportement qui décrit avec précision les relations entrées-sorties du matériau sous test (Fig. II.13). Lorsque ce matériau est un quadripôle, les relations entrées-sorties sont multiples et la loi de comportement est une matrice de transfert qui traduit les propriétés de transmission et de réflexion du matériau. Ces propriétés sont généralement établies par une approche harmonique «petit-signal» (régime linéaire) et la matrice qui regroupe ces lois de transfert est appelée matrice de répartition ou matrice Scattering (matrice S). Ces différents coefficients complexes sont appelés paramètres S . La matrice de répartition S est définie par la relation :

$$[b_{\text{sortant}}] = [S][a_{\text{entrant}}] \quad (\text{II.9})$$

avec :

$$\begin{cases} b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2 \\ b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2 \end{cases}$$

où b_1 et b_2 représentent les ondes sortants par les ports 1 et 2 et a_1 et a_2 représentent les ondes entrants par ces mêmes ports.

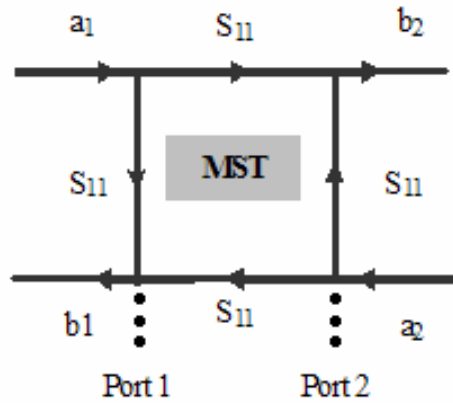


Fig. II.13: Matrice S associée au matériau sous test (MST).

II-2.5.2.2 Technique de mesure

Sonde a effet de bout

Description

La sonde à effet de bout est réalisée à partir d'un guide coaxial dont l'extrémité est coupée selon un plan de section droite auquel on ajoute un plan de masse circulaire (Figure II.14). La méthode consiste à mesurer le coefficient de réflexion sur l'échantillon et à en déduire, par le calcul, les paramètres diélectriques du matériau [14]. Cette méthode est valable pour des mesures de 45 MHz à 5 GHz (pour une sonde de 3,5 mm de diamètre) et jusqu'à 10GHz (pour une sonde de 2 mm de diamètre).

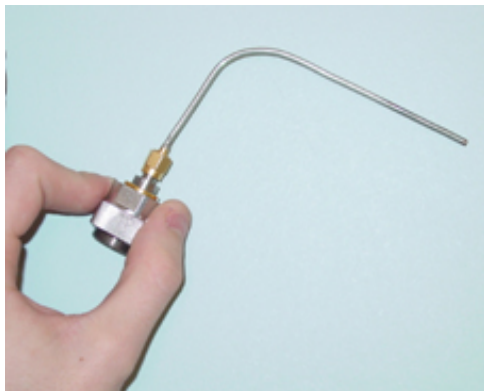


Fig. II.14. : Exemple de sonde à effet de bout (2 mm) montée sur connecteur APC7.

Schéma équivalent : Capacité

L'extrémité de la sonde se comporte comme un système capacitif (Figure II.15) et réfléchit l'onde guidée en fonction des caractéristiques diélectriques du milieu avec lequel elle est en contact [15, 16].

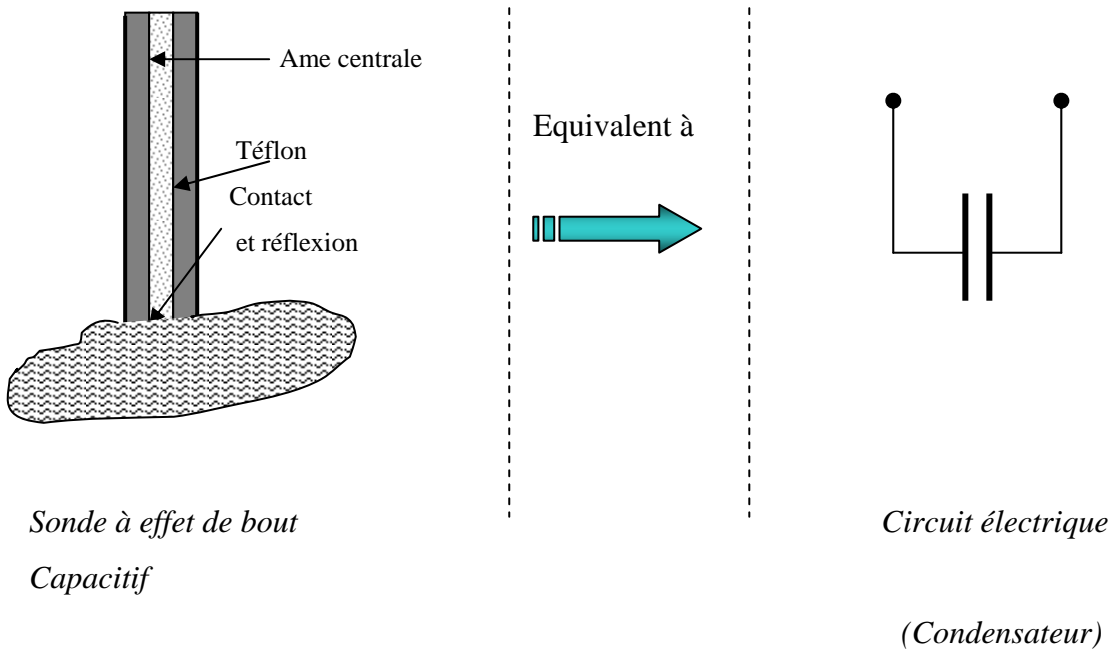


Fig. II.15 : Représentation de la sonde à effet de bout et schéma équivalent [14].

L'étude de cette structure a montré que la capacité C de la sonde en contact avec un milieu de permittivité ϵ est donnée par : $C = C_0 \epsilon^b$

où C représente la capacité équivalente, C_0 et b sont des constantes caractéristiques de la sonde, ϵ est la permittivité relative de l'échantillon.

L'admittance complexe Y du circuit équivalent est :

$$Y = j\omega C_0 \epsilon^b \tag{II.10}$$

où $\omega = 2\pi F$ représente la pulsation.

Analyseur de réseau

L'analyseur de réseau utilisé pour les mesures est un HP 8510C. Il permet de mesurer des coefficients de réflexion (S_{11}).

Relation entre admittance et coefficient de réflexion

Soit ρ le coefficient de réflexion mesuré par l'analyseur (noté aussi S_{11}) et Z_0 l'impédance caractéristique de la sonde ($Z_0 = 50 \Omega = 1/ Y_0$)

$$\rho = (Y_0 - Y)/(Y_0 + Y) \quad (\text{II.11})$$

La mesure correcte de la phase du coefficient de réflexion (ρ_{mes}) impose de définir un état de référence où la sonde est laissée dans l'air (ρ_{air}), d'où finalement :

$$\frac{\rho_{\text{mes}}}{\rho_{\text{air}}} = \frac{1 - y}{1 + y} * \frac{1 + y_{\text{air}}}{1 - y_{\text{air}}} = \frac{1 - jC_0 \varepsilon^b \omega Z_0}{1 + jC_0 \varepsilon^b \omega Z_0} * \frac{1 + jC_0 \omega Z_0}{1 - jC_0 \omega Z_0} \quad (\text{II.12})$$

Cette expression (II.12) définit la relation entre la permittivité du milieu et le coefficient de réflexion mesuré par l'analyseur. En l'inversant nous pourrions déterminer la permittivité d'un milieu à partie de la mesure du coefficient de réflexion de la sonde placée dans le milieu en question.

Importance du contact sonde/échantillon

Ce type de mesure de surface nécessite une grande précision au niveau du contact sonde/échantillon. La présence d'une lame d'air entre la sonde et l'échantillon peut entraîner des mesures de permittivité plus faibles que la permittivité réelle de l'échantillon.

Afin d'effectuer des mesures de permittivité reproductibles la sonde est munie d'une vis qui plaque l'échantillon sur le plan de mesure. Les travaux effectuées par E. Bouynet [17] montrent que l'incertitude sur ε' et ε'' reste inférieure à 5% .

II-2.6 Mesure diélectrique sous étirement mécanique

Dans le chapitre III, nous étudierons l'effet des étirements mécaniques sur les propriétés diélectriques dans le domaine des micro-ondes. Ce type d'expérience original, demande des dimensions spécifiques des échantillons (70mm×13mm×1,85mm), pour cette raison, il ne sera appliqué qu'à la série d'échantillons éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone.

L'objectif de ce couplage entre propriétés diélectriques et mécaniques est d'établir une relation entre le comportement harmonique de ces milieux hétérogènes et leur mésostructure modifiée par des déformations mécaniques et par conséquent, contribuer à mieux comprendre les propriétés macroscopiques de ces matériaux composites.

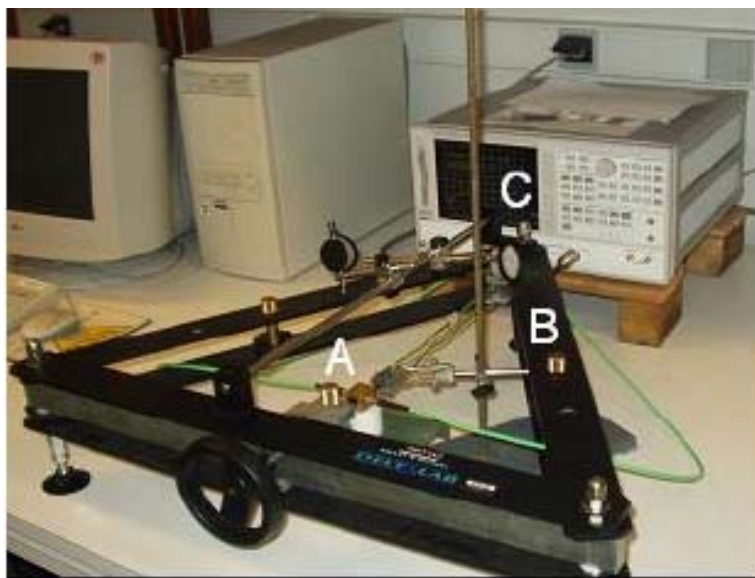


Fig. II.16 : Photographie du montage expérimental utilisé pour des mesures électromagnétiques en micro-ondes des polymères chargés sous tension uniaxiale. **A** : cellule de mesure ; **B** : cadre triangulaire associée à une charge permettant d'appliquer des étirements uniaxiaux sur l'échantillon sous test; et **C** : analyseur de réseau (HP 8753A).

II-2.6.1 Protocole expérimental

La démarche que nous avons suivie pour réaliser ce type de caractérisation [18] consiste à placer un échantillon dans un guide coaxial triplaqué dont les deux extrémités sont accrochés sur deux mors. Les échantillons sont usinés de manière à avoir les dimensions mentionnées ci-dessus. Le montage expérimental, illustré dans la figure II.16 ci-dessus, permet d'appliquer une tension unidirectionnelle sur l'échantillon avec un taux variable et de mesurer simultanément ses propriétés électromagnétiques. Ce dispositif est composé d'un cadre triangulaire rigide associé à une charge permettant d'appliquer une déformation uniaxiale qui peut atteindre un taux de 45% par rapport à la longueur initiale de l'échantillon. Les étirements sont appliqués avec un pas de croissance de 1–2% de la longueur initiale de l'échantillon.

II-2.6.2 Technique de mesure

Cellule triplaqué

La première étape de l'analyse électromagnétique consiste à homogénéiser la cellule triplaqué contenant l'échantillon en utilisant la méthode variationnelle basée sur le découplage des interactions diélectriques et magnétiques [19].

La structure de propagation est alors équivalente à une ligne de transmission d'un matériau de même longueur que l'échantillon sous test et de permittivité effective (perméabilité effective) remplirait entièrement la structure transverse (Figure II.17).

La comparaison des impédances, entre une structure chargée par l'échantillon (L, C) et une structure vide (L_0, C_0), permet d'exprimer la permittivité relative effective et la perméabilité relative effective en fonction des capacités linéiques (C, C_0) et des inductances linéiques (L, L_0):

$$\epsilon_{eff}^{th} = \frac{C}{C_0} \quad (II.13)$$

$$\mu_{eff}^{th} = \frac{L}{L_0} \quad (II.14)$$

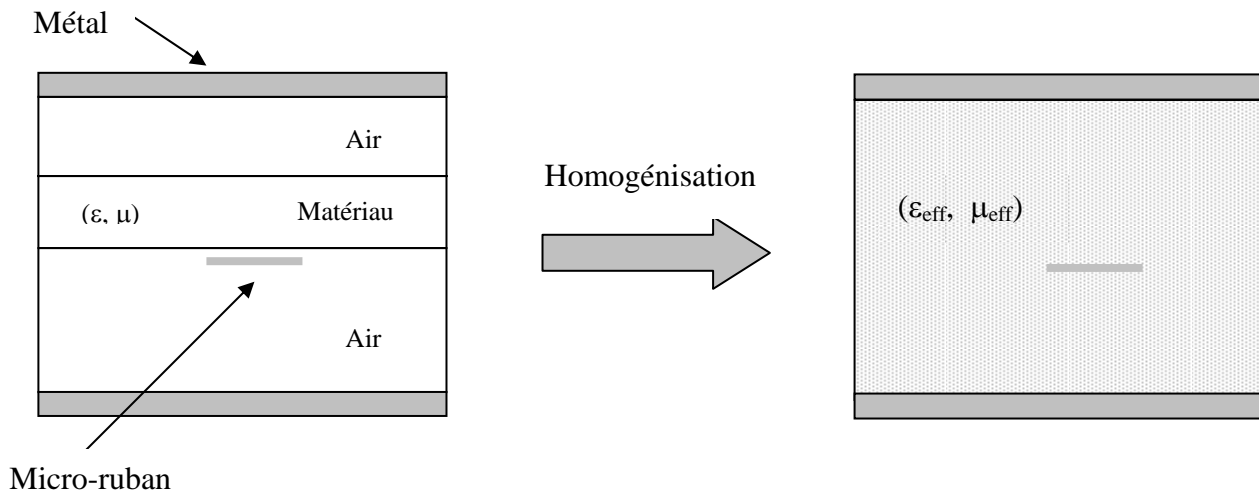


Fig. II.17 : Homogénéisation de la structure de la cellule triplaque.

Un analyseur de réseau vectoriel HP 8753A, permet de mesurer les coefficients de transmission S_{21} et de réflexion S_{11} . Les programmes LabView permettent l'acquisition et le traitement des données. Ainsi, l'identification des paramètres S_{21} et S_{11} avec les coefficients de transmission T et de réflexion R , dans l'approche quasi-statique, mène à l'expression des constantes de la structure homogénéisée en fonction des coefficients T et R accessibles par la mesure :

$$\epsilon_{eff}^m = \sqrt{\frac{y}{x}} \quad (\text{II.15})$$

$$\mu_{eff}^m = \sqrt{xy} \quad (\text{II.16})$$

avec : $x = \left(\frac{1+R}{1-R}\right)^2$ et $y = -\left[\left(\frac{C}{\omega L}\right)\ln\left(\frac{1}{T}\right)\right]^2$. ω et C sont respectivement la pulsation et la célérité de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s).

Une méthode d'optimisation numérique est nécessaire pour extraire la permittivité et de la perméabilité intrinsèque du matériau testé. Une procédure dichotomique dans le plan complexe permet, en chaque point de fréquence, de minimiser des fonctions d'erreurs par itérations successives. Les fonctions d'erreurs sont définies comme étant le module de la

différence entre la valeur effective mesurée (permittivité, perméabilité) et la valeur effective théorique correspondante.

$$F(\varepsilon', \varepsilon'') = \left| \varepsilon_{eff}^m - \varepsilon_{eff}^{th} \right|^2 \quad (II.17)$$

$$G(\mu', \mu'') = \left| \mu_{eff}^m - \mu_{eff}^{th} \right|^2 \quad (II.18)$$

Les valeurs de la perméabilité effective obtenues sont de $\mu \cong 1 + j0$ ce qui est compatible avec la nature non magnétique des constituants des composites EAB/NC.

Une analyse d'erreur sur le calcul des propriétés électromagnétiques de la méthode indique des incertitudes respectives de l'ordre de 5 et 1% sur les parties réelle et imaginaire de la permittivité. Des incertitudes proches sont estimées pour les deux parties réelle et imaginaire de la perméabilité magnétique.

Sensibilité de la méthode de mesure : influence de lame d'air

La caractérisation hyperfréquence utilisant des lignes de transmission plaquées tend à se développer en raison de la simplicité d'utilisation et de l'usinage de l'échantillon. En effet, réaliser une plaquette parallélépipédique est plus aisé que d'élaborer un tore pour l'adapter à la cellule coaxiale. Cependant, le principal inconvénient de ces méthodes est la lame d'air localisée entre le ruban conducteur et l'échantillon. Cette hauteur de la lame est difficile à maîtriser et à évaluer. Cela peut influencer le traitement des données pour la détermination de la permittivité (ou la perméabilité) intrinsèque du matériau.

II-2.6.3 Déroulement des mesures

La gamme de fréquence dans laquelle les mesures sont effectuées est située entre 0,1 et 3 GHz. Cet intervalle de fréquence est lié à la géométrie de la cellule de mesure. La première mesure pour chaque échantillon est réalisée sans étirement ; cette mesure à vide sert de point de référence. Lorsque le taux maximal des étirements est atteint (45% pour la plupart des échantillons), l'échantillon garde cette position pendant une durée de 20 minutes afin de lui permettre d'acquiescer un équilibre thermodynamique. La figure II.18, ci-dessous, représente un échantillon sous étirement mécanique uniaxial.

La tension uniaxiale appliquée est ensuite relâchée jusqu'à ce que l'échantillon retrouve sa longueur initiale ou une position légèrement supérieure. Cette procédure permet de tester la présence ou non d'effet d'hystérésis des mesures de la permittivité complexe. Ce test permet d'avoir des informations sur l'impact de ces déformations sur la structure interne du matériau composite et surtout au niveau de la connectivité des nanoparticules au sein de la matrice.

Les étirements successifs de l'échantillon à taux croissant sont accompagnés par des variations de ses dimensions. De ce fait, après chaque étirement, les dimensions de l'échantillon sont relevées.

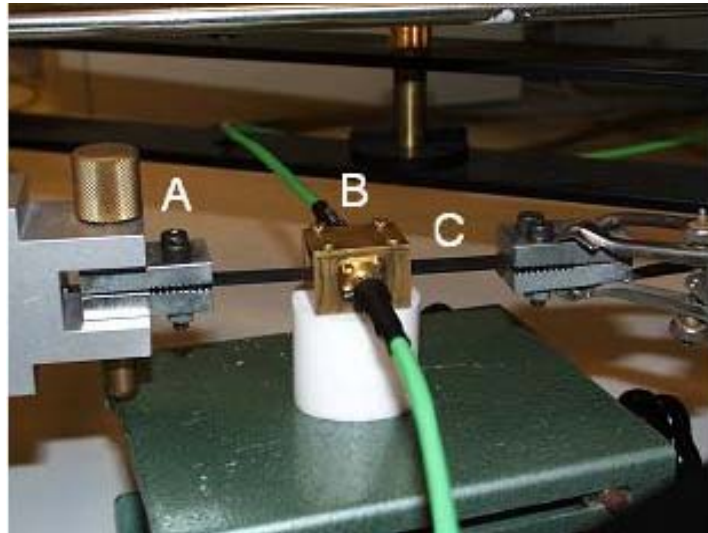


Fig. II.18 : Photographie de la cellule de mesure. **A** : mâchoires, **B** : cellule de mesure et **C** : échantillon à caractériser.

II-2.7 Spectroscopie mécanique dynamique SMD

La spectroscopie mécanique dynamique est une technique de mesure des propriétés rhéologiques (état fondu) ou mécanique (état solide) des polymères. Si une déformation harmonique γ^* de pulsation ω est appliquée à un échantillon, une contrainte τ^* de même pulsation ω apparaît mais déphasée d'un angle δ , appelé angle de perte.

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \quad (\text{II.19})$$

$$\tau^*(\omega) = \tau_0 \exp(i\omega t + \delta) \quad (\text{II.20})$$

Le module mécanique complexe s'écrit alors :

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \exp(i\delta(\omega)) \quad (\text{II.21})$$

La partie réelle $E'(\omega)$ du module complexe est appelée « module de conservation » et représente le caractère élastique du polymère, associé à l'énergie mécanique emmagasinée. La partie imaginaire $E''(\omega)$ est appelée module de perte et représente les pertes mécaniques, dissipées par frottements visqueux. Le rapport entre ces deux grandeurs permet de définir le facteur de perte d'énergie mécanique :

$$\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)} \quad (\text{II.22})$$

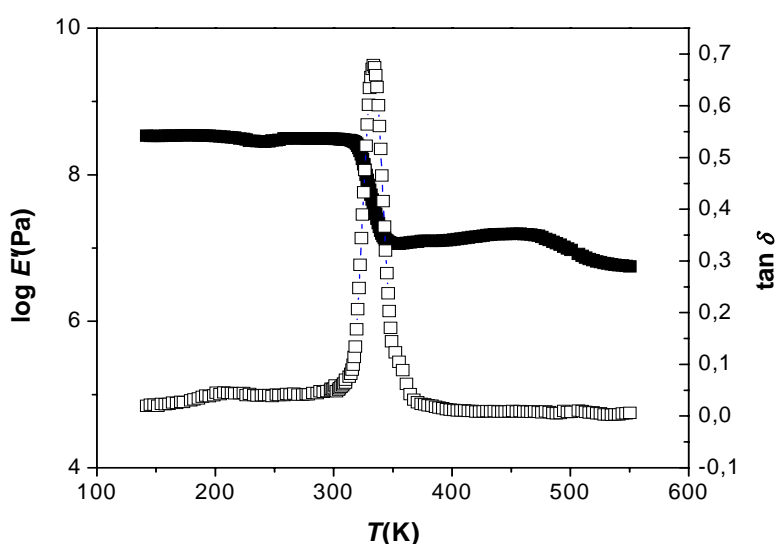


Fig. II.19 : Module de conservation E' et facteur de perte $\tan \delta$ pour l'époxyde (Araldite D).

Les mesures mécaniques DMA (Dynamic Mechanical Analysis) sont effectuées en utilisant un spectromètre RSA2 en mode de tension. Les mesures sont menées à une fréquence de 1 Hz et à une température variant entre 150 et 600 K. Sur la figure II.19 ci-dessus, le module de conservation E' et le facteur de perte $\tan \delta$ de l'époxyde seule sont représentés. Cette figure met en évidence un phénomène de relaxation observé au voisinage de la température de transition vitreuse $\approx 55^\circ\text{C}$.

II-2.8 Machine de traction

Les mesures contrainte-déformation sont effectuées, à la température ambiante 23°C , sur des échantillons possédant une longueur de 35 mm , une largeur de 8 mm et une épaisseur de $1,5\text{ mm}$ en utilisant une machine de traction Instron (model 4466) (Figure II.20). Une cellule de charge statique de 10 kN avec des poignées d'acier inoxydable (Instron Corporation) a été employée. Les mesures de traction ont été effectuées avec une vitesse de 1 mm par minute avec un taux de déformation allant jusqu'à 60% de la longueur initiale de l'échantillon, la longueur de séparation initiale entre les deux poignées était de l'ordre de 22 mm . Des propriétés mécaniques (résistance à la traction et module d'Young) ont été calculées à l'aide d'un logiciel (Instron Corporation). Pour chaque échantillon, on effectue trois mesures dont on prend la valeur moyenne de paramètres mesurés.



Fig. II.20 : Machine de traction (Instron modèle 4466) utilisée pour les mesures mécaniques contrainte-déformation.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les trois séries des polymères chargés que nous étudierons dans les chapitres suivants ainsi que les méthodes de caractérisation de leurs propriétés physiques. L'étude des propriétés électriques statiques a permis de positionner le seuil de conduction de ces matériaux.

L'étude des propriétés électriques allant des basses fréquences jusqu'au domaine des micro-ondes de la série d'échantillons EAB/noirs de carbone mais également l'influence des contraintes mécaniques sur la réponse diélectrique feront l'objet du chapitre suivant.

Références du chapitre II

- [1] S. Cui, C. Z. Lu, Y. L. Qiao, L. Cui, *Carbon*. **37** (1999) 2070.
- [2] S. Cui, R. Canet, A. Derré, M. Couzi, P. Delhaés, *Carbon*. **41** (2003) 797.
- [3] A. Pacault, A. Marchand. *J. de Chimie Physique*. **37** (1960) 873.
- [4] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*. **64** (2001) 121407.
- [5] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Adv. Phys.* **49** (2000) 705.
- [6] F. Truistra, J.L. Koeing, *J. Composite Mater.* **4** (1970) 492.
- [7] M. Endo, Y.A. Kin, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, N.S. Dresselhaus, *Carbon*. **39** (2002) 1287.
- [8] M.A. Montes-Moran, R. J. Young, *Carbon*. **40** (2002) 845.
- [9] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquocoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, *Carbon*. **44** (2006) 3005.
- [10] J. Ravier, *Thèse de l'université Bordeaux1* (2002).
- [11] A. Dufresne. M. Paillet, J.L. Putaux, R. Canet, F. Carmona, P. Delhaès, S. Ciu, *Journal of Matter Science*, **37** (2002) 3915.
- [12] B. Vigolo, *Thèse de l'université Bordeaux1* (2002).
- [13] G. Pecastaings, *Thèse de l'Université de Bordeaux1* (2005).
- [14] A. Mouhsen, *Thèse de Doctorat de l'Université Borseaux1* (1995).
- [15] G.B. Gadjia, S.S. Stuchly, *IEEE Trans. Microwave. Thoery & Technics, MTT*. **31** (1980) 380.
- [16] T.P. Marsland, S. Evans, *IEEE Proceedings*. **134** (1987) 341.
- [17] E. Bouynet. *Thèse de l'Université de Bordeaux1* (1996).
- [18] C. Brosseau, P. Talbot, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005)1823.
- [19] E. Salahum, P. Queffelec, M. Le Floc'h and P. Gelin, *IEEE Trans. Magn.* **37** (2001) 2743.

CHAPITRE III

ETUDE DES NANOCOMPOSITES

Ethylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone

Introduction

Ce chapitre est présenté en quatre sections. La première est consacrée aux variations de la conductivité dynamique des composites en fonction de la fréquence et de la concentration en noir de carbone. La deuxième section représente la réponse diélectrique à basses fréquences et en micro-ondes que nous comparerons aux prévisions des lois de mélanges dans la troisième section. Dans la dernière section, nous présentons l'influence de la déformation mécanique uniaxiale sur la réponse diélectrique.

L'ensemble des résultats obtenus est interprété à l'aide des modèles théoriques proposés dans la littérature et la corrélation de ces résultats avec la mésostructure du matériau sera abordée.

III- Résultats expérimentaux

III-1 Propriétés électriques

III-1.1 Conductivité électrique statique

Les mesures de la conductivité des composites EAB/NC en fonction de la fraction volumique des noirs ont mis en évidence une transition typique isolant-conducteur. D'après ces mesures, représentées dans le chapitre II (Fig. II.5), le seuil de conduction obtenu par ajustement de la loi de puissance $\sigma \propto \sigma_0(p - p_c)^t$ (cf. Chap.1), aux points expérimentaux ($p > p_c$) est de l'ordre de 8,2% en volume.

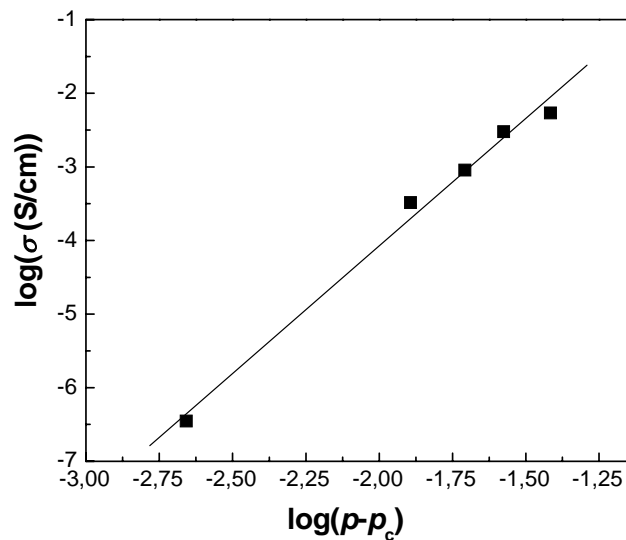


Fig. III.1 : Comportement critique de la conductivité au voisinage du seuil de conduction.

L'exposant critique t qui caractérise la conduction au voisinage du seuil de conduction p_c est déduit de la même loi de puissance (Fig. III.1). La valeur obtenue $t = 3,47 \pm 0,20$ est supérieure à la valeur universelle $t = 2$ prévue par la théorie de la percolation pour un milieu tridimensionnel. Plusieurs modèles ont essayé d'expliquer cette différence mais aucune explication n'est définitive.

Sheng [1] a établi une expression théorique de la conductivité par effet tunnel :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{T_1}{T + T_0}\right) \quad (\text{III.1})$$

où $T_1 = \frac{aAs^2}{8\pi k}$ est la température d'activation et $T_0 = \frac{2T_1}{\pi a \chi}$ la température au dessous de laquelle il y a effectivement un effet tunnel, avec $\chi = (\frac{2mV_0}{h^2})^{1/2}$ et $s = \frac{4V_0}{ea}$, k est la constante de Boltzmann, m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron libre, V_0 représente la hauteur de la barrière de potentiel, a est la largeur du gap et A la surface effective de la capacité qui se forme à la jonction entre deux particules conductrices.

La conductivité est proportionnelle à la largeur du gap :

$$\ln \sigma_{dc} \propto -a \tag{III.2}$$

Pour une répartition homogène des noirs de carbone dans une matrice polymère, la conductivité peut être décrite, pour une température donnée, par le comportement d'une simple jonction tunnel [2]. Pour de fortes concentrations, loin du seuil de percolation, où les noirs sont plus proches les uns des autres, la largeur du gap est:

$$a \propto p^{-1/3} \tag{III.3}$$

Les fluctuations induites par effet tunnel conduisent à une relation de linéarité entre le logarithme de la conductivité et la concentration en noir de carbone ($p > p_c$) :

$$\ln \sigma_{dc} \propto -p^{-1/3} \tag{III.4}$$

La représentation de σ_{dc} en fonction de $p^{-1/3}$ est reportée ci-dessous (Fig. III.2) en coordonnées semi-logarithmiques.

