



Titre: Contrôle de l'alignement des nanotubes de carbone multiparois à l'intérieur d'un polymère et d'un matériau composite multi-échelles à l'aide d'un champ électrique
Title:

Auteur: Maxime Arguin
Author:

Date: 2014

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Arguin, M. (2014). Contrôle de l'alignement des nanotubes de carbone multiparois à l'intérieur d'un polymère et d'un matériau composite multi-échelles à l'aide d'un champ électrique [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1377/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1377/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Daniel Therriault, & Frédéric Sirois
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CONTRÔLE DE L'ALIGNEMENT DES NANOTUBES DE CARBONE
MULTIPAROIS À L'INTÉRIEUR D'UN POLYMÈRE ET D'UN MATÉRIAU
COMPOSITE MULTI-ÉCHELLES À L'AIDE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

MAXIME ARGUIN

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

AVRIL 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CONTRÔLE DE L'ALIGNEMENT DES NANOTUBES DE CARBONE
MULTIPAROIS À L'INTÉRIEUR D'UN POLYMÈRE ET D'UN MATÉRIAU
COMPOSITE MULTI-ÉCHELLES À L'AIDE D'UN CHAMP ÉLECTRIQUE

présenté par : ARGUIN Maxime

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès science appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJJI Abdellah, Ph.D., président

M. THERRIAULT Daniel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. SIROIS Frédéric, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. TAVARES Jason R., Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

Dans un premier temps, j'aimerais remercier le Professeur Daniel Therriault et le Professeur Frédéric Sirois qui ont joué le rôle de co-directeur de ma maîtrise. Sans eux, ce projet n'aurait pas été possible. D'abord, je tiens à les remercier pour le soutien moral et technique qu'ils m'ont apporté durant toute ma maîtrise. De plus, je tiens à les remercier pour tous les conseils qu'ils m'ont donnés qui m'ont permis de m'améliorer surtout au niveau de la rédaction de mon travail. Aussi, je tiens à remercier spécialement le Professeur Frédéric Sirois pour tous ses conseils au niveau électrique qui était ma plus grande faiblesse pour ce projet.

Dans un deuxième temps, j'aimerais remercier les organismes CRSNG et FQRNT pour les bourses qui m'ont été accordées. Ces bourses ont été ma principale source de revenu pendant tout le projet.

Dans un troisième temps, j'aimerais remercier Rouhollah Dermanaki Farahani, Nicolas Guérin et Xavier Cauchy pour tous les conseils qu'ils m'ont donnés tout au long de ma maîtrise. Ces judicieux conseils ont été très importants pour la réussite de mon projet.

Dans un quatrième temps, j'aimerais remercier tous les membres du LM², notamment Anne-Marie Lanouette et Renaud Passieux, pour le support moral qu'ils m'ont apportés. Ces personnes ont été de très bons collègues et certains sont même devenus des amis.

Dans un cinquième temps, j'aimerais remercier mes parents et ma copine. Ils ont été une source d'inspiration pour moi et ils m'ont aussi apporté un très grand support moral pendant toute la durée de ma maîtrise.

RÉSUMÉ

Les matériaux composites possèdent de très bonnes propriétés mécaniques tout en étant extrêmement légers, ce qui fait d'eux un excellent choix pour remplacer les structures métalliques des avions. Ces matériaux possèdent cependant une conductivité électrique faible comparée aux métaux, limitant leur utilisation pour des applications électriques telles que les systèmes de retour de courant. Les composites à fibres de carbone, par exemple, possèdent une conductivité électrique dans le sens des fibres relativement élevée, mais la résistance entre les plis réduit la conductivité électrique à travers l'épaisseur par un facteur 1000. Cela résulte à une mauvaise diffusion du courant dans l'épaisseur et une génération de chaleur lorsqu'un courant électrique est injecté dans un panneau. Pour cette raison, la conductivité électrique des composites doit être améliorée pour que ces matériaux soient utilisés pour des applications électriques.

Ce mémoire présente une méthode pour améliorer la conductivité électrique des composites dans un sens préférentiel, c'est-à-dire perpendiculaire aux plis. Ainsi, des nanotubes de carbones (NTCs) multiparois ont été intégrés à la matrice du composite pour fabriquer des composites multi-échelles. Un champ électrique a été utilisé pour contrôler la distribution des NTCs. Les expériences d'alignement sur l'époxy renforcé à 0.01 % massique ont montré une réduction de la résistivité électrique par quatre ordres de grandeur. Cette baisse de résistivité est associée à la formation d'une microstructure filamenteuse allant d'une électrode à l'autre, créant un chemin de conduction préférentiel.

Par la suite, le procédé de « hand lay-up » a été modifié afin de permettre l'application d'un champ électrique pendant la fabrication de composites. Ainsi, en appliquant un champ de 60V/mm, il a été possible d'améliorer la conductivité électrique à travers l'épaisseur du matériau par 36 % et 99 % en utilisant une concentration de NTCs de 0.01 % et 0.1 % massique, respectivement. Cette amélioration, plutôt modeste, ne permet pas encore d'atteindre une diffusion du courant suffisante, mais il s'agit d'une méthode potentielle pour y parvenir.

Enfin, ce projet montre le potentiel d'utiliser un champ électrique pour aligner des NTCs et ainsi augmenter la conductivité électrique des composites multiéchelles tout en gardant une concentration massique faible de nanoparticules. De plus, cette méthode a l'avantage d'être facilement exploitable avec différents procédés de fabrication des composites couramment utilisés dans l'industrie.

ABSTRACT

Composite materials are lightweight and have very good mechanical properties which make them a good alternative to metallic structures traditionally used in aircraft. However, these materials have a very low electrical conductivity compared to metal which limits their use for electrical application such as current return network. For example, carbon fiber composites have relatively good in-plane conductivity but a resistance between each ply, generated by the epoxy, reduced the conductivity through the thickness of the material by a thousand. The anisotropy results in a poor current diffusion through each layer of the composite and heat generation at surface when an electric current is applied on a composite panel. For this reason, the electrical conductivity of carbon fibers composite must be improved to be used for electrical applications.

This thesis shows a new procedure to enhance the electrical conductivity of composite material in a preferential way (i.e., through the thickness). Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were added to the epoxy matrix of a composite to create multiscale composite. An electric field was also used to control the global distribution of the NTCs. Alignment results made on a UV epoxy reinforced with 0.01wt.% of MWCNTs showed a decrease of the resistivity by four orders of magnitude. This decrease of resistivity was also associated with formation of a filamentary microstructure that goes from one electrode to the others creating preferential conduction pathways.

Afterwards, a hand lay-up process was modified to incorporate electric field alignment during the manufacturing of the composite. An improvement of the conductivity of 36% and 99% were obtained when an electric of 60V/mm were used to align the nanoparticles in multiscale composites containing 0.01wt.% and 0.1wt.% of MWCNTs, respectively. However, these modest improvements were still not enough to reach a complete current diffusion through the thickness but this technique is still a potential way to achieve it.

Finally, the project shows the potential of using electric field induced alignment of the MWCNTs to improve the conductivity of multiscale composite. Furthermore, this technique has the advantage to be suitable to other common manufacturing processes using in the industry.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	V
TABLE DES MATIÈRES	VI
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	IX
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XI
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	3
1.1 Nanorenforts et nanocomposites	3
1.1.1 Particules conductrices	3
1.1.2 Conductivité des nanocomposites	5
1.1.3 Dispersion dans un polymère	8
1.2 Composite multiéchelles	9
1.2.1 Modification de la fibre.....	10
1.2.2 Modification de la matrice	12
1.2.3 Comparaison des approches	13
1.3 Alignement des particules	14
1.3.1 Alignement par champ magnétique.....	14
1.3.2 Alignement par champ électrique	15
CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET PERTINENCE DE L'ARTICLE	22
2.1 Démarche du travail de recherche	22
2.2 Présentation de l'article et cohérence avec les objectifs de recherche	23

CHAPITRE 3	24
ARTICLE 1: ELECTRIC FIELD-INDUCED ALIGNMENT OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN POLYMER AND MULTISCALE COMPOSITES	24
3.1 Introduction	25
3.2 Experimental methods	27
3.2.1 Alignment in polymer	27
3.2.2 Multiscale composite fabrication	30
3.3 Results and discussion	33
3.3.1 Alignment in polymer	33
3.3.2 Alignment in multiscale composites	38
3.4 Conclusion	40
CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES	42
CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE	44
5.1 Effet de l'anisotropie	44
5.2 Adaptation du procédé pour applications industrielles	47
CONCLUSION	48
BIBLIOGRAPHIE	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 : Comparaison entre les deux approches pour la fabrication de composites multiéchelles [18].....	13
Tableau 3-1 : Electrical properties of multiscale composite samples for each MWCNT loading and electric field intensity used in the experiments	38

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Schéma des nanoparticules utilisées pour accroître la conductivité électrique des polymères.	4
Figure 1-2 : Schéma des applications électriques des matériaux en fonction de leur conductivité électrique [11].	6
Figure 1-3 : Résistivité électrique d'un nanocomposite en fonction de la concentration de nanotubes de carbone montrant la méthode pour déterminer le taux de percolation	7
Figure 1-4 : Effet de la dispersion et de la distribution des nanotubes de carbone sur le taux de percolation [11].	8
Figure 1-5 : Approches possibles pour l'élaboration de composites multiéchelles [18]	10
Figure 1-6 : Schéma illustrant le mécanisme d'alignement des nanotubes dans un champ électrique DC basé sur la théorie du "double layer"	17
Figure 1-7 : Microstructure inhomogène obtenue suite à l'application d'un champ électrique continu de 100V/cm pendant 240 min [33].....	17
Figure 1-8 : (a) Paramètres importants pour la détermination analytique de la rotation d'un NTCs par champ électrique AC [33]; (b) Influence des NTCs sur les lignes de champs dans le médium; (c) Forces résultantes de la diélectrophorèse	19
Figure 1-9 : Schéma illustrant les mécanismes d'alignement avec un champ électrique AC; (a) dispersion aléatoire; (b) rotation des NTCs par diélectrophorèse; (c) translation des NTCs par force électrostatique; (d) Formation de chemins conducteurs	21
Figure 3-1 : Schematic of (a) the mould used for electric field alignment in nanocomposite and (b) the stacking sequence of the modified hand lay-up process used for the manufacturing of multiscale composites in which the nanoparticles were aligned with an electric field during the manufacturing.....	29
Figure 3-2 : (a) Sample holder used for electrical characterization of i) nanocomposite samples in directions parallel and perpendicular to the electric field, and ii) multiscale composite samples in the direction parallel to the electric field, i.e. through-the-thickness (TTT) of the sample; (b) Sample holder used for the electrical characterization of multiscale composite	

samples in the longitudinal direction, i.e. along the length of the samples (parallel to the carbon fibers).....	32
Figure 3-3 : , (a) In-situ measurement of the resistivity evolution with respect to time while an electric field of 80V/mm is applied on a nanocomposite containing 0.01wt.% of MWCNTs. The optical images show the dispersion of the MWCNTs after (b) 0min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 180min (the broken line shows the zone where the pictures were taken).	34
Figure 3-4 : (a) Resistivity of cured nanocomposite as a function of the electric field intensity after a 2h application, for MWCNT loadings of 0.01wt% and 0.1wt%. The optical images show the dispersion of the MWCNTs with electric fields of (b) 0V/mm; (c) 20V/mm; (d) 60V/mm and (e) 80V/mm applied for 2h.	37
Figure 3-5 : (a) Representative picture of a multiscale composite sample used for the electrical characterization; (b) Optical microscope image of the cross section of a composite sample; (c) Longitudinal and (d) TTT resistivity of CFRPs with MWCNT loadings of 0.01wt% and 0.1wt%, processed with and without an electric field of 60V/mm (applied for 2h when used).	40
Figure 4-1 : Comparaison de la distribution des NTCs dans l'époxy lorsque (a) un « release fabric » et (b) un « peel ply » est déposé sur la surface des électrodes	43
Figure 5-1 : Simulation du courant en fonction de la distance à la surface d'injection du courant selon différents rapports d'anisotropie.	45
Figure 5-2 : Puissance dissipée pour le cas de référence (2000), les résultats obtenus (1000), l'objectif (50) et le cas isotrope (1).	46

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AC	Courant alternatif
DC	Courant continu
E	Intensité du champ électrique
NTCs	Nanotubes de carbone
P	Polarisabilité d'un nanotube de carbone
RTM	Resin transfer molding
UV	Ultra-violet
VARTM	Vacuum-assisted resin transfer molding

INTRODUCTION

Depuis la seconde moitié du 20^e siècle, les matériaux composites ont pris une place de plus en plus importante dans la vie de tous les jours. Ils sont présentement utilisés dans diverses applications tels les équipements de sports, la construction d'édifices et dans les moyens de transport. Ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques élevées tout en ayant une densité très faible comparée aux aciers et aux aluminiums traditionnellement utilisés. Or, avec la hausse du prix du pétrole et une conscience plus importante de notre impact sur l'environnement, énormément d'efforts sont faits pour réduire la dépense énergétique de nos moyens de transport en réduisant le poids de ceux-ci. Ainsi, pour les aéronefs, par exemple, les matériaux composites prennent une part de plus en plus importante au niveau de la structure. Le Boeing 787 Dreamliner est à ce titre l'avion commercial possédant la plus grande fraction massique de composite avec plus de 50 % [1]. De plus pour réduire le poids des appareils, les systèmes hydrauliques sont remplacés par des systèmes électriques plus compacts augmentant ainsi la puissance électrique requise au fonctionnement de l'appareil. C'est le concept de « more electrical aircraft » tel que communément appelé dans l'industrie aéronautique [2].

La convergence de ces deux tendances est problématique pour la mise à la terre des appareils électriques des aéronefs. Traditionnellement, le retour de courant se faisait par l'entremise du fuselage en aluminium. Or, le fuselage est dorénavant fabriqué en composite de fibres de carbone, un matériau plus léger, mais moins conducteur. De plus, ce matériau possède une conductivité électrique beaucoup plus faible surtout dans l'épaisseur [3]. En effet, un système de retour de courant pour un avion de ligne doit être en mesure de supporter un courant de plusieurs dizaines d'ampères. Les matériaux composites possèdent une conductivité électrique à travers l'épaisseur 2000 fois inférieure ($\sim 1\text{S/m}$) que dans le sens longitudinal ($\sim 2000\text{S/m}$). Ainsi, lorsqu'un courant est injecté dans un panneau en composite, le courant ne peut pas se diffuser à travers l'épaisseur et est restreint aux premiers plis. Or, une bonne diffusion du courant au niveau de l'électrode est nécessaire pour éviter une génération de chaleur par effet Joule suivi d'une dégradation du matériau. Pour remédier à ce problème, l'industrie utilise présentement de gros fils en cuivre ce qui ajoute une masse non structurelle et va à l'encontre de la stratégie de réduire le poids des aéronefs.