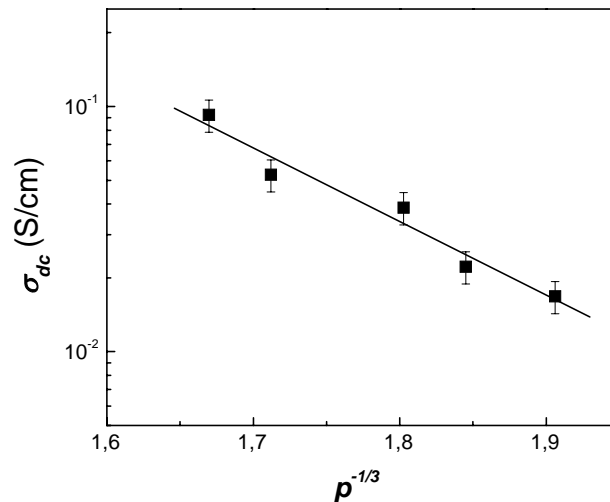


Fig. III.2: Conductivité en fonction de $p^{-1/3}$ pour les concentrations: 14,44%, 15,92%, 17,07%, 19,92% et 21,42% supérieures à la concentration seuil (8,2%).

Une relation linéaire est définie entre $\ln \sigma_{dc}$ et $p^{-1/3}$. Ce comportement est bien caractéristique d'une conduction par effet tunnel. Le courant est limité par les barrières de potentiel entre noirs de carbone, dues à la présence des régions isolantes de polymère.

III-1.2 Conductivité dynamique

Les variations de la conductivité en fonction de la fréquence sont représentées, en échelle logarithmique, sur la figure III.3. Les spectres sont obtenus, à température ambiante, dans l'intervalle de basses fréquences (100Hz – 15MHz).

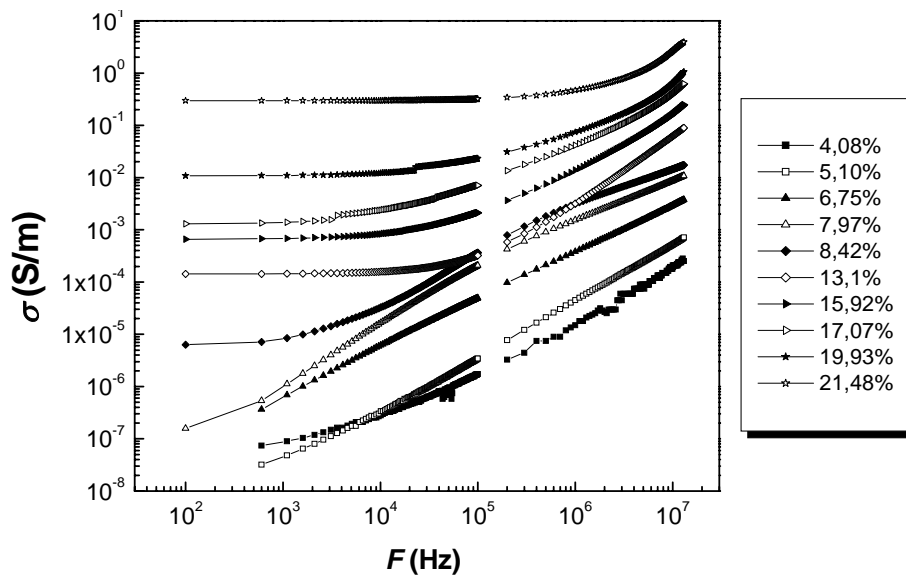


Fig. III.3 : Variations de la conductivité électrique à basses fréquences pour plusieurs concentrations volumiques de noir de carbone.

D'après cette figure, on peut distinguer deux régimes du comportement :

- pour des fréquences inférieures à une fréquence dite fréquence critique F_c ($F < F_c$. les valeurs de F_c sont données dans le Tableau III.1), la conductivité des échantillons conducteurs ($p > p_c$) est indépendante de la fréquence. Dans ce cas, seuls les électrons appartenant à l'amas infini assurent la conduction. La conductivité dépend donc uniquement du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité.
- le deuxième régime ($F > F_c$) est caractérisé par une augmentation de la conductivité avec la fréquence observée sur toute l'étendue de concentration étudiée y compris les échantillons

au dessous du seuil de concentration. Notons que dans ce régime de haute fréquence, ($F > F_c$) il n'y a qualitativement pas de distinction entre les échantillons isolants ($p < p_c$) et ceux conducteurs ($p > p_c$) : leur conductivité augmente avec la fréquence.

Par ailleurs, la représentation en échelle logarithmique met en évidence la croissance de la conductivité en loi de puissance de la fréquence. Il est d'usage de décrire la conductivité d'un matériau par la somme de deux contributions, celle de la conductivité statique $\sigma_{dc}(F = 0)$ et celle de la conductivité alternative $\sigma_{ac}(F)$ dépendant de la fréquence :

$$\sigma(F) = \sigma_{dc}(F = 0) + \sigma_{ac}(F) \quad (\text{III.5})$$

Afin de mieux décrire la variation de la conductivité sur toute la bande de fréquence, nous avons ajusté les valeurs expérimentales par l'équation ci-dessous :

$$\sigma(F) = \sigma_{dc}(F = 0) + AF^x \quad (\text{III.6})$$

Cette relation est présentée par A. K. Jonscher [3, 4] comme la réponse diélectrique universelle pour les systèmes désordonnés qui suggère que les phénomènes de conduction impliquent des sauts de porteurs. D'autre part, la croissance de la conductivité avec la fréquence est attribuée à une réduction de la distance parcourue par les porteurs de charge. Pour des fréquences supérieures à F_c tous les électrons appartenant aux différents amas de taille finie contribuent à la conduction.

L'équation III.6 s'applique aux valeurs expérimentales avec un bon coefficient de corrélation. Le tableau III.1, donne les valeurs des paramètres de l'équation III.6.

Tableau III.1: Paramètres décrivant les propriétés du transport des composites.

$p(\%)$	$\sigma_{dc}(S/m)$	$F_c(Hz)$	x	A	a_p
4,08	$2,5 \times 10^{-14}$	-	0,95	$1,25 \times 10^{-5}$	-
5,10	$2,88 \times 10^{-14}$	-	1,07	$8,78 \times 10^{-6}$	-
6,75	$3,43 \times 10^{-13}$	-	0,89	$6,75 \times 10^{-5}$	-
13,10	$1,43 \times 10^{-4}$	$1,01 \times 10^4$	1,00	$1,08 \times 10^{-4}$	198,02
15,92	$6,6 \times 10^{-4}$	7×10^3	0,83	$5,19 \times 10^{-4}$	285,71
17,07	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,06 \times 10^4$	0,80	$1,02 \times 10^{-3}$	188,68
19,93	0,10	2×10^5	1,06	$5,09 \times 10^{-4}$	10
21,48	0,29	2×10^6	0,93	$3,89 \times 10^{-4}$	1

L'ordre de grandeurs des valeurs expérimentales obtenues de l'exposant x est situé dans l'intervalle 0,80–1,07 : elles sont en bon accord avec les valeurs évoquées dans la littérature où $0,6 \leq x \leq 1$ [5].

Les deux échantillons de concentrations 7,97 et 8,42% , situés au voisinage du seuil de percolation, ne présentent pas le même comportement par rapport aux autres échantillons. Ils sont le siège de phénomènes de relaxation, qui seront abordés dans la section suivante.

L'équation III.6, suggère que les différentes courbes de conductivité $\sigma(F)$ peuvent être représentées par une courbe maîtresse pour des concentrations supérieures ou égales au seuil de percolation ($p \geq p_c$) [6, 7]. Pour construire la courbe maîtresse où toutes les courbes peuvent être superposées, la conductivité est normalisée par rapport à celle d'un échantillon référence. Dans notre cas, l'échantillon choisi comme référence correspond à la concentration 21,48% et la fréquence est ramenée à $a_p F$ avec a_p est un facteur d'affinité définie par :

$$a_p = \frac{F_{c,ref}}{F_c} \quad (III.7)$$

où : $F_{c,ref} = 2 \times 10^6 \text{ Hz}$ est la fréquence critique relative à l'échantillon référence F_c fréquence critique pour un échantillon donné. Les valeurs de a_p sont données dans le tableau III.1.

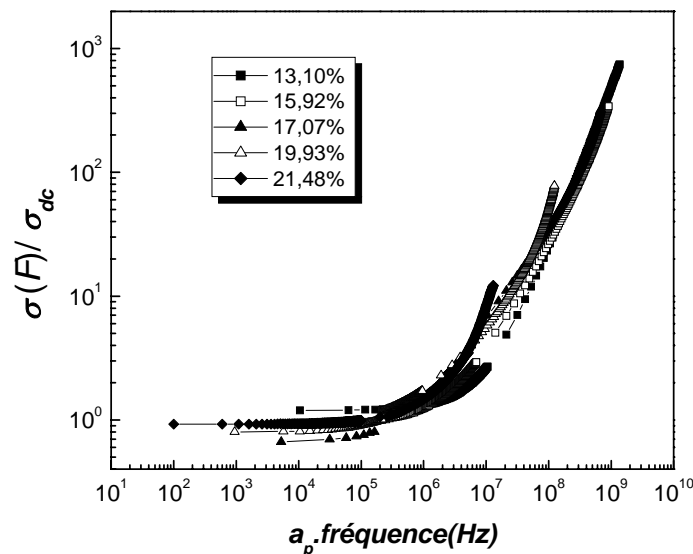


Fig. III.4 : Conductivité dynamique relative en fonction de la fréquence pour des concentrations au dessus du seuil de percolation ($p > p_c$).

D'après la figure III.4 ci-dessus, les courbes expérimentales ne sont pas exactement superposées, mais elles présentent un écart relativement faible avec une courbe maîtresse. Cela provient du fait que, l'exposant x n'est pas identique pour toutes les courbes mais fluctue autour de 1 (Tableau III.1).

III-2 Etude diélectrique

III-2.1 Comportement de la permittivité complexe à basses fréquences

III-2.1.1 Partie réelle de la permittivité complexe

Dans la figure III.5 sont tracées les variations de la partie réelle ε' de la permittivité complexe des mélanges EAB /NC en fonction de la fréquence (100Hz – 15MHz) pour plusieurs concentrations volumiques de noir de carbone.

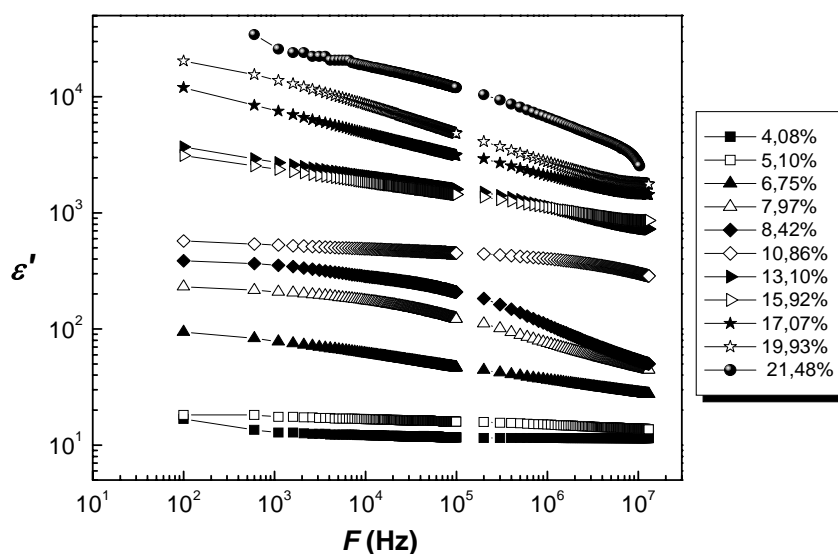


Fig. III.5 : Variations de la partie réelle ε' de la permittivité complexe à basses fréquences pour les composites EAB/noir de carbone à différentes concentrations en noir de carbone.

On constate que la partie réelle ε' de la permittivité complexe diminue quand la fréquence augmente pour une concentration donnée et qu'elle augmente avec la concentration en noir de carbone. La dispersion anormale à basse fréquence et la polarisation dipolaire sont

les deux principaux mécanismes qui gouvernent la réponse diélectrique dans cette gamme de fréquence [8]. Ce comportement a déjà été rencontré pour des matériaux similaires [9, 10].

Comportement critique relatif aux exposants x et y

Au seuil de percolation, la constante diélectrique et la conductivité dynamique peuvent être décrites par des lois de puissances issues de la théorie de la percolation ($\varepsilon'(p \cong p_c, F) \propto F^{-y}$, $\sigma(p \cong p_c, F) \propto F^x$). L'ajustement de ces deux lois (cf. Chap. I) avec les spectres expérimentaux (Fig. III.6a, III.6c) donne les valeurs des exposants critiques $x=0,87 \pm 0,004$ et $y=0,20 \pm 0,001$ dont la somme est légèrement supérieure à l'unité prévue par la condition d'échelle : $x + y = 1$.

Pour interpréter les valeurs des exposants critique x et y , nous avons utilisé l'approche basée sur la polarisation inter-amas et celle fondée sur les effets de la diffusion anormale, issues de la théorie de la percolation (cf. Chap. I). Dans le cadre de l'approche de la polarisation inter-amas, les exposants x et y sont exprimés en fonction des exposants critiques universels s et t : $x = \frac{t}{t+s}$; $y = \frac{s}{t+s}$ (équations I.13). Ainsi, les valeurs prévues par cette approche sont $x=0,74$ et $y=0,26$. En introduisant les valeurs expérimentales des exposants s et t dans ces relations ($s=0,96$ et $t=3,47$), nous obtenons les valeurs $x=0,78$ et $y=0,22$ qui sont proches de celles prévues par cette théorie. Notons que la valeur de $s=0,96 \pm 0,22$, obtenue par ajustement des points expérimentaux avec la loi de puissance $\varepsilon'(p < p_c, F = 600 \text{ Hz}) \propto (p_c - p)^{-s}$ (Fig. III.6b), est peu précise. Cette imprécision, généralement trouvée dans la littérature, affecte le calcul de x et y .

La 2^{ème} approche basée sur la diffusion anormale, elle prévoit les valeurs 0,60 et 0,40 pour les exposants x et y respectivement, assez nettement différentes des valeurs expérimentales.

Nous en concluons, que les valeurs des exposants x et y expérimentales sont plus proches de celles prévues par l'approche de la polarisation inter-amas que de celles déduites de la théorie de la diffusion anormale.

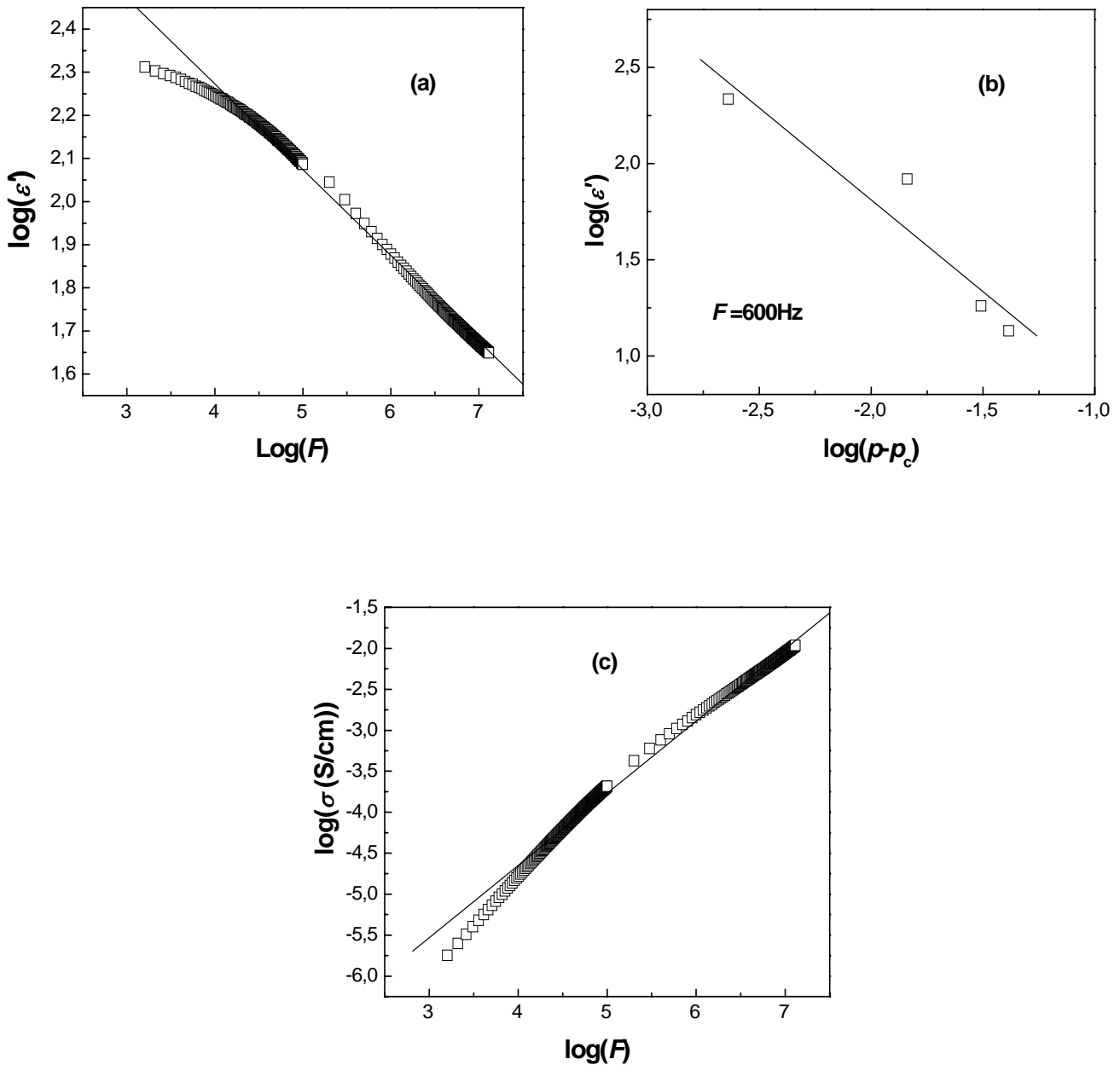


Fig. III.6 : Variations de la constante diélectrique {(a) et (b)} et de la conductivité (c) au seuil de percolation dans le domaine des basses fréquences. Les lignes droites représentent les lois de puissances respectives : $\epsilon'(F, p \cong p_c) \propto F^{-y}$, $\epsilon'(p < p_c, F = 600 \text{ Hz}) \propto (p_c - p)^{-s}$ et $\sigma(F, p \cong p_c) \propto F^x$ issues de la théorie de la percolation.

III-2.1.2 Partie imaginaire de la permittivité complexe

La figure III.7 représente en échelles logarithmiques, la variation de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe des composites EAB/NC en fonction de la fréquence (100Hz–15MHz) à plusieurs concentrations de noir de carbone. Un comportement similaire à celui observé pour la partie réelle ε' est obtenu : diminution de ε'' quand la fréquence augmente et augmentation avec la concentration.

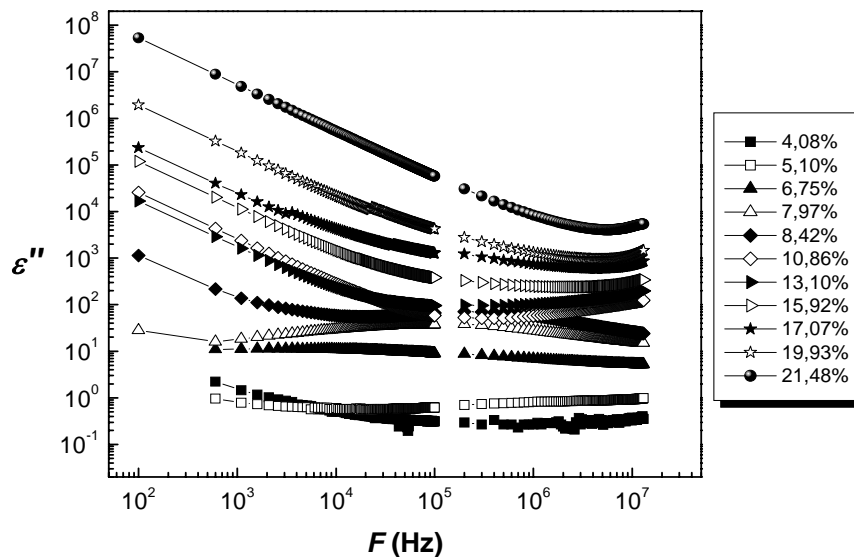


Fig. III.7 : Variations de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour plusieurs concentrations en noir de carbone.

Phénomène de relaxation

Comme cela a été signalé plus haut, un comportement typique d'un phénomène de relaxation est observé pour les deux échantillons de concentrations 7,97 et 8,42% proches du seuil de percolation avec des fréquences de relaxation respectives de 10^5 et 2×10^5 Hz. Ce phénomène provient du blocage des charges dans des petits volumes ce qui crée des domaines polarisables donnant lieu à des relaxations de charge d'espace [11]. Ces relaxations sont faibles, et donc masquées pour les autres échantillons.

Sur les figures III.8 sont représentées les relaxations observées pour les deux échantillons de concentrations 7,97 et 8,42%. Les spectres de ces figures sont tracés en normalisant les deux parties de la permittivité complexe : $\frac{\epsilon' - \epsilon'_\infty}{\epsilon_s - \epsilon'_\infty}$ et $\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$ (ϵ_s et ϵ_∞ sont les valeurs de ϵ' aux bornes de la bande de fréquence étudiée). De même, la fréquence est normalisée par la fréquence de relaxation, F_{\max} ($F_{\max} = 10^5 \text{ Hz}$ pour $p = 7,97\%$, et $F_{\max} = 2 \times 10^5 \text{ Hz}$ pour $p = 8,42\%$)

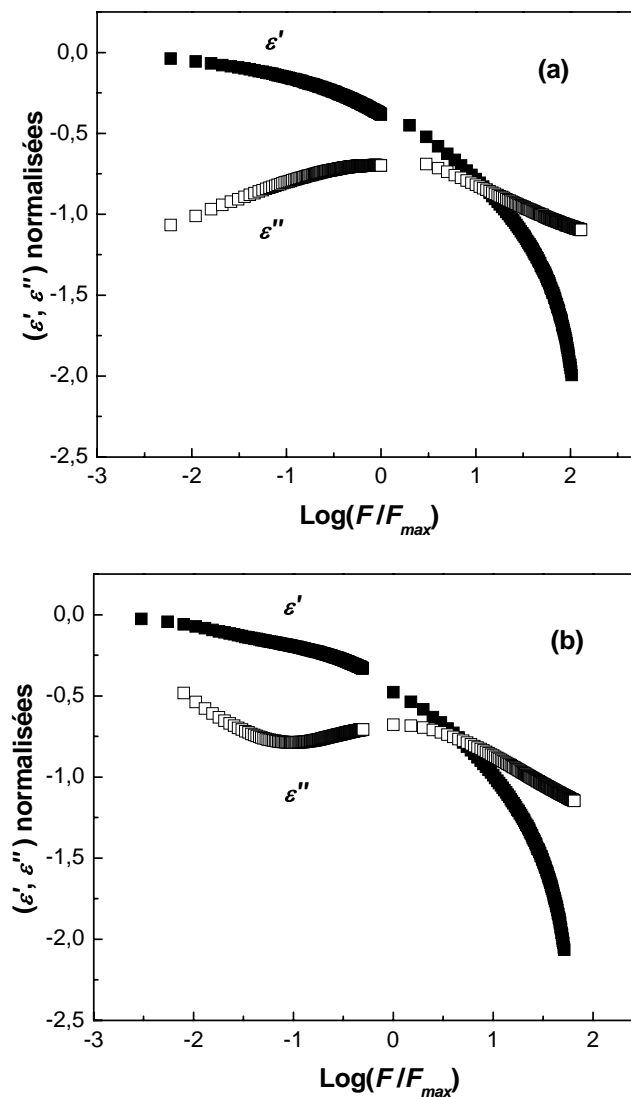


Fig. III.8 : Représentation des spectres des deux parties de la permittivité normalisées $(\frac{\epsilon' - \epsilon'_\infty}{\epsilon_s - \epsilon'_\infty}, \frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty})$ montrant un phénomène typique de relaxation diélectrique.
(a): $p = 7,97\%$ avec ($F_{\max} = 10^5 \text{ Hz}$, $\epsilon_s = 232$ et $\epsilon_\infty = 44,6$). **(b):** $p = 8,42\%$ avec ($F_{\max} = 2 \times 10^5 \text{ Hz}$, $\epsilon_s = 387$ et $\epsilon_\infty = 50,1$).

III-2.2 Comportement de la permittivité complexe en micro-ondes

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats de l'étude du comportement de la permittivité complexe des composites EAB/NC dans le domaine des micro-ondes (100MHz–10GHz). Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une sonde à effet de bout réalisée à partir d'un guide coaxial associée à l'analyseur de réseau HP 8510C (cf. Chap. II).

Les variations des deux parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence sont présentées respectivement dans les figures III.9 et III.10 pour différentes concentrations en noir de carbone. Les spectres expérimentaux obtenus pour ε' et ε'' ont une allure monotone décroissante en fonction de la fréquence. Ce comportement est généralement observé pour des composites similaires [12, 13]. Dans la gamme de fréquence étudiée, la variation spectrale de la permittivité complexe est généralement attribuée à une polarisation dipolaire [14].

En représentation logarithmique, la variation des deux parties réelle ε' et imaginaire ε'' est sensiblement linéaire. Plusieurs études antérieures ont montré que des lois de puissance permettaient de décrire l'évolution spectrale de la permittivité dans le domaine des micro-ondes [12, 15].

Nous avons ajusté tous les spectres par la loi de puissance $\varepsilon' - \varepsilon'_\infty \propto F^{-b'(p)}$ et $\varepsilon'' \propto F^{-b''(p)}$ où b' et b'' sont deux constantes positives dépendant de la concentration p . De façon générale, les spectres sont bien ajustés avec un bon coefficient de corrélation. Pour l'ensemble des spectres, nous avons relevé les valeurs des exposants, puis nous avons tracé les variations de b' et b'' en fonction de la concentration sur les figures III.11 et III.12. Ces figures indiquent une augmentation des coefficients b' et b'' avec la concentration. Un comportement similaire a été observé pour des polymères chargés [16, 17].

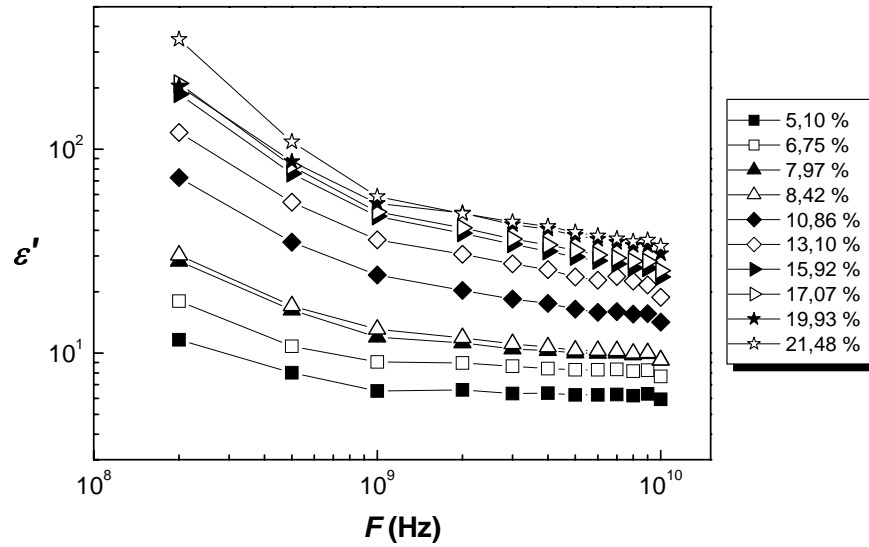


Fig. III.9 : Variations de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence à différentes concentrations en noir de carbone.

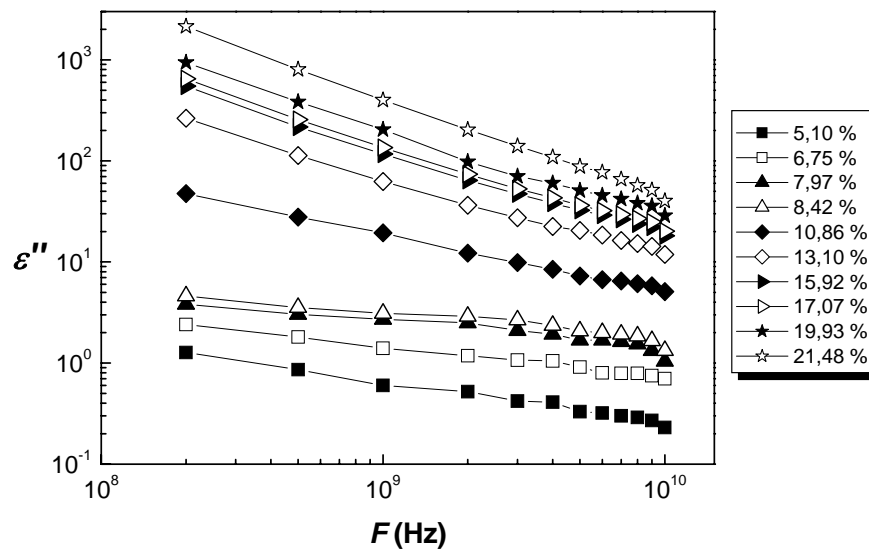


Fig. III.10 : Variations de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence à différentes concentrations en noir de carbone.

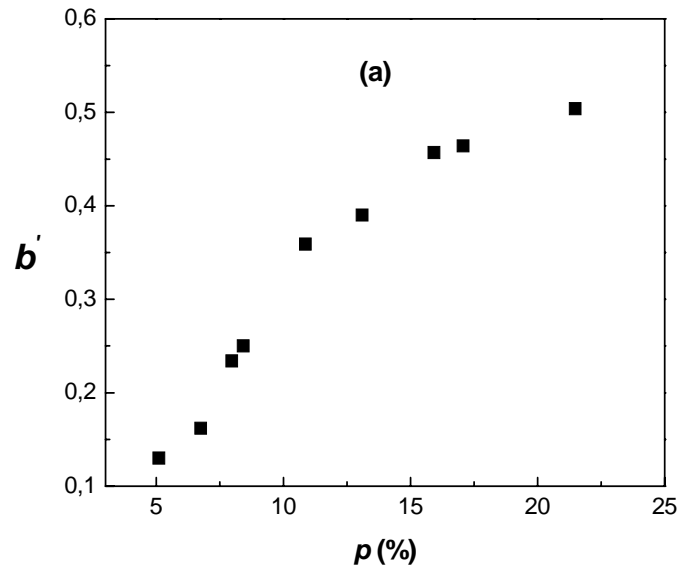


Fig. III.11 : Variations de l'exposant b' relatives à la partie réelle de la permittivité en fonction de la concentration volumique de noir de carbone.

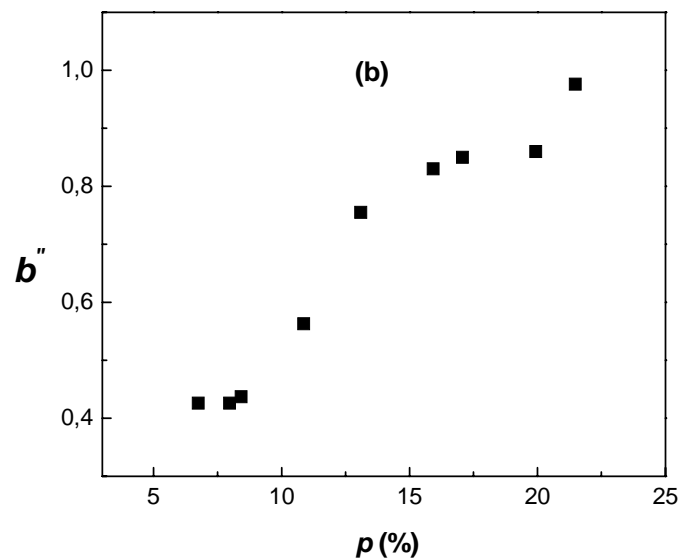


Fig. III.12 : Variations de l'exposant b'' relatives à la partie imaginaire de la permittivité en fonction de la concentration volumique de noir de carbone.

Compatibilité des techniques de mesure

Les mesures de la permittivité complexe, présentées dans les deux sections III-1 et III-2, sont réalisées avec deux techniques différentes : une cellule Général Radio associée à l'analyseur d'impédance HP 4192A à basses fréquences et une sonde à effet de bout associée à l'analyseur de réseau HP8510C en micro-ondes (cf. Chap. II). Les figures III.13, ci-dessous, représentent les spectres de la permittivité complexe dans les deux bandes de fréquences pour trois échantillons choisis de part et d'autre du seuil de percolation.

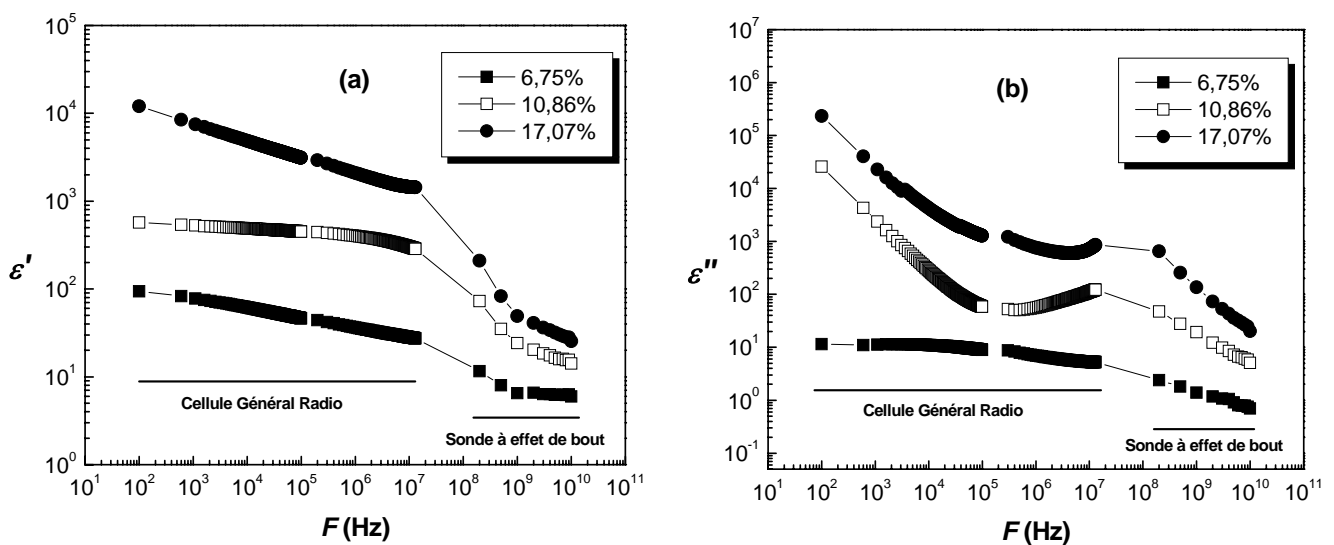


Fig. III.13 : Variations de la partie réelle ϵ' (a) et de la permittivité imaginaire ϵ'' (b) de la permittivité complexe effectuées avec une cellule Général Radio à basses fréquences et une sonde à effet de bout en micro-ondes .

Nous en déduisons une compatibilité convenable entre les deux séries de mesures effectuées par les deux techniques. Cependant, les spectres de la partie imaginaire ϵ'' semblent montrer l'existence d'un petit extremum entre de 1 MHz et 10 MHz. Cette situation est rencontrée uniquement pour les échantillons au dessus du seuil de percolation ($p > p_c$) et qui peut être attribuée à un problème de mesure dans cette gamme de fréquence.

III-3 Interprétation de la réponse diélectrique : lois de mélanges

Pour interpréter la réponse diélectrique des composites EAB/NC, nous avons utilisé plusieurs lois de mélanges permettant de calculer les deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p et de la fréquence F . Dans l'approximation quasi-statique, domaine de validité de ces lois, seules les pertes diélectriques par absorption sont incluses dans la détermination de la permittivité, les pertes par dispersion sont négligées. Ainsi, les prévisions de six lois de mélanges sont confrontées aux résultats expérimentaux : loi de Bruggeman, de Bottcher, de Lichtenecker, de Looyenga, de Stolzle et de McLachlan (cf. Chap. I). Les variations de ε' et ε'' sont étudiées pour des concentrations prises de part et d'autre du seuil de conduction ($p_c \cong 8,2\%$) et à des fréquences situées à basses fréquences ($F = 10,1kHz$, $F = 1MHz$) et en micro-ondes ($F = 1GHz$, $F = 5GHz$).

III-3.1 Résultats expérimentaux

Les figures III.14 représentent les variations des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe des composites EAB/NC à $F = 10,1kHz$ en fonction de la fraction volumique de noir. Les comportements observés sont comparables à ceux obtenues pour des composites similaires. Ces résultats peuvent être analysés en quelques points :

- les deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' montrent une croissance monotone avec la concentration p que ce soit en basses fréquences ou en micro-ondes. La partie réelle ε' est une mesure de la polarisabilité du milieu. La partie imaginaire ε'' est le résultat de deux principaux mécanismes : réorientation des dipôles permanents, et la polarisation interfaciale (polarisation de type Maxwell-Garnet) [14].

- La conductivité statique σ_{dc} contribue fortement aux pertes diélectriques mesurées :

$\varepsilon''(F) = (\varepsilon''_{dipolaire} + \frac{\sigma_{dc}}{2\pi F \varepsilon_0})$. Cependant, la technique de mesure ne permet pas de distinguer

entre les pertes dues à la matrice $\varepsilon''_{dipolaire}$ et celles dues aux charges libres $\frac{\sigma_{dc}}{2\pi F \varepsilon_0}$. Une telle

distinction est importante pour l'interprétation des mécanismes physiques impliqués [18].

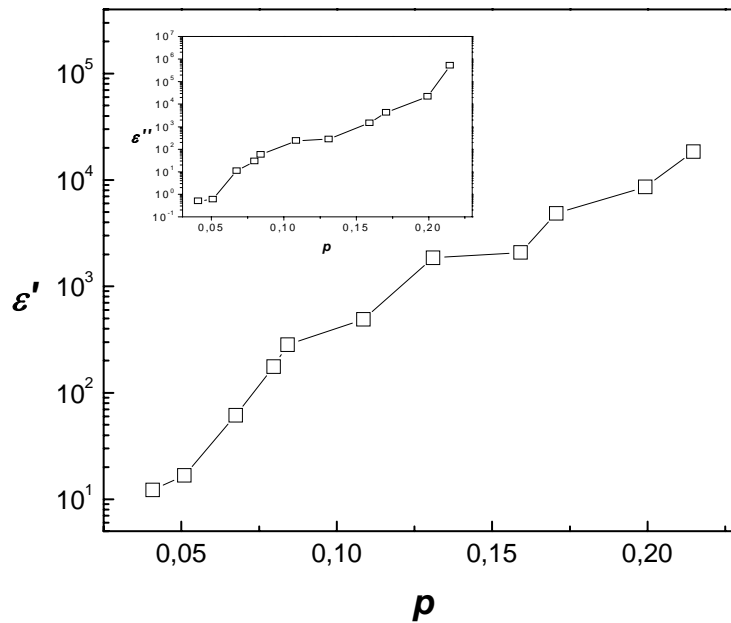


Fig. III.14 : Variations des deux parties de la permittivité complexe ϵ' et ϵ'' en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p à une fréquence de 10,1kHz .

III-3.2 Prévisions des approches analytiques

Dans les lois de mélanges, la permittivité du composite est calculée en fonction des permittivités de constituants ($\epsilon_m = \epsilon'_m - j\epsilon''_m$ pour la matrice, et $\epsilon_c = \epsilon'_c - j\epsilon''_c$ pour le noir de carbone) et d'une seule fonction de corrélation i.e la fraction volumique des inclusions p . Généralement, on admet que la partie réelle de la permittivité du carbone est nulle ($\epsilon'_c = 0$) c.à.d que le courant de déplacement est considéré comme négligeable devant le courant de conduction [19, 20]. Quant à la partie imaginaire ϵ''_c elle est calculée à partir de la conductivité statique $\sigma_{dc}(\text{carbone})$. Il faut noter que la mesure de cette dernière est délicate en pratique car cette mesure est réalisée sur des poudres comprimées [21, 22]. De plus, des éléments chimiques (principalement l'hydrogène et l'oxygène) se trouvant à la surface peuvent contribuer à cette conductivité. Dans ce qui suit, nous considérons, la permittivité du carbone, lorsque cela est nécessaire, comme paramètre ajustable afin d'ajuster la permittivité complexe des composites EAB/NC.

Les lois précitées, Bruggeman(BRU), Bottcher(BOT), Lichtenecker(LIC), et Looyenga(LOO), sont loin de décrire quantitativement les variations de la permittivité complexe. La figure III.15 montre leurs différentes prévisions en fonction de la fraction volumique du carbone par rapport au comportement réel à une fréquence de 10,1kHz . Les prévisions de ces lois ne portent pas une amélioration significative lorsque les deux parties réelle et imaginaire de la permittivité du carbone sont utilisées comme paramètres ajustables

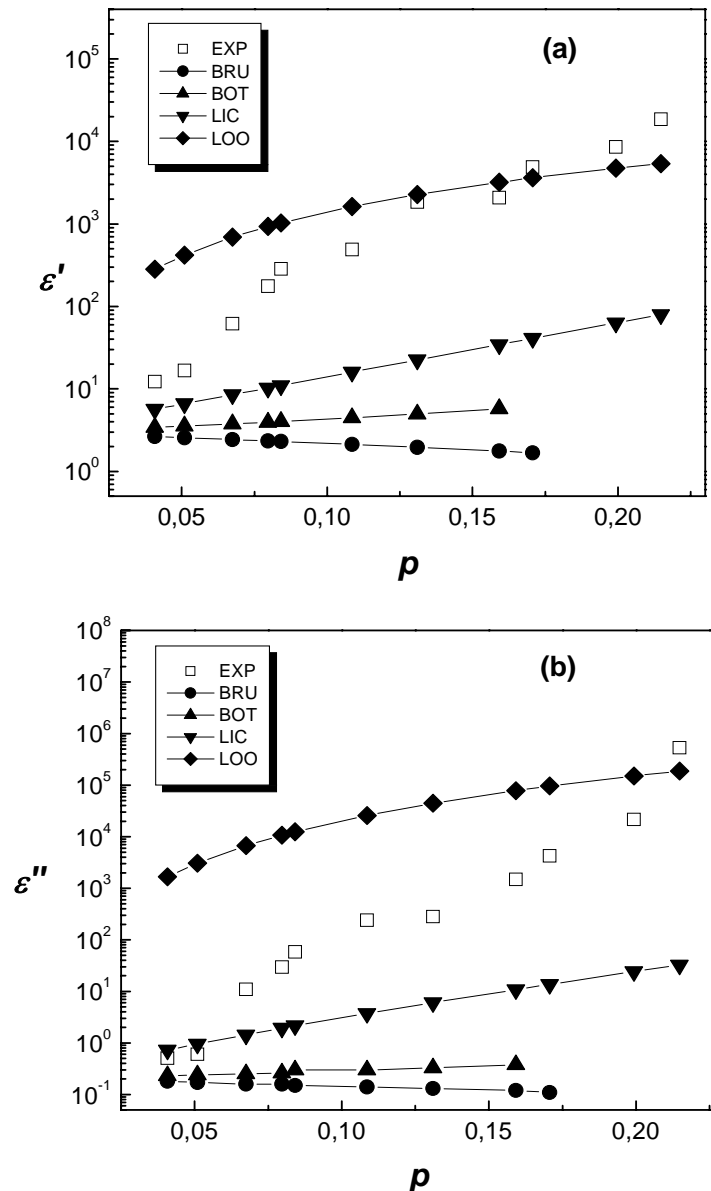


Fig. III.15 : Prévisions des variations des deux parties ϵ' (a) et ϵ'' (b) de la permittivité complexe (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p à l'aide de plusieurs lois de mélanges (courbes continues) à une fréquence de 10,1kHz .

a) Loi de McLachlan

Nous rappelons que le domaine de validité de la loi de McLachlan, est l'intervalle de concentration ($0 \leq p \leq 1$). Cette loi contient deux paramètres α et β qui sont des paramètres ajustables. Pour les présents résultats, ces deux paramètres sont insuffisants pour paramétrer les courbes expérimentales. De ce fait, nous avons également utilisé la partie réelle ε'_c de la permittivité du carbone comme troisième paramètre ajustable. Les meilleures courbes obtenues sont représentées sur les figures III.16 et III.17 en basses fréquences et en micro-ondes respectivement. Le tableau III.2 donne les valeurs des paramètres d'ajustement.

D'après ces figures, la loi empirique de McLachlan a permis un ajustement globalement satisfaisant des deux parties de la permittivité complexe du mélange en basses fréquences. Cependant, en micro-ondes, l'ajustement de la partie imaginaire ε'' de la permittivité n'est vérifié que pour les faibles concentrations pratiquement inférieures ou égale au seuil de percolation ($p \leq p_c$).

b) Loi de Stolze

La loi de Stolze [23] est une amélioration de loi de Lichtenecker où la constante $k(= \frac{1}{3})$ de cette dernière est exprimée en fonction de la fraction volumique des inclusions par la relation:

$$k(p) = (1,65 \pm 0,05)p + (0,265 \pm 0,005)$$

Cette expression, déduite à partir de simulations numériques, est introduite pour prendre en compte l'effet des interactions entre les inclusions qui croit avec leurs fractions volumiques dans la matrice.

La confrontation de cette loi aux résultats expérimentaux a mis en évidence sa limitation. Pour cela, nous avons effectué un ajustement en considérant les deux parties de la permittivité du carbone (deux paramètres: ε'_c et ε''_c). Les meilleures courbes obtenues sont reportées sur les figures III.18 et III.19.

La loi de Stolze semble mieux représenter les valeurs expérimentales dans le domaine des micron-ondes. Les valeurs de paramètres ajustés sont reportées dans Le tableau III.2.

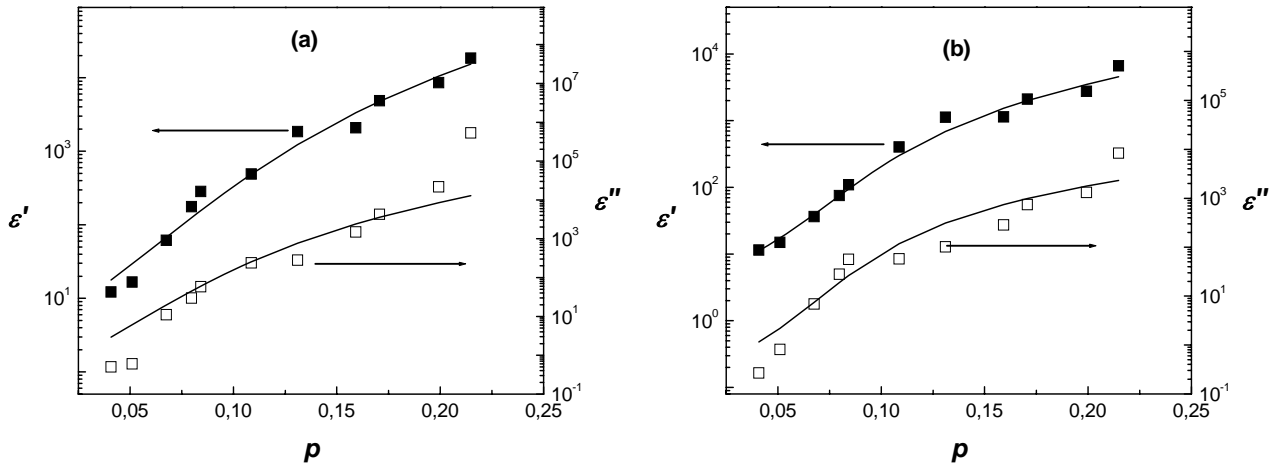


Fig. III.16: Prévisions de la loi de McLachlan (courbes continues) des variations des deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p en basses fréquences.
(a): $F = 10,1kHz$. **(b):** $F = 1MHz$. $\varepsilon_m = 3 - j0,2$ étant la permittivité de la matrice.

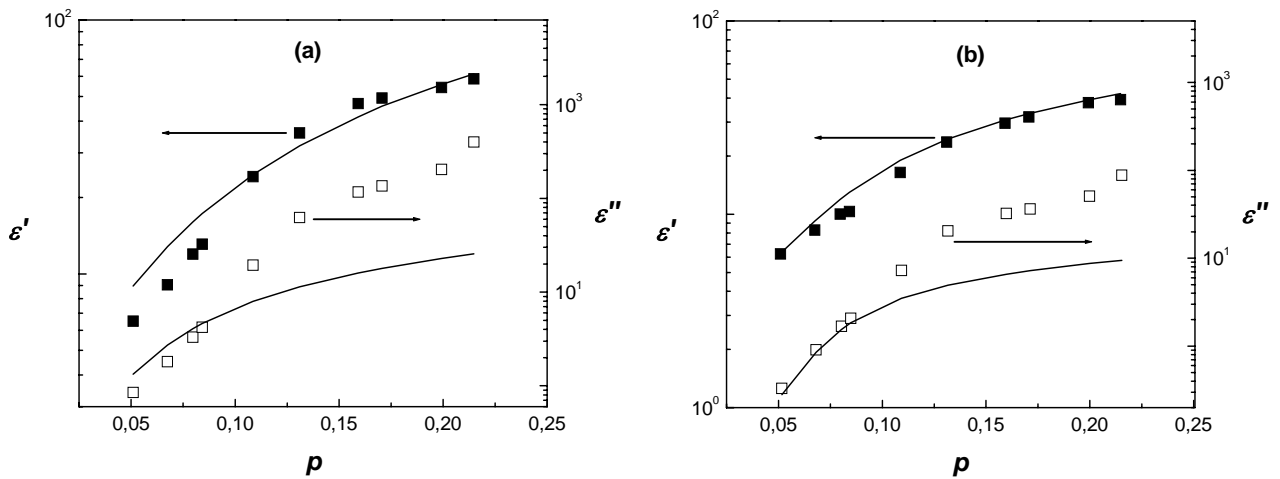


Fig. III.17 : Prévisions de la loi de McLachlan (courbes continues) des variations des deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p dans le domaine des micro-ondes.
(a): $F = 1GHz$. **(b):** $F = 5GHz$. $\varepsilon_m = 2,5 - j0$ étant la permittivité de la matrice.

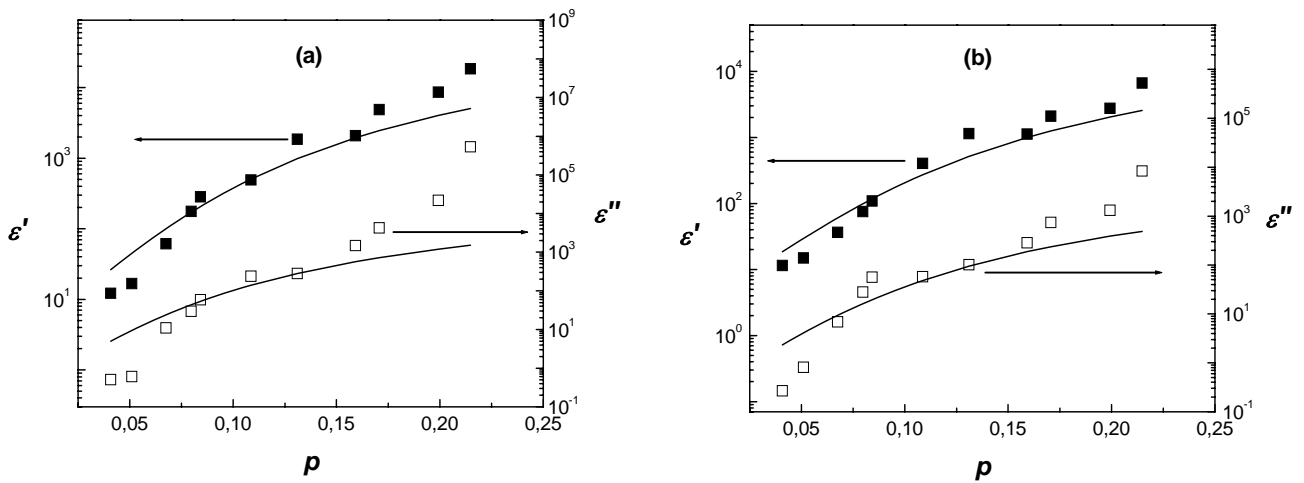


Fig. III.18 : Prévisions de la loi Stolzle (courbes continues) des variations des deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p en basses fréquences.

(a): $F = 10,1kHz$. (b): $F = 1MHz$. $\varepsilon_m = 3 - j0,2$ étant la permittivité de la matrice.

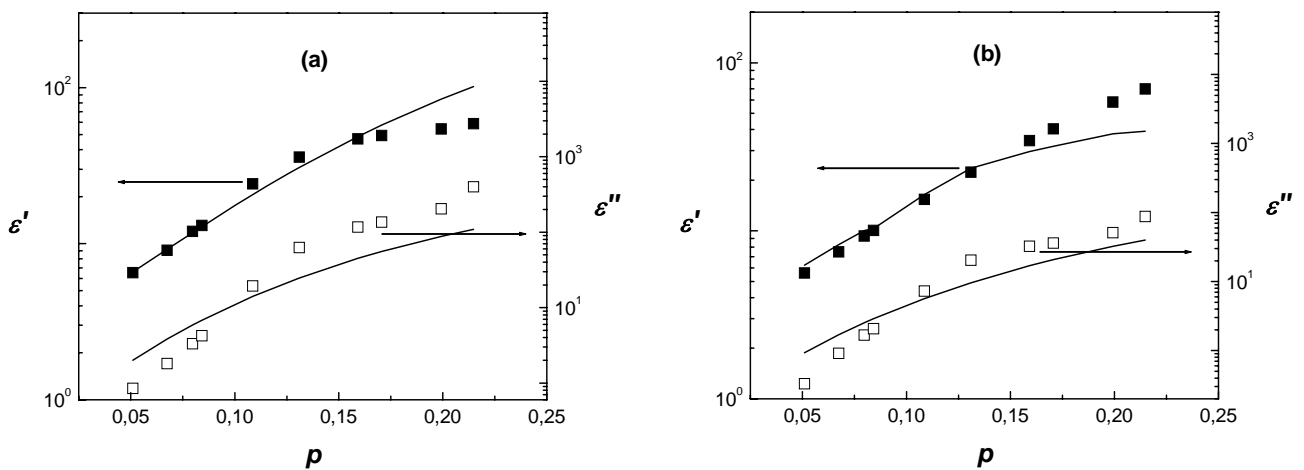


Fig. III.19 : Prévisions de la loi de Stolzle (courbes continues) des variations des deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p dans le domaine des micro-ondes.

(a): $F = 1GHz$. (b): $F = 5GHz$. $\varepsilon_m = 2,5 - j0$ étant la permittivité de la matrice.

Tableau III.2 : Paramètres d'ajustement des courbes expérimentales de la permittivité complexe du mélange en fonction de la fréquence avec les deux lois de mélanges de McLachlan et de Stolzle.

<u>Lois de mélanges</u>	<i>Loi de McLachlan</i>			<i>Loi de Stolzle</i>	
<u>Fréquences / Paramètres</u>	α	β	ε'_c	ε'_c	ε''_c
$F = 10,1kHz$	3,8	4	$1,8 \times 10^7$	$3,10^3$	$2,6 \times 10^3$
$F = 1MHz$	2,2	2,3	$1,35 \times 10^6$	$3,10^3$	$5,8 \times 10^3$
$F = 1GHz$	2,11	1,11	365	$1,05 \times 10^3$	$12,5 \times 10^2$
$F = 5GHz$	1,1	0,7	150	7×10^2	$4,5 \times 10^2$

En résumé, parmi les lois utilisées pour modéliser la réponse diélectrique seules les lois récentes de McLachlan et de Stolzle peuvent être adaptées à la description des variations de la permittivité complexe en fonction de la fraction volumique de carbone et de la fréquence. En effet, ces deux lois ne reproduisent le comportement réel des composites EAB/NC que moyennant un nombre important de paramètres ajustables (les deux paramètres α et β de la loi de McLachlan, la permittivité du carbone). Les autres approches analytiques utilisées sont loin de prédire quantitativement les propriétés diélectriques des composites EAB/NC avec ou sans paramètres ajustables. La multitude des lois de mélanges rencontrées dans la littérature reflète ces difficultés [24]. Les problèmes principaux qui se posent encore, concernent les grandes concentrations de la charge dans la matrice, les interactions multipolaires qui ne sont pas prises en considération, les rapports importants des valeurs de permittivités entre les phases constituants, la forme des inclusions et leur arrangement spatial dans la matrice. Un recours aux méthodes numériques, qui connaissent actuellement un grand essor, s'avère nécessaire, car elles permettent la prévision des propriétés diélectriques en intégrant les paramètres constituants les points faibles des lois de mélanges avec une économie de temps et du coût [24].

III-4 Propriétés diélectriques sous déformations mécaniques uniaxiales

Les propriétés physiques des matériaux hétérogènes, et en particulier les polymères chargés, sont fortement influencées par leur mésostructure architecturée durant le processus d'élaboration. De plus, certaines variables externes (température, pression, forces mécaniques,...) peuvent également affecter la mésostructure du matériau composite et changer par conséquent ses propriétés physiques.

Dans cette optique, nous avons mesuré l'effet de l'application d'une déformation mécanique croissante sous tension uniaxiale sur la permittivité complexe dans le domaine des micro-ondes. L'objectif de ce couplage est d'établir une relation entre les propriétés diélectriques des composites EAB/NC et leur mésostructure modifiée par les déformations mécaniques. Le montage expérimental, permettant d'effectuer ce genre d'expérience, et le déroulement des mesures ont été décrits en détail dans le chapitre II.

III-4.1 Etude de la permittivité complexe sous étirement mécanique

Les figures III.20 et III.21 représentent les variations de la partie réelle ε' et de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe dans l'intervalle de fréquence 0,1–3 GHz pour les concentrations 6,17, 8,42 et 18,98% avec un taux d'étirement λ , défini comme étant le rapport entre la longueur de l'échantillon étiré L et sa longueur initiale L_0 , $\lambda = \frac{L}{L_0}$ varie de 1 à 1,16. Les figures III.22 et III.23 représentent les résultats obtenus pour des composites conducteurs ($p > p_c$) avec des taux d'étirements allant jusqu'à 1,45. D'après l'ensemble de ces figures, l'allure des spectres de ε' et ε'' montre un comportement analogue à ce qu'on trouve dans la littérature pour des matériaux similaires [25, 26]. Lorsque le matériau subit un étirement uniaxial croissant, ε' diminue sur toute la gamme de fréquence étudiée. Cette variation croît avec le taux d'étirement λ . Ce comportement est observé autant pour les échantillons isolants que pour ceux qui sont conducteurs. Des variations similaires sont observées pour la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe. Le spectre de l'échantillon de concentration 6,17% montre des fluctuations qui sont dues au calibrage et aux faibles valeurs de ε'' .

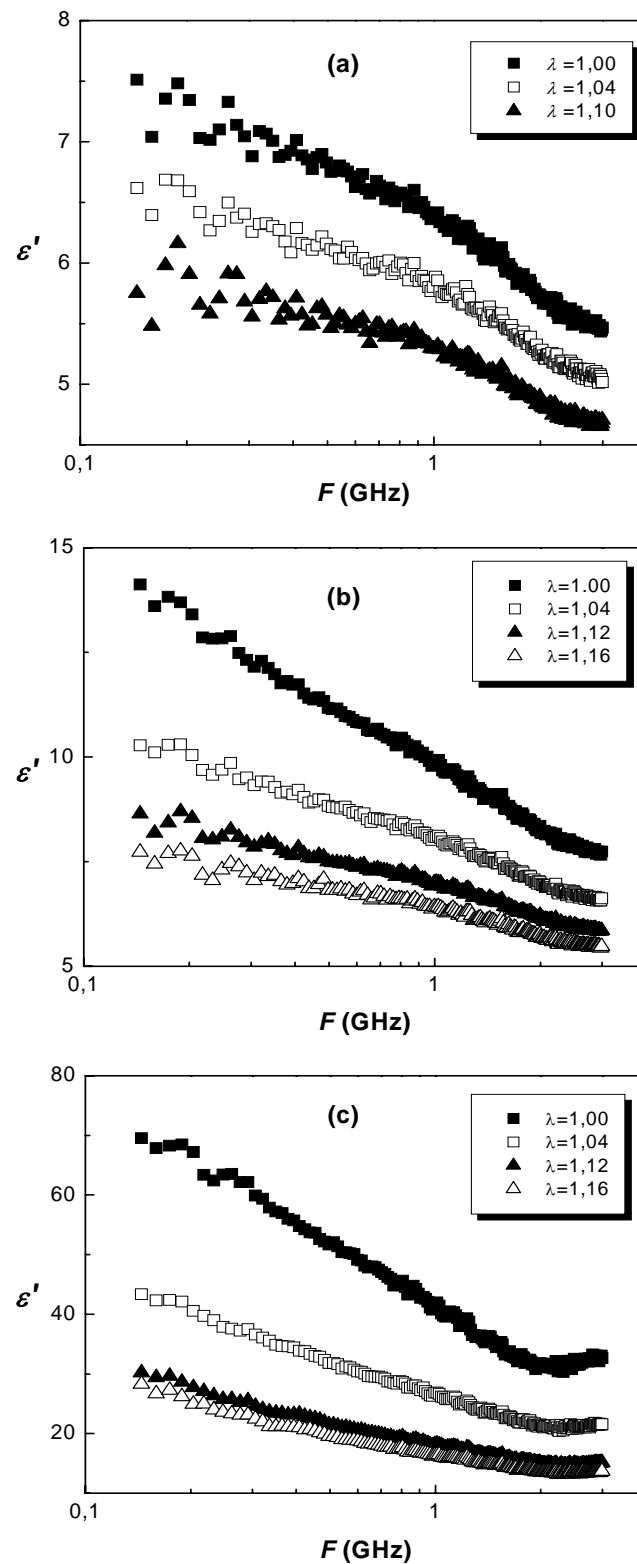


Fig. III.20 : Variations de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différents taux d'étirement λ . **(a):** au dessous du seuil de percolation ($p = 6,17\%$), **(b):** au voisinage du seuil de percolation ($p = 8,42\%$) et **(c):** au dessus du seuil ($p = 18,98\%$).