Ce projet a donc comme objectif principal d'améliorer la conductivité électrique à travers l'épaisseur des matériaux composites à fibres de carbone dans le but d'augmenter la diffusion du courant. Pour permettre l'utilisation des composite pour les systèmes de retour de courant, la conductivité électrique du matériau composite à travers l'épaisseur devrait être augmentée pour obtenir un rapport de conductivité minimal de 50 afin d'avoir une bonne diffusion du courant dans le matériau. Pour y parvenir, des nanotubes de carbone (NTCs) multiparois ont été rajoutés à la matrice pour en augmenter la conductivité. Afin d'obtenir de meilleures performances, les particules dans la matrice ont été alignées dans le sens de l'épaisseur de façon à favoriser la formation de chemins conducteurs entre les différents plis du composite.

Ce mémoire est présenté sous la forme d'un mémoire par article. Tout d'abord, une revue globale de la littérature est incluse dans le premier chapitre. Ensuite, la méthodologie proposée ainsi que la pertinence de l'article par rapport au projet sont discutées au Chapitre 2. Au Chapitre 3, l'article de revue est ensuite présenté. Puis, dans le Chapitre 4, des résultats complémentaires sur les mécanismes d'alignement des NTCs sont expliqués. Enfin, le Chapitre 5 consiste en une discussion générale des résultats présents dans l'article et dans le Chapitre 4. Finalement, les grandes conclusions du projet ainsi que les travaux futurs au projet sont discutés.

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE

Les matériaux composites composée de renfort fibreux tels les fibres de carbone ou les fibres de verre et d'une matrice de polymère possèdent des propriétés très intéressantes tant du point de vue mécanique que par leur faible poids. Toutefois, le principal avantage de ces matériaux est la possibilité de contrôler les propriétés en fonction de leur utilisation et des besoins. Cette capacité les rend idéaux pour une utilisation multifonctionnelle. Ainsi, beaucoup de recherches ont été faites pour améliorer les propriétés électriques des polymères et de leurs composites de façon à utiliser ces matériaux tant d'un point de vue structurel qu'électrique.

Ce chapitre présente une revue de littérature reliée au projet de recherche. Tout d'abord, les différents types de particules conductrices généralement utilisées sont présentées ainsi que leur intégration à l'intérieur d'un polymère. Ensuite, les différentes façons d'intégrer les nanotubes à l'intérieur d'un composite sont montrées. Finalement, différentes stratégies pour contrôler l'orientation des nanotubes de carbone à l'intérieur d'un médium sont présentées.

1.1 Nanorenforts et nanocomposites

L'ajout de nanoparticules, c'est-à-dire des particules à possédant un dimension inférieur à $1\mu\text{m}$, à l'intérieur d'un polymère afin de modifier ses propriétés est un moyen communément utilisé dans le domaine de la plasturgie. Il est possible, par exemple, de modifier la perméabilité d'un thermoplastique en y intégrant des nanoplaquettes d'argile [4] ou modifier sa couleur par l'ajout de pigments [5]. Comme ce projet est axé sur l'amélioration des propriétés électriques d'un polymère, les sections suivantes présentent les diverses particules utilisées dans la littérature ainsi que leur dispersion à l'intérieur d'un polymère afin d'améliorer la conductivité électrique du polymère.

1.1.1 Particules conductrices

Dans la littérature, différents types de nanoparticules de différentes formes ont été utilisés pour améliorer la conductivité électrique des polymères. Les cinq principaux types recensés dans la littérature ont été recensés ci-dessous, soit : le noir de carbone, la feuille de graphène, le nanotube de carbone, le nanofibre de carbone et le nanofil métallique. La Figure 1-1 présente un schéma des différents types de nanoparticules.



Figure 1-1: Schéma des nanoparticules utilisées pour accroître la conductivité électrique des polymères.

Le noir de carbone est déjà couramment utilisé dans le domaine de la plasturgie comme pigment pour donner une couleur noire à un polymère. Toutefois, il a été le premier nanorenfort à être utilisé pour modifier les propriétés électriques d'un polymère [7]. Il est composé d'une structure de carbone amorphe possédant un diamètre de 10 à 100 nm [8]. La particule étant sphérique, leur rapport de forme est de 1. L'importance du rapport de forme sur la conductivité électrique des polymères sera expliquée dans la section 1.2.

La feuille de graphène est la nanoparticule qui possède la plus grande conductivité électrique intrinsèque. Formée en séparant les diverses couches de carbone qui compose le graphite, elle est l'élément de base des nanoparticules à base de carbone. Ce sont ses liens sp^2 entre les atomes de carbone qui permettent d'obtenir des performances extraordinaires pour le transfert d'électron [9]. Son épaisseur d'un atome de carbone lui permet d'avoir un rapport aire/volume élevé ce qui fait du graphène un très bon matériau pour améliorer la conductivité électrique des polymères. Toutefois, il est encore très dispendieux.

Un autre type de particules communément employé pour augmenter les performances électriques des polymères est le nanotube de carbone. Découvert en 1991, cette particule est composée d'une ou de plusieurs feuilles de graphène enroulées de façon à former un tube. Leur diamètre peut être de quelques nanomètres pour les nanotubes de carbone à simple paroi (une feuille de graphène), et jusqu'à 50 nm pour les nanotubes multiparois (plusieurs feuilles de graphène). Leur longueur peut aller jusqu'à plusieurs micromètres, donnant un rapport de forme supérieur à 1000. En théorie, ces particules ont montré des performances mécaniques exceptionnelles avec un module de Young de 1TPa et une résistance à la rupture allant de 10 à 500GPa [10]. D'un point de vue électrique, les liens sp^2 entre les atomes de carbone permettent un transfert des électrons presque

équivalent à la feuille de graphène donnant une conductivité électrique supérieur à l'argent. De plus, il est possible de retrouver sur le marché des nanotubes de carbone multiparois relativement peu dispendieux. Pour ces raisons, c'est ce type de particules qui a été choisi dans ce projet.

Les nanofibres de carbone sont un autre type de particules conductrices existant, mais demeurent moins utilisées que les nanotubes. Composées de feuilles de graphène empilées en cônes, ces particules possèdent des propriétés mécaniques et électriques légèrement inférieures aux nanotubes de carbone [11]. De plus, les nanofibres ne possèdent pas un rapport de forme aussi élevé que les nanotubes, mais ils ont l'avantage d'être encore moins dispendieux.

Finalement, il est possible d'utiliser des nanofils de métal comme particules conductrices. Différents métaux peuvent être utilisés pour la fabrication de nanofils, mais les principaux sont l'argent et le cuivre, car il s'agit des métaux les plus conducteurs [12]. Ces particules possèdent une masse volumique supérieure aux particules à base de carbone, mais leur rapport de forme élevé leur permet d'obtenir des performances intéressantes dans un polymère. Enfin, ces particules sont présentement très dispendieuses ce qui limite leur utilisation pour la fabrication de grandes pièces. C'est la principale raison qui explique pourquoi ce type de particules n'a pas été retenu.

1.1.2 Conductivité des nanocomposites

D'un point de vue électrique, les matériaux peuvent être divisés en trois grandes catégories en fonction de leur conductivité électrique soit : les isolants, les semi-conducteurs et les conducteurs. La Figure 1-2 présente les différents champs d'applications électriques des matériaux selon leur conductivité. Il est connu que la grande majorité des polymères fait partie des matériaux isolants. Toutefois, l'incorporation de nanoparticules conductrices permet d'accroître leur conductivité à un niveau suffisant pour la protection électromagnétique ($\sim 10^{-2} \text{S/cm}$) [11].

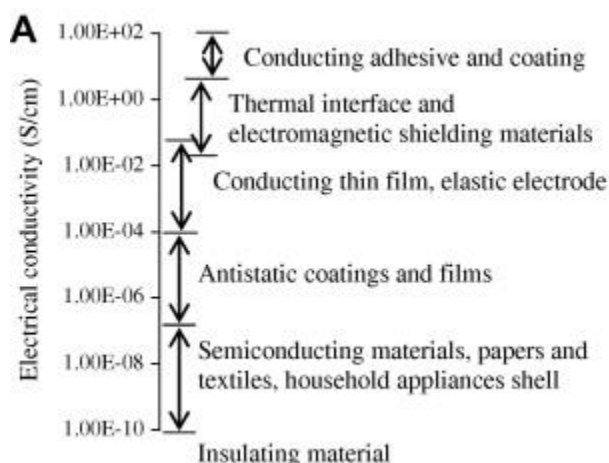


Figure 1-2 : Schéma des applications électriques des matériaux en fonction de leur conductivité électrique [11].

La conductivité électrique d'un nanocomposite est conditionnée par la formation d'un réseau tridimensionnel par des particules conductrices à l'intérieur du polymère. Dans ce réseau, deux principaux mécanismes sont responsables des performances électriques des nanocomposites [13]. Le cas le plus simple se présente lorsqu'il y a contact direct entre les particules. Les électrons ont donc peu de difficultés à se transférer d'une particule à une autre. Dans ce cas, la caractéristique $V-I$ est dominée par un mécanisme ohmique dû aux résistances de contact entre les particules. Cette résistance de contact peut être plus ou moins élevée et la caractéristique $V-I$ est linéaire. Un deuxième mécanisme important est l'effet tunnel [14]. Ce mécanisme apparaît lorsqu'il y a une mince couche d'époxy qui sépare deux particules. Même s'il n'y a pas de contact entre les particules, le transfert d'électrons demeure possible dû à la barrière isolante entre les particules. Lorsque la différence de potentiel atteint un certain niveau, les électrons ont la possibilité de sauter d'une particule à l'autre. Lorsque ce mécanisme se manifeste, un changement de résistance apparente est présent et la courbe voltage-courant ($V-I$) suit une tendance exponentielle [14].

Pour que ces mécanismes entrent en jeu, il faut d'abord qu'il y ait la formation d'un réseau électrique (réseau de percolation) à l'intérieur du composite. Différents facteurs influencent la présence ou non de ce réseau. Tout d'abord, la concentration en particules doit être suffisante pour permettre la formation du réseau à travers tout l'échantillon. Le taux de percolation, c'est-à-dire le taux où il y a formation d'un chemin électrique dans le nanocomposite, peut être déterminé en mesurant la conductivité électrique du nanocomposite à différentes concentrations comme illustré à la Figure 1-3 [11]. Il est observé par une diminution soudaine de la résistivité électrique

lorsque la concentration de renforts est augmentée. La conductivité en fonction du taux de particules suit alors une courbe de puissance de la forme [15] :

$$\sigma = \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t \quad (1)$$

où σ est la conductivité électrique, Φ le taux massique de particules, Φ_c le taux de percolation, et σ_0 et t sont des constantes déterminées expérimentalement.

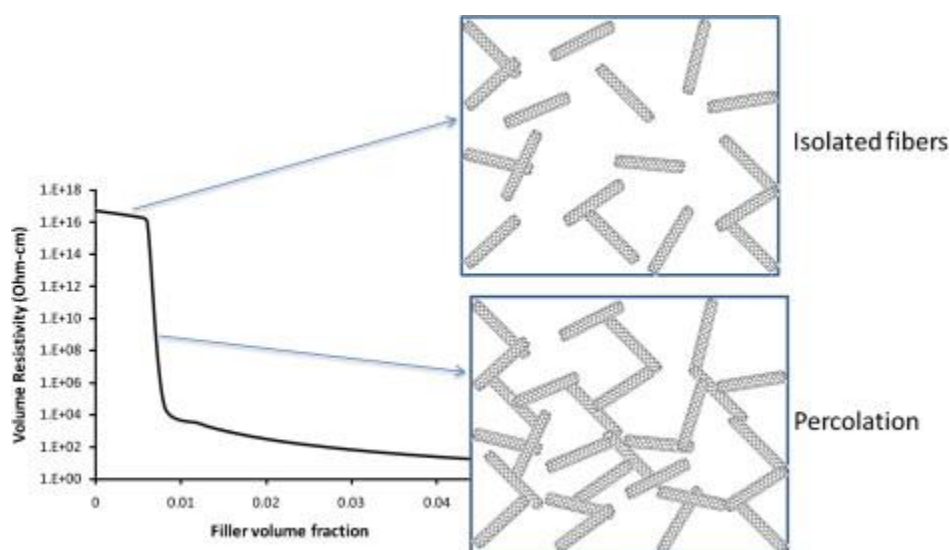


Figure 1-3 : Résistivité électrique d'un nanocomposite en fonction de la concentration de nanotubes de carbone montrant la méthode pour déterminer le taux de percolation

Toutefois, le taux de percolation est dépendant de plusieurs autres facteurs de nature géométrique et expérimentale. Tout d'abord, la géométrie de la particule joue un rôle important dans sa capacité à former un réseau électrique. Ainsi, des particules au rapport de forme élevé seront plus susceptibles de former une percolation à bas taux massique. C'est pour cette raison que les NTCs offrent un grand potentiel pour rendre les polymères conducteurs. Ensuite, la procédure expérimentale, plus précisément la dispersion dans le polymère, joue un rôle important dans la conductivité électrique des nanocomposites. La Figure 1-4 montre l'effet de la dispersion des particules sur la présence de chemins conducteurs. Ainsi, d'après Al-Saleh et Sundararaj [11], il est nécessaire d'avoir une bonne distribution des particules dans le polymère sans pour autant vouloir une bonne dispersion. Finalement, les différents traitements chimiques comme la fonctionnalisation des NTCs vont avoir un impact sur la conductivité des nanocomposites [16]. Ces traitements sont généralement utilisés pour augmenter la dispersion des particules. Toutefois, ils modifient la surface des particules en y ajoutant une couche isolante qui bloque le transfert

d'électrons. De plus, ils peuvent scinder les particules réduisant ainsi leur facteur de forme. La prochaine section présente les conductivités électriques obtenues dans la littérature selon différentes techniques de dispersion.