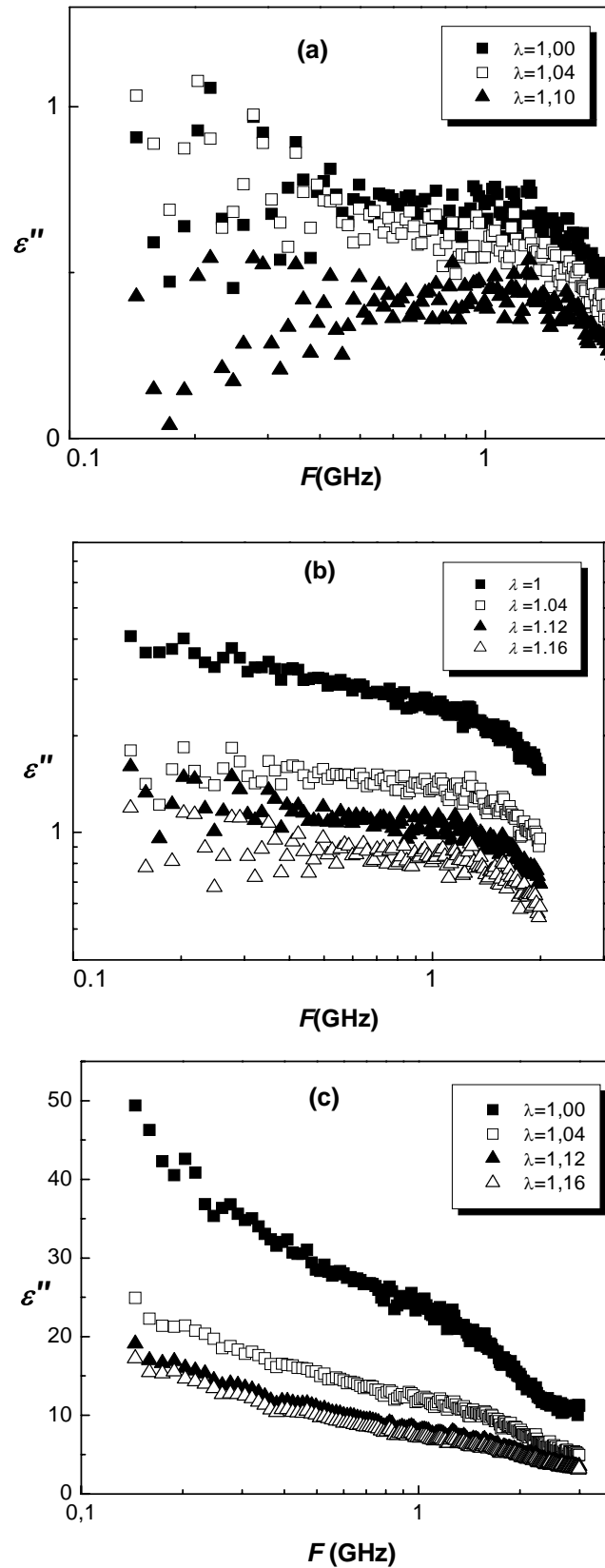


Fig. III.21 : Variations de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence. **(a):** au dessous du seuil de percolation ($p = 6,17\%$), **(b):** au voisinage du seuil de percolation ($p = 8,42\%$) et **(c):** au dessus du seuil ($p = 18,98\%$).

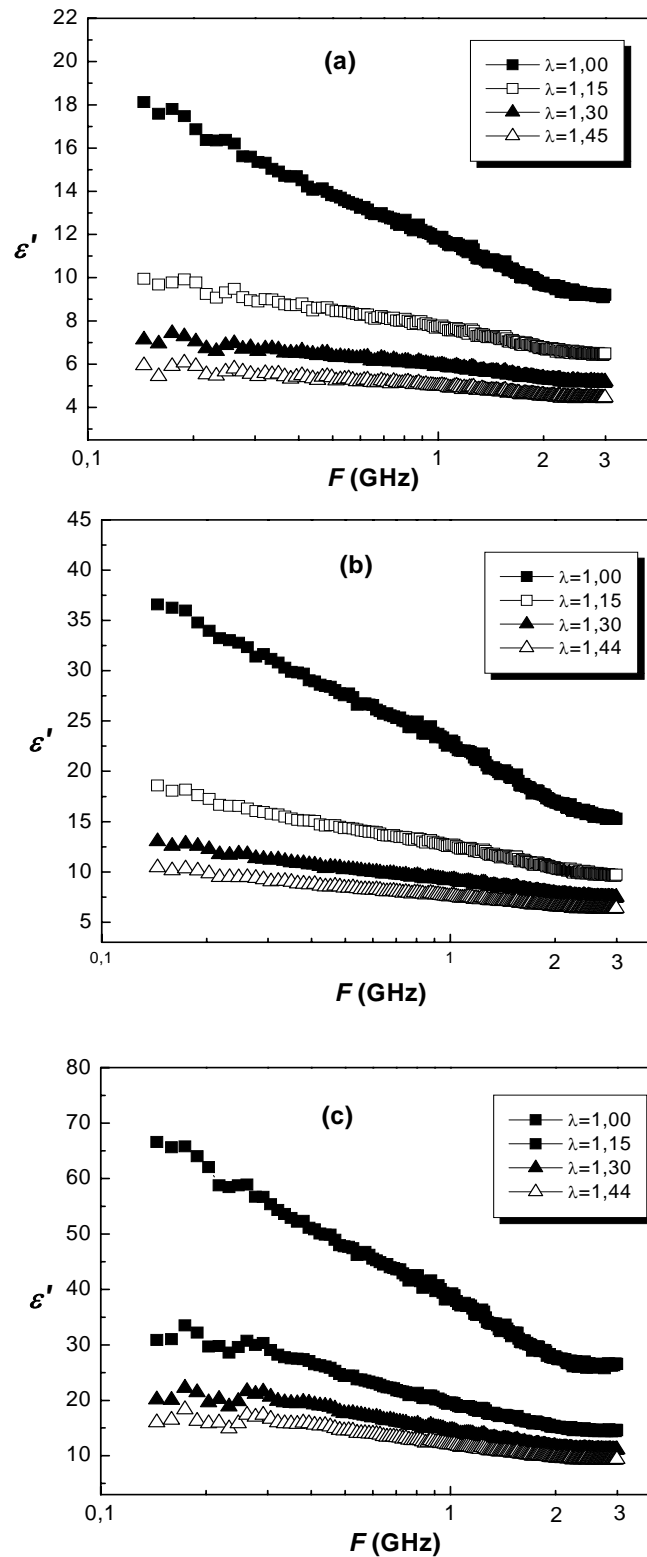


Fig. III.22 : Variations de la partie réelle de la permittivité ϵ' complexe en fonction de la fréquence à différents taux d'étirement. (a): $p = 10,16\%$, (b): $p = 14,44\%$ et (c): $p = 21,48\%$. Le taux d'étirement maximal atteint est de 45%.

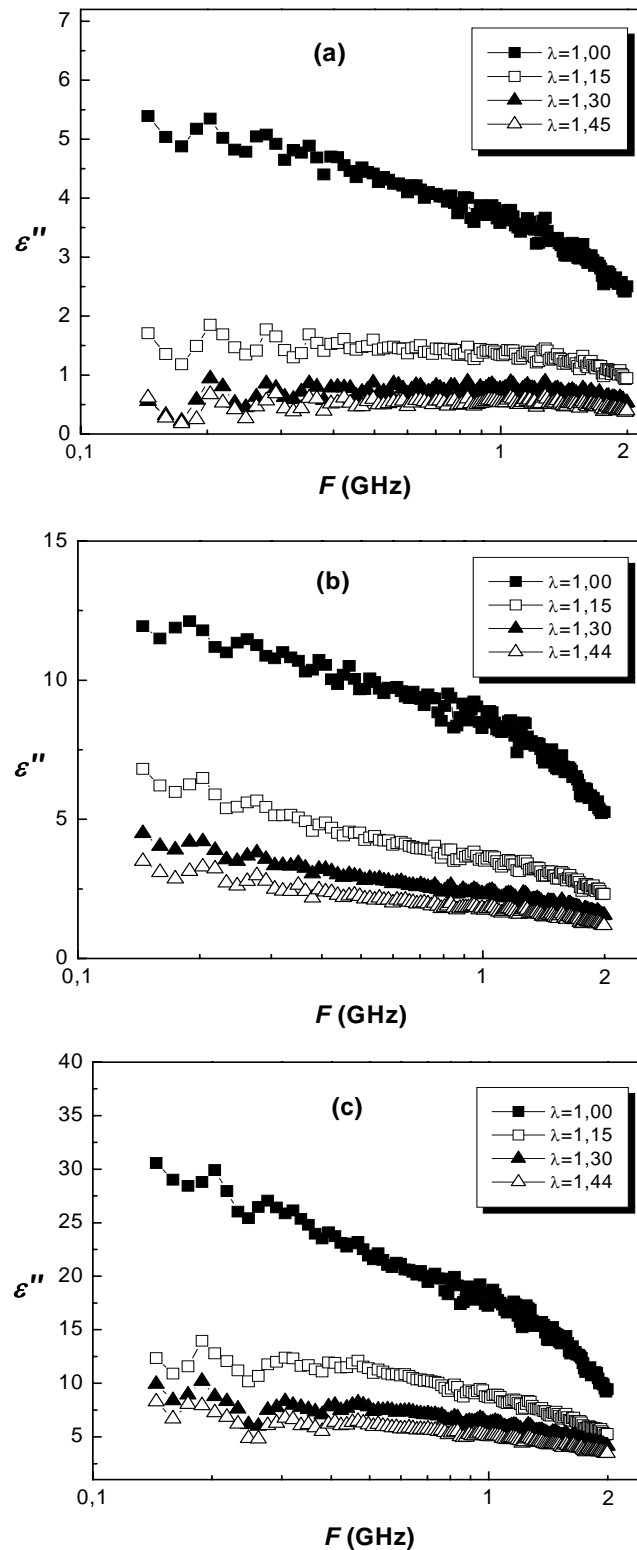


Fig. III.23 : Variations de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence à différents taux d'étirement. (a): $p = 10,16\%$, (b): $p = 14,44\%$ et (c): $p = 21,48\%$. Le taux d'étirement maximal atteint est de 45%.

En vue d'expliquer ces résultats, la diminution des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe est attribuée à une modification de la mésostructure du matériau composite. En effet, les étirements uni-axiaux provoquent un glissement des agrégats de noir de carbone les uns par rapport aux autres dans la direction des étirements. Selon le taux d'étirement, la connectivité entre ces agrégats est affectée d'une façon plus ou moins importante ce qui se traduit par une diminution de la conductivité électrique dans les composites. Ainsi, une petite variation de distance inter-particule produit une grosse variation de la conduction par effet tunnel.

Nous nous limitons à l'étude de l'effet de la déformation mécanique d'abord sur les chemins conducteurs au sein du composite en testant l'effet d'hystérésis, puis sur le changement de volume macroscopique du composite contrôlé par le coefficient de Poisson ν . La diminution de la conductivité électrique macroscopique du matériau, prouve une destruction plus ou moins importante des chemins conducteurs au sein de la matrice selon le taux d'étirement λ . Pour voir si ces chemins se reconstruisent lorsque les contraintes sont relâchées c'est-à-dire étudier l'effet d'hystérésis, nous avons mesuré à nouveau la réponse diélectrique en ramenant l'échantillon sous test à sa dimension initiale à l'aide du même montage expérimental décrit précédemment.

III-4.2 Effet d'hystérésis

Les figures III.24 et III.25, représentent les spectres de la permittivité complexe ε' et ε'' de deux composites possédant respectivement les concentrations 8,42 et 18,98% en noir de carbone. Ces spectres sont obtenus en mesurant la permittivité complexe à $\lambda_1 = 1$ qui correspond à une mesure de référence (mesure 1) puis on applique un étirement, $\lambda_2 = 1,16$, à l'échantillon sous test. L'échantillon garde cette position pendant une durée de 20 min avant qu'il soit relâché graduellement jusqu'à ce qu'il retrouve sa dimension initiale qui correspond à $\lambda_1 = 1$, une nouvelle mesure de la permittivité complexe est alors effectuée (mesure 2). D'après les figures III.24 et III.25, les spectres de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité complexe des échantillons (mesure 1; $\lambda_1 = 1$) se trouvent au dessus de ceux mesurés en relâchant l'échantillon étiré (mesure 2; $\lambda_1 = 1$).

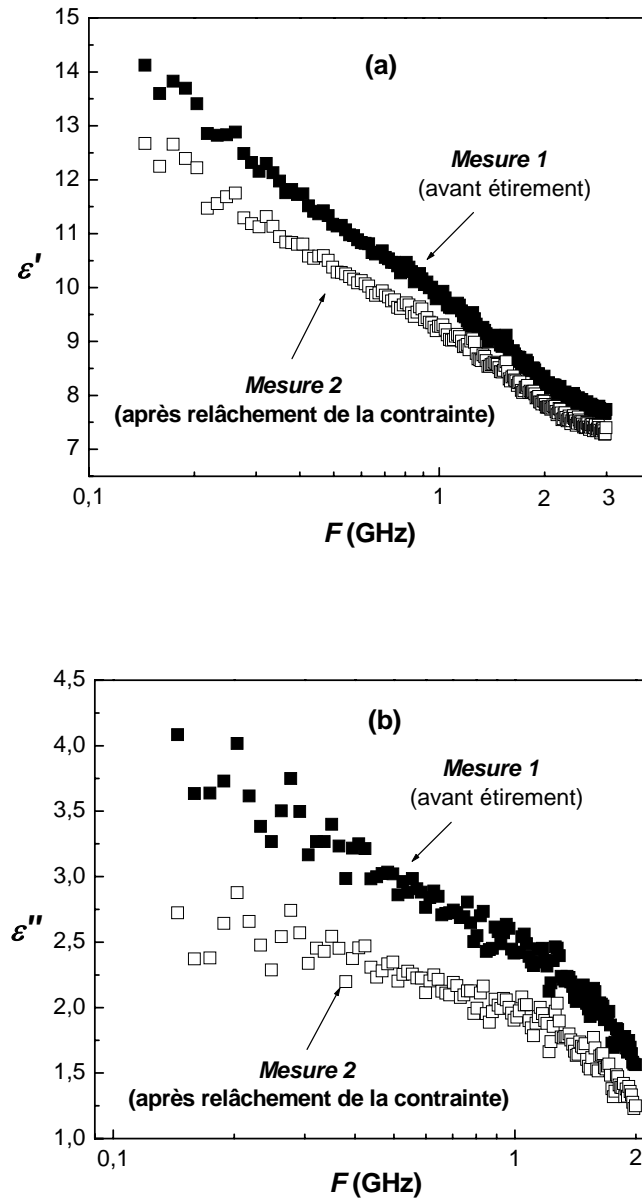


Fig. III.24 : Variations des deux parties ϵ' (a) et ϵ'' (b) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence de l'échantillon de concentration 8,42% en noir de carbone pour un étirement $\lambda = 1$.

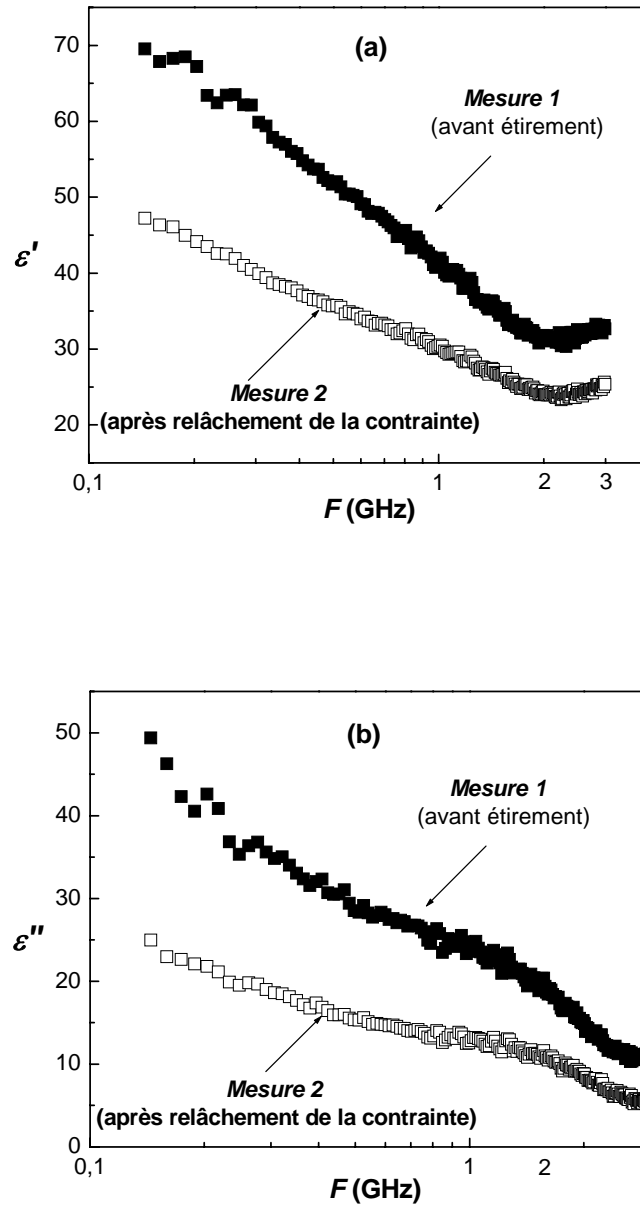


Fig. III.25 : Variations des deux parties ε' (a) et ε'' (b) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence de l'échantillon de concentration 18,98% en noir de carbone pour un étirement $\lambda = 1$.

Cette diminution de la réponse diélectrique entre la mesure 1 et la mesure 2 met en évidence l'existence d'un phénomène d'hystérésis observé dans l'intervalle de fréquence étudié. En particulier, l'hystérésis observée au niveau de la partie imaginaire de la permittivité complexe, associé à une diminution de ε'' implique une diminution de la conductivité électrique du composite. Cela signifie que les déformations au niveau des liens conducteurs (amas finis et infini) demeurent partiellement présentes après relâchement de la contrainte mécanique et qu'il n'y a pas de forces de rappel (internes) pour qu'ils reprennent leurs formes initiales.

Ce résultat a été déjà observé par Brosseau et coll. [27] sur des composites formés de noirs de carbone (N347) dispersés dans une matrice élastomère styrène-butadiène (SBR). Cette référence [27] représente le seul travail, à notre connaissance, qui a étudié l'effet de la déformation mécanique sur la réponse diélectrique dans le domaine des micro-ondes, et auquel nous pouvons confronter nos résultats [28]. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe III-4.4.

En régime statique, l'étude de la conductivité électrique des polymères chargés sous des déformations mécaniques est très abondante dans la littérature. Par exemple, dans les références [29, 30], Flandin et coll. ont observé un effet irréversible pour des composites élastomère/fibre de carbone. D'autre part, dans la référence [31], les auteurs ont mis en évidence la réversibilité du processus.

III-4.3 Etude de variations du volume des échantillons

L'étirement mécanique uniaxial appliqué sur les échantillons à différentes concentrations en noir de carbone, a causé un changement aussi bien de la longueur (augmentation) que de la largeur et de l'épaisseur initiale (diminution) de l'échantillon. Nous avons relevé ces changements après chaque étirement, les valeurs mesurées sont normalisées à leurs dimensions initiales (sans étirement). Les résultats obtenus sont illustrés sur les courbes des figures III.26 pour deux échantillons : le premier est isolant ($p = 6,17\%$), le deuxième est conducteur ($p = 18,98\%$). D'après ces figures, la diminution des dimensions transversales de l'échantillon (l, e) peut être modélisée par la fonction $(1 - \frac{1}{\lambda^{0,5}})$. Nous en concluons que le volume des échantillons reste constant et que la présence de noir de carbone n'a pas d'effet sur la valeur de coefficient de Poisson qui reste voisine de la valeur 0.5 caractéristique d'un élastomère [27].

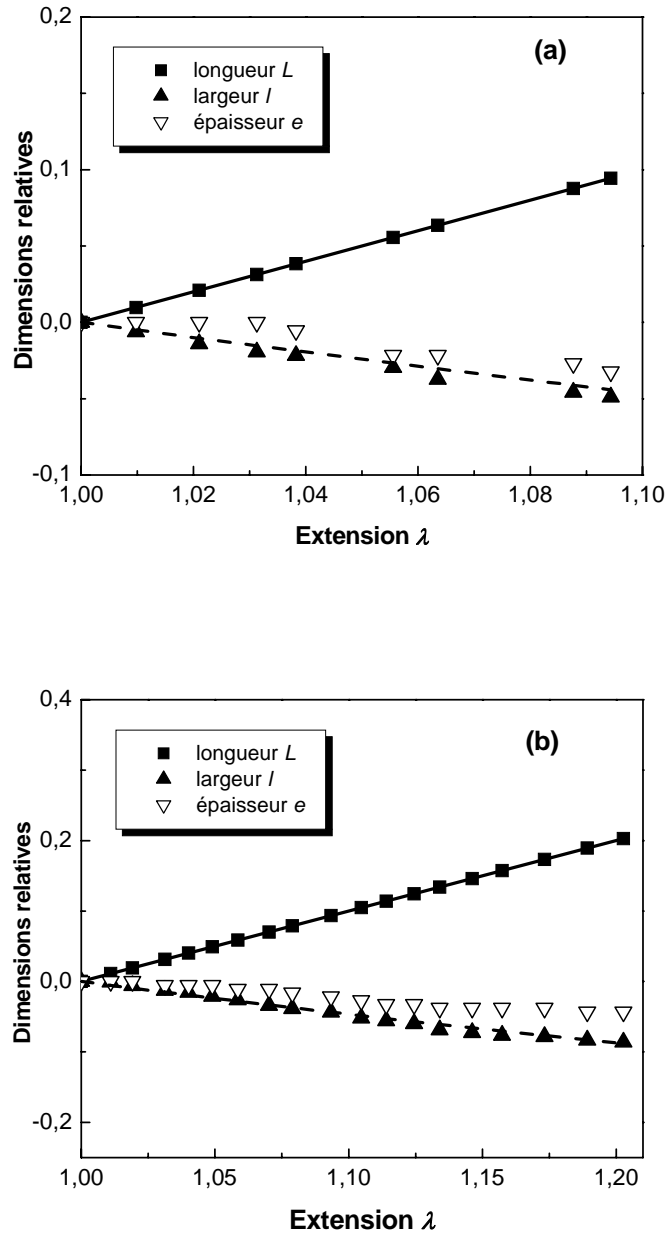


Fig. III.26 : Variations relatives des dimensions (longueur L , largeur l et épaisseur e). **(a):** composite isolant ($p = 6,17\%$). **(b):** composite conducteur ($p = 18,98\%$). La droite en trait plein représente la fonction $(\lambda - 1)$ décrivant la variation de la longueur L . La droite en pointillé représente la fonction $(1 - \frac{1}{\lambda^{0,5}})$ qui décrit les variations de la largeur l et de l'épaisseur e .

III-4.4 Etude qualitative et quantitative

Dans ce qui suit, nous représentons une discussion quantitative et qualitative des variations relatives de la permittivité complexe en fonction de l'étirement uniaxial λ . Les valeurs expérimentales des deux parties, réelle et imaginaire, de la permittivité sont prises à une fréquence arbitraire de 1 GHz puis normalisées à leurs valeurs initiales (sans étirement $\lambda_0 = 1$):

$$A(\varepsilon') = \frac{\varepsilon'_{(\lambda_0)} - \varepsilon'_{(\lambda)}}{\varepsilon'_{(\lambda_0)}} ; B(\varepsilon'') = \frac{\varepsilon''_{(\lambda_0)} - \varepsilon''_{(\lambda)}}{\varepsilon''_{(\lambda_0)}} \quad \text{(III.8)}$$

Nous étudions les variations des quantités positives $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$ ($\varepsilon_{(\lambda_0)} > \varepsilon_{(\lambda)}$), sachant qu'elles décrivent les variations relatives de ε' et ε'' qui diminuent quand l'étirement croît.

Les courbes de la figure III.27 illustrent les variations des quantités $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$ en fonction de taux d'étirement λ pour trois échantillons dont les concentrations en noir de carbone sont choisies de part et d'autre du seuil de percolation. Toutes les courbes ont la même allure : une croissance de $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$, pour les faibles taux d'étirement λ , globalement inférieure à 7% , et au fur et à mesure que le taux d'étirement augmente, nous observons un ralentissement de leur croissance.

Deux remarques peuvent être déduites de ces courbes :

- les variations en fonction du taux d'étirement λ de $B(\varepsilon'')$ sont plus importantes que celles de $A(\varepsilon')$ que ce soit au dessous ou au dessus du seuil de percolation. Pour les premières, l'écart peut atteindre 90% , alors que pour les deuxièmes, l'écart maximal est de l'ordre de 70% .
- ces courbes expérimentales montrent, pour un étirement donné, λ , deux comportements opposés Vis à vis de la concentration : $A(\varepsilon')$ croît avec la concentration; contrairement à $B(\varepsilon'')$ qui diminue quand la concentration augmente. Les figures III-28 illustrent ces comportements pour des échantillons conducteurs.

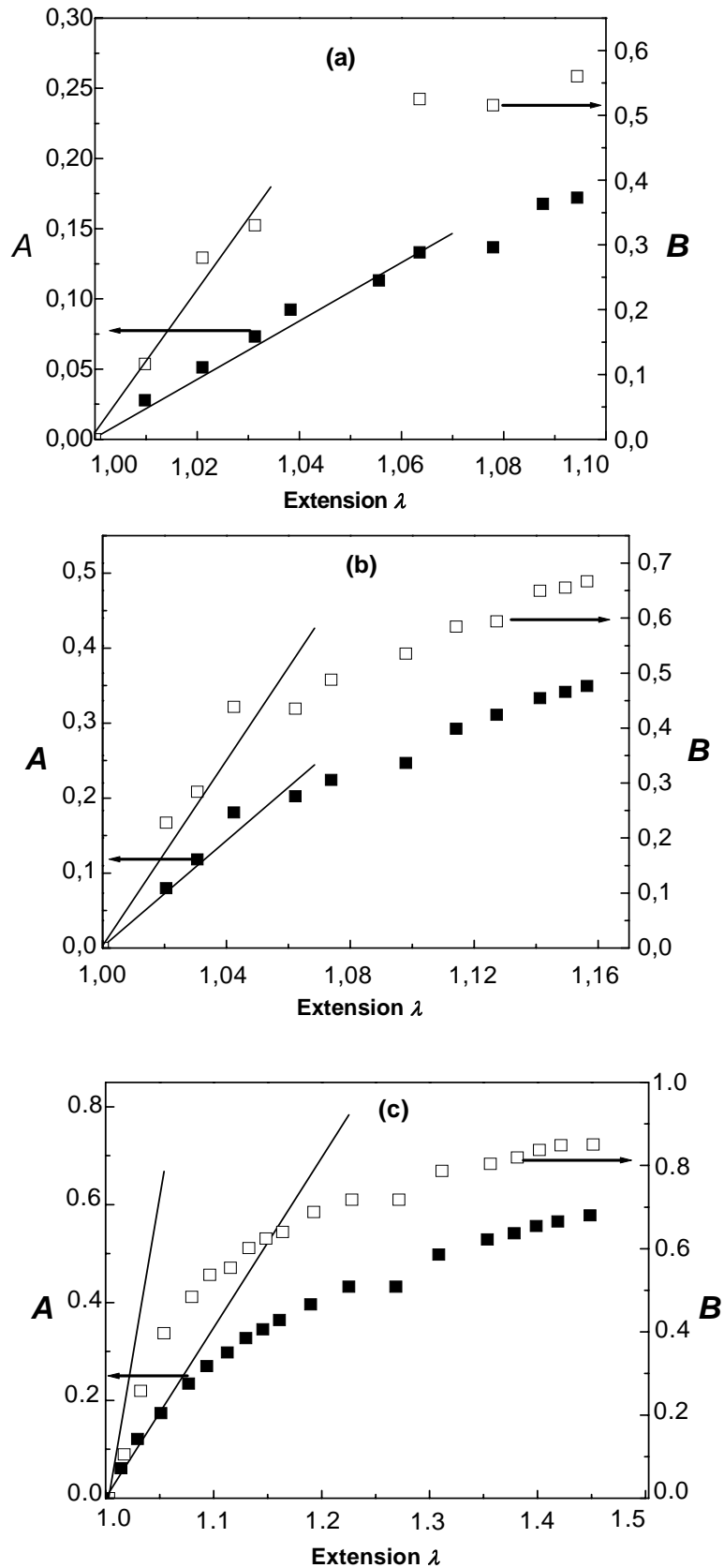


Fig. III.27 : Variations de la réponse diélectrique $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$ en fonction de taux d'étirement λ pour trois échantillons pris de part et d'autre du seuil de percolation. **(a):** $p = 6,17\%$, **(b):** $p = 8,42\%$ et **(c):** $p = 10,16\%$ en volume. Les lignes droites représentent le modèle de réseau Gaussien GMNM.

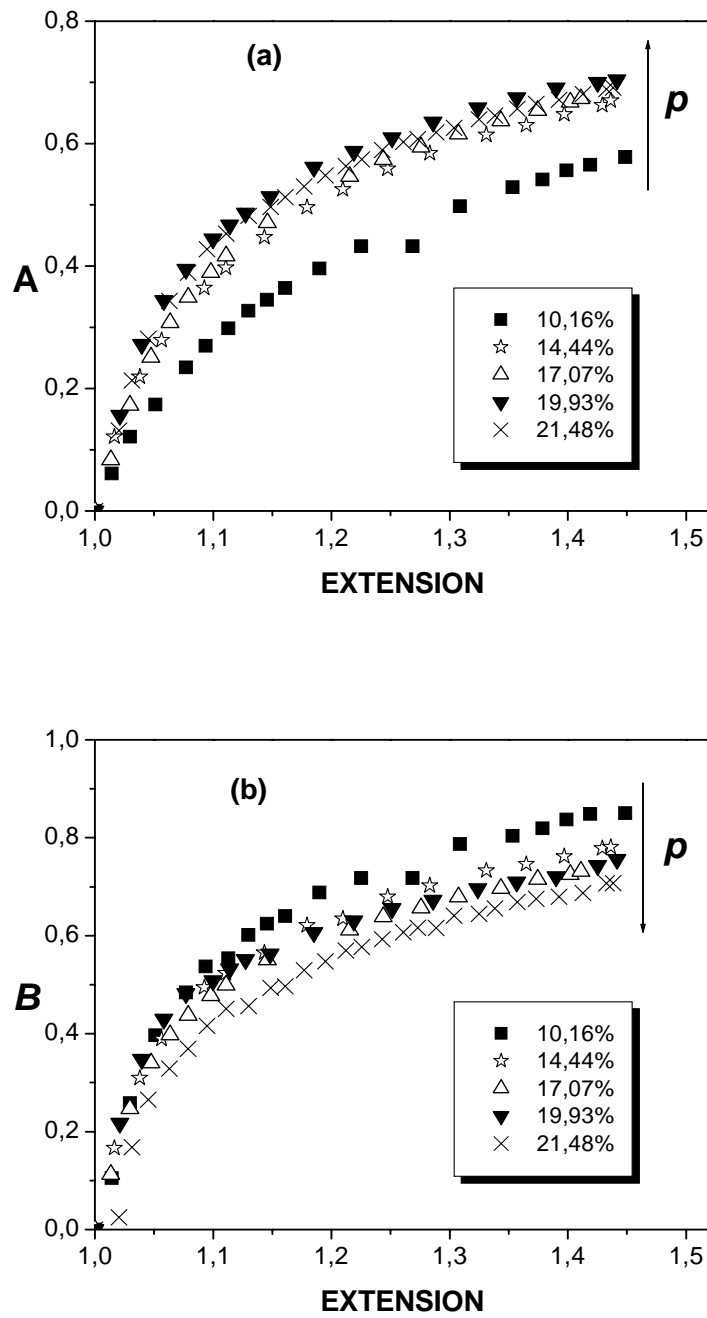


Fig. III.28 : Variations de la réponse diélectrique (a) $A(\varepsilon')$ et (b) $B(\varepsilon'')$ en fonction de taux d'étirement λ pour des échantillons conducteurs.

Pour un taux d'étirement donné, la décroissance de $B(\varepsilon'')$ quand la concentration augmente, est attribuée au fait que lorsqu'on s'éloigne au-delà de la concentration seuil ($p > p_c$), la partie imaginaire ε'' et par conséquent la conductivité, devient moins sensible à l'étirement mécanique. Ce comportement peut être rapproché de celui observé par J. Ravier [32] sur les mêmes échantillons. En effet, il a trouvé, à partir des observations directes de la mésostructure à l'aide de Résiscope, qu'une augmentation de la concentration entraîne une densification de l'amas infini : cela rend la rupture des chemins conducteurs plus difficile ce qui explique la décroissance de $B(\varepsilon'')$ avec la concentration pour les échantillons conducteurs.

En revanche, la compréhension de la croissance de $A(\varepsilon')$ avec la concentration, à étirement constant, n'est pas claire.

III-4.4.1 Modèle de réseau Gaussien GMNM

Pour décrire l'influence des étirements mécaniques sur les propriétés électriques, nous avons utilisé le modèle de réseau Gaussienne GMNM (Gaussian Molecular Network Model) [33]. Les chaînes de la matrice sont considérées comme un assemblage indépendant de segments libres en rotation. Si, lors d'une déformation macroscopique, la distance entre les monomères voisins reste faible, la statistique Gaussienne pour un réseau affine aboutit à l'expression scalaire de la contrainte nominale σ_n [34] :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0} = NkT\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$$

où F est la force appliquée sur la surface S_0 , N est le nombre de chaînes entre points de réticulation par unité de volume, k est la constante de Boltzman, T la température.

Nous avons adopté, par analogie, cette approche pour modéliser l'effet de l'extension des composites EAB/NC sur la réponse diélectrique $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$. Cette analogie entre le traitement de la réponse de la permittivité et de la contrainte σ_n est basée sur la similitude de leur comportement vis-à-vis d'une extension (Figures III.27, 28 et 29). Comme il est illustré sur la figure III.27 (lignes droites), ce modèle est applicable uniquement pour les faibles taux d'étirements globalement inférieurs à 7% où les variations de $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$ en fonction de

l'extension λ sont $\propto (\lambda - \frac{1}{\lambda^2})$. Arruda et Boyce [35] ont lié les écarts entre le modèle gaussien et l'expérience pour les grandes déformations au fait de l'extensibilité limite des chaînes de la matrice. D'autre part, les différents mécanismes impliqués (processus de désagglomération ou rupture du réseau d'inclusions, élasticité du réseau, interfaces carbone/matrice) [36] sont plus complexes pour être décrits par un modèle simple.

III-4.4.2 Propriétés mécaniques : contrainte-déformation

Dans le but de compléter notre compréhension du comportement élastique de ces composites, nous avons entrepris des mesures mécaniques de type contrainte-déformation à l'aide d'une machine à traction modèle Instron 6644 (cf. Chap. II). La vitesse de déformation uniaxiale a été fixée à 1mm/min et la déformation maximale choisie est de l'ordre de 60% , beaucoup plus loin pour provoquer la fracture de l'échantillon sous test. Sur la figure III.29, ci-dessous, les courbes obtenues pour des différentes concentrations montrent un comportement typique d'un polymère chargé lors d'une traction mécanique uniaxiale à température ambiante.

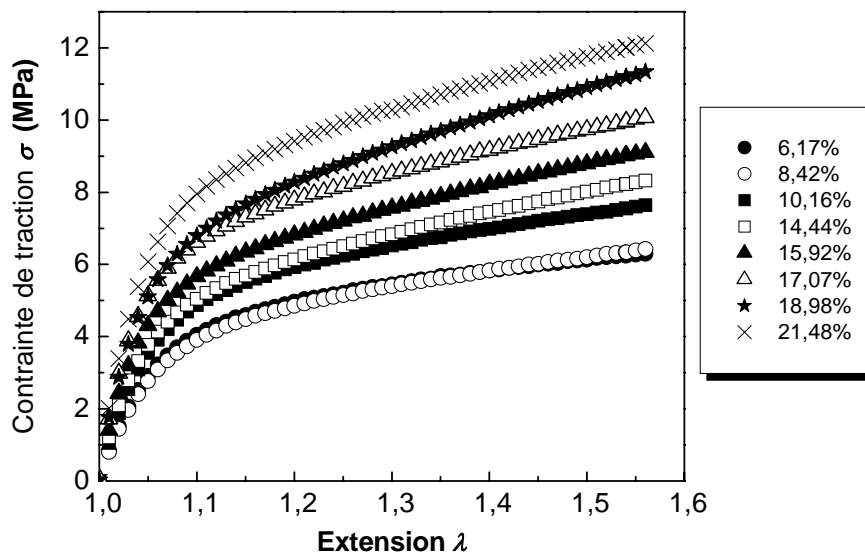


Fig. III.29 : Courbes de la réponse contrainte-déformation, à température ambiante, des composites EAB/NC à différentes concentrations volumiques en noir de carbone.

Les courbes de la figure III.29, ont une allure comparable à celle obtenue pour la réponse diélectrique (figures III.27 et 28) : une partie linéaire pour les petites déformations,

suivie, pour des déformations plus grandes, d'une zone caractérisée par un ralentissement de la croissance de la contrainte. A partir de ces courbes, nous avons calculé, pour chaque concentration volumique en noir de carbone, la valeur correspondante du module d'Young E égale à la pente de la tangente de la partie linéaire dans la zone des petites déformations. La figure III.30 met en évidence une croissance du E en fonction de la concentration. Pour interpréter ce comportement, nous avons utilisé les modèles d'Einstein; $E = E_0(1 + 2,5p)$, et de Guth; $E = E_0(1 + 2,5p + 14,1p^2)$ (cf. Chap. I). $E_0 = 70(MPa)$ est le module de la matrice.

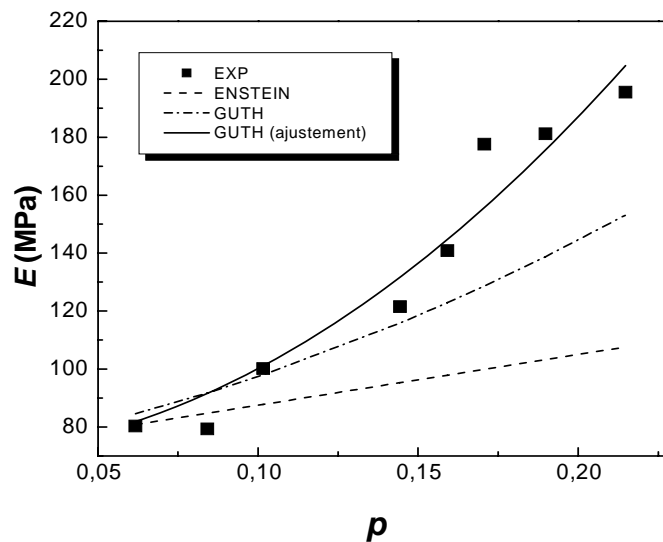


Fig. III.30 : Variations du module d'Young, E , avec la fraction volumique de noir de carbone, à température ambiante. Les prévisions théoriques des modèles d'Einstein et Guth sont également représentées.

Les prévisions du premier modèle ne coïncident pas avec le comportement expérimental car dans ce modèle les interactions entre les particules sont négligées. La prise en compte de ces interactions permet au modèle de Guth de décrire mieux la croissance du module d'Young jusqu'à une concentration de 14,44%. Pour des concentrations plus élevées, nous avons ajusté la courbe expérimentale avec le modèle de Guth $E = E_0(1 + ap + bp^2)$ où a et b sont pris comme paramètres ajustables. La meilleure courbe est obtenue avec $a = 0,25$ et $b = 40,6$.

Les prévisions de ces modèles, présentés dans la figure III.30, sont donc limitées pour donner une description complète du comportement réel du module d'Young E en fonction de la concentration. Cela provient essentiellement, comme pour la plupart de modèles proposés dans la littérature, du manque d'informations sur la nature des contraintes à l'échelle locale.

III-4.4.3 Etude comparative

Pour mieux comprendre la relation entre les propriétés diélectriques observées sur les composites EAB/NC et leur mésostructure modifiée par les déformations mécaniques appliquées, il s'avère très instructif de confronter les résultats obtenus ici avec d'autres travaux sur les matériaux polymères chargés, étudiés dans les mêmes conditions. Comme nous l'avons mentionné précédemment, nous pouvons comparer nos résultats avec ceux issus de l'étude du comportement diélectrique des composites formés de noirs de carbone (N347) dispersés dans une matrice élastomère SBR [27]. Il est à noter que le seuil de percolation pour ces composites est de l'ordre de 16% en volume [27]. La réponse diélectrique sous déformation mécanique de ces matériaux est globalement similaire à celle présentée ici pour les composites EAB/noirs de carbone. Les points de ressemblance sont :

- Diminution de la permittivité complexe avec le taux d'étirement uniaxial dans la même gamme de fréquence étudiée;
- Présence d'effet d'hystérésis de la réponse diélectrique vis-à-vis de la contrainte mécanique;
- Conservation du volume des échantillons quel que soit le taux d'étirement. La présence des noirs de carbone n'a pas d'effet sur le coefficient de Poisson ($\nu = 0,5$) caractéristique de la matrice élastomère.

D'autre part, et en tenant compte de la différence entre les propriétés physico-chimiques des deux types de composites, certaines différences du comportement se présentent. Nous citons, en particulier, la différence des variations des deux parties relatives de la permittivité $A(\varepsilon')$ et $B(\varepsilon'')$ en fonction du taux d'étirement λ pour les deux composites. Pour les composites SBR/noir de carbone, le modèle de réseau Gaussien GMNM décrit convenablement la réponse diélectrique jusqu'à un taux d'étirement de 30%. Les prévisions de ce modèle sont limitées à un taux maximal de 7% pour les composites étudiés dans le présent travail. Cela indique que les mécanismes de déformation au sein des deux composites ne sont pas les mêmes. Les principales causes peuvent être liées à la nature semi-cristalline de la matrice copolymère EAB, au mode d'élaboration des deux composites et au choix de type de noir de carbone dont la position du seuil de percolation est de l'ordre de 16% pour les composites SBR/NC alors qu'elle s'établit à une concentration bien inférieure ($\cong 8,2\%$) dans le cas des composites EAB/NC.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les propriétés électriques des composites formés de noirs de carbone dispersés dans la matrice éthylène-co-acrylate de butyle. Ces propriétés électriques sont étudiées en courant continu, en basses fréquences et en micro-ondes. L'effet des déformations uniaxiales sur la réponse diélectrique est abordé dans le domaine des micro-ondes.

En régime statique, les mesures de la conductivité électrique ont montré un comportement percolatif dont la transition de conduction s'est établie à une concentration volumique critique de l'ordre de 8,2% en noir de carbone. La valeur trouvée de l'exposant critique $t = 3,47 \pm 0,20$, est supérieure à la valeur universelle ($t = 2$) déduite par la théorie de la percolation pour un milieu tridimensionnel.

En régime dynamique, les variations de la conductivité en fonction de la fréquence (100Hz–15MHz) a montré une croissance pour les échantillons isolants et seulement à partir d'une fréquence critique pour les échantillons conducteurs. Les mécanismes du transport électronique sont interprétés dans le cadre de la réponse diélectrique "universelle" proposée par Jonscher.

La propagation de l'onde électrique dans ces milieux a été également étudiée par la détermination de la permittivité complexe à basses fréquences et en micro-ondes. A basses fréquences, les spectres diélectriques ont montré un comportement similaire à ce que l'on trouve généralement pour les polymères chargés : diminution des deux parties de la permittivité complexe (ε' , ε'') avec la fréquence. Les lois de puissances, issues de la théorie de la percolation, ont pu décrire le comportement critique au seuil de percolation. Les valeurs des exposants x et y déduites de ces lois sont plus proches de celles prévues par l'approche de la polarisation inter-amas que de celles déduites de la théorie de la diffusion anormale. Un phénomène de relaxation est observé pour deux échantillons de concentrations $p = 7,97\%$ et $p = 8,42\%$. Ce phénomène provient du blocage des charges dans des petits volumes ce qui crée des domaines polarisables donnant lieu à des relaxations de charge d'espace. Ces relaxations sont faibles, et donc masquées, pour les autres échantillons.

Dans le domaine des micro-ondes (100MHz–10GHz), les spectres de la permittivité complexe ont l'allure d'une fonction décroissante selon une loi de puissance de type $\varepsilon \propto F^{-b(p)}$ où b un paramètre positif dépendant de la concentration.

L'application de plusieurs lois de mélanges issues essentiellement de la théorie des milieux effectifs EMT, n'a pas permis de décrire convenablement la réponse diélectrique des composites en fonction de la concentration et de la fréquence. Cependant, les lois récentes de McLchalan et Stolzle sont adaptées au comportement réel par ajustement de certains paramètres, en particulier, la permittivité de noir de carbone.

L'étude de la déformation mécanique uniaxiale appliquée sur les composites EAB/NC, menée dans le domaine des micro-ondes, a permis de relever plusieurs informations, en particulier:

- les spectres obtenus ont indiqué une décroissance des deux parties de la permittivité complexe avec le taux d'étirement (taux maximal est de 45%). L'ordre de grandeur des écarts peut atteindre 90% ;
- les mesures de la permittivité complexe ont montré un effet d'hystérésis de la réponse diélectrique sous étirement. Nous en avons conclu à l'absence des forces de rappel (internes) permettant à la structure interne de l'échantillon de reprendre sa forme initiale après relâchement de la contrainte et d'avoir, par conséquent, une réversibilité de la réponse diélectrique;
- la conservation du volume des échantillons quel que soit le taux d'étirement. La présence des noirs de carbone n'a pas d'effet sur le coefficient de Poisson ($\nu = 0,5$) caractéristique de la matrice élastomère.

Ces résultats sont comparables à ceux représentés dans la référence [27].

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'effet de l'anisométrie des nanotubes de carbone sur les propriétés électriques et mécaniques pour deux séries d'échantillons avec deux matrices différentes.

Références du chapitre III

- [1] P. Sheng, E.K. Sichel, J.L. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1197.
- [2] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse, P. Founet, M. Cade, A. Durr, S. Hutzler, S. Roth, W.J. Blau, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4024.
- [3] A. K. Jonscher, *Thin Solid Films.* **50** (1979) 187.
- [4] H.M. Millany, A.K. Jonscher, *Thin Solid Films.* **68** (1980) 257.
- [5] C Dyre Jepper, B. Thomas Schroder, *Rev. Mod. Phys.* **72**(3) (2000).
- [6] A.K. Jonscher, *Nature.* (London) **267** (1977) 673.
- [7] M.T. Connor, S. Roy, T. A. Ezquerro, B.Calleja, *J. Phys. Rev. B.* **57** (1998) 2286.
- [8] M. EL Malhi, M.E. Achour, F. Lahjomri, J.L. Miane, F. Carmona, *J. Appl. Poly. Sci.* (1999).
- [9] M.E. Achour, Thèse de doctorat, université Moulay Ismail-Maroc (1991).
- [10] D. Droussi, A. Mdarhri, M.E. Achour, F. Carmona, A. Oueriagli, F. Lahjomri, *Physical and Chemical News PCN. A paraître.*
- [11] A. Bel Hadj, J.L. Miane, H. Zangar, *Polym. Int.* **50** (2001) 773.
- [12] A. Priou, "Progress in Electromagnetic Research: *Dielectric Properties of Heterogeneous Materials*", (Elsevier, New York, 1992).
- [13] C. Brosseau, *J. Appl. Phys.* **91**(5) (2002).
- [14] C. Brosseau, P. Queffelec, P. Talbot, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 4532.
- [15] A.K. Jonscher, dielectric relaxation in solids (Chelsea Dielectric, London 1987).
- [16] F. Boulic, Thèse de l'université de Bretagne Occidentale Brest (2000).
- [17] Y. Song, T.W. Noh, S. Lee, J.R. Gaines, *Phys. Rev. B.* **33** (1986) 904.
- [18] A.K. Jonscher, "*Dielectric Relaxation in Solids*" (London: Chelsea Dielectrics; 1983)
- [19] L.D. Landau, E.M. Lifchitz, L.P. Pitaevskii, "*Electrodynamics of Continuous Media*", 2nd ed; (Pergamon, New York, 1984).
- [20] J. Wu, D.S. McLachlan, *Phys. Rev. B.* **56**(3) (1997) 1236.
- [21] F. Carmona, *Ann Chim. Fr.* **13** (1987) 343.
- [22] J.B Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, "*Carbon Black, Science and Technomogy*" (Marcel Dekker, New York, 1993).
- [23] S. Stolzle, A. Enders, G. Nimtz, *J. Phys. I France.* **2** (1992) 401.
- [24] C. Brosseau, "*Modelling and Simulation of Dielectric Heterostructures: A Physical Survey from an Historical Perspective*". *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006) 1277.
- [25] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne, *Appl. Phys. Lett.* **72**(2) (1998).
- [26] A.T. Dibendetto, *Compos. Sci. Technol.* **42** (1991) 103.
- [27] C. Brosseau, P. Talbot, *Meas. Sci. Technol.* **16** (2005) 1823.
- [28] A. Mdarhri, C. Brosseau, F. Carmona, *J. Appl. Phys.* **101** (2007) 1.
- [29] L. Flandin, A. Hiltner and E. Bear, *Polymer.* **42** (2001) 827.
- [30] L. Flandin, A. Chang, S. Nazarenko, A. Hiltner E. Bear, *J. Appl. Poly. Sci.* **76** (2000) 894.
- [31] S. Wen, S. Wang, D.D.L. Chung, *J. Mater. Sci.* **35** (2000) 3669.
- [32] J. Ravier, Thèse de l'université de Bordeaux1 (2002).
- [33] N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, "*Anelastic and Dielectric Effects in Polymers Solids*" (New York) 1967.
- [34] P.J. Flory, "*Principles of polymers chemistry*", Cornell University Press (1953).
- [35] E.M. Arruda, M.C. Boyce, *J. Mech. Phys. Solids.* **41** (1993) 389.
- [36] A.R. Payne, *J. Appl. Poly. Sci.* **6** (1962) 368.

CHAPITRE IV

ETUDE DES NANOCOMPOSITES polymère/nanotubes de carbone multiparois

Introduction

Le quatrième chapitre de ce mémoire, est consacré à l'étude des propriétés physiques des deux séries de nanocomposites à base des nanotubes de carbone multiparois, NTC, dispersés dans deux matrices isolantes différentes.

La première partie de ce chapitre présente les résultats de l'étude des propriétés électriques des nanocomposites matrice époxyde/NTC. Ces propriétés sont la conductivité électrique et la permittivité complexe étudiées du courant continu jusqu'au domaine des micro-ondes ainsi que les propriétés mécaniques. Dans la seconde partie, nous étudions une deuxième série d'échantillons dans laquelle la matrice époxyde est remplacée par une matrice latex. Ainsi, les propriétés électriques de cette série sont analysées et comparées ensuite avec la série époxyde/NTC.

Nous avons tenté de synthétiser une troisième série d'échantillons polymère/NTC, cette fois sans utiliser un tensioactif, en adoptant un protocole expérimental qui permet d'améliorer soigneusement l'état de dispersion des NTC autant que dans le solvant que lors de leur mixage avec la matrice. Par manque de temps, nous n'avons pas pu mettre en évidence une transition de percolation pour les premiers échantillons fabriqués avec de faibles concentrations.

Les résultats obtenus pour les deux séries d'échantillons permettent de faire le point sur les difficultés de l'utilisation des nanotubes de carbone dans l'élaboration des nanocomposites.



Partie I:

IV-1 Etude des nanocomposites époxyde/nanotubes de carbone multiparois

IV-1.1 Propriétés électriques

IV-1.1.1 Conductivité en courant continu

Les mesures de la conductivité électrique en fonction de la concentration volumique des nanotubes de carbone NTC, à la température ambiante, ont été présentées au chapitre II (Figure II.6). La concentration volumique seuil à la transition isolant-conducteur est de l'ordre de 2,4%. Cette valeur est comparable aux valeurs trouvées pour certains nanocomposites similaires [1, 2]. Par exemple, S. Milo et coll. [2] ont trouvé une valeur légèrement supérieure à 2,4% pour des composites PVOH/NTC multiparois.

Par ailleurs, le calcul de l'exposant critique t décrivant le comportement critique de la conductivité au voisinage du seuil ($p < p_c$) n'est pas accessible car nous ne disposons pas d'un nombre suffisant de points expérimentaux au dessus du seuil de percolation permettant d'utiliser la loi de puissance $\sigma \propto \sigma_0(p - p_c)^t$ (équation I.5/Chap. I).

IV-1.1.2 Rôle des interactions interfaciales

Les interactions interfaciales sont les mécanismes fondamentaux qui gouvernent la façon avec laquelle les nanotubes se dispersent dans la matrice.

Des observations à l'échelle micrométrique, sont réalisées à l'aide du Résiscope (Chap. I et II), en vue de caractériser l'état d'arrangement des NTC dans la matrice. La figure IV.1 montre un exemple d'échantillon contenant une concentration volumique de 3,81% en nanotubes. Deux types d'images sont obtenues : à gauche, une image topographique de la surface de l'échantillon (microscope à force atomique AFM standard) et à droite, une image électrique représentant la mesure locale de la résistance effectuée par un accessoire de l'AFM dédié aux mesures électriques (voir l'échelle des résistances). D'après ces figures, des agglomérats des nanotubes de carbone de grande taille coexistent avec des nanotubes

individuels. Cette distribution bimodale des nanotubes de carbone dans la matrice époxyde laisse supposer que les interactions attractives nanotubes-nanotubes ne sont pas minoritaires. Ce schéma est observé pour la plupart des échantillons à l'exception de l'échantillon de concentration volumique de 0,13%. Nous rappelons que les surfaces des agglomérats obtenues par le Résiscope représentent une coupe d'agglomérats de l'échantillon à travers les deux faces de l'échantillon (Chap. I).

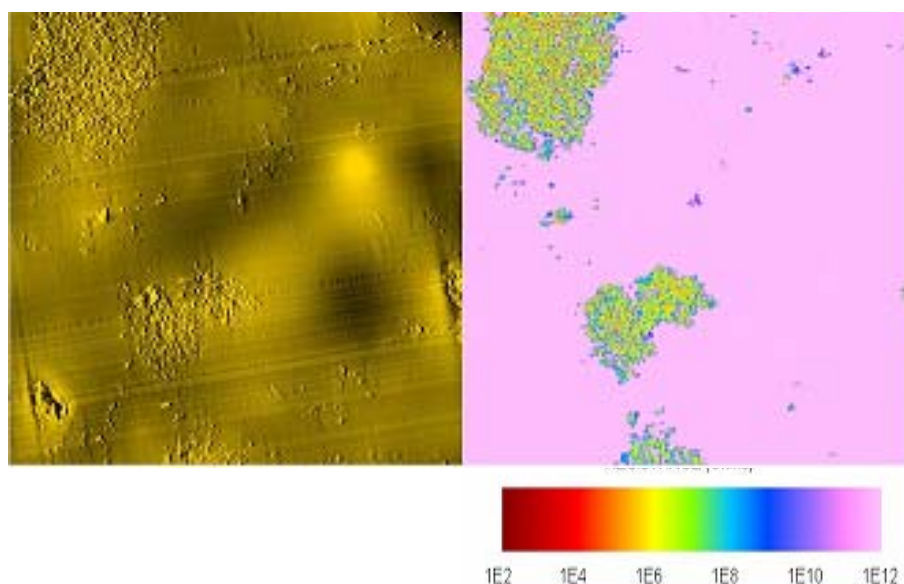


Fig. IV.1: Images du Résiscope pour l'échantillon de concentration volumique de 3,81% en NTC: à gauche, image topologique de microscope à force atomique AFM, à droite image "électrique". Dimension de l'image est de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$.

La tendance des NTC à s'agglomérer peut être expliquée en termes de différence d'énergie de surface entre les nanotubes et la matrice, comme l'on a montré Zhang et coll. [3]. Si cette différence d'énergie est importante, le système tend à une agglomération de sa phase dispersée. Cette situation se traduit par une grande valeur du seuil de percolation.

La valeur "relativement" élevée, du seuil de percolation $p_c \approx 2,4\%$ pour les composites époxyde/NTC, peut être également attribuée au mouillage des nanotubes de carbone par la matrice époxyde ce qui défavorise leurs contacts électriques. Ce phénomène est connu sous le nom de «wrapping effects» [4]. Dans ce cas, la conduction se fait principalement par effet tunnel entre nanotubes [5].

Pour quantifier l'état d'agglomération des nanotubes de carbone au sein de la matrice, nous avons utilisé le modèle de Balberg [6, 7], basé sur le principe du volume exclu, qui relie le seuil de percolation p_c au facteur de forme des nanotubes de carbone F_f par l'équation :

$$F_f p_c \approx 3 \quad (\text{IV.1})$$

Au seuil de percolation, $p_c \cong 2,4\%$ en volume, le facteur de forme calculé est :

$$F_f \approx 125$$

Cette valeur moyenne est proche de celle de la borne inférieure de l'intervalle des valeurs du facteur de forme des nanotubes individuels ($F_f = \frac{l}{d} \cong 10^2 - 10^3$). Les nanotubes ne sont donc pas isolés mais regroupés en agglomérats de plusieurs dizaines de nanomètres de diamètre. L'analyse, basée sur le concept du volume exclu des NTC confirme les conclusions tirées des observations de la mésostructure par le Résiscope.

Il est à noter, que l'utilisation de l'équation (IV.1) ne porte qu'une approximation grossière de la valeur du facteur de forme. En effet, cette équation est basée sur un calcul géométrique qui ne tient compte que de l'effet du facteur de forme des inclusions sur la position du seuil, alors que de nombreuses études expérimentales ont montré l'influence d'autres facteurs sur le seuil comme les propriétés de la matrice, le mode d'élaboration (Chap. I).

IV-1.1.3 Conductivité en courant alternatif

Les variations de la conductivité en fonction de la fréquence sont représentées, en échelle logarithmique, sur la figure IV.2. Les spectres de la conductivité des échantillons montrent une augmentation avec la fréquence. Cela provient de la réduction de la distance parcourue par les porteurs de charges lorsque la fréquence augmente ce qui favorise la conduction électrique. Au dessus du seuil de conduction ($p_c \approx 2,4\%$) la conductivité demeure constante jusqu'à une fréquence critique, à partir de laquelle la conductivité croît avec la fréquence.

Grâce à la représentation logarithmique, on voit que la conductivité augmente avec la fréquence selon une loi de puissance.

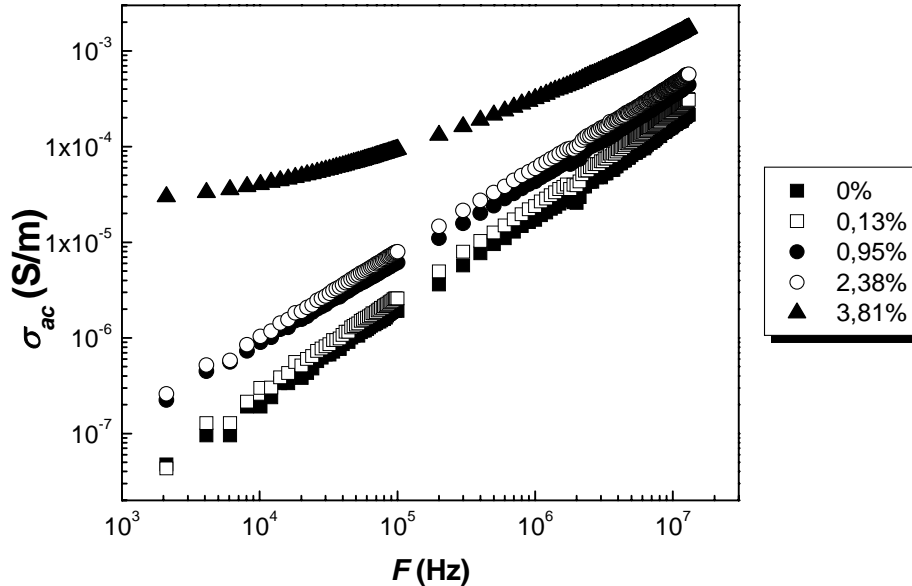


Fig. IV.2 : Variations de la conductivité en fonction de la fréquence des composites époxyde/NTC pour différentes concentrations.