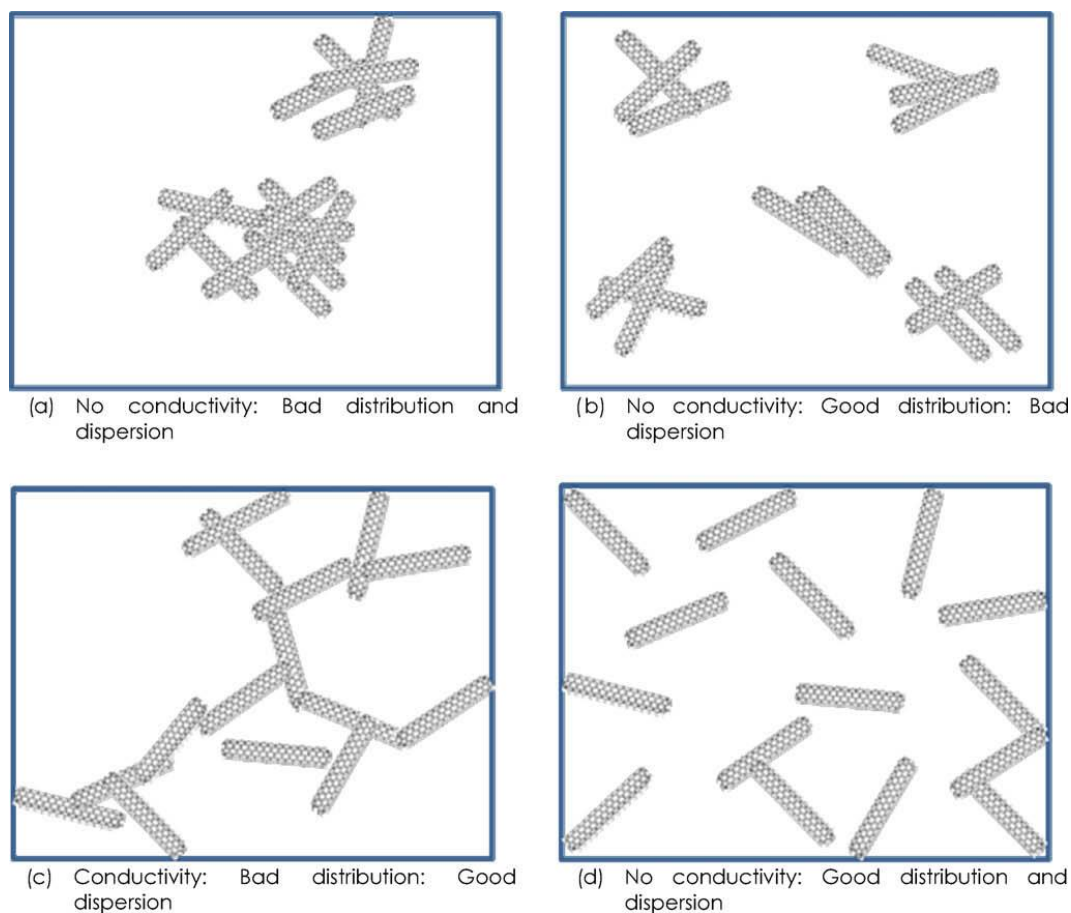


Figure 1-4 : Effet de la dispersion et de la distribution des nanotubes de carbone sur le taux de percolation [11].

1.1.3 Dispersion dans un polymère

L'intégration de nanoparticules dans le but d'exploiter leur plein potentiel demeure un défi majeur. Dans cette section, différentes stratégies de dispersion dans un polymère sont présentées. Comme seulement des nanotubes de carbone ont été utilisés dans ce projet, cette section présente les stratégies employées dans la littérature pour des mélanges composés de NTCs uniquement.

Dans la littérature, il existe différentes stratégies pour disperser des nanotubes à l'intérieur d'un polymère. Bauhofer et Kovacs [15] ont recensé plus de 150 expériences sur divers polymères avec diverses méthodes expérimentales pour accroître la conductivité électrique. Pour les

thermoplastiques, deux principales stratégies sont employées pour disperser les NTCs soit par extrusion à chaud [16] ou par dispersion dans un solvant [17]. Avec ces méthodes, il est possible de mélanger de grandes concentrations de particules (≈ 15 % massique). Ainsi, une conductivité électrique allant jusqu'à 104 S/m a pu être obtenue avec une solution à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA)[15].

Pour les polymères thermodurcissables, deux principales techniques sont utilisées pour disperser les NTCs, soit par ultrasonication [16] ou par cisaillement avec un mélangeur à rouleau [16]. L'utilisation du bain ultrasonique est probablement la technique la plus couramment utilisée dans la littérature à cause du peu d'équipement nécessaire et de sa facilité d'utilisation. Toutefois, cette technique peut briser les NTCs s'ils sont exposés aux ultrasons pendant une trop longue durée [16]. De plus, la sonication est efficace seulement lorsque la viscosité de la solution est faible. Comme la plupart des polymères possèdent une viscosité relativement élevée, le mélangeur à rouleau semble plus efficace pour disperser les NTCs pour les polymères visqueux. Cet équipement est composé de trois rouleaux tournant en sens opposé à des vitesses différentes. De plus, il est possible de contrôler l'espacement entre les rouleaux de façon à contrôler la grosseur des agrégats. Lorsque le mélange passe entre les rouleaux, un cisaillement important est créé brisant les agrégats en solution. Finalement, ce procédé ne permet pas de faire la dispersion de hauts taux massiques de NTCs (>5 % massique) à cause de l'augmentation significative de la viscosité. Ainsi, comme la concentration de particules est limitée, il n'est pas possible d'obtenir de polymères avec une conductivité électrique approchant celle des métaux.

1.2 Composite multiéchelles

Dans les deux sections précédentes, différentes stratégies pour améliorer les propriétés électriques des polymères ont été présentées. Toutefois, les particules conductrices comme les nanotubes de carbones peuvent être utilisées pour améliorer les propriétés mécaniques et électriques des matériaux composites à matrice de polymère. On appelle un matériau composite multiéchelle, un matériau biphasique composé d'une matrice et d'un renfort fibreux, comme les fibres de carbone ou les fibres de verre, dont on a modifié au moins l'une des deux phases par l'ajout de nanoparticules pour en modifier ses propriétés.

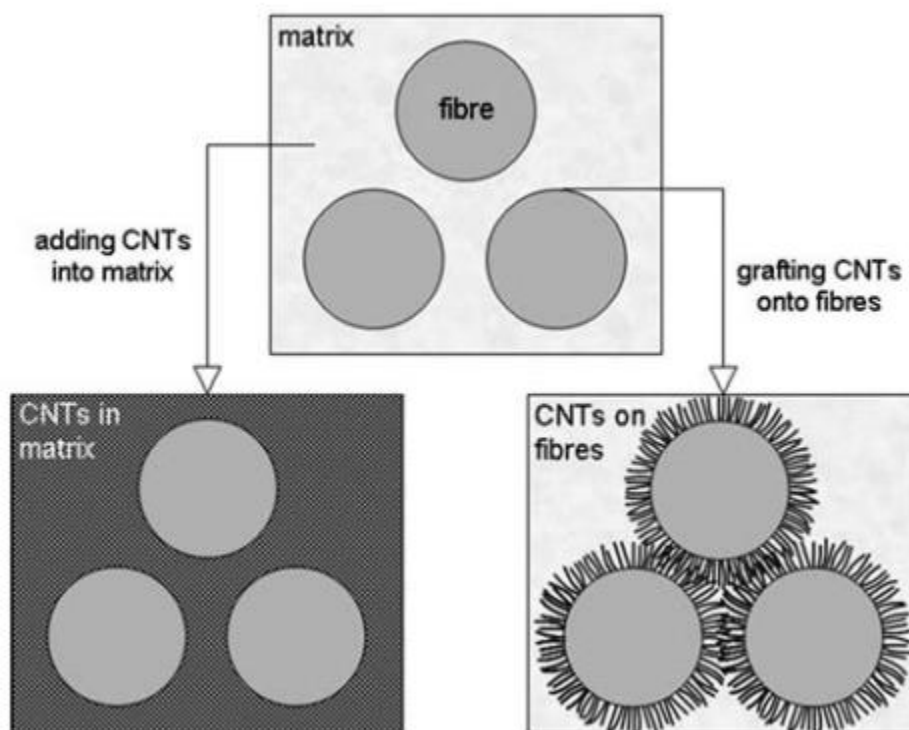


Figure 1-5 : Approches possibles pour l'élaboration de composites multiéchelles [18]

Dans la littérature, il existe deux méthodes pour fabriquer des composites multiéchelles soit : modifier les fibres pour obtenir des nanoparticules à la surface de celles-ci ou modifier la matrice en y dispersant les nanoparticules [18]. Ces deux approches sont illustrées à la Figure 1-5. Dans les prochaines sections, différentes techniques sont présentées. Finalement, une comparaison entre les deux approches est faite afin de faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune des approches.

1.2.1 Modification de la fibre

La première approche pour fabriquer des composites multiéchelles est par la modification de la fibre elle-même. De façon générale, cette approche consiste à déposer des nanotubes sur la fibre avant l'imprégnation du composite. Pour ce faire, il a été recensé dans la littérature trois principaux procédés : le dépôt chimique en phase vapeur, la déposition par électrophorèse et le dépôt d'un agent d'ensimage.

La déposition chimique en phase vapeur (CVD) est un procédé couramment utilisé dans l'industrie pour la fabrication de nanotubes de carbone [19]. Ce procédé consiste à déposer à

partir de gaz et d'un catalyseur des atomes de carbone pour y faire croître des nanotubes de carbone sur un substrat. Garcia et coll. [20] a utilisé cette technique pour faire la croissance de nanotube sur la surface de la fibre. De cette façon, il a été possible d'attacher à la fibre des NTCs alignés dans le sens radial de la fibre. Les dimensions des nanotubes ainsi que la qualité de leur attache sur les fibres dépendent du catalyseur choisi. Cette technique permet d'obtenir des performances optimales seulement sur des fibres d'alumine. Les fibres d'alumine étant isolantes, la croissance de NTCs sur la surface a permis d'accroître la conductivité du composite par 6 ordres de grandeur pour obtenir une valeur de 100S/m [21]. Cependant, ce procédé ne semble pas être possible avec des composites à fibres de carbone.

Une deuxième méthode pour modifier les fibres pour la fabrication de composites multiéchelles est la déposition des NTCs sur les fibres par électrophorèse. Ce procédé consiste à déposer les NTCs dispersés à l'intérieur d'un solvant sur les fibres à partir d'une différence de potentiel entre les fibres et le solvant. En fonction du traitement qu'elles ont subi, les particules possèdent une charge positive ou négative [22]. En plongeant les fibres chargées dans la solution, il est possible d'y déposer les particules par électrophorèse. Aussi, cette technique fonctionne uniquement avec des fibres conductrices comme les fibres de carbone. Avec ce procédé, Lee et coll. [22] ont réussi à améliorer la conductivité électrique d'un composite à travers son épaisseur par un ordre de grandeur (~8S/m). Par contre, Bekyarova et coll. [23] ont seulement pu accroître la conductivité électrique à travers l'épaisseur du composite par un modeste 30 % (8.9 S/m).

La dernière technique observée dans la littérature est par l'utilisation d'agent d'ensimage pour agglomérer les NTCs à la surface de la fibre. Ce procédé proposé par Gao et coll. [24] utilise un agent de liaison (sizing agent), c'est composé de NTCs (SiziCyl, Nanocyl) qui est préalablement imprégné sur les fibres. Cette étape dépose une mince couche contenant des NTCs sur les fibres de carbone permettant le contact électrique entre les fibres d'un même toron. Avec cette technique, Gao et coll. [24] a obtenu une conductivité électrique pour un composite à fibre de verre allant jusqu'à 0,1 S/m. Somme toute, l'approche de modifier les fibres permet d'obtenir des performances intéressantes. Toutefois, elle rajoute une étape qui peut être difficile à mettre en pratique dans l'industrie.

1.2.2 Modification de la matrice

La seconde approche pour la fabrication de composites multiéchelles est par la modification de la matrice. C'est d'ailleurs cette approche qui a été préconisée dans ce projet. Cette approche a l'avantage d'être plus simple et elle se base sur des techniques largement étudiés dans la littérature. En effet, il suffit de disperser les NTCs dans la matrice à partir des méthodes présentées précédemment. Par la suite, les fibres sont imprégnées par le nanocomposite selon les mêmes procédés utilisés dans l'industrie des composites comme le « RTM », le « VARTM » ou le « hand lay-up. »

Pour les composites à fibres de verre, cette approche donne de bons résultats. D'un point de vue mécanique, l'intégration dans la matrice de 2 % massique de NTCs fait par Fan et coll. [25] ont permis d'augmenter la résistance au cisaillement par 33 %. Pour ce qui est de la conductivité électrique, les nanotubes ont un effet important, car c'est la seule phase conductrice présente dans les composites à fibres de verre. Ainsi, Gojny et coll. [26] ont obtenu une amélioration de la conductivité de la matrice de six ordres de grandeur ($\sim 0.01\text{S/m}$) en ajoutant 0,5 % massique de NTCs dans la résine. Cependant, pour les composites à fibres de carbone, l'ajout de NTCs dans la résine offre des performances modestes pour accroître la conductivité électrique. Par exemple, les mesures électriques faites par Reia da Costa et coll. [3] n'ont obtenu aucune amélioration de la conductivité dans le sens longitudinal aux fibres, mais ont tout de même réussi à doubler celle à travers l'épaisseur ($\sim 4\text{S/m}$).

D'après la littérature, l'approche par modification de la matrice possède un inconvénient majeur : elle est limitée à de basses concentrations de NTCs [18]. En effet, lorsqu'une grande concentration de NTCs est introduite dans la matrice, deux phénomènes se produisent lors de l'imprégnation des fibres, qui conduisent à une mauvaise qualité du composite. Tout d'abord, l'ajout de NTCs dans un polymère a pour effet d'accroître sa viscosité de façon considérable. Lorsque vient le temps de la fabrication du composite, la haute viscosité de la matrice va conduire à une mauvaise imprégnation des fibres, générant d'importants taux de vides dans le matériau. De plus, lors de l'imprégnation, il se produit une filtration des particules au niveau des fibres [27]. Pour de grandes pièces, la filtration des nanoparticules crée une inhomogénéité dans le panneau ce qui résultera en une variation des propriétés dans la pièce [3]. Somme toute, cette

approche reste simple, mais elle est limitée à de faibles concentrations de nanotubes, ce qui limite les performances atteignables.

1.2.3 Comparaison des approches

Dans les sections précédentes, deux approches pour fabriquer des composites multiéchelles ont été présentées, ainsi que leurs performances tirées de la littérature. Dans cette section, une comparaison entre ces deux approches est faite afin de faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune des approches. Cette comparaison est présentée dans le Tableau 1-1.

Tableau 1-1 : Comparaison entre les deux approches pour la fabrication de composites multiéchelles [18]

Caractéristiques	Modification des fibres	Modification de la matrice
Performances	Élevées	Modérées
Concentration de NTCs	Supérieure à 0.5 % massique	Limitée à 0.5 % massique
Dégradation des fibres	Oui	Non
Coût	Dispendieux	Peu dispendieux
Complexité	Nécessite une étape préliminaire plus complexe	Très simple
Équipements	Nécessite des équipements spécialisés	Utilise les procédés traditionnels employés dans l'industrie
Adaptabilité à l'industrie	Adaptation possible, mais complexe	Déjà adopté par l'industrie

Pour ce qui est de l'approche de modification des fibres, elle permet d'obtenir des performances élevées avec de grandes concentrations de NTCs. Toutefois, cette approche nécessite des étapes préliminaires qui peuvent être complexes et très onéreuses. De plus, la modification des fibres peut engendrer une dégradation des fibres qui peut diminuer les performances mécaniques de celles-ci. Enfin, cette approche est présentement difficilement adaptable à l'industrie, car elle nécessite des équipements spécialisés.