Les valeurs de l'exposant x sont calculées (tableau IV.1) par ajustement de la loi de puissance avec les courbes expérimentales avec un bon coefficient de corrélation ($R \approx 1$). L'ordre de grandeur des valeurs obtenues de x est comparable à ce que l'on trouve dans la littérature [8]. L'exposant x diminue lorsque la concentration des NTC augmente. Un tel comportement a été déjà observé, notamment par Barrau [9] sur des composites polyépoxyde/nanotubes de carbone.

Il est possible de relier la valeur de x à la dimension spectrale d_s et à la dimension de l'espace considéré par l'équation générale [10, 11] :

$$x = 1 - \frac{d_s}{d} \tag{IV.3}$$

Cette relation permet de calculer les variations de la dimension spectrale avec la concentration en NTC au voisinage et au dessus du seuil de percolation.

Tableau IV.1 : Valeurs de l'exposant x en fonction de la concentration des NTC. Les valeurs de la dimension spectrale d_s correspondantes sont également données.

Concentration volumique ($p\%$)	<u>0</u>	<u>0.13</u>	<u>0.25</u>	<u>2.38</u>	<u>3.81</u>
Exposant x	0,982	0,976	0,864	0,874	0,543
Corrélation R	0,997	0,9997	0,9998	0,9999	0,9949
Dimension spectrale d_s	-	-	-	0,378	1,371

IV-1.2 Etude diélectrique

IV-1.2.1 Etude à basses fréquences

Les figures IV.3 représentent le comportement de la permittivité complexe des nanocomposites époxyde/NTC à basses fréquences (100Hz – 15MHz). D'après ces spectres, les deux parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe montrent un comportement typique qui se caractérise par une diminution en fonction de la fréquence et augmentation avec la concentration [12].

A la concentration seuil p_c , la conductivité σ et la constante diélectrique ε' peuvent être représentées en fonction de la fréquence selon les lois de puissance de type: $\varepsilon'(F, p_c) \propto F^{-y}$ et $\sigma(F, p_c) \propto F^x$ (équations I.11 et I.12/Chap. I). L'ajustement de ces équations avec les courbes expérimentales, nous permet de déterminer les exposants critiques x et y : $x = 0,87$; $y = 0,05$ (Figures IV.4, les lignes droites représentent les lois de puissances correspondantes.). Leur somme est légèrement différente de la condition de la loi d'échelle $x + y = 0,92 \cong 1$. Cependant, les valeurs expérimentales de x et y sont différentes de celles prévues pour les systèmes tridimensionnels par les approches théoriques basées sur la diffusion anormale (cf. Chap. I).

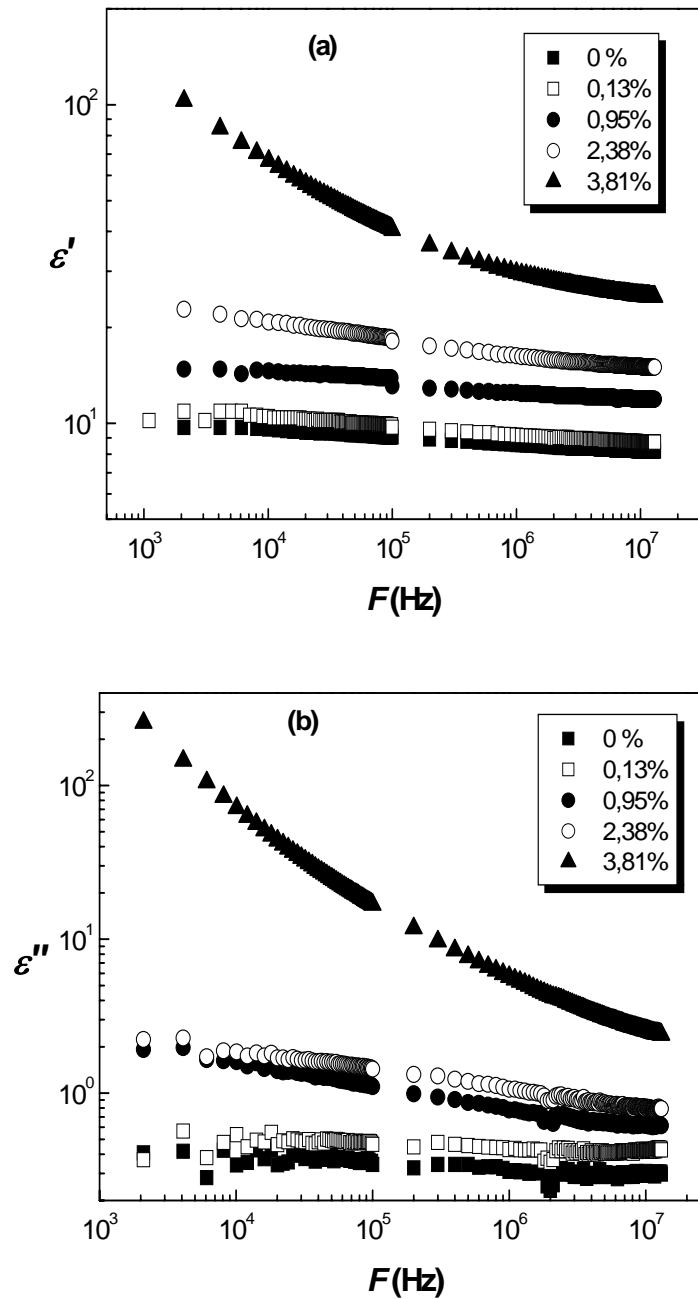


Fig. IV.3 : Variations des parties réelle ϵ' (a) et imaginaire ϵ'' (b) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de nanotubes de carbone NTC.

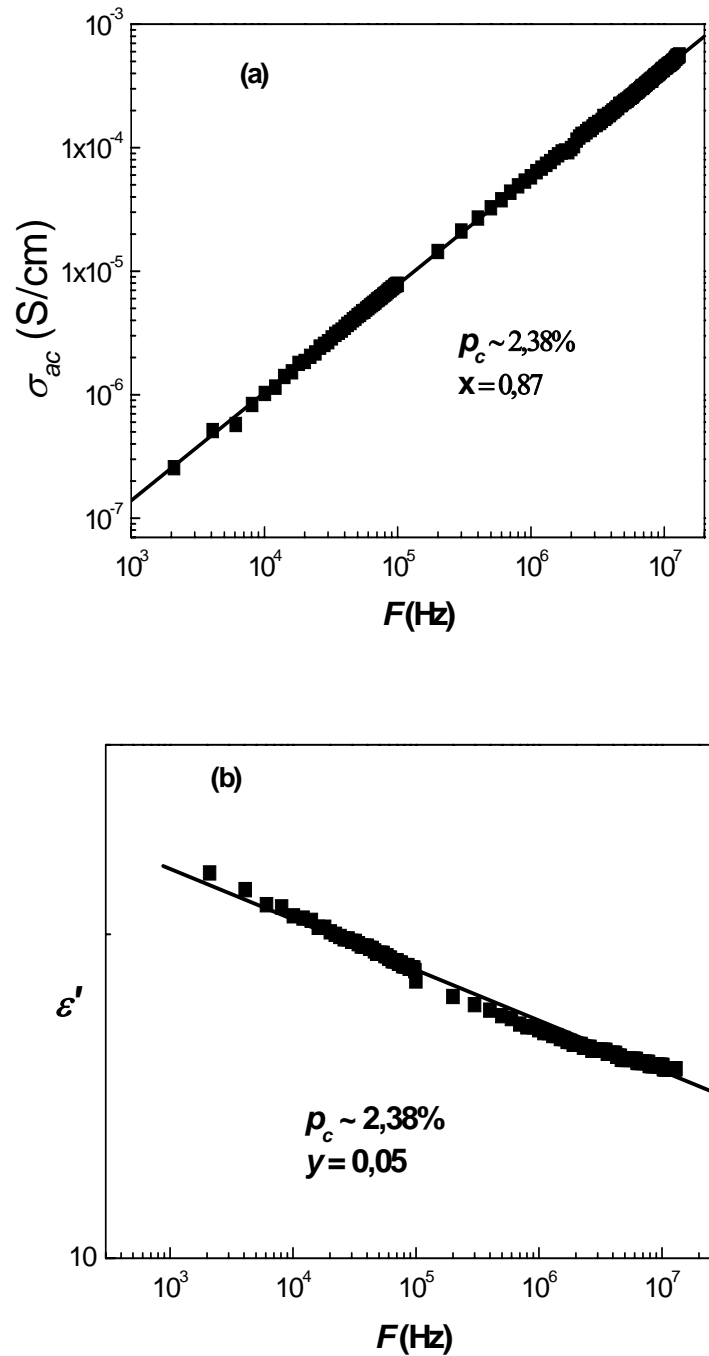


Fig. IV.4 : Variations en coordonnées logarithmiques (a) de la conductivité dynamique et (b) de la permittivité réelle en fonction de la fréquence au seuil de conduction p_c . Les lignes droites représentent les lois de puissances correspondantes.

IV-1.2.2 Etude dans le domaine des micro-ondes [13]

La figure IV.5 représente les variations de la partie réelle ε' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence pour différentes concentrations volumiques des NTC.

Nous assistons à une diminution de la partie réelle ε' de la permittivité complexe aux basses fréquences, suivie d'un plateau. Dans le domaine des micro-ondes, le comportement observé est typique pour des composites similaires [14]. Il est à noter, que les spectres de ε' ne varient pas selon la loi de puissance $\varepsilon' \propto F^{-b}$ où b une constante positive contrairement à ce qu'on observé pour les composites EAB/NC étudiés dans le chapitre III

Les valeurs mesurées de la partie imaginaire ε'' de la permittivité complexe sont du même ordre que la sensibilité de l'analyseur de réseau (5%), elles sont donc non significatives et n'ont pas été représentées.

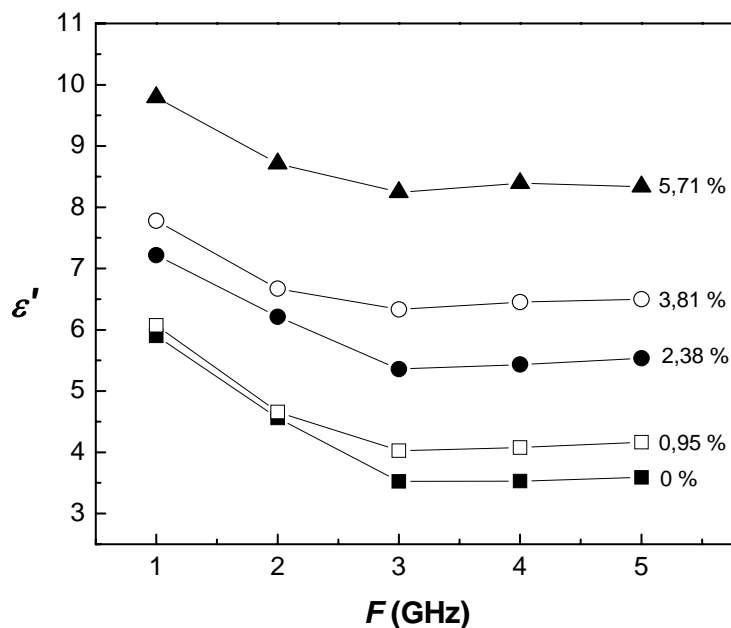


Fig. IV.5 : Variations de la partie réelle ε' de la permittivité en fonction de la fréquence pour plusieurs concentrations.

Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la variation de la température sur les propriétés diélectriques des composites époxyde/NTC dans le domaine des micro-ondes. La figure IV.6 représente les variations de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe de part et d'autre de la température de transition vitreuse ($T = 22$, $T = T_g = 55$ et $T = 110^\circ\text{C}$).

D'après cette figure, nous observons une légère augmentation de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe lorsqu'on se place au dessous ou au dessus de la température de transition vitreuse $T_g \cong 55^\circ\text{C}$. Ce comportement peut être attribué à la sensibilité des mécanismes de la polarisation dipolaire à la température [9, 15].

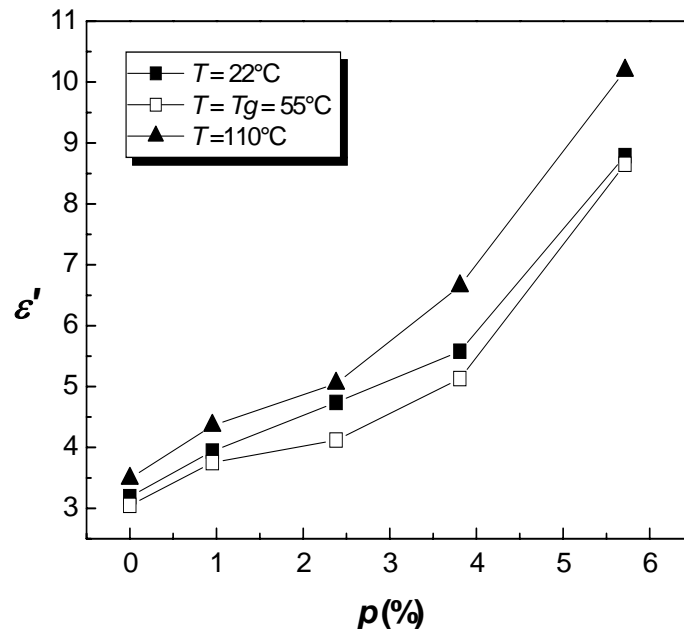


Fig. IV.6 : Variations de la partie réelle ϵ' de la permittivité complexe des nanocomposites époxyde/NTC de part et d'autre de la température de transition vitreuse $T_g \cong 55^\circ\text{C}$ de la matrice époxyde à la fréquence de 5GHz .

IV-1.3 Effet du tensioactif: Tergitol NP-7

Nous avons vu que les nanocomposites époxyde/NTC contiennent des agglomérats des nanotubes de carbone, qui sont observés par les images de microscopie à force atomique

AFM. De plus, le modèle du volume exclu prévoit la présence de ces agglomérats par le calcul du facteur de forme F_f à partir de la valeur du seuil de conduction p_c .

Pour améliorer la qualité de la dispersion des nanotubes de carbone, les interactions répulsives doivent être suffisantes pour équilibrer les interactions attractives entre les nanotubes. Pour cela, un tensioactif neutre a été introduit lors de la fabrication d'une deuxième série de nanocomposites afin de réduire l'énergie d'interface entre les nanotubes et la matrice et d'assurer une meilleure dispersion. Le tensioactif choisi est le nonylphénol éther (Tergitol NP-7); il est compatible avec les solvants organiques utilisés avec des matrices époxydes [16]. Ainsi, une série d'échantillons a été préparée avec du Tergitol NP-7 avec une concentration massique de 2% par rapport au solvant (acétone) [17]. Les propriétés électriques sont présentées ci-dessous.

IV-1.3.1 Effet sur la conductivité électrique

Les mesures de la conductivité électrique des nanocomposites époxyde/NTC en présence du tensioactif sont reportées sur la figure VI.7.

D'après cette figure, l'allure de la conductivité statique σ_{dc} est semblable à celle obtenue en absence du tensioactif (Fig. II.6/Chap. II). La seule différence est observée pour l'échantillon de concentration de 2,38% en volume dont la conductivité est inférieure de deux ordres de grandeur à celle mesurée en absence du Tergitol NP-7.

A l'exception du changement observé au seuil de percolation, il paraît que la présence du tensioactif n'a pas modifié la conductivité des échantillons et par conséquent la dispersion des nanotubes n'est pas améliorée. Cela laisse supposer que les interactions répulsives créées par le Tergitol NP-7 sont minoritaires face aux interactions attractives liées essentiellement aux forces de Van der Waals.

Pour tester la qualité de la dispersion, des observations ont été réalisées à l'aide Réviscope. Les images obtenues montrent la présence persistante des agglomérats dans les échantillons comme il est illustré sur la figure IV.8, ci-dessus, pour un exemple d'échantillon de 2,38% en concentration de nanotubes de carbone.

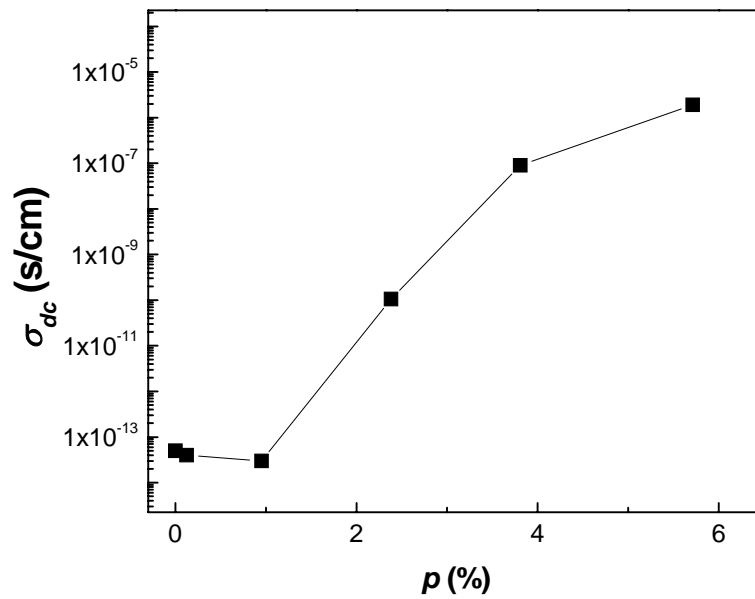


Fig. IV.7: Variations de la conductivité électrique en fonction de la concentration volumique des nanotubes de carbone en présence du tensioactif neutre Tergitol NP-7.

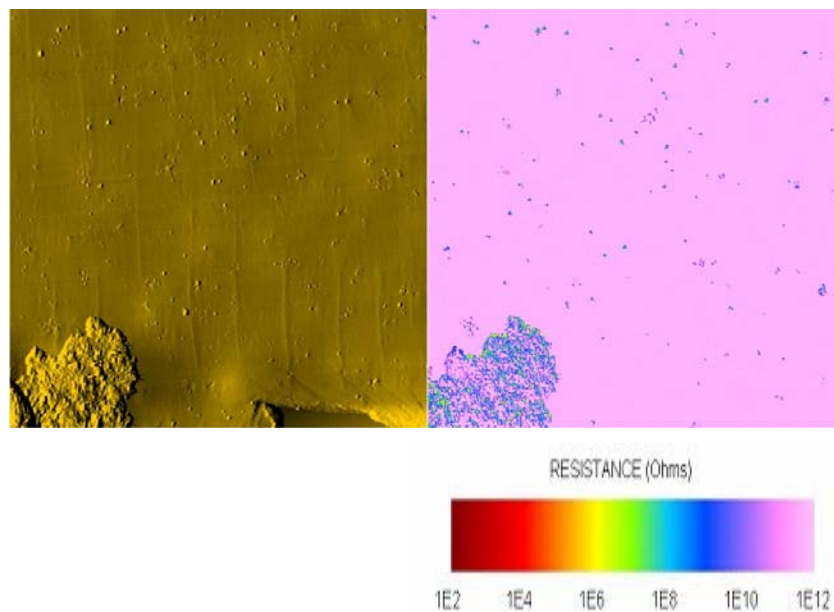


Fig. IV.8: Images du Résiscope pour l'échantillon de concentration volumique de 2,38% des NTC en présence du tensioactif. A gauche, image topologique, à droite image électrique. Dimension de l'image est $15 \times 15 \mu m^2$.

La formation à nouveau des agglomérats des NTC indique que la répulsion électrostatique créée par le tensioactif n'a pas joué le rôle de dispersant. L'interprétation de l'effet du tensioactif peut être liée à l'apparition des interactions attractives entre les NTC lors de leur mise en œuvre des nanocomposites époxyde/NTC. Ce type d'interactions est connu sous le nom de phénomène de déplétion [18] expliqué ci-dessous.

IV-1.3.2 Phénomène de déplétion

L'agrégation des nanotubes de carbone en présence du tensioactif peut être comprise intuitivement en considérant le volume exclu de chaque micelle du tensioactif autour de chaque nanotube de carbone. Ce volume correspond à la région dans laquelle le centre de gravité des micelles du tensioactif ne peut pas se trouver. Si les nanotubes de carbone et les micelles interagissent par des interactions de type cœur dur, c.à.d, qu'elles ne s'interpénètrent pas, le volume exclu est défini par une couronne dont l'épaisseur est le rayon des micelles. Le volume exclu limite l'espace accessible aux micelles et a pour effet de diminuer l'entropie de système.

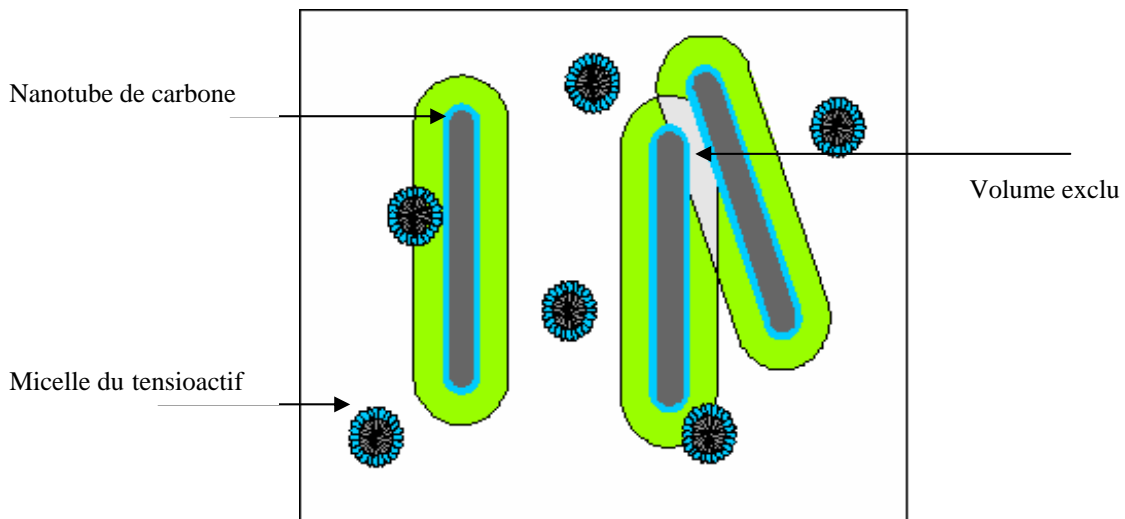


Fig. IV.9: Représentation schématique des interactions de déplétion : recouvrement du volume exclu (en blanc) des micelles autour des NTC.

Lorsque les nanotubes de carbone s'approchent à une distance inférieure au diamètre d'une micelle, il y a un recouvrement des zones de volume exclu. Ainsi, le volume total exclu des micelles, et par conséquent l'énergie libre du système, diminue. Cet effet, purement entropique, entraîne une attraction effective entre les nanotubes de carbone. Il est d'autant plus prononcé que la concentration en micelles, et donc en tensioactif, est grande. L'interaction attractive de déplétion peut être suffisamment forte pour provoquer l'agglomération des nanotubes de carbone [18].

Expérimentalement, Barrau et coll. [19] ont suivi un protocole de fabrication qui permet de bien contrôler la concentration nécessaire du tensioactif (acide palmitique) pour une dispersion optimale des nanotubes de carbone dans une matrice époxyde. En effet, des composites nanotubes-tensioactif-polymère ont été préparés avec différentes concentrations en nanotubes de carbone et différentes concentrations en tensioactif. Les rapports en masse des nanotubes/tensioactif sont comprises entre $\frac{1}{2}$ et $\frac{2}{1}$. L'état de dispersion optimal est obtenu lorsque la conductivité est maximale. Dans ce cas, la conductivité présente les valeurs les plus élevées pour le rapport $\frac{1}{1}$ qui est par conséquent retenu comme étant le rapport de référence. Le seuil de percolation obtenu pour ces composites [19] est de l'ordre de 0,027% en masse, cela indique la bonne dispersion des nanotubes dans la matrice. Ces données remettent en question la valeur de la concentration du tensioactif utilisée (2%) pour les composites époxyde/noir de carbone.

D'autre part, Vigolo [20] a étudié la variation de la constante diélectrique en fonction du tensioactif ionique (SDS) pour une solution aqueuse des nanotubes de carbone. Cette étude a permis de distinguer entre trois différents schémas de dispersion et de relever ainsi l'effet de la combinaison concentration de nanotubes de carbone/SDS sur la réponse diélectrique. En effet, la permittivité statique croît avec la concentration de SDS jusqu'à un maximum puis diminue lorsque le SDS prend des valeurs plus élevées. Le résultat de cette étude [20] peut être rapproché au comportement observé sur les composites époxyde/NTC. En effet, la concentration du tensioactif utilisée (2%) semble dépasser la valeur optimale permettant d'avoir une permittivité complexe avec des valeurs grandes de ε' et ε'' de celles présentées ici.

IV-1.3.3 Effet sur la réponse diélectrique

Pour étudier l'effet du Tergitol NP-7 sur la réponse diélectrique des nanocomposites époxyde/NTC, nous avons mesuré la permittivité complexe pour les deux séries d'échantillons préparées avec ou sans tensioactif.

Les figures IV.10 et IV.11 représentent les résultats obtenus à basses fréquences pour deux échantillons de concentration volumiques de 2,38 et 3,81% en nanotubes de carbone dispersés en présence et en absence du tensioactif. D'après les figures 10(a) et 11(a), on constate une diminution de la partie réelle ϵ' , de la permittivité complexe en présence du tensioactif. L'écart relatif des spectres avec ou sans tensioactif à basses fréquences est de l'ordre de 5 à 6% pour l'échantillon de concentration 2,38% et de 24 à 33% pour la concentration de 3,81%. Cela indique que lorsque la concentration des NTC augmente, les interactions attractives de déplétion deviennent plus importantes ce qui a pour effet une diminution de la permittivité du milieu.

Le même comportement est observé sur les figures 10(b) et 11(b) pour la partie imaginaire ϵ'' dont les écarts sont plus importants.

Les figures IV.12 présentent les variations de la partie réelle ϵ' en micro-ondes pour les deux échantillons 2,38 et 3,81% en présence et en absence du tensioactif. Nous retrouvons les mêmes comportements observés à basses fréquences.

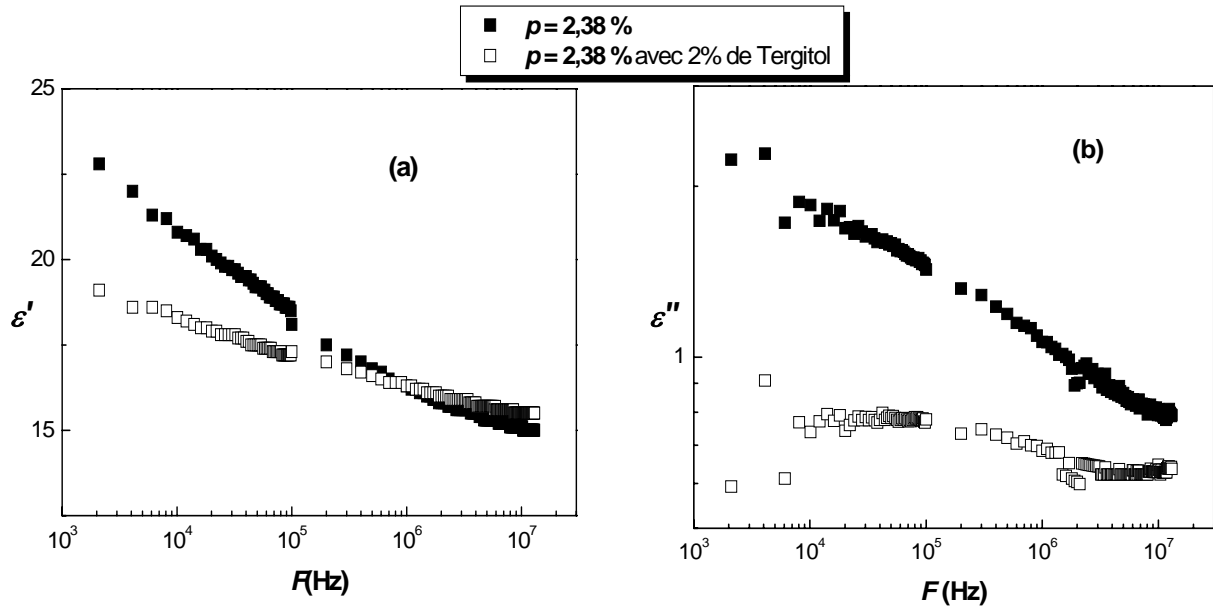


Fig. IV.10 : Effet du Tergitol NP-7 sur les parties réelle ϵ' (a) et imaginaire ϵ'' (b) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence (basses fréquences) pour un échantillon de concentration 2,38% .

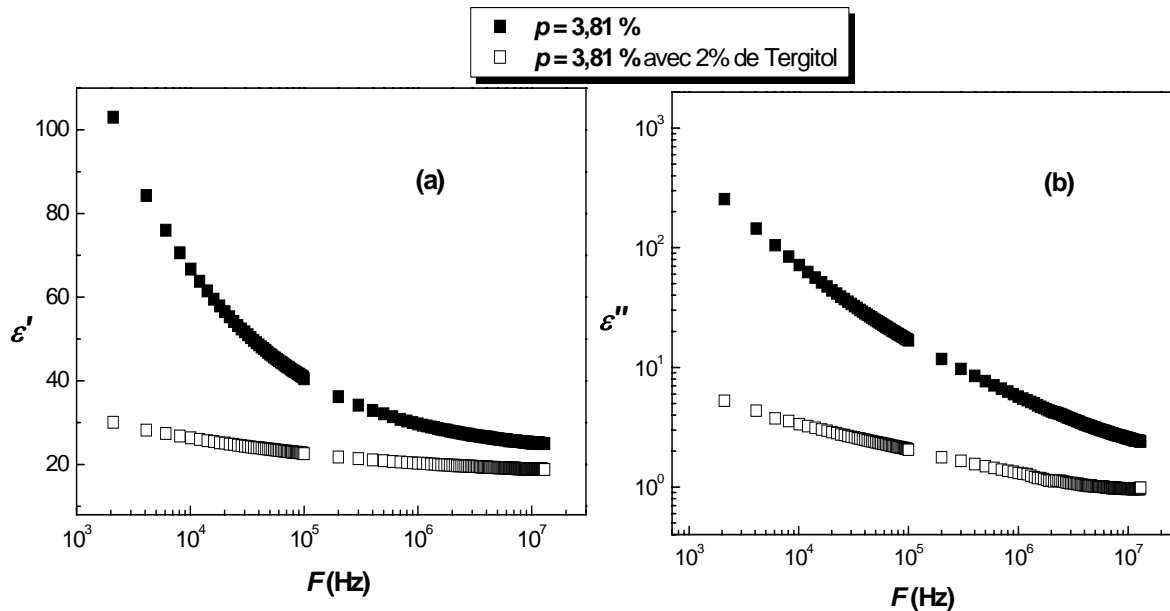


Fig. IV.11 : Effet du Tergitol NP-7 sur les parties réelle ϵ' (a) et imaginaire ϵ'' (b) de la permittivité complexe en fonction de la fréquence (basses fréquences) pour un échantillon de concentration 3,81% .

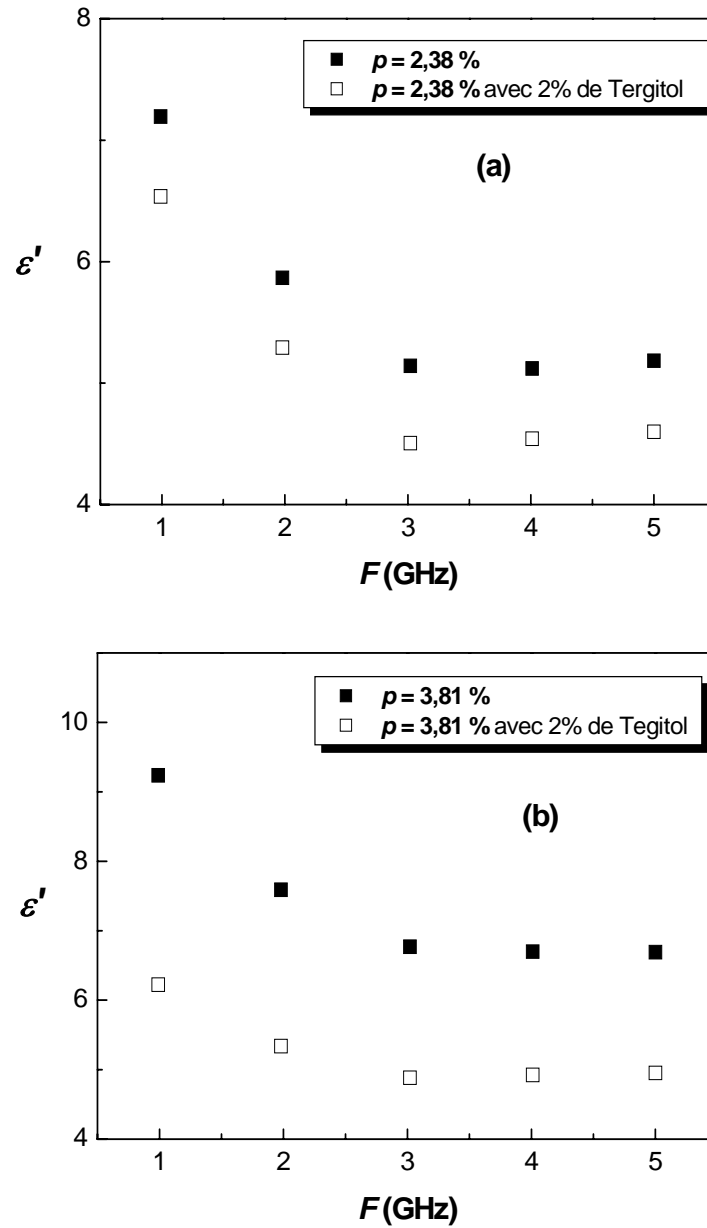


Fig. IV.12 : Effet du Tergitol NP-7 sur les parties réelle ϵ' de la permittivité aux micro-ondes pour deux concentrations. **(a)** 2,38% . **(b)** 3,81% .

IV-1.4 Modélisation de la réponse diélectrique: lois de mélange

Nous avons fait le point dans le chapitre III sur les limites que présentent les lois de mélanges pour prédire la réponse diélectrique des noirs de carbone, de forme sphérique, dispersés dans la matrice thermoplastique EAB. Ces limites proviennent, entre autres, de l'absence de toute référence à la mésostructure du milieu hétérogène et à l'influence de la forme des inclusions.

Pour étudier les variations de la permittivité complexe de la série de nanocomposites époxyde/NTC, nous utilisons la loi récemment développée par Lakargov (Effective Medium Theory of Sticks Conducting composites EMTSC) qui tient compte du facteur de forme des inclusions. La loi de Lichtenecker pourrait également être utilisée car dans cette loi logarithmique, la forme géométrique des inclusions ne joue pas un rôle important dans la détermination de la permittivité complexe. Ces deux lois sont explicitement données dans le chapitre I.

IV-1.4.1 Application de la loi de Lagarkov EMTSC

Les figures IV.13 et IV.14, illustrent les variations expérimentales des deux parties de la permittivité ε' et ε'' en fonction de la fraction volumique des NTC p pour deux fréquences $F = 10,1kHz$ et $F = 1MHz$ respectivement. Les estimations de la loi EMSTC, présentées en pointillés, sont calculées avec des valeurs du facteur de forme F_f qui varient entre 125 et 1000 et en utilisant les valeurs respectives de la permittivité complexe de la matrice et celle du carbone $\varepsilon_m = 9,59 - j0,34$ et $\varepsilon_c = 0 - j1,8 \times 10^9$ pour $F = 10,1kHz$ et $\varepsilon_m = 8,58 - j0,31$ et $\varepsilon_c = 0 - j1,8 \times 10^7$ pour $F = 1MHz$.

D'après ces figures, les variations de ε' et ε'' mettent en évidence une croissance monotone avec la concentration qui ne coïncide pas avec les prévisions de la loi EMSTC quelle que soit la valeur de F_f . Cependant, considérer les deux parties de la permittivité du carbone comme paramètres ajustables avec $\{\varepsilon'_c = 2 \times 10^3$ et $\varepsilon''_c = 5,25 \times 10^2$ pour $F = 10,1kHz\}$ et $\{\varepsilon'_c = 1,3 \times 10^3$ et $\varepsilon''_c = 1,75 \times 10^2$ pour $F = 1MHz\}$ permet d'avoir une superposition des points calculés (ligne continue) avec ceux expérimentaux. Les ajustements

sont effectués avec un facteur de forme de valeur 125 calculée en utilisant la relation de Balberg (Equation IV.1).

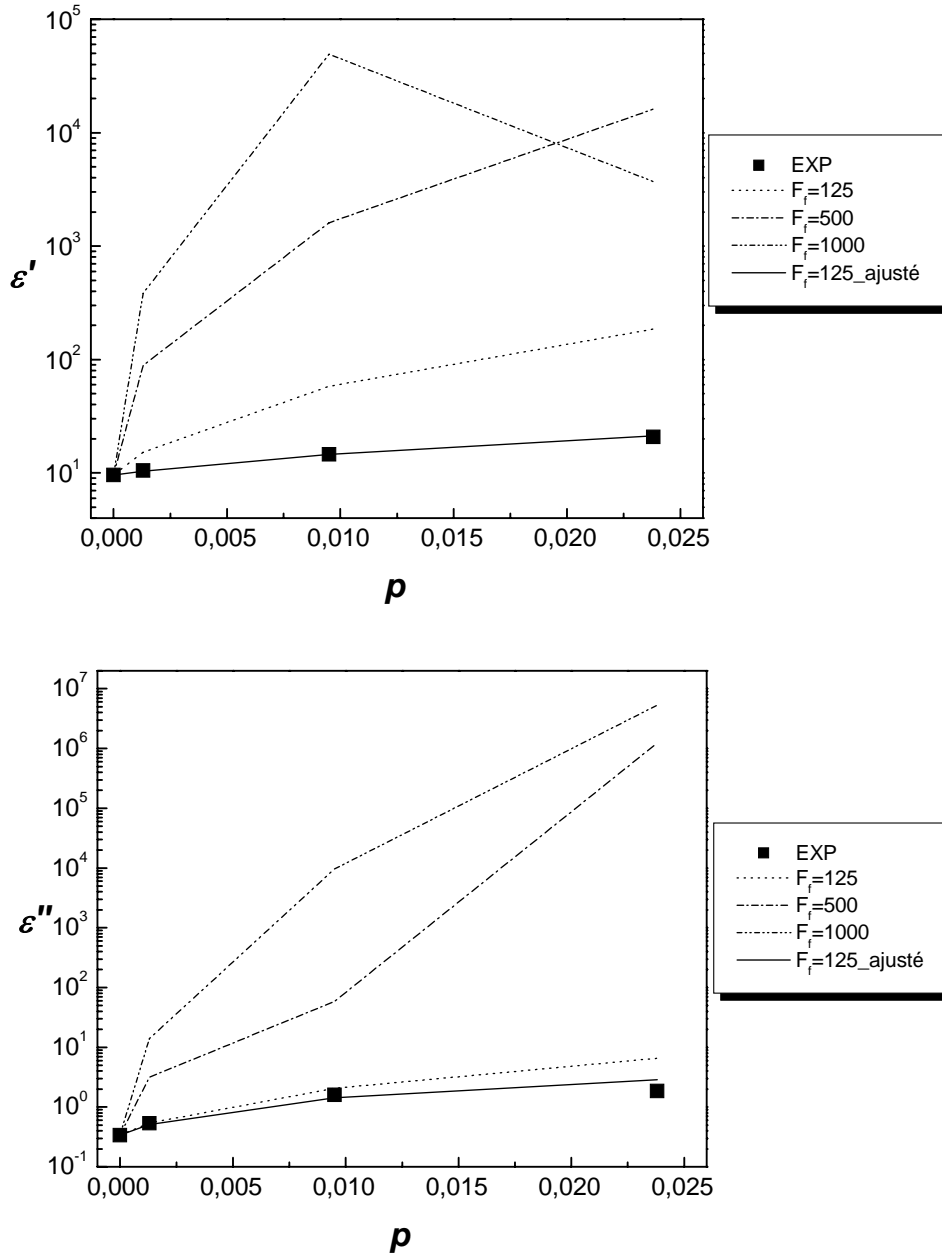


Fig. IV.13 : Calcul, à l'aide de la loi EMTSC, des deux parties de la permittivité complexe ϵ' (a) et ϵ'' (b) pour plusieurs concentrations ($p < p_c$). Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont calculées à une fréquence $F = 10.1kHz$ pour différentes valeurs de facteur du forme F_f des NTC.

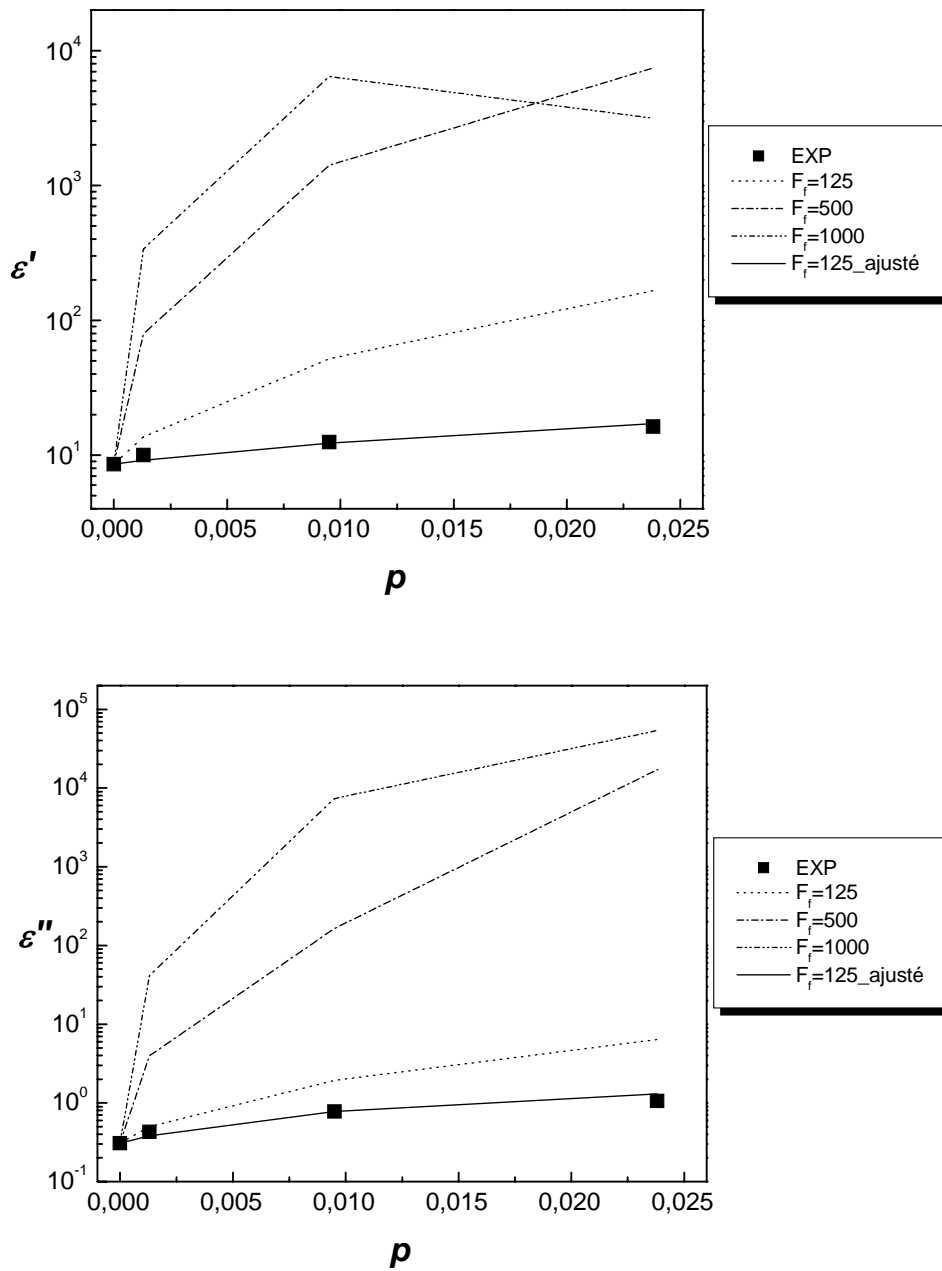


Fig. IV.14 : Calcul, à l'aide de la loi EMTSC, des deux parties de la permittivité complexe ϵ' (a) et ϵ'' (b) pour plusieurs concentrations ($p < p_c$). Les valeurs de ϵ' et ϵ'' sont calculées à une fréquence $F = 1\text{MHz}$ pour différentes valeurs de facteur du forme F_f des NTC.

D'après les figures IV.13 et IV.14, nous observons une croissance des deux parties de la permittivité complexe ε' et ε'' avec le facteur de forme pour les concentrations des NTC étudiées ($p < 2,4\%$). Ce comportement indique que la réponse diélectrique des polymères chargés des NTC peut être contrôlée en jouant sur le facteur de forme [21]. Cependant, d'autres paramètres influent sur cette réponse et qui devraient être pris en compte, au premier rang desquels l'état de dispersion des NTC dans la matrice polymérique.

IV-1.4.2 Application de la loi de Lichtenecker

La détermination de ε' et ε'' en fonction de la fraction volumique des NTC, à l'aide de la loi de Lichtenecker, est reportée sur les figures IV.15 (a) et (b) pour deux fréquences $F = 10,1kHz$ et $F = 1MHz$ respectivement. Ces figures montrent que les valeurs calculées de ε' et ε'' sont inférieures aux valeurs mesurées. De plus, l'ajustement de la loi de Lichtenecker avec les points expérimentaux en considérant la permittivité de carbone comme paramètre ajustables n'est pas possible.

Dans le domaine des micro-ondes, les figures IV.16(a) et (b) représentent les prévisions respectives de la loi Lichtenecker pour deux fréquences $F = 1GHz$ et $F = 5GHz$. Ces prévisions sont en accord avec les résultats expérimentaux uniquement pour $F = 1GHz$. Pour $F = 5GHz$, nous avons effectué un ajustement de la loi Lichtenecker pour rapprocher les valeurs calculées des valeurs mesurées en considérant la partie imaginaire de la permittivité du carbone comme un paramètre ajustable $\varepsilon_c'' = 1,15 \times 10^7$. Les valeurs la permittivité de la matrice pour les deux fréquences $F = 1GHz$ et $F = 5GHz$ sont respectivement $\varepsilon_m = 5,903$ et $\varepsilon_m = 3,591$.

D'une façon générale, nous concluons que les approches analytiques même les plus récentes (loi de Lagarkov EMTSC) n'ont pas pu donner une description complète de la réponse diélectrique dans la plage de concentrations et de fréquences étudiées. Les faiblesses des lois de mélanges sont bien identifiées dont les principaux facteurs de leur échec sont évoqués dans le chapitre III. A ces facteurs s'ajoute la forme géométrique des NTC qui peut donner naissance à une mésostructure encore plus complexe.

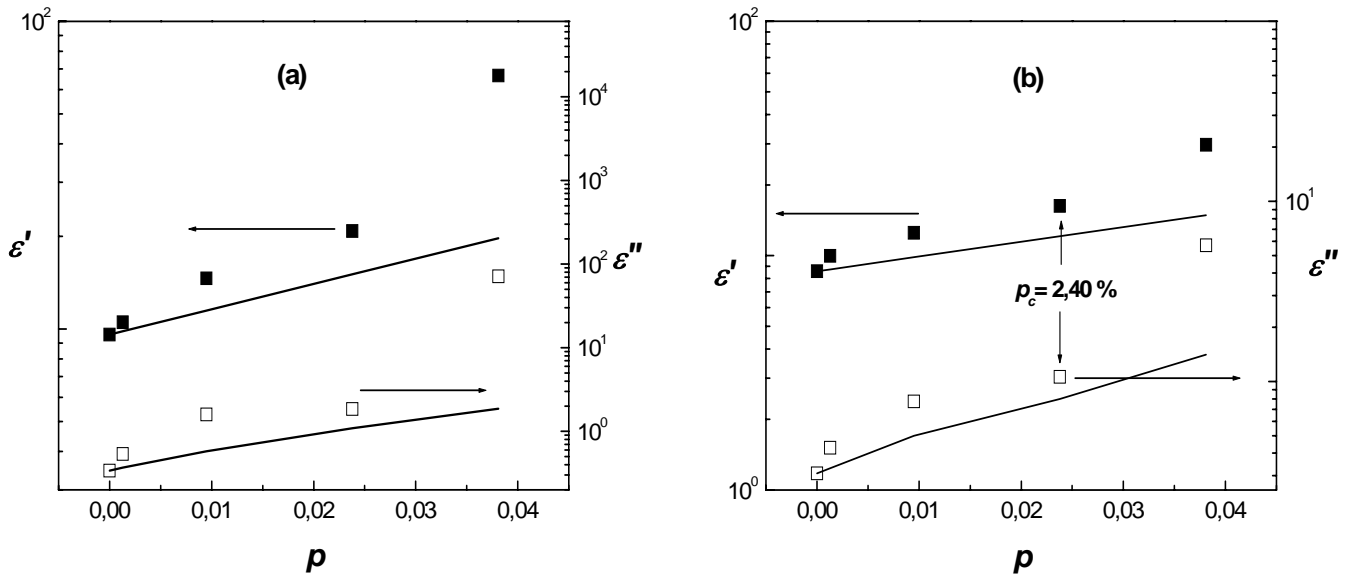


Fig. IV.15 : Prévisions de la loi de Lichtenecker (courbes continues) des variations des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p en basses fréquences. (a) $F = 10,1\text{kHz}$. (b) $F = 1\text{MHz}$.

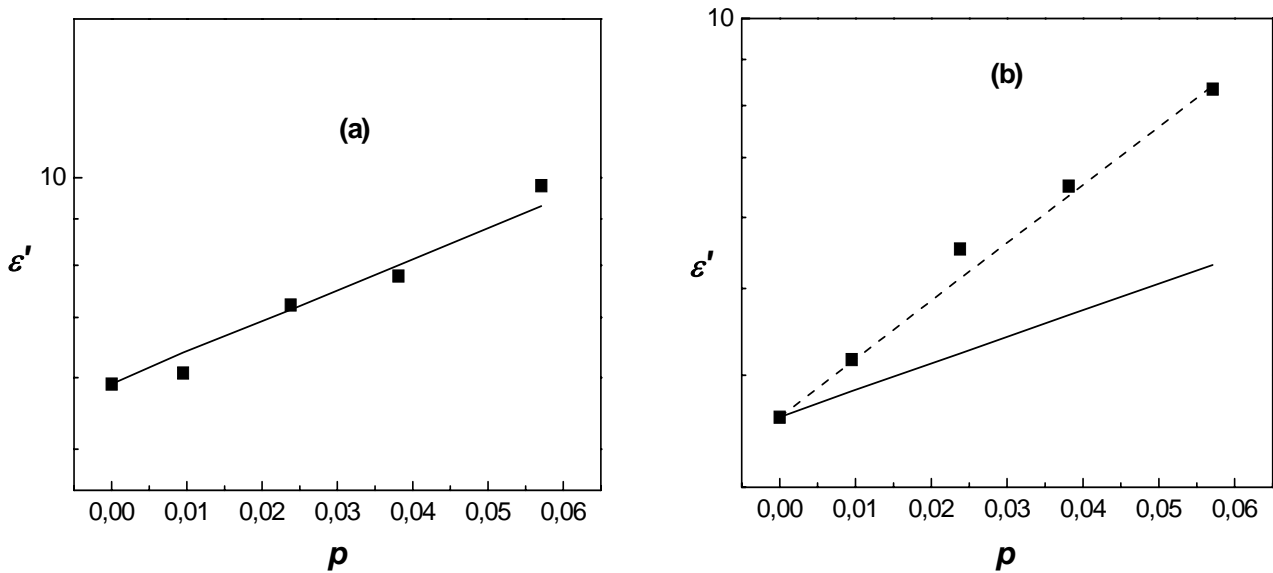


Fig. IV.16 : Prévisions de la loi de Lichtenecker (courbes continues) des variations des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p dans le domaine des micro-ondes. (a) $F = 1\text{GHz}$. (b) $F = 5\text{GHz}$. La ligne en pointillés (figure de droite) sont obtenues par ajustement.

VI-1.5 Propriétés mécaniques

Nous abordons à présent les propriétés mécaniques des nanocomposites époxyde/NTC. La mesure du module élastique complexe E^* est réalisée à la fréquence fixe de 1Hz et dans l'intervalle de température $150-550\text{K}$. La figure VI.17 est une représentation de la partie réelle E' du module complexe E^* de la matrice seule et pour les composites de 0,95, 2,38 et 3,81% des nanotubes de carbone en fonction de la température. On distingue entre deux régions de comportement en fonction de la température :

- de basses températures à l'ambiante, la matrice époxyde est à l'état vitreux et le module d'Young E' demeure quasi-constant aux alentours de $0,32\text{GPa}$. L'énergie mise en jeu dans les interactions entre les segments est supérieure à celle de l'agitation thermique. Dans ce domaine de température, on observe une légère augmentation du module E' en présence des NTC.
- quand la température augmente, une chute significative du module E' de presque deux ordres de grandeur est observée pour une température de relaxation associée à la température de transition vitreuse $T_g \approx 55^\circ\text{C}$ qui résulte d'un mouvement collectif des macromolécules.

La figure IV.18, ci-dessous, représente les variations avec la température de l'angle de perte $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ (rapport de la partie imaginaire et de la partie réelle du module complexe), caractéristique des pertes mécaniques. Les phénomènes de relaxation sont caractérisés par un maximum correspondant à la température T_g de la matrice. En présence des nanotubes de carbone, les pics des courbes sont décalés vers les températures supérieures indiquant une augmentation de quelques degrés de la température T_g . La faible diminution de $\tan \delta$ quand la concentration des NTC augmente peut être expliquée par une légère réduction de la mobilité des macromolécules de la matrice proche de la surface des nanotubes de carbone à la température T_g .

D'une façon globale, les propriétés mécaniques de la matrice (module mécanique complexe) ne sont modifiées que légèrement en présence des NTC [12]. Ce résultat peut être lié principalement à l'état d'arrangement spatial des NTC qui produit un faible renforcement de la matrice.

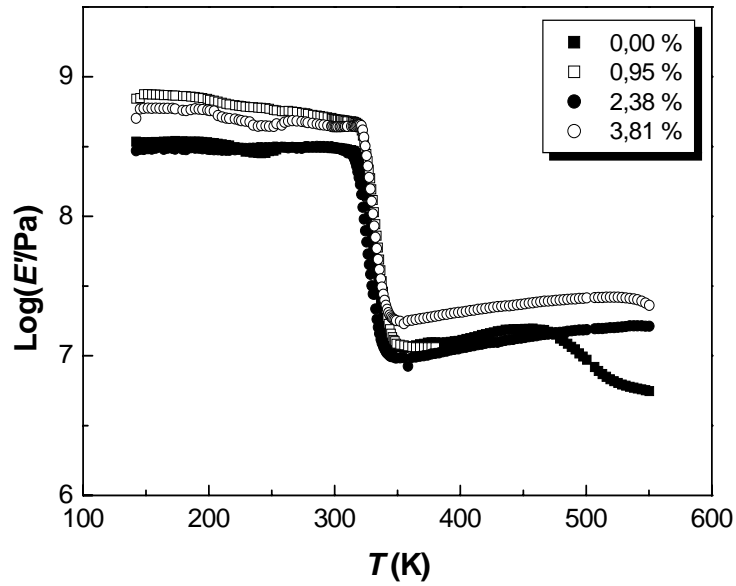


Fig. IV.17 : Variations de la tangente de l'angle de perte $\tan \delta$, en fonction de la température pour quatre concentrations de NTC.

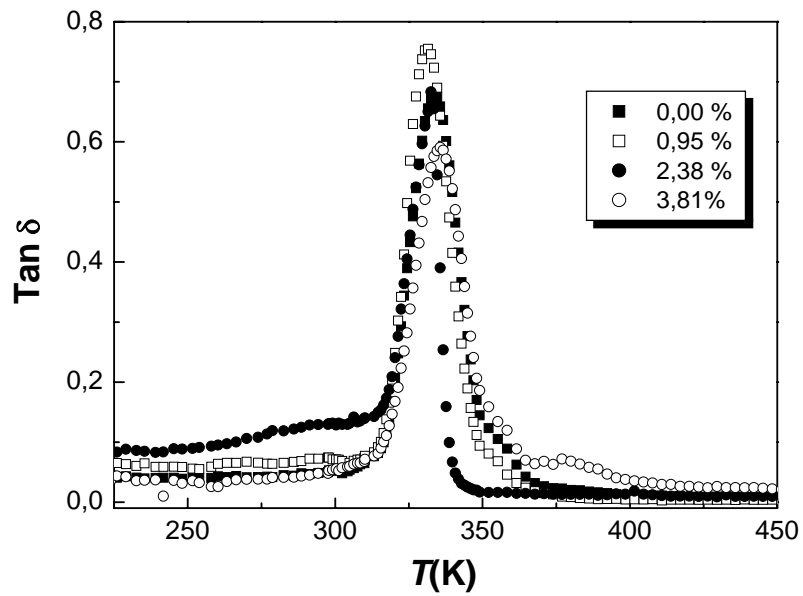


Fig.VI.18 : Variations du module d'Young E' en fonction de la température pour quatre concentrations.



Partie II:

IV-2 Etude des nanocomposites latex/nanotubes de carbone multiparois

Dans cette 2^{ème} partie de ce chapitre, nous étudions les propriétés électriques (conductivité, permittivité) d'une deuxième série d'échantillons préparée avec les mêmes nanotubes de carbone multiparois en remplaçant la matrice époxyde par une matrice latex amorphe de poly(styrène-co-arcylate de butyle). Le procédé d'élaboration de cette série a été présenté dans le chapitre II. Nous comparons les propriétés étudiées avec celles obtenues pour la 1^{ère} série époxyde/NTC.

Il est à signaler que les dimensions des échantillons latex/NTC ne permettent pas d'effectuer des mesures diélectriques à basses fréquences.

IV-2.1 Propriétés électriques

IV-2.1.1 Conductivité statique

Les mesures de la conductivité électrique en fonction de la concentration des nanotubes de carbone sont reportées sur la figure II.7 du chapitre II. La transition isolant-conducteur s'établit à une concentration volumique de l'ordre de 1,2%. Cette valeur du seuil de percolation est comparable avec celle obtenue sur des composites à base des NTC monoparois [22] et ceux à base de courtes fibres de carbone [23].

La figure IV.19 est une représentation en échelle semi-logarithmique de la conductivité σ_{dc} en fonction de la concentration ($p > p_c$) exprimée en $P^{-1/3}$. Cette figure montre une relation de linéarité entre $\log \sigma_{dc}$ et $P^{-1/3}$ avec un coefficient de corrélation $R = 0,96$. Ce comportement est caractéristique d'un mécanisme de conduction par effet tunnel [24, 25] où la conduction se fait à travers des films minces de la matrice.

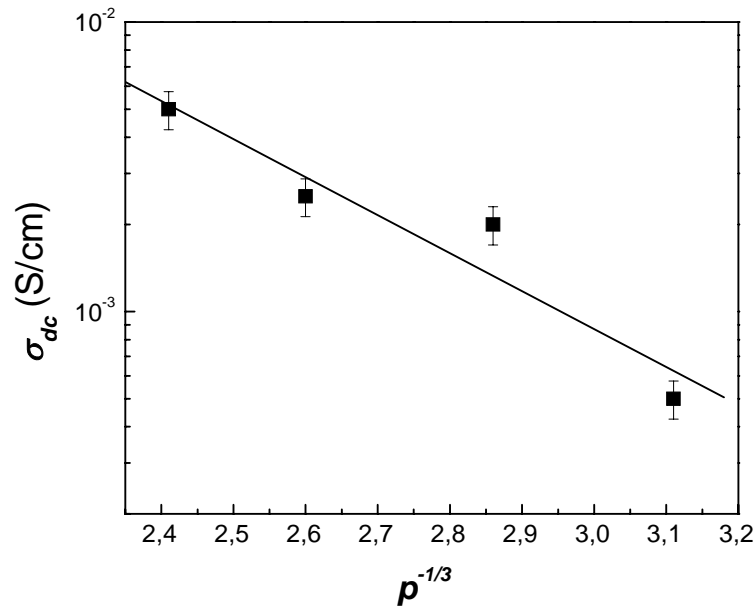


Fig. IV.19 : Comportement de la conductivité en fonction de la concentration au dessus du seuil de conduction 1,2% (3,33%, 4,29%, 5,71% et 7,14%).