Pour l'approche de modification de la matrice, elle ne permet pas d'obtenir des performances élevées, car la concentration de NTCs est limitée. Toutefois, cette approche ne crée aucune dégradation des fibres lors de la fabrication. De plus, cette méthode demeure simple et peu coûteuse, car elle exploite des procédés qui sont déjà largement utilisés dans l'industrie des

composites. D'ailleurs, cette approche est déjà utilisée pour la fabrication de certains produits comme les équipements de sports. C'est principalement pour cette raison que l'approche de modification de la matrice a été choisie pour ce projet.

1.3 Alignement des particules

Comme il a été précisé dans les sections précédentes, les propriétés électriques des nanocomposites et des composites multiéchelles sont limitées dû à l'impossibilité de fabriquer des échantillons avec de grandes concentrations de nanotubes. De plus, il faut retenir que tant la conductivité électrique que le taux de percolation dépendent de la distribution des particules dans le polymère. Or, le contrôle de la position et de l'orientation des nanoparticules demeurent un défi important. Dans la littérature, il existe différentes stratégies pour aligner les particules dans un sens préférentiel, comme la croissance de forêts de nanotube ou le filage électrostatique [10]. Dans les prochaines sections, deux méthodes similaires largement utilisées dans la littérature seront présentées soit l'alignement par champ magnétique et l'alignement par champ électrique.

1.3.1 Alignement par champ magnétique

L'utilisation d'un champ magnétique a montré son efficacité pour aligner des nanotubes de carbone à l'intérieur d'un solvant ou d'un polymère depuis quelques années [28, 29]. Toutefois, cette technique demeure relativement peu utilisée dans la littérature. Ainsi, lorsque des nanotubes de carbone sont plongés dans un champ magnétique de 7 à 15T, ceux-ci sont alignés parallèles au champ électrique grâce au diamagnétisme. Le diamagnétisme est la propriété d'un matériau à générer un champ électrique opposé au champ incident lorsqu'il est soumis à un champ magnétique externe. Ce matériau subit alors une force qui tend à le déplacer ou l'orienter jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre [30]. L'alignement dépend donc de la différence entre la susceptibilité magnétique, c'est-à-dire la facilité d'un matériau à s'aimanter sous l'action d'un champ magnétique, parallèle et perpendiculaire à l'axe du nanotube [31]. Dans le cas des NTCs, la susceptibilité magnétique perpendiculaire à l'axe est supérieure [10] et la particule s'oriente parallèle au champ. Ainsi, le couple généré est défini par [32]:

$$T = - \frac{(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) V B^2}{2\mu_0} \sin 2\theta \quad (2)$$

où χ est la susceptibilité magnétique perpendiculaire ou parallèle à l'axe du nanotube, V est le volume, B l'intensité du champ magnétique, μ_0 la permittivité du vide et θ l'angle formé entre l'axe du nanotube et le champ magnétique.

L'utilisation d'un champ magnétique sur un nanocomposite a permis d'en modifier les propriétés électriques. Kimura et coll. [31] ont fabriqué avec un champ magnétique de 10T des échantillons possédant une anisotropie supérieure d'au moins un ordre de grandeur au niveau de la conductivité électrique en utilisant une concentration de 1 % massique. De plus, cette anisotropie était aussi observable sur le module de Young à partir de mesure par analyse mécanique dynamique (DMA). Cette anisotropie serait un indicateur de la présence d'alignement des nanotubes. Cette méthode semble être efficace pour aligner les nanotubes dans un polymère. Toutefois, un champ magnétique très élevé est nécessaire et cela peut engendrer des coûts importants pour des applications industrielles.

1.3.2 Alignement par champ électrique

L'utilisation d'un champ électrique pour aligner des NTCs permet d'obtenir des résultats équivalents en plus d'être moins dispendieux. Au lieu de placer l'échantillon à l'intérieur d'un électro-aimant, le nanocomposite liquide est placé entre deux électrodes et une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes. Il est possible de former un champ électrique à partir d'un courant continu (DC) ou alternatif (AC). L'intensité du champ électrique se définit à partir de l'équation suivante :

$$\mathbf{E} = -\nabla V \quad (3)$$

Où \mathbf{E} est l'intensité du champ et V est le potentiel électrique entre les électrodes. Dans le cas de l'alignement des nanotubes par un champ électrique, les électrodes sont considérées planes et la distance d entre les électrodes est constante. L'équation du champ électrique se simplifie donc à :

$$E = \frac{V}{d} \quad (4)$$

Enfin, en fonction du type de courant choisi, la distribution des NTCs est différente. Toutefois, un alignement des particules est apparent dans les deux cas. Dans cette section, les mécanismes qui régissent l'alignement des NTCs lors de l'application d'un champ électrique sont présentés, suivi de quelques résultats obtenus dans la littérature.

1.3.2.1 Champ électrique continu

L'utilisation d'un signal électrique DC ou AC pour générer un champ électrique est un paramètre très important. Tout dépendant du type de signal (AC ou DC), les mécanismes reliés à l'alignement sont complètement différents [33]. Pour le cas où un champ électrique DC est utilisé, il y a migration des nanotubes sur l'anode ou la cathode selon la méthode de dispersion et le traitement des nanotubes. L'analyse de ce mouvement se base sur la théorie de l'électrophorèse. Ainsi, un nanotube dans un champ électrique DC possédera un potentiel zêta non nul et le polymère (milieu diélectrique) se polarisera à la surface de la particule. C'est le concept de « double layer », qui est illustré à la Figure 1-6. Les ions sont alors attirés sur les électrodes et cela engendre un mouvement local du fluide vers les électrodes. Les forces nécessaires pour permettre le mouvement des particules proviennent alors des forces visqueuses exercées par le polymère [34]. Le mouvement des particules est alors régi par sa mobilité électrophorétique, définie par :

$$\mu = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad (5)$$

où ε est la constante diélectrique, ζ le potentiel zêta du nanotube de carbone et η la viscosité du médium [33]. Une fois que la particule entre en contact avec l'électrode, c'est le champ électrique qui maintient le nanotube en place. Par la suite, d'autres NTCs viennent se greffer aux nanotubes déjà présents sur l'électrode formant une chaîne pouvant aller jusqu'à l'autre extrémité du moule. La dispersion des nanotubes n'est donc plus homogène [35] telle que présentée à la Figure 1-7. Somme toute, ce procédé crée une dispersion non homogène qui n'est pas désirée pour les nanocomposites.

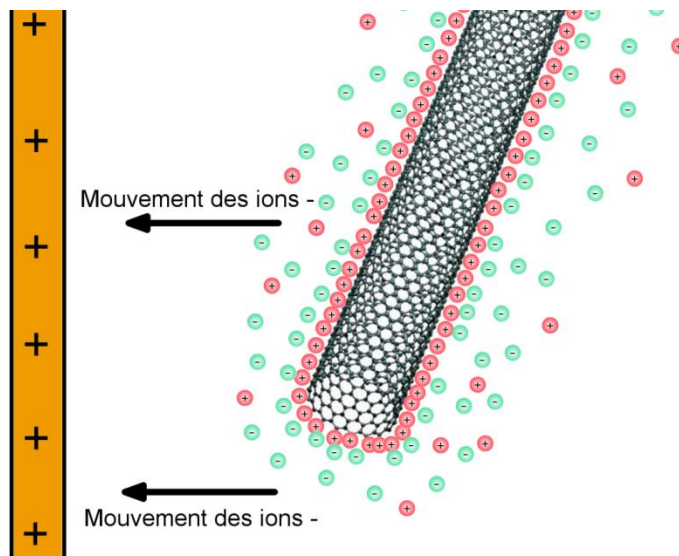


Figure 1-6 : Schéma illustrant le mécanisme d'alignement des nanotubes dans un champ électrique DC basé sur la théorie du "double layer"

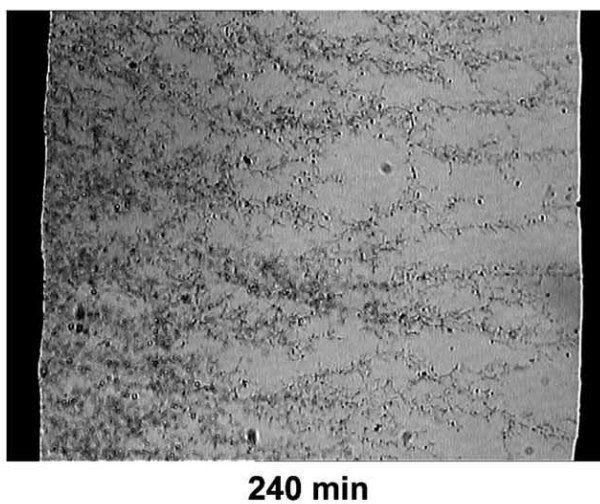


Figure 1-7 : Microstructure inhomogène obtenue suite à l'application d'un champ électrique continu de 100V/cm pendant 240 min [33]

1.3.2.2 Champ électrique alternatif

L'utilisation d'un champ électrique alternatif (AC) permet d'obtenir une distribution des NTCs plus uniforme dans le polymère. En effet, lorsqu'un courant alternatif est utilisé, la mobilité électrophorétique nette causée par le potentiel zêta des nanotubes est nulle [33]. Il n'y a donc

aucune migration des nanotubes vers les électrodes. Toutefois, le champ électrique crée un alignement, mais avec un mécanisme tout autre : la diélectrophorèse.

La diélectrophorèse est le mouvement de particules non chargées soumises à un champ non uniforme. Toutefois, dans le cas présent, le champ électrique est uniforme. La déformation du champ se produit localement aux extrémités des nanotubes. En effet, lorsqu'un nanotube est soumis à un champ électrique, celui-ci se polarise et sa polarisation dépend des composantes axiale et radiale de polarisation de la particule [33]. Ce concept est illustré dans la Figure 1-8a. Pour le cas du NTC, la composante axiale de polarisation est beaucoup plus grande que la composante radiale résultant en une accumulation des charges à chaque extrémité [36]. Cette accumulation de charge va déformer le champ électrique à chaque extrémité créant des concentrations de lignes de champ, comme illustré à la Figure 1-8b. Ces concentrations engendrent une force à chaque extrémité du nanotube, formant un couple qui aligne la particule. L'amplitude du couple ainsi formé dépendra des propriétés diélectriques du nanotube et du polymère (Figure 1-8c). Oliva-Avilés et coll. [34] ont développé une formule analytique basée sur l'équation de mouvement pour simuler la rotation d'un nanotube soumis à un champ électrique dispersé dans un milieu diélectrique :

$$I \frac{d^2\theta}{dt^2} + 8\pi\eta V \frac{d\theta}{dt} + T_{align} = 0 \quad (6)$$

où I est le moment d'inertie du nanotube, θ est l'angle formé par l'axe du nanotube et le champ électrique, η est la viscosité du médium, V est le volume du nanotube et T_{align} est le couple formé par le champ électrique. D'après l'électromécanique des particules, le couple diélectrophorétique est défini par [37] :

$$\mathbf{T}_{DEP} = \mathbf{p}_{eff} \times \mathbf{E} \quad (7)$$

où \mathbf{T}_{DEP} est le couple diélectrophorétique, \mathbf{p}_{eff} le dipôle effectif et \mathbf{E} le champ électrique. Ainsi, à partir de la géométrie, comme présenté à la Figure 1-8a, on obtient :

$$T_{align} = \frac{1}{2} \text{Re} (p_{eff}^x E^y - p_{eff}^y E^x) \quad (8)$$

où p_{eff}^i est la composante de dipôle effective dans la direction x ou y et E^i est la composante du champ électrique en x ou en y . Finalement, en utilisant la définition du dipôle effectif présenté par Oliva-Avilés et coll. [34], le couple devient :

$$T_{align} = \frac{1}{4} V \varepsilon_m \operatorname{Re}(\alpha^*) E^2 \sin 2\theta \quad (9)$$

Où V est le volume, ε_m la permittivité du polymère, E l'intensité du champ électrique et α le facteur de Clausius-Mossotti. Pour un NTC, ce facteur est défini :

$$\alpha^* = \frac{(\varepsilon_p^* - \varepsilon_m^*)^2}{\varepsilon_m^* (\varepsilon_p^* + \varepsilon_m^*)} \quad (10)$$

où $\varepsilon_{p,m}^*$ est la permittivité complexe de la particule et du médium défini par :

$$\varepsilon_{p,m}^* = \varepsilon_{p,m} - j \frac{\sigma_{p,m}}{\omega} \quad (11)$$

où ε est permittivité électrique de la particule ou du médium, σ représente la conductivité et ω est la fréquence angulaire du champ électrique. Ainsi, à partir de ces équations et des propriétés du nanotube et du médium, il est possible de simuler l'angle de celui-ci par rapport au champ électrique en fonction du temps.

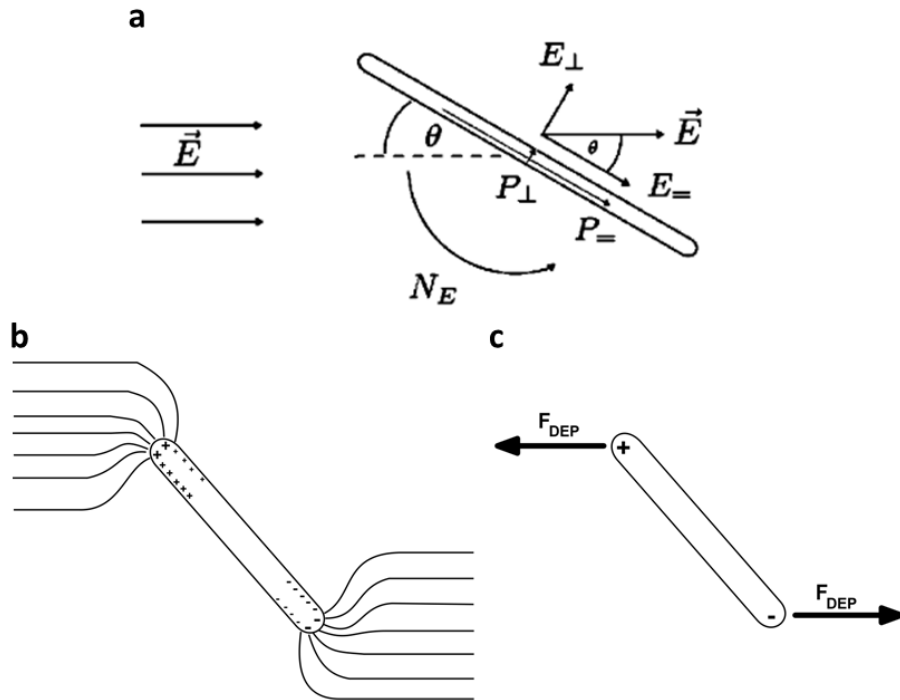


Figure 1-8 : (a) Paramètres importants pour la détermination analytique de la rotation d'un NTCs par champ électrique AC [33]; (b) Influence des NTCs sur les lignes de champs dans le médium; (c) Forces résultantes de la diélectrophorèse

Comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent, lorsqu'un NTC est soumis à un champ électrique AC, celui-ci se polarise accumulant les charges à chaque extrémité du nanotube et un couple aligne la particule dans le sens du champ électrique. Par la suite, les charges positives et négatives aux extrémités de chaque nanotube s'attirent mutuellement dues aux forces électrostatiques. Il se forme ainsi une chaîne de nanotubes d'une électrode à l'autre. Ces mécanismes sont présentés à la Figure 8-1. La formation de ces chaînes est ce qui est recherchée pour améliorer les propriétés électriques des nanocomposites. Ainsi, avec seulement 0.1 % massique de nanotubes, Zhu et coll. [38] ont réussi à améliorer la conductivité électrique d'un nanocomposite à base d'époxy par deux ordres de grandeur. L'effet d'un traitement de surface sur les nanotubes par rapport à l'alignement a aussi été étudié par Ma et coll. [39]. Lorsqu'un groupement oxyde est rajouté à la surface des nanotubes (O-MWCNTs) la dispersion initiale des nanotubes dans le polymère est supérieure. Dans ce cas, les chaînes formées lors de l'application du champ électrique sont plus fines. Bien sûr, cela a une incidence sur la conductivité électrique, tel qu'expliqué précédemment.

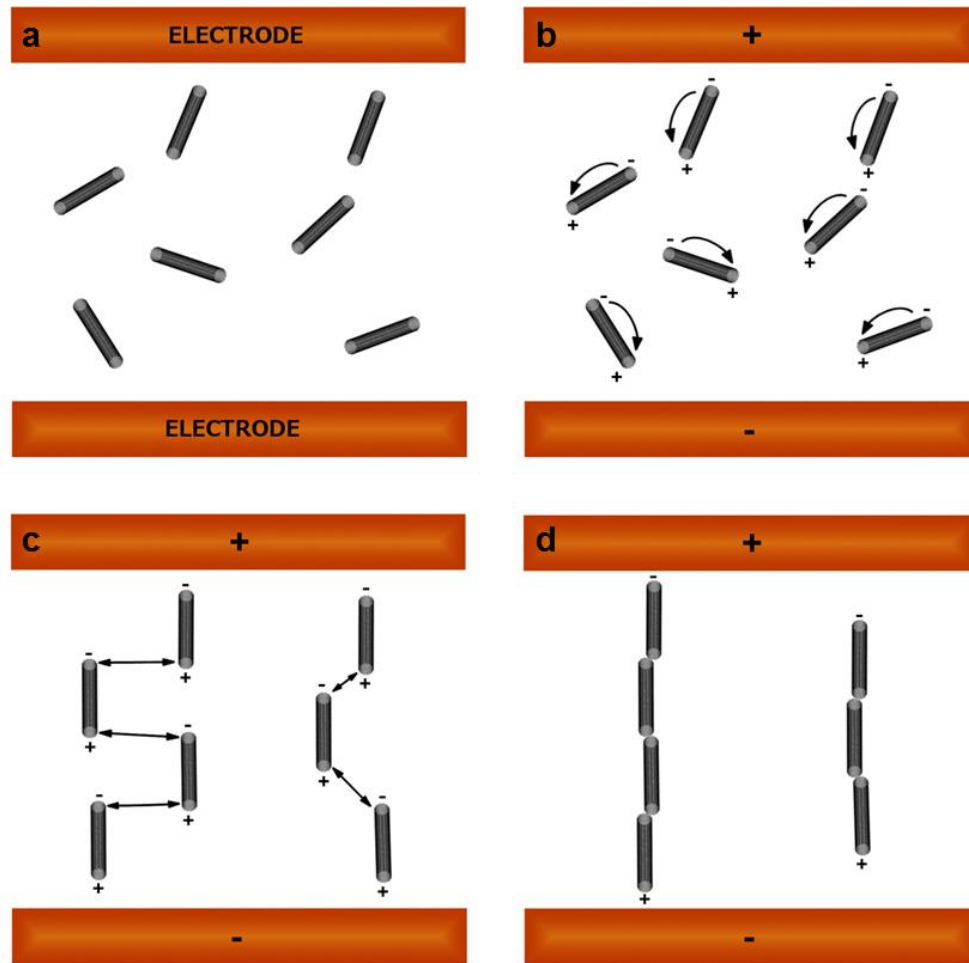


Figure 1-9 : Schéma illustrant les mécanismes d'alignement avec un champ électrique AC; (a) dispersion aléatoire; (b) rotation des NTCs par diélectrophorèse; (c) translation des NTCs par force électrostatique; (d) Formation de chemins conducteurs

Enfin, certains groupes ont utilisé un champ électrique pour aligner les NTCs à l'intérieur de la matrice d'un composite multiéchelle. Ainsi, Wichmann et coll. [40] ont obtenu une conductivité électrique à travers l'épaisseur pour un composite à fibres de verre contenant 0.3%massique de NTCs allant jusqu'à $2 \times 10^{-5} \text{ S/m}$ en utilisant un champ électrique de 330V/cm. Domingues et coll. [41], quant à eux, ont réussi à améliorer la conductivité électrique à travers l'épaisseur d'un composite multiéchelles contenant seulement 0.1 % massique de NTCs jusqu'à $1.4 \times 10^{-3} \text{ S/m}$ en utilisant un champ électrique de 45A/m². Il est à noter que, dans la littérature, l'utilisation d'un champ électrique pour aligner les NTCs dispersés dans un composite multiéchelle a été testée pour des fibres de verre. Aucun test n'a été observé sur les composites à fibres de carbone.

CHAPITRE 2 DÉMARCHE ET PERTINENCE DE L'ARTICLE

2.1 Démarche du travail de recherche

L'objectif principal du projet est d'accroître la diffusion du courant à l'intérieur d'un composite à fibres de carbone pour permettre la circulation d'un courant électrique de grandeur substantielle (pour des équipements de puissance par exemple). Il s'agit d'un projet exploratoire sur les composites conducteurs dans le but de montrer le potentiel multifonctionnel des composites multiéchelles pour le domaine de l'aéronautique. Le Laboratoire de Mécaniques Multi-échelles (LM²) possède une grande expertise sur les nanocomposites, mais très peu sur la fabrication de matériaux composites. Pour cette raison, le projet a été séparé en trois grandes étapes décrites ci-dessous.

La première étape consistait à développer une expertise dans la fabrication de matériaux composites multiéchelles. Dans cette étape, deux procédés de fabrication des composites ont été étudiés soit : le « VARTM » et le « hand lay-up. » C'est aussi à cette étape que la procédure pour la caractérisation électrique des composites a été développée pour la suite du projet. Ainsi, des composites contenant différentes concentrations de NTCs (0.5 % et 1 % massiques) ont été fabriqués selon chaque procédé pour évaluer celui qui a le plus grand potentiel d'accroître la conductivité électrique des composites. C'est donc le « hand lay-up » qui a été choisi pour devenir le procédé de fabrication des composites multiéchelles pour la suite du projet, car c'est avec ce procédé que la plus grande amélioration a pu être observée. Cette étape a aussi permis de démontrer la nécessité d'utiliser un champ électrique pour aligner les particules afin d'obtenir de meilleures performances électriques. Finalement, cette étape a aussi mené à la présentation d'une affiche à la conférence ICCM19 (article de conférence non présenté dans ce mémoire).

La deuxième étape du projet consistait à faire l'étude de l'alignement des NTCs à l'intérieur d'un polymère. Cela a permis de mieux comprendre les mécanismes responsables de l'alignement de nanoparticules induit par un champ électrique, notamment à partir d'imageries au microscope optique prises pendant le processus d'alignement. Une étude sur l'effet de l'intensité du champ électrique a permis de voir l'effet de celui-ci sur la conductivité électrique des nanocomposites alignés. Ces résultats ont permis de choisir l'intensité optimale, soit 60V/mm, pour l'alignement des NTCs à l'intérieur des composites multiéchelles fabriqués par la suite. Cette étape a aussi

permis d'aller présenter une affiche à la conférence « CWL Leuven » (article de conférence non présenté dans ce mémoire).

La troisième étape du projet constituait la partie principale du projet : la fabrication des composites multiéchelles. À partir du procédé choisi à la première étape et en utilisant l'intensité du champ électrique choisi à la deuxième étape, des composites multiéchelles avec une concentration de NTCs de 0.01 % et 0.1 % massique ont été fabriqués en utilisant un champ électrique. Ces échantillons en composite ont ensuite été caractérisés électriquement pour vérifier si l'utilisation du champ a permis d'augmenter la conductivité électrique du composite. Cette étape a mené à la rédaction de l'article principal de ce projet.

2.2 Présentation de l'article et cohérence avec les objectifs de recherche

L'article présenté dans le Chapitre 3 synthétise les principaux accomplissements de ce projet. En effet, cet article présente les travaux faits pour améliorer la conductivité électrique des composites à fibres de carbone. Il a été soumis à la revue *Composites Science and Technology* le 17 mars 2014. Dans cet article, on retrouve la caractérisation électrique de l'alignement des NTCs tant dans un polymère que dans un composite multiéchelle. Sommairement, les principaux résultats sont :

- La formation de structures filamenteuses due à l'application d'un champ électrique;
- Augmentation de 4 ordres de grandeur de la conductivité électrique dans une matrice d'époxy dans la direction parallèle au champ électrique lorsqu'un champ électrique de 40V/mm et plus est appliqué;
- L'utilisation d'un champ électrique de 60V/mm sur un composite multiéchelle contenant 0.1 % massique de NTCs multiparois a permis de réduire la résistivité de moitié dans le sens de l'épaisseur.

CHAPITRE 3

ARTICLE 1: ELECTRIC FIELD-INDUCED ALIGNMENT OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN POLYMER AND MULTISCALE COMPOSITES

Maxime Arguin*, Frédéric Sirois**, Daniel Therriault*

*Laboratory for Multiscale Mechanics, Mechanical Engineering Department, Polytechnique Montréal,

*Laboratory in Electrical energy, Electrical Engineering Department, Polytechnique Montréal, C.P.

Cet article a été soumis le 27 mars 2014 à la revue *Composite Science and Technology*

Abstract

Carbon-fiber-reinforced polymers (CFRPs) have a highly anisotropic electrical resistivity, which limits their use in electrical applications. In this contribution, an electric field was used to align multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) to create preferential conductive pathways within a nanocomposite and a multiscale composite in order to reduce their resistivity. Investigation on epoxy containing MWCNTs have shown that an electric field of 40V/mm or higher applied for 2h can leads to a reduction of the resistivity parallel to the field up to four orders of magnitude with only 0.01wt.% loading. In the case of CFRPs reinforced with 0.01 and 0.1wt.% of MWCNTs, we observed reductions of the through-the-thickness resistivity of 36% and 99%, respectively, when an electric field of 60V/mm was applied for 2h during the fabrication of the samples.

Keyword: A. Carbon nanotubes, A. Nano composites, A. Particle-reinforced composite B. Electrical properties. C. Anisotropy

3.1 Introduction

With the increasing network for the electrical devices, metallic parts are now replaced with CFRPs. However, the electrical resistivity of these materials is more than six orders of magnitude higher, and therefore CFRPs cannot be used as a reliable current return path in date of today [42].

The real problem is that, even though carbon fibers are reasonably conductive and could in principle be used to some extent in the current return network, their integration into a polymer resin for forming CFRP panels greatly increases the overall bulk resistivity of the composite assembly. The resin also creates undesirable anisotropy of electrical properties since the resistivity measured through the thickness of CRFP panels was shown to be 1000 times higher than that measured in the plane of the fibers [43]. As a consequence, when an electric current is injected in a CFRP panel, it cannot diffuse through the thickness and stays in the surface plies, generating heat and thus leading to a faster degradation of the material [44].

Carbon nanotubes (CNTs) have demonstrated their potential for the enhancement of mechanical and electrical properties of CFRPs to create multiscale composites, which is defined as the combination of micro-reinforcements (carbon fibers) and nano-reinforcements (CNTs). Two main approaches are possible for incorporating CNTs into a CFRP: i) CNT deposition on the fibers, and ii) CNT dispersion into the matrix [18]. Different techniques to attach CNTs on fiber such as chemical vapor deposition (CVD) [45], electrophoresis deposition [23] or agglomeration of CNTs by sizing agents [24] have shown strong improvements in the electrical and mechanical properties. For example, Yamamoto et al. [21] have reduced the resistivity of alumina fiber composite by six orders of magnitude, reaching a through-the-thickness (TTT) resistivity of $0.077\Omega\text{m}$ (13S/m) with 3wt.% of CNTs using the CVD technique to modify the fibers. Glass fiber multiscale composites modified with a sizing agent studied by Gao et al. [24] have reached a resistivity of $\sim 10\Omega\text{m}$ (10^{-1}S/m), which is four orders of magnitude lower than multiscale composites made by three-roll milling ($\sim 10^5\text{S/m}$). However, the CVD and electrophoresis deposition processes could hardly be adapted to fast production rates required in the industry and may also lead to a degradation of the fibers [18]. The use of a CNT-modified matrix has the advantage of being more compatible with traditional industrial processes, in addition to increasing the interlaminar shear strength as well as the electrical conductivity of the composite material [3, 25, 26, 46]. However, this approach shows moderate performance because it is

limited to low CNT loadings. At high CNT loading ($>1\text{wt.}\%$), the viscosity of the resin considerably increases, which leads to an inhomogeneous dispersion of the particles due to filtration and incomplete impregnation of the fibers [27].

It is important to control well the dispersion of the particles into the polymer in order to maximize the improvement in electrical performances for a given CNT loading. This is achieved by creating electrically conductive pathways, which can be either percolation paths (when very low concentrations of CNTs are used), or direct conduction paths, requiring that the CNTs touch each other all along the path, which is possible only at higher concentrations of particles.

It is known from literature that an electric field enables the movement of the CNTs to form percolation networks. For example, Khan et al. [47] have used an electric field to lower the percolation threshold to $0.0048\text{wt.}\%$, which is one order of magnitude less than the case of randomly dispersed CNTs. According to [34, 35], the reduction of the resistivity is the result of dielectrophoretic forces that contribute to align the particle in the direction of the electric field. Other studies improve the electrical properties of polymers in a preferential direction with CNT loadings as low as $0.01\text{wt.}\%$ [33, 38, 39, 48]. Park et al. [48] have reduced the resistivity of a polymer containing $0.03\text{wt.}\%$ of CNTs by six order of magnitude by applying an electric field of $200V_{pp}$ at a frequency of 1kHz . The optimal parameters for the alignment were empirically found and the alignment mechanisms are still not completely understood. The use of CNTs aligned with an electric field to reduce the electrical resistivity of glass fiber composites has been reported [40, 41], but to the best of our knowledge, no study were performed on carbon fiber composites.

In this contribution, the objective is to reduce the electrical resistivity through the thickness of CFRPs in order to improve current diffusion through composite panels, and eventually make them reliable as current-carrying parts in an aircraft or other applications. In order to achieve this goal, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) dispersed into an epoxy matrix were aligned with an electric field during the curing stage. In the first part of the paper, we investigate the influence of the electric field intensity on the time required for obtaining full alignment of the particles in epoxy nanocomposites. This was a necessary step in order to tailor the process parameters. Next, we introduce a modified hand lay-up technique that allows applying an electric field during the manufacturing of the composite. Then, we describe in details the fabrication process of multiscale composite samples for two different MWCNT loadings and processed with

and without electric field (four cases overall). Finally, we present the results of electrical properties of each case above, in terms of their 1) longitudinal resistivity (i.e. parallel to the orientation of the carbon fibers), and 2) TTT resistivity (i.e. perpendicular to the orientation of the carbon fibers).

3.2 Experimental methods

3.2.1 Alignment in polymer

3.2.1.1 Nanocomposite preparation

MWCNTs (NC7000, Nanocyl) have been incorporated into a one-part UV-curable epoxy (OG115, Epoxy Technology) to create nanocomposites at 0.01 and 0.1wt.% concentrations. This epoxy has a low viscosity and is able to cure with 365nm wavelength UV light. The MWCNTs and epoxy mixture was placed in a sonication bath (Model 8891, Cole-Parmer) for 1h to disperse the nanotubes. The mixture was then degassed under a vacuum (Model MZ 2C NT, Vacuubrand) for ~30min, until all bubbles entrapped in the mixture disappeared visually. Finally, the mixture was poured into a UV-protected syringe (3cc barrel, EFD) in order to protect the epoxy from ambient light.

3.2.1.2 Alignment of nanotubes

The nanocomposite mixture was deposited into a mold composed of two aluminium electrodes fixed to a glass substrate, as shown in Figure 3-1a. The purpose of this mold was to perform preliminary experiments of electric-field alignment of the nanoparticles in order to determine the best set of experimental parameters. A constant distance of 5mm between the electrodes was ensured with glass walls cut from a microscope slide with a precision saw (Isomet low speed precision saw, Buehler). Finally, a glass substrate was put on the top of the mold to make sure we have a flat top surface at all times, which facilitates optical monitoring during the whole process. To generate an AC electric field, the mold was connected to a waveform generator (Model 2720, TEGAM), whose output voltage was amplified one hundred times by the combination of a power amplifier (Model 7796, AE Techron) and a step-up transformer (Model MO200J, Marcus).

Before applying the electric field, a release agent was sprayed on the mold. Then, the nanocomposite mixture was poured into the mold using the 3cc syringe and a microscope slide

was placed on the top of the mold while making sure that no air was trapped inside the mold. Afterwards, seven different electric field intensities were generated, namely 20, 30, 40, 50, 60, 80 and 100V/mm (corresponding to output voltages of 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500V, respectively). A frequency of 1kHz has been selected for all samples, based on the observations of Park et al. [48] about the impact of the electric field frequency on the quality of the alignment. During the experiments, the current was measured every 0.1s during the whole alignment process using a custom measurement set-up based on an data acquisition card (PCI-6052E, National Instrument) controlled by Labview (Labview 2009, National Instrument). The waveform generator was turned on to generate the AC electric field. After two hours, the nanocomposite was cured using a UV lamp (Model B 100AP, Blak-Ray) while keeping the electric field on. The waveform generator was shut down only when the epoxy was totally cured, i.e. after half an hour of UV exposure.

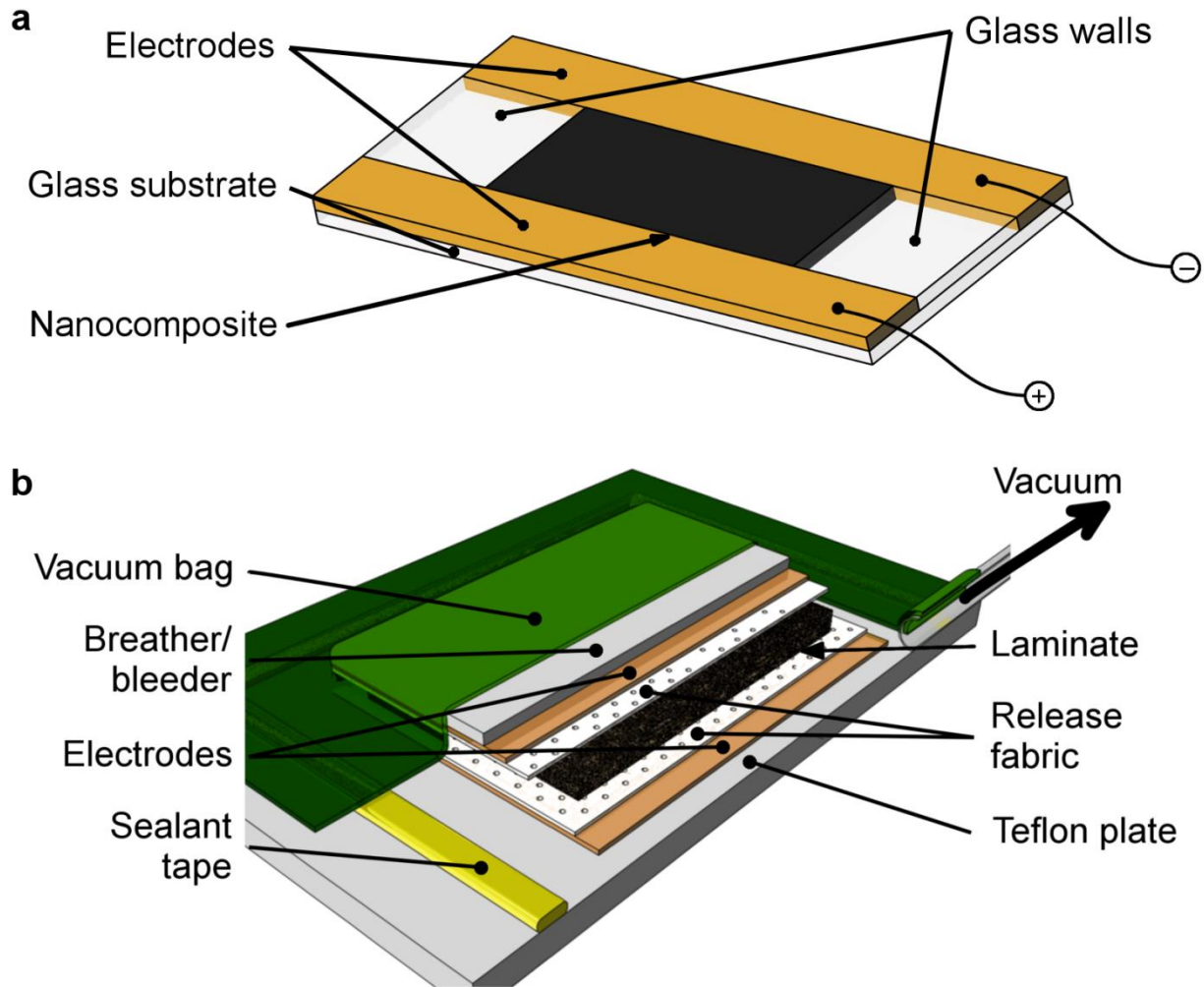


Figure 3-1 : Schematic of (a) the mould used for electric field alignment in nanocomposite and (b) the stacking sequence of the modified hand lay-up process used for the manufacturing of multiscale composites in which the nanoparticles were aligned with an electric field during the manufacturing.

3.2.1.3 Electrical characterization

Figure 3-2a shows a picture of the sample holder designed for the electrical characterization of the cured nanocomposite samples. The holder is made of two electrodes between which the sample is placed. Four plastic screws are used to apply uniform pressure on the sample. A high resistance electrometer (Model 6517B, Keithley) was used to measure the electrical resistivity of the sample. Before the measurements, each sample was first cut to a dimension of $5 \times 20 \times 1\text{mm}$ with the precision saw. A flat surface finish was obtained with a polisher (Metaserv 2000,

Buehler). To reduce the contact resistance between the sample and the electrodes, a silver ink was prepared, inspired from Walker and Lewis works [49]. The samples were placed between the electrodes and the screws were tightened by hand. A square wave voltage signal of 100V peak and frequency of 0.1Hz was applied for 60s while measuring the current flowing through the sample to simulate DC characterization. These measurements were repeated 6 times on each sample in both directions, parallel and perpendicular to the electric field, by manually rotating the sample inside the holder.

3.2.1.4 Optical characterization

We performed in-situ optical characterization of the electric field alignment of the MWCNTs in our nanocomposite samples with the help of a stereomicroscope (SZ61, Olympus). The electric field was applied at all times during the optical observations. A camera (Infinity 1, Lumenera) was used to take pictures every 30s in order to monitor the displacement of the MWCNTs. Optical microscopy was also performed on fully cured sample using a microscope (SZX12, Olympus) connected to a camera (Evolution VF, Media Cybernatics).

3.2.2 Multiscale composite fabrication

3.2.2.1 Preparation of nanocomposite matrix

For the fabrication of the multiscale composite samples, the MWCNTs (NC7000, Nanocyl) were first mixed with acetone and the mixture was placed for 30min in a sonication bath (Model 8891, Cole-Parmer). Next, a low viscosity aerospace-grade epoxy resin (EPON862, Miller Stephenson) without the hardener was added to the solvent mixture. The nanocomposite resin was then stirred at 50°C with a magnetic mixer (Model SP131825, Barnstead International) for 48h to make sure that the solvent had completely evaporated. After that, the mixture was passed twice in a three-roll mixer (Model 80E/158, EXAKT) at a speed of 250rpm and a distance between the roll of 15 μm in order to decrease aggregate size. Then, 45 phr of hardener (Epikure 3274, Momentive), chosen for its gel time of approximately 5h at room temperature with the Epon 862 resin, were added to the epoxy. Finally, the resin was degassed under vacuum for 45min.

3.2.2.2 Composite manufacturing process

We have modified the classical hand lay-up process by incorporating metal electrodes into the mold in order to apply an electric field during the fabrication of the multiscale composite samples. Figure 3-1b shows a schematic of the stacking of the different constituents in the hand lay-up process. First, a teflon plate was used as a base. Then, the lower electrode was stacked, followed by a porous release fabric (Model 879, West System). The release fabric is very important in the manufacturing process as it prevents the panel to stick on the electrodes after curing. It also prevents direct electrical contact of the electrodes with the laminate while keeping an electrical contact with the MWCNT reinforced matrix. Afterward, three plies of a balanced plain weave carbon fabric (Injectex GF420-E01-100, Hexcel) were stacked, and a layer of nanocomposite matrix was applied with a paint brush between each ply. Then, another release fabric was placed on the impregnated fibers followed by the upper electrode. Finally, a breather/bleeder fabric was stacked on the top to absorb the extra resin, followed by the vacuum port on (one side of the mould) and a vacuum bagging.

A vacuum of 0.1bar was established inside the bag with a vacuum pump (Model MZ 2C NT, Vacuubrand) to compact the fibers. After complete impregnation of the laminate (~2h), an AC voltage of 105V was applied to generate an electric field of 60V/mm between the electrodes. The signal was generated in exactly the same way as for the alignment characterization inside the UV curable polymer (voltage of 105V and frequency of 1kHz). The electric field was applied for two hours. Four different cases were tested: two concentrations of MWCNTs inside the matrix (i.e., 0.01 and 0.1 wt.%), with and without an electric field of 60V/mm. Three panels were made for each condition, for a total of 12 samples. Finally, the volume fiber fraction of each sample panel was measured based on ASTM D3171.

3.2.2.3 DC electrical characterization

Before carrying on the electrical measurements, each sample panel was cut in two samples of 60mm × 12.5mm with a precision saw (Isomet low speed saw, Buehler). The thickness of the panels was ~1.3mm. The surfaces of the samples were then polished (Metaserv 2000, Buehler) with a 420 Grit sand paper in order to expose the carbon fibers.

Figures 3-2a and 3-2b show the sample holders used for the electrical characterization of the samples in both the TTT and longitudinal directions. In the case of longitudinal measurements,

the sample is positioned under two electrodes (one at each extremity). Four probes were used to measure the voltage at different locations along the sample. With this technique, the contact resistance between the electrodes and the sample does not influence the measurements. For both directions, different currents from 0 to 2A by steps of 0.25A were injected in the sample using a DC power supply (Model GPS-3303, GW Instek) and the voltages between each pair of probes were measured with an acquisition card (PCI-6052E, National Instrument) and the Labview software (Labview 2009, National Instrument). Finally, the electrical resistance was calculated using a linear regression of the measured I-V curve (data not shown here).



Figure 3-2 : (a) Sample holder used for electrical characterization of i) nanocomposite samples in directions parallel and perpendicular to the electric field, and ii) multiscale composite samples in the direction parallel to the electric field, i.e. through-the-thickness (TTT) of the sample; (b) Sample holder used for the electrical characterization of multiscale composite samples in the longitudinal direction, i.e. along the length of the samples (parallel to the carbon fibers)

3.3 Results and discussion

3.3.1 Alignment in polymer

In view of selecting the right experimental electric field parameters (intensity, frequency, duration) for aligning the MWCNT particles in our multiscale composite samples, we performed a series of initial alignment tests on nanocomposite samples made of UV epoxy and MWCNTs, as described above. The major results of the electrical characterizations performed on those nanocomposite samples are summarized in this section.

Figure 3-3a shows in-situ measurements of the resistivity for one of the sample with a MWCNT loading of 0.01wt.% while an electric field of 80V/mm was applied. At the beginning of the experiment, the resistivity of the sample decreased until it reached a minimum of 3700Ωm after 90 minutes. This decrease was followed by a moderate and gradual increase in resistivity until the end of the experiment. Figure 3-3b-e show optical microscopic images of the dispersion of the MWCNTs within the sample at 0, 30, 60 and 180min, respectively. We observed that for the first 60min, there was formation of vertical filamentary structures from one electrode to the other due to the motion of the MWCNTs caused by the electric field. After 90min, we noticed a migration of some MWCNTs toward the top electrode, followed by an overall resistivity increase. This migration decreased the MWCNT concentration near the top electrode (i.e., less conductive paths), shown by the lighter region in the microstructure in Figure 3-3e. Experiments using different electric field intensities showed a similar behaviour.

It is worth mentioning that the rapidity at which the filaments formed in the matrix was clearly proportional to the intensity of the electric field. For instance, with an electric field of 100V/mm, the alignment process occurred faster than in the case showed in Figure 3-3a, and the migration also appeared faster. Conversely, for intensities of 60V/mm and below, the migration of the MWCNTs was not observed after 2h of application of the electric field, and therefore no increase of the resistivity was observed during the in-situ measurements. However, it is expected that the migration phenomenon might have occurred if the electric field were applied for a longer time.

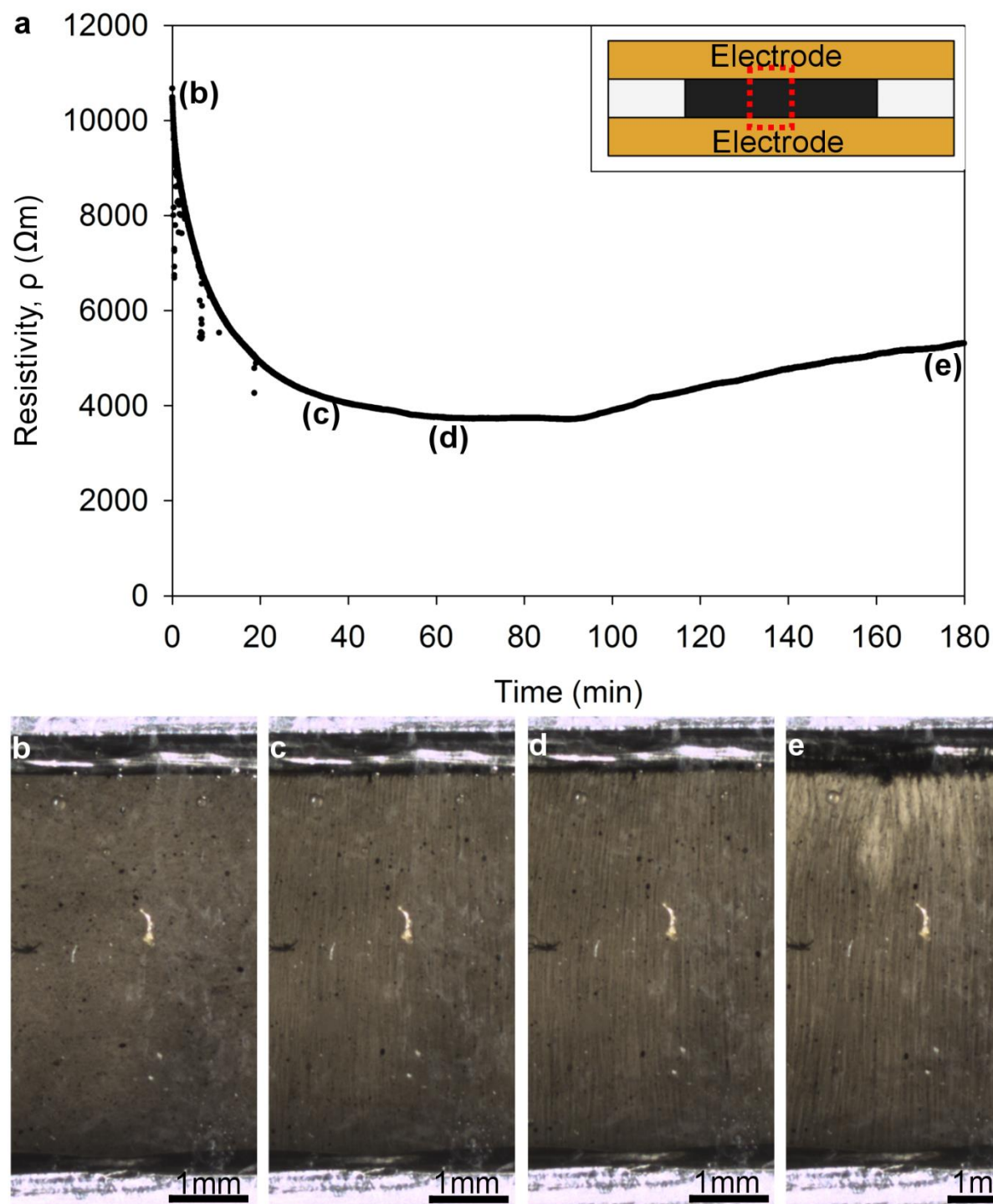


Figure 3-3 : (a) In-situ measurement of the resistivity evolution with respect to time while an electric field of 80V/mm is applied on a nanocomposite containing 0.01wt.% of MWCNTs. The optical images show the dispersion of the MWCNTs after (b) 0min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 180min (the broken line shows the zone where the pictures were taken).

In all experiments, the nanocomposite samples were fully cured with UVs before carrying on with the electrical resistivity characterization. Figure 3-4a shows the electrical resistivity of the UV-cured nanocomposite samples with 0.01wt.% and 0.1wt.% MWCNT loadings processed at seven different electric field intensities (i.e. 20, 30, 40, 50, 60, 80 and 100V/mm). Measurements performed on a benchmark sample processed without electric field is also shown. The resistivity values measured along the directions parallel to the electric field (solid symbols) and perpendicular to the electric field (open symbols) are shown. For samples with 0.01wt.% MWCNT loading, the effect of the electric field was clearly visible in the direction parallel to the electric field. For an intensity of 20V/mm, there was no significant change in the resistivity ($\sim 7.8 \times 10^7 \Omega\text{m}$) when compared with the benchmark sample. This is supported by Figures 3-4b and c, which show no significant alignment of the MWCNT microstructure in the sample. From 30V/mm, the resistivity parallel to electric field sharply decreases from $\sim 10^8 \Omega\text{m}$ to $\sim 10^4 \Omega\text{m}$, and saturates to a plateau for higher electric field intensities (the solid line shows the general trend observed for the resistivity parallel to the electric field orientation). Figures 3-4d and e show samples realized with an electric field intensity of 60V/mm and 80V/mm, respectively, for which the alignment of the MWCNT particles was apparent. In the direction perpendicular to the electric field, there was a high dispersion of the resistivity and no general trend was observed. The variation in the measured values is mainly related to the initial dispersion of the MWCNTs into the epoxy. The randomly dispersed aggregates that join a given filament act as bridges to connect the filaments together. Depending on the initial content of aggregates in the matrix, the nanocomposite is more or less likely to present percolation pathways perpendicular to the electric field. Since this is hardly controllable, resistivity dissimilarities varying from one to five orders of magnitude were observed in the direction perpendicular to the electric field (vs. values measured parallel to the field) on samples processed with electric fields higher than 40V/mm.

For samples with MWCNT loadings of 0.1wt.%, the impact of the electric field during the processing was not as important as for the 0.01wt.% loading. In both directions (i.e., parallel and perpendicular to the electric field), there was no difference in the electrical resistivity for all intensities tested and for the benchmark sample (see dashed line in Figure 3-4a). However, the resistivity was close to $10^3 \Omega\text{m}$, which is low for epoxies. At 0.1wt.%, percolation or even conduction pathways naturally forms in the nanocomposite, which explain the low resistivity measured even without applying an electric field. Therefore, the samples act like a resistor, with

no preferential path for the current since the nanoparticles are randomly connected in all directions. The electric field had no apparent effect and no reduction of the resistivity was observed compared to the benchmark sample.

Based on our observations on the UV epoxy and MWCNT nanocomposites, an electric field intensity of 60V/mm was selected for the alignment process during the fabrication of the multiscale composite samples. This intensity was the highest intensity at which no migration of the MWCNTs toward the electrodes occurred during the alignment period (2h), while allowing relatively quick alignment. Microscopic observations of the microstructure also clearly showed the formation of filamentary structures that spans through the sample in the direction parallel to the electric field, as desired.

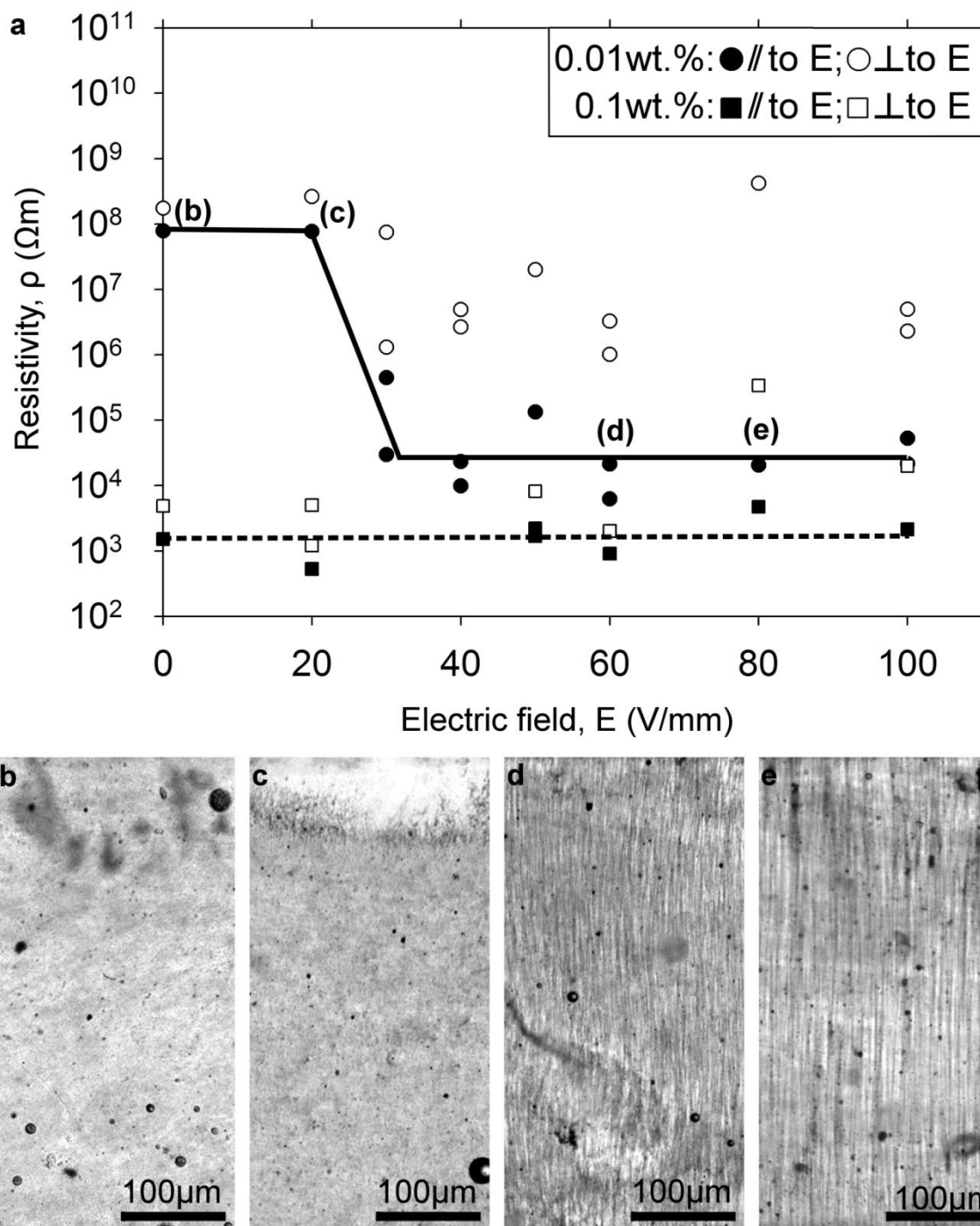


Figure 3-4 : (a) Resistivity of cured nanocomposite as a function of the electric field intensity after a 2h application, for MWCNT loadings of 0.01wt% and 0.1wt%. The optical images show the dispersion of the MWCNTs with electric fields of (b) 0V/mm; (c) 20V/mm; (d) 60V/mm and (e) 80V/mm applied for 2h.

3.3.2 Alignment in multiscale composites

Multiscale composites with a matrix containing 0.01wt.% and 0.1wt.% of MWCNTs were fabricated with a 60V/mm electric field intensity. We noticed that the addition of 0.1wt.% MWCNTs into the matrix highly increased the viscosity of the resin. Table 3-1 shows the physical properties for each fabrication condition and the measured electrical performance. For all conditions, the composite volume fiber fraction was between 38vol.% to 43vol.%. The hand lay-up process is usually not appropriate to obtain very high fiber fractions (~60vol.%). This process was chosen in order to avoid alignment of the MWCNT parallel to the fibers during the impregnation process [18] and for its similarities with the prepreg process generally used in the aerospace industry.

Tableau 3-1 : Electrical properties of multiscale composite samples for each MWCNT loading and electric field intensity used in the experiments

MWCNT loading (wt.%)	Electric field intensity (V/mm)	Average fiber fraction (vol.%)	Longitudinal resistivity (Ωm)	Longitudinal improvement (%)	TTT resistivity (Ωm)	TTT improvement (%)	Resistive anisotropy ratio
0	0	43%	3.26E-04	N/A	0.645	N/A	1980
0.01	0	40%	4.32E-04	-25%	0.634	2%	1470
0.01	60	41%	3.71E-04	-12%	0.476	36%	1280
0.1	0	38%	4.27E-04	-24%	0.776	-17%	1817
0.1	60	42%	2.43E-04	34%	0.323	99%	1330

Before performing the electrical characterization of the cured multiscale composite panels, the latter were cut in two samples of 60mm \times 10mm \times 1.25mm, as shown in Figure 3-5a. In Figure 3-5b, we show an optical microscopic image of the cross-section of a representative sample, in which a good fiber wetting is observed.

Electrical measurements were performed along the longitudinal and TTT directions for each sample. The average resistivity for each fabrication condition is shown in Figure 3-5c and d. In the latter figure, we also plotted the case of a benchmark sample processed without any MWCNTs nor electric field and fabricated with the same set-up as the other samples. The

electrical measurements and the improvements relative to the benchmark sample are also summarized in Tableau 3-1.

In the longitudinal direction, the addition of 0.01wt.% and 0.1wt.% of MWCNTs into the matrix without any electric field showed no significant reduction of the resistivity in comparison to the benchmark. Nevertheless, comparisons with multiscale composites containing the same loading of MWCNTs and processed with and without an electric field showed a reduction of the average resistivity in the longitudinal direction by 16% and by 75% for 0.01wt.% and 0.1wt.% loadings, respectively. The 0.1wt.% panels fabricated with an electric field were the only ones showing a reduction of the longitudinal resistivity in comparison with the CFRP benchmark (34% of improvement). This slight improvement likely comes from a better current diffusion through the thickness of the material, which results in an increased effective area for electrical conduction.

In the TTT direction, the addition of MWCNTs at 0.01wt.% and at 0.1wt.% without electric field did not reduce the resistivity in comparison with the CFRP benchmark. For samples containing 0.01wt.% MWCNT loading, the TTT resistivity decreased from $0.634\Omega\text{m}$ to $0.476\Omega\text{m}$ without and with electric field, respectively. This correspond to an improvement of 33% compared with the 0.01wt.% sample without electric field, and an improvement of 36% compared to the benchmark ($0.645\Omega\text{m}$). When the MWCNT loading was increased to 0.1wt.%, the average TTT resistivity dropped by 140%, passing from $0.776\Omega\text{m}$ (without electric field) to $0.323\Omega\text{m}$ (with electric field). This latter value corresponds to an improvement of 99% of the average TTT resistivity with respect to the benchmark samples.

Globally, as the final result of this experiment, we did achieve an improvement by a factor of nearly two over the benchmark for the TTT resistivity of the 0.1wt.% MWCNT multiscale composites processed with an electric field of 60V/mm. This improvement is far from our initial goal, which consisted in achieving a nearly isotropic behaviour of the multiscale composite. Obtaining a fully electrically isotropic composite panel seems to be hard to achieve and limited by the high contact resistances within the MWCNT network and between the MWCNTs and the carbon fibers [50]. However, isotropy is not necessarily needed. An anisotropy ratio in the range of 20-50 seems to be a more reasonable target for the near future and a reasonable amount of optimization of the fabrication process.

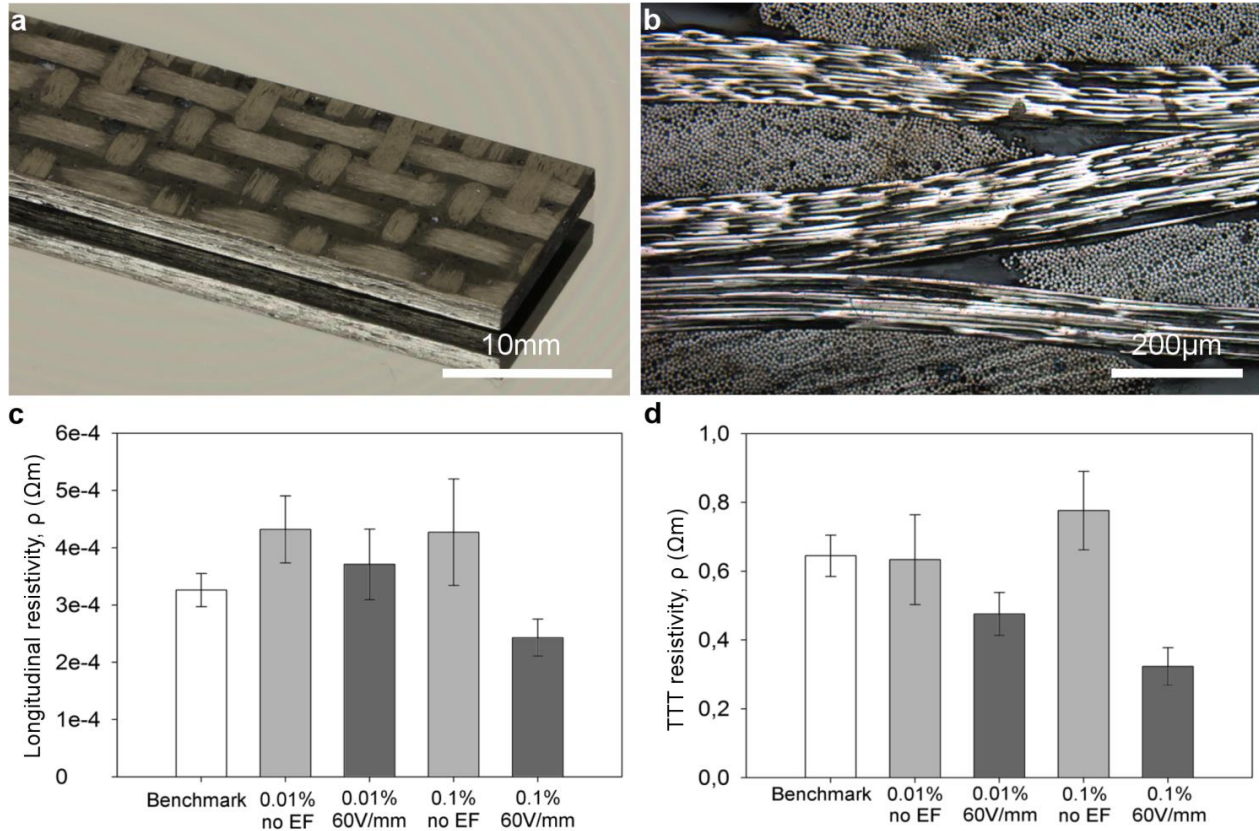


Figure 3-5 : (a) Representative picture of a multiscale composite sample used for the electrical characterization; (b) Optical microscope image of the cross section of a composite sample; (c) Longitudinal and (d) TTT resistivity of CFRPs with MWCNT loadings of 0.01wt% and 0.1wt%, processed with and without an electric field of 60V/mm (applied for 2h when used).

3.4 Conclusion

In this paper, we investigated the effectiveness of using an electric field for aligning multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) in a polymer matrix in order to fabricate i) nanocomposites and ii) multiscale composites (made of carbon fiber fabrics) with reduced anisotropic behaviour as compared to their present behaviour (anisotropy ratio in the range of 2000). This anisotropy leads to significant heating at the electrical current injection points, which prevents the composite panels to be used as current carrying media.

Our attempt to reduce this anisotropy in nanocomposite samples showed that it is possible to improve the resistivity by 4 orders of magnitude in a direction parallel to the electric field in samples containing 0.01wt.% of MWCNTs, processed under an electric field of 40V/mm or

higher. In the case of multiscale composite samples (CFRPs with a modified matrix), the through-the-thickness (TTT) resistivity could be reduced by a factor of two by using an electric field of 60V/mm and an epoxy matrix with 0.1wt.% of MWCNTs. The remaining bottleneck is likely to be the contact resistances between the array of MWCNTs and between the MWCNTs and the carbon fibers, which does not vanish even if the filamentary structure is well controlled. More investigation needs to be done in order to reduce these contact resistances. The impact of the electric field alignment on the mechanical properties of the samples has not been investigated in this contribution. However, an alignment of the MWCNTs through the thickness of the composite could be beneficial, for instance, for the interlaminar shear strength of the composite.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

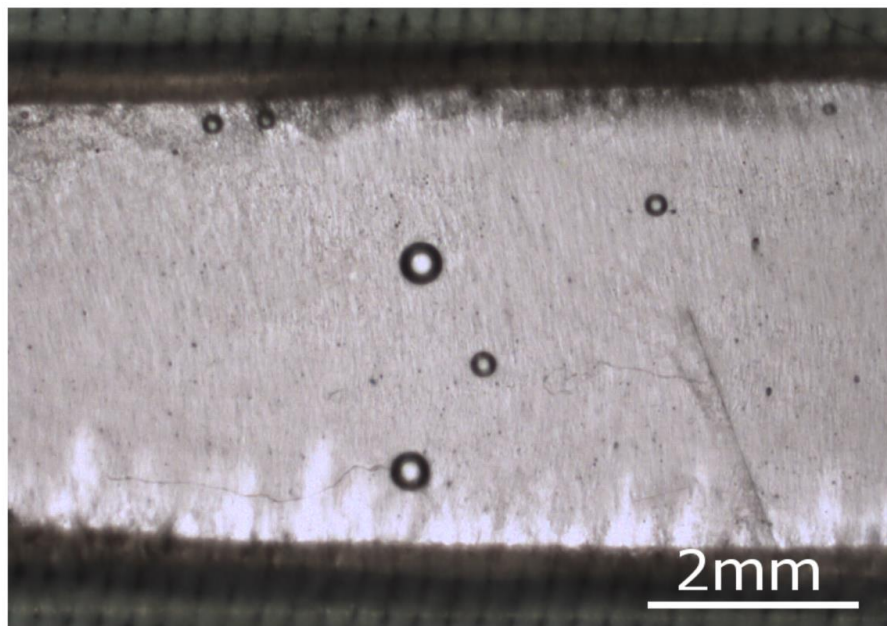
L'article de revue présenté au Chapitre 3 montrait les principaux résultats de ce projet. Cependant, d'autres travaux non-publiés ont été accomplis dans le cadre de cette maîtrise. Dans un premier temps, il fallait déterminer si le type de tissu de démoulage peut avoir un impact sur l'effet du champ électrique lors de la fabrication du composite multiéchelle avec alignement. En effet, deux types de tissu de démoulage peuvent être utilisés dans la fabrication de composite soit : le « peel ply » et le « release fabric ». Le « peel ply » est un film de teflon qui peut être perforé ou non tandis que le « release fabric » est un tissu de nylon recouvert de teflon pour éviter de coller au composite. Dans un composite traditionnel, le choix du tissu de démoulage aura un effet sur le fini de surface du matériau.

Toutefois, lorsqu'un champ électrique est introduit dans le processus de fabrication, cela peut avoir une influence sur l'alignement des NTCs dans le composite multiéchelle. Afin d'être certain de l'effet du tissu de moulage sur l'alignement des NTCs, des expériences ont été faites dans l'époxy UV en y déposant les différents tissus de démoulage sur les électrodes. La Figure 4-1 montre la différence dans l'alignement lorsqu'un « release fabric » ou un « peel ply » est utilisé. Dans le cas du « peel ply », aucun signe d'alignement n'est observé. À l'inverse, lorsqu'un « release fabric » est utilisé, la formation de structures filamenteuses similaire au cas sans tissu de démoulage est observée. Le « release fabric » a donc peu influence sur l'alignement.

Pour ce qui est du « peel ply », il est anormal qu'aucune migration des NTCs ne soit perceptible. En effet, l'ajout d'une pellicule sur les électrodes ne modifie pas la présence du champ électrique. L'alignement en structure filamenteuse devrait normalement se faire comme pour le « release fabric » si c'est bien la diélectrophorèse qui est responsable de l'alignement des particules. Il y aurait donc un autre mécanisme relié à l'alignement. Celui-ci serait probablement relié au courant de conduction passant au travers l'échantillon. En effet, la seule différence entre le « peel ply » et le « release fabric » est dans la porosité du film. Le « peel ply » n'est pratiquement pas poreux et son utilisation empêche le contact entre le mélange NTCs/époxy et aucun contact électrique n'est possible. À l'inverse, l'utilisation du « release fabric », un tissu poreux, permet le contact électrique entre le nanocomposite et les électrodes, car le tissu est imbibé par l'époxy. Un courant de conduction est alors possible à travers l'échantillon. D'autres tests seront nécessaires pour

déterminer le vrai mécanisme qui expliquerait la différence de microstructures en fonction du type de tissu de démoulage utilisé (film poreux ou non).

a. Release fabric



b. Peel ply

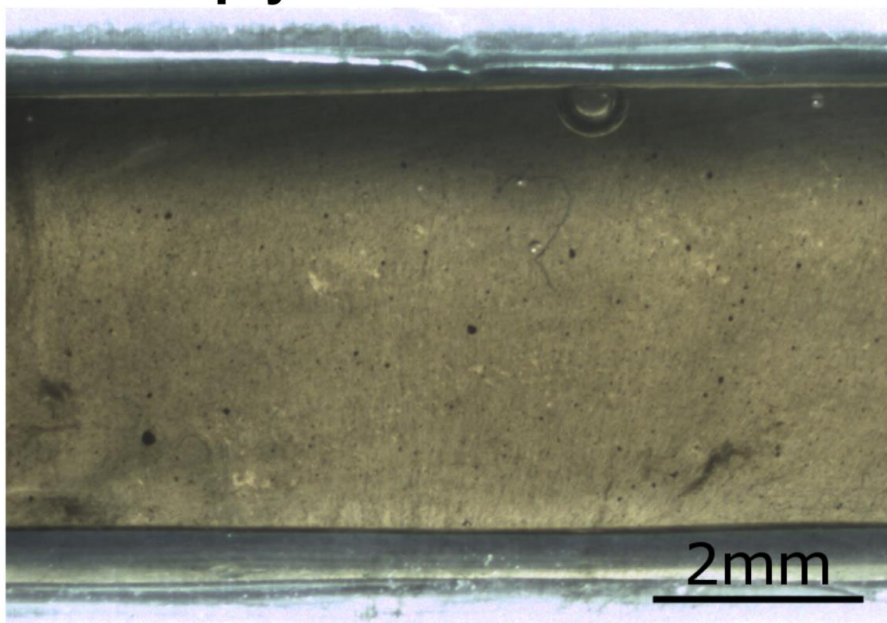


Figure 4-1 : Comparaison de la distribution des NTCs dans l'époxy lorsque (a) un « release fabric » et (b) un « peel ply » est déposé sur la surface des électrodes

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'article présenté au Chapitre 3 de ce mémoire démontre le potentiel d'intégrer l'alignement par champ électrique pour augmenter la conductivité des composites à fibres de carbone et, par le fait même, d'accroître la diffusion à travers leur épaisseur. Ainsi, dans cette section, une discussion générale sera faite pour illustrer la réussite du projet en fonction des objectifs définis préalablement. Tout d'abord, un retour sur l'effet de l'anisotropie du matériau sur la diffusion du courant sera fait. Enfin, il sera discuté du potentiel d'utiliser le procédé d'alignement dans une utilisation industrielle.

5.1 Effet de l'anisotropie

Comme il a été expliqué au Chapitre 3, l'utilisation d'un champ électrique a permis de réduire de moitié la résistivité électrique d'un composite à fibres de carbone contenant seulement 0.1 % massique en utilisant un champ électrique de 60V/mm. Cela correspond à une amélioration supérieure à ce qui avait été obtenu en ajoutant 1 % massique de NTCs à la matrice d'un composite multiéchelle. L'alignement grâce à un champ électrique présente donc un grand potentiel pour améliorer les performances des composites multiéchelles par modification de la matrice surtout à travers l'épaisseur du matériau.

Il a été montré qu'une meilleure diffusion du courant à travers l'épaisseur est possible si le matériau possède une conductivité électrique isotrope. Or, la réduction de la résistivité à travers l'épaisseur semble trop modeste pour obtenir une isotropie et une bonne diffusion du courant à travers l'épaisseur. Après recul, il semble nécessaire de faire une analyse de l'effet de l'anisotropie sur la diffusion du courant à travers l'épaisseur d'un composite. Ainsi, il sera possible de déterminer de façon précise un objectif réaliste à viser dans le futur.

Une simulation avait été faite pour étudier l'effet de l'anisotropie du matériau sur la diffusion du courant à travers l'épaisseur. Pour ce faire différents rapports d'anisotropie ($\rho_{\text{transverse}}/\rho_{\text{longitudinal}}$) allant de 1 à 2000 ont été analysés. Dans chaque cas, une densité de courant de 6.4A/cm², soit