IV-2.1.2 Etat de dispersion : Facteur de forme

La qualité de la dispersion des nanotubes dans la matrice a un effet crucial sur les propriétés finales du matériau. Les images de microscopie électronique en transmission ont montré une dispersion homogène des NTC sans formation d'agglomérats (Chap. II). D'autre part, l'utilisation de la relation de I. Balberg : $F_f p_c \cong 3$ (équation IV.1) permet de remonter au facteur de forme F_f des NTC et par conséquent de connaître l'état de dispersion des NTC. A partir de cette relation (IV.1) et en connaissant le seuil de percolation des nanocomposites latex/NTC, la valeur de facteur de forme peut être déterminée:

$$F_f \approx 250$$

Cette valeur moyenne du facteur de forme indique une distribution uniforme des NTC avec peu d'agrégats.

IV-2.2 Etude des propriétés diélectriques en micro-ondes

L'étude diélectrique des nanocomposites latex/NTC est effectuée dans le domaine de micro-ondes. Sur les figures IV.20, sont présentés les spectres obtenus des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe. Ces spectres montrent un comportement analogue à ce que nous avons observé pour la série époxyde/NTC : une décroissance monotone de la permittivité lorsque la fréquence augmente.

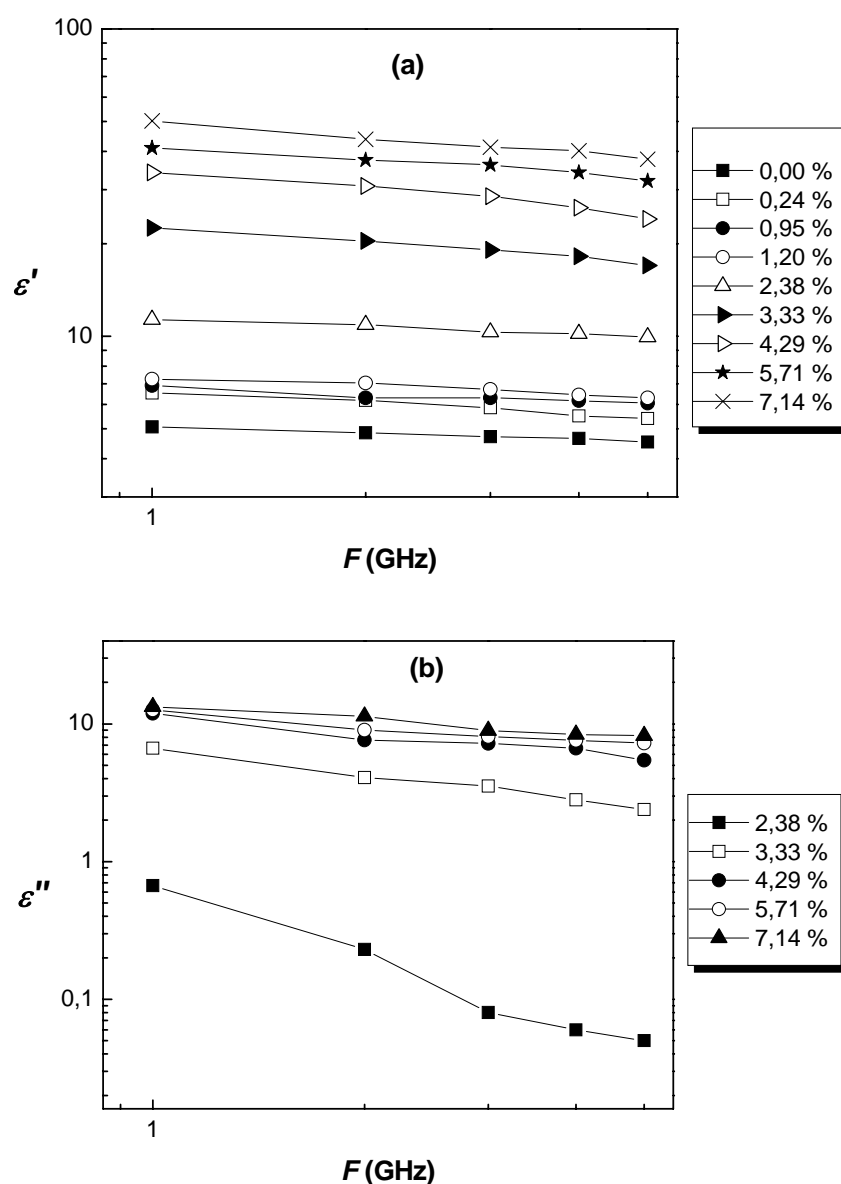


Fig. IV.20 : Spectres des deux parties (a) réelle ε' et (b) imaginaire ε'' de la permittivité complexe dans le domaine des micro-ondes à plusieurs concentrations en NTC.

Pour la partie imaginaire de la permittivité complexe ε'' on n'a représenté que les résultats obtenus sur les échantillons de concentrations supérieures ou égales à 2,38%, les échantillons les moins chargés ont une permittivité ε'' inférieures ou de l'ordre de la sensibilité de mesure (5%) et donc leurs spectres sont non significatifs.

IV-2.2.1 Etude en fonction de la fréquence

En représentation logarithmique (Figures IV.20), les variations des deux parties réelle ε' et imaginaire ε'' de la permittivité complexe en fonction de la fréquence F sont linéaires, cela conformément aux loi de puissance de type $\varepsilon' - \varepsilon'_\infty \propto F^{-b'}$ et $\varepsilon'' \propto F^{-b''}$. b' et b'' étant deux constantes positives.

Cette loi s'applique aux spectres expérimentaux avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 \cong 0,98$). Les valeurs obtenues des exposants b' et b'' dépendent de la concentration p : b' augmente avec la concentration de 0,07 à 0,20 et b'' décroît de 1,69 à 0,32. L'ordre de grandeur de ces valeurs est proche de celui trouvé pour des composites similaires [26, 27].

La comparaison des variations de b' et b'' en fonction de la concentration normalisée à la concentration seuil $\frac{P}{P_c}$ avec celles obtenues pour les composites EAB/NC étudiés dans le chapitre III, est représentée sur la figure IV.21(a) et (b). Ces figures, montrent un comportement de b' et b'' qui diffère d'une série à l'autre. En effet, pour la série d'échantillons EAB/NC à base de noir de carbone, le paramètre b' montre une croissance plus importante avec la concentration normalisée $\frac{P}{P_c}$ par rapport à la série à base de nanotubes de carbone comme c'est illustré sur la figure IV.21(a). Par ailleurs, les valeurs de l'exposant b'' présentent un comportement opposé pour les deux types de composites ; une croissance avec $\frac{P}{P_c}$ pour la série EAB/NC, et une diminution pour la deuxième série (Fig. IV.21(b)).

L'origine des différentes allures de b' et b'' peut être liée aux propriétés des constituants de chaque composite comme la nature et le type de la matrice, la taille et la forme des inclusions, leur arrangement dans les matrices,...etc. Cependant, une interprétation de

différents comportements observés demeure assez difficile et incomplète tant que la signification physique de ces exposants n'est pas connue [27], et qu'une fonction explicite en fonction de la concentration permettant d'encadrer ses variations n'existe pas encore.

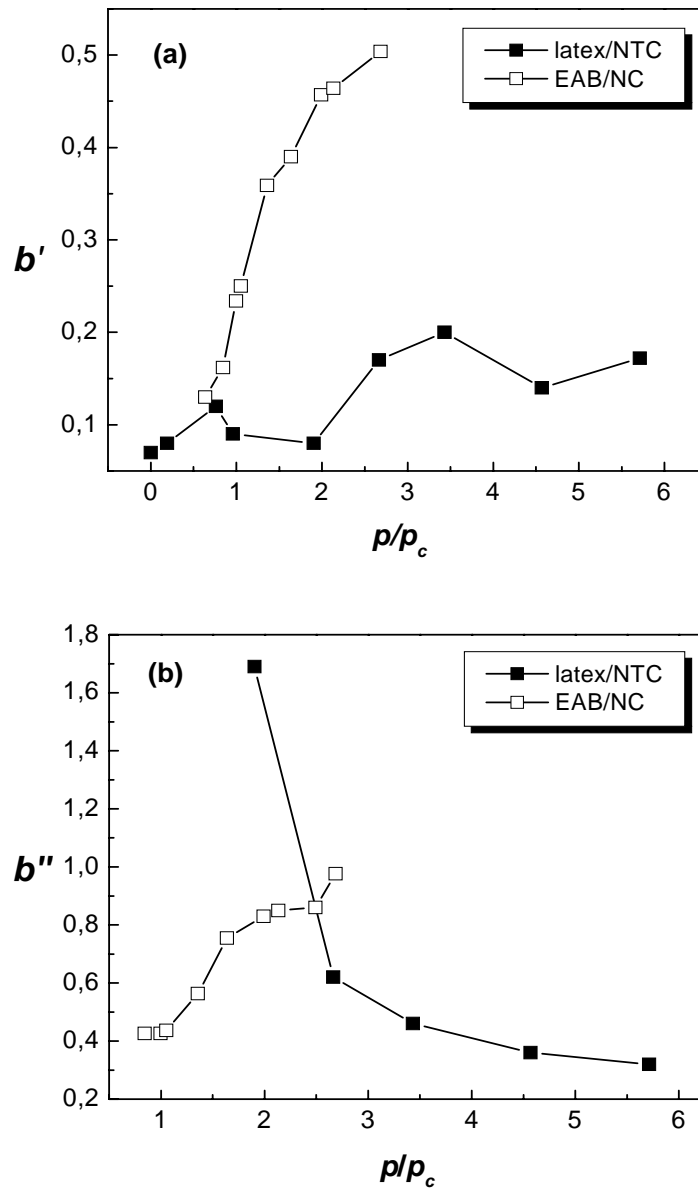


Fig. IV.21 : Variations des paramètres b' (a) et b'' (b) en fonction de la concentration normalisée à la concentration seuil $\frac{p}{p_c}$ pour les deux séries de composites EAB/NC et latex/NTC.

IV-2.2.2 Etude en fonction de la concentration : loi de Lichtenecker

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'étude de la permittivité complexe des composites latex/NTC est limitée dans le domaine des micro-ondes. Les figures IV.22(a) et (b) présentent les variations des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe en fonction de la concentration volumique des NTC pour les fréquences respectives $F = 1\text{GHz}$ et $F = 5\text{GHz}$.

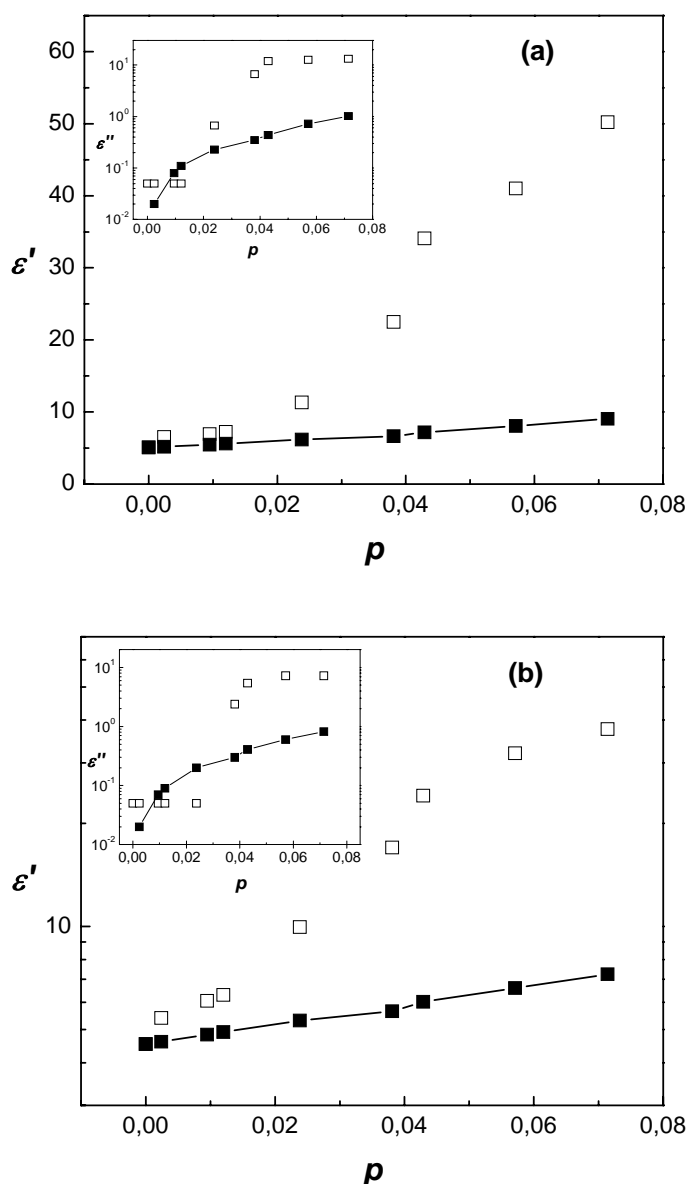


Fig. IV.22 : Prévisions de la loi de Lichtenecker (courbes continues) des variations des deux parties ε' et ε'' de la permittivité complexe (points carrés) en fonction de la fraction volumique de noir de carbone p dans le domaine des micro-ondes. (a) $F = 1\text{GHz}$. (b) $F = 5\text{GHz}$.

Les prévisions de la loi Lichteneker sont également présentées (courbes continues) en utilisant les valeurs respectives de la permittivité de la matrice et des NTC $\varepsilon_m = 5,07$ et $\varepsilon_c = 0 - j1,8 \times 10^5$ pour $F = 1\text{GHz}$ et $\varepsilon_m = 4,53$ et $\varepsilon_c = 0 - j3,6 \times 10^4$ pour $F = 5\text{GHz}$.

D'après les figures IV.23, nous déduisons que la loi de Lichteneker ne décrit pas le comportement réel de ε' et ε'' . Considérer la permittivité de carbone comme paramètre ajustable n'a apporté qu'une amélioration très limitée.

Ce résultat était attendu en raison des limitations de la plupart des lois de mélanges proposées dans la littérature. Ces limitations sont expliquées et discutées dans la 1^{ère} partie de ce chapitre pour les composites époxyde/NTC et aussi dans le chapitre III lors de la modélisation des composites éthylène-co-acrylate de butyle/noir de carbone.

IV-2.3 Eléments de comparaison entre les deux séries d'échantillons

D'après les résultats que nous avons présentés, l'influence de la matrice paraît clairement sur les propriétés électriques et diélectriques des deux polymères (matrice époxyde, matrice latex) chargés par les mêmes NTC multiparois [29]. Les différences des propriétés de ces deux séries d'échantillons sont discutées ci-dessous.

IV-2.3.1 Position du seuil de percolation

Les mesures de la conductivité statique σ_{dc} , en fonction de la concentration des NTC ont mis en évidence un comportement caractéristique de percolation pour les deux séries d'échantillons. Cependant, nous avons relevé, pour la 2^{ème} série, une valeur du seuil inférieure (de l'ordre de 1,2%) à celle observée pour la 1^{ère} série époxyde/NTC ($\approx 2,4\%$). Ce résultat indique la sensibilité de la position du seuil de percolation au type et à la nature de la matrice utilisée. En effet, les différentes propriétés intrinsèques de chaque matrice (viscosité, masse molaire, ...) conditionnent l'état d'organisation des NTC dans chaque matrice.

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I, le mode d'élaboration a aussi une influence sur la mésostructure et donc sur les propriétés macroscopiques de ces matériaux. Les deux séries latex/NTC et époxyde/NTC sont fabriquées avec deux modes différents

(Chap. II). Nous notons, en particulier, l'utilisation d'une concentration de 1% du tensioactif (SDS) pour disperser les NTC dans la matrice latex. Il semble que cette concentration est peu adéquate car elle n'a pas donné lieu aux interactions attractives de déplétion entre les NTC.

IV-2.3.2 Influence sur la réponse diélectrique

Nous rappelons que, la taille des films des échantillons de la 2^{ème} série n'a pas permis d'effectuer des mesures diélectriques à basses fréquences. La comparaison des spectres des deux séries est donc limitée dans le domaine des micro-ondes.

La figure IV.23 ci-dessous, illustre la différence du comportement diélectrique des deux séries d'échantillons pour une fréquence $F = 5GHz$. Les valeurs de la permittivité des composites avec la matrice latex sont nettement supérieures aux celles observées dans le cas composites formés avec la matrice époxyde, cela est dû en grande partie à la présence des agglomérats de grande taille dans cette dernière. Nous avons tenté de limiter la tendance des NTC à s'agglomérer en utilisant un tensioactif (Tergitol NP-7). Cependant, cette démarche n'a pas amélioré la qualité de dispersion pour les raisons que nous avons expliquées dans la première partie de ce chapitre.

L'impact de ces agglomérats s'est observé également au niveau des pertes diélectriques qui sont pratiquement nulles quelle que soit la concentration des NTC dans le matrice époxyde.

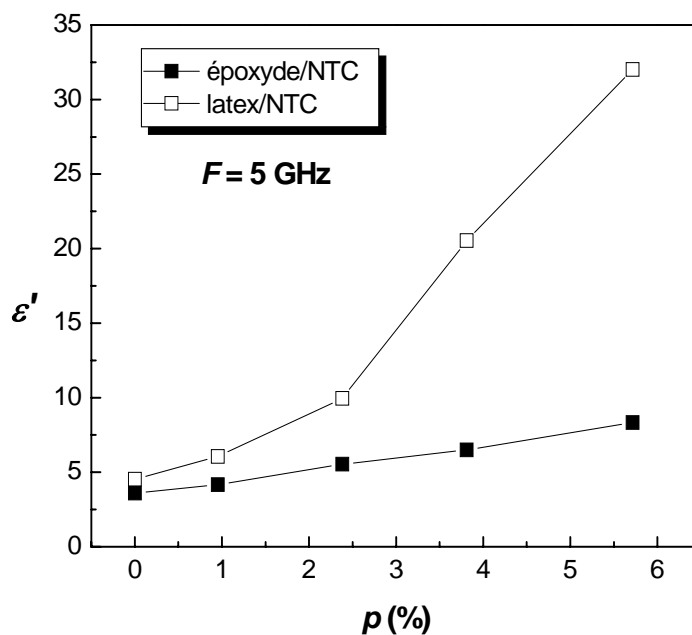


Fig. IV.23: Effet du choix de la matrice sur la partie réelle de la permittivité complexe pour les nanocomposites latex/NTC et époxyde/NTC pour une fréquence $F = 5GHz$.

Conclusion

Dans ce quatrième chapitre, nous avons étudié les propriétés électriques et mécaniques des nanocomposites nanotubes de carbone multiparois (synthétisés par la méthode CCVD) dispersés dans deux différentes matrices : époxyde (Araldite D) et latex Poly (styrène-co-acrylate de butyle).

Les mesures de la conductivité statique des deux séries ont montré l'existence d'une concentration seuil p_c à partir de laquelle une transition typique de conduction s'est établie. Ce seuil est de 1,2% pour la série avec matrice latex et de 2,4% pour la série avec matrice époxyde. Cette différence est attribuée principalement à l'état de dispersion des NTC dans les deux matrices mis en évidence par des observations de Résiscope. Ces observations ont montré, dans le cas de la série époxyde/NTC, une distribution bimodale: des NTC sont regroupés en agglomérats coexistant avec des NTC individuels. L'utilisation d'un tensioactif neutre (Tergitol NP-7) n'a pas amélioré la qualité de dispersion. En fait, le tensioactif est utilisé en excès; cela a donné naissance à des interactions attractives entre les nanotubes de carbone connue sous le nom du phénomène de déplétion.

En remplaçant la matrice époxyde par la matrice latex, les propriétés électriques de la série NTC/Poly (styrène-co-acrylate de butyle) sont modifiées : un seuil de percolation bas est obtenu avec une permittivité plus grande. Les propriétés intrinsèques des deux matrices associées aux modes d'élaboration des deux séries ont également un effet sur les propriétés électriques des deux séries.

Enfin, l'étude des variations de la permittivité complexe en fonction de la fraction volumique des NTC a mis en évidence les limitations des lois de mélanges pour décrire la réponse diélectrique des ces milieux hétérogènes, y compris, la loi de Lagarkov récemment développée pour les polymères chargés d'inclusions allongées. Outre les points de faiblesses de ces lois discutées dans les chapitres III et IV, nous signalons, que ces lois ignorent tout rôle de la matrice sur la réponse diélectrique des polymères chargés.

Références du chapitre IV

- [1] C.A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang, P. C. Eklund, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 460.
- [2] S. P. Milo, A. H. Windle, *Adv. Mater.* **11** (1999) 937.
- [3] Q. Zhang, L. Archer. *Langmuir.* **18** (2002) 10435.
- [4] J.N. Coleman, S. Curran, A. Dalton, A.P. Davey, B.Mc. Carrthy, W. Blau, R.C. Barklie, *Phys. Rev. B.* **58** (1998) R 7412,
- [5] K. Kiyasaka, K. Watanabe, E. Iojima, H. Aida, M. Sutima, K. Ishikawa, *Mat. Sci.* **17** (1992) 1610.
- [6] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner, *Phys. Rev. B.* **30** (1984) 3933.
- [7] I. Balberg, N. Binenbaum, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 1465.
- [8] J.C. Dyre, T.B. Schroder, *Rev. Mod. Phys.* **72** (2000) 873.
- [9] S. Barrau, thèse de l'université Paul Sabatier de Toulouse (2004).
- [10] F. Devreux, H. Lecavelier, *Phys. Rev. Lett. L.* **59** (1987) 2585.
- [11] M. Netchtschein, *Electronic Properties of conjugated Polymers*, Springer Series in Solid State Sciences. Vol. **91** Springer, Berlin (1989).
- [12] A. Mdarhri, G. Pecastaings, F. Carmona, M.E. Achour, J.L. Miane, P. Delhaès, Proceedings of the 18^{èmes} Colloque International Optique Hertzienne et Diélectriques OHD 2005, 6-8 Sept. 2005. Hammamet, Tunisie.
- [13] A. Mdarhri, G. Pecastaings, F. Carmona, M.E. Achour, P. Delhaès, J.L. Miane, *Journal of Microwaves and Optoelectronics.* **6(1)** (2007) 38.
- [14] M.E. Achour, Thèse de l'université Bordeaux1 (1986).
- [15] S. Orłowska, Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon (2003).
- [16] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R.D. Voise, J.S. Young. *Chem Mater.* **15** (2000) 1049.
- [17] S. Cui, R. Canet, A. Derre, M. Couzi, P. Delhaès, *Carbon.* **41** (2003) 797.
- [18] B. Vigolo, C. Coulon, A. Pénicaud, P. Bernier, C. Journet, C. Sauder, R. Paillet, P. Poulin, *Science.* **289** (2000) 1331.
- [19] S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne, *Macromolecules.* **36** (2003) 9678.
- [20] B. Vigolo. *Thèse de l'université Bordeaux1* (2002).
- [21] A. N Lagarkov, S. M Matystin, K.N. Rozanov, A.K Sarychev, *Physica A.* **241** (1997) 58.
- [22] P. Potschke, S. M. Dudkin, I. Alig, *Polymer.* **44** (2003) 5023.
- [23] F. Carmona, F. Barrau, P. Delhaès, R. Canet, *J. phys. Lett.* **41** (1980) 531.
- [24] P. Sheng, E.K. Sichel, J.L. Gittleman, *Phys. Rev. Lett.* **40** (1978) 1197.
P. Sheng, *Phys. Rev. B.* **21** (1980) 2180.
- [25] B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse, S. Roth, W.J. Blau, *J. Appl. Phys.* **92** (2002) 4024.
- [26] C. Brosseau, P. Quéffelec, P. Talbot, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1823.
- [27] G.A. Niklasson, *J. Appl. Phys.* **62** (1987) R1-R14.
- [28] C. Brosseau, *J. Appl. Phys.* **91(5)** (2002) 3197.
- [29] A. Mdarhri, F. Carmona, M.E. Achour, P. Delhaès J.L. Miane, Proceedings of The 9^{ème} Journées de Caractérisation des Matériaux et Micro-ondes JCMM 2006, 29-31 Mars 2006 à Saint Etienne.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été consacré principalement à l'étude des propriétés électriques de trois séries de composites isolant/conducteur : noir de carbone/éthylène-co-acrylate de butyle, nanotubes de carbone/époxyde et nanotubes de carbone/latex.

La première étude expérimentale a concerné la matrice semi-cristalline éthylène-co-acrylate de butyle chargée de noir de carbone (acétylène). Pour cette série d'échantillons, les mesures de la conductivité statique en fonction de la fraction volumique du carbone ont permis d'identifier la valeur du seuil de conduction à 8,2% associée à un exposant critique t dont la valeur $t = 3,47 \pm 0,20$ est supérieure à celle prévue par la théorie de la percolation $t = 2$. Nous avons ensuite examiné l'influence de la fréquence et de la fraction volumique de noir sur la conductivité et la permittivité complexe. A basses fréquences, l'augmentation de la conductivité a été convenablement décrite par la relation dite universelle de Jonscher. Le comportement observé résulte d'une réduction de la distance moyenne parcourue par les porteurs de charges lorsque la fréquence augmente. Dans la même gamme de fréquence, les deux parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe ont montré un comportement typique qui se caractérise par une augmentation avec la concentration et une diminution lorsque la fréquence croît. Un phénomène de relaxation est observé uniquement pour deux échantillons de concentrations proches du seuil de percolation ; il provient du blocage des charges dans des petits volumes ce qui crée des domaines polarisables donnant lieu à des relaxations de charge d'espace. Par ailleurs, les lois de puissances, issues de la théorie de la percolation, ont pu décrire le comportement critique au seuil de percolation. Les valeurs des exposants x et y déduites de ces lois sont plus proches de celles prévues par l'approche de la polarisation inter-amas que de celles déduites de la théorie de la diffusion anormale. Lorsqu'on se place dans le domaine des micro-ondes, les spectres de la partie réelle et imaginaire de la permittivité montrent une allure d'une fonction décroissante selon une loi de puissance de type $\varepsilon \propto F^{-b(p)}$ où b un paramètre positif dépendant de la concentration.

Dans un deuxième volet, nous avons focalisé notre intérêt sur l'étude de l'influence des déformations mécaniques uniaxiales sur la permittivité complexe en micro-ondes. A quelques différences près, (par exemple, la description de la réponse diélectrique par le modèle de réseau Gaussien GMNM n'est valide qu'à un taux d'étirement maximal de l'ordre de 1,07, alors qu'elle s'étend jusqu'à 1,30 pour les composites SBR/noir de carbone), nous avons largement reproduit les comportements observés dans le travail pionnier de C. Brosseau et coll. sur les composites SBR/noir de carbone. D'abord, les résultats obtenus ont montré une décroissance remarquable des deux parties de la permittivité complexe lorsque le taux d'étirement augmente. Ce comportement est principalement lié à l'effet d'étirement sur la connectivité de noir du carbone dans la matrice. Puis, nous avons mis en évidence, après un cycle d'étirement-relâchement, un effet d'hystérésis de la réponse diélectrique expliqué par l'absence de forces de rappel internes permettant à la structure interne de l'échantillon de retrouver sa forme initiale. Enfin, nous avons montré la conservation du volume des échantillons, contrôlé par le coefficient de Poisson, durant les différents taux d'étirement. Cette étude certes intéressante, pourrait être complétée en faisant intervenir certains paramètres permettant de mieux comprendre l'incidence des forces mécaniques sur les propriétés électromagnétiques des polymères chargés. Dans ce cadre, nous allons étendre cette étude pour explorer l'effet de l'anisométrie des inclusions; cas des nanotubes de carbone. Il pourrait également être d'un grand intérêt d'examiner l'effet des propriétés de la matrice, notamment son degré de cristallinité, ou encore l'influence des conditions opératoires comme la vitesse de déformation, la température, l'humidité... etc.

La deuxième étude expérimentale a été réalisée sur deux séries de composites élaborés par une dispersion du même type de nanotubes de carbone multiparois NTC dans deux matrices: époxyde et latex. Le premier objectif était d'examiner l'effet du facteur de forme des NTC sur les propriétés étudiées, au premier rang desquelles la position du seuil de percolation. Les mesures de la conductivité ont montré des seuils de percolation relativement bas de l'ordre de 1,2% et de 2,4% pour les deux séries NTC/latex et NTC/époxyde respectivement. Pour cette dernière série, les variations de la conductivité, à basses fréquences, ont été convenablement décrite par la relation universelle de Jonscher et le comportement critique au seuil de percolation de la conductivité dynamique et de la constante diélectrique a été décrit par les lois de puissances de la percolation. Par ailleurs, les spectres de la permittivité des deux séries complexe ont montré un comportement comparable avec des composites

similaires. Le deuxième point traité consiste à comparer les résultats obtenus des deux séries de composites. La différence des propriétés électriques (seuil de percolation, réponse diélectrique) entre les deux séries de composites est contribué principalement à l'état de dispersion des NTC dans les deux matrices. En effet, dans le cas de la série NTC/époxyde, nous avons mis en évidence, à l'aide de Résiscope, l'existence d'agglomérats de grande taille ce qui affecte en grande partie ses propriétés électriques. L'utilisation du tensioactif neutre, Nonylphénol éther, n'a pas eu d'effet dispersant et, par conséquent, les propriétés mesurées (électriques, mécaniques) ne sont pas modifiées. Cela a été principalement attribué à la concentration élevée du tensioactif qui a donné naissance à des interactions d'attraction dites de déplétion entre les NTC, phénomène bien connu dans le domaine des systèmes colloïdaux.

En résumé, l'exploitation optimale des caractéristiques remarquables des NTC dans l'ingénierie des polymères chargés passe d'abord, par l'amélioration de leur propriétés en utilisant des techniques de synthèse plus performantes et ensuite, par l'optimisation des méthodes de leur insertion dans des matrices isolantes. Pour ce dernier point, plusieurs scénarios sont actuellement en cours de développement comme par exemple la fonctionnalisation de la surface des NTC.

Pour finir, nous citons la problématique de la modélisation de la réponse diélectrique à partir des approches analytiques proposées dans la littérature. La plupart de ces approches sont limitées à des cas spécifiques. Pour contourner de ce problème, nous avons adapté ces approches moyennant d'un certain nombre de paramètres ajustables. Ainsi, seules les lois de Sotlzle et de McLachlan semblent mieux représentatives des résultats expérimentaux pour la série noir de carbone/éthylène-co-acrylate. Dans le cas des composites à base des NTC, la loi récente de Lagarkov EMTSC est ajustée, dans son domaine de validité (basses fréquences et pour $p < p_c$), au comportement réel alors que la loi Lichtenecker ne reproduit les variations de la permittivité qu'en micro-ondes. Il est donc nécessaire, d'avoir recours à d'autres méthodes qui permettent de traiter les matériaux comportant des inclusions de forme géométriques plus complexes, dont les concentrations sont importantes, et de décrire mieux les mécanismes impliqués. Aussi, le problème de l'arrangement spatial des inclusions dans la matrice doit être considéré. Une alternative pour traiter de tels problèmes, de manière systématique est l'utilisation des méthodes numériques qui connaissent actuellement un grand essor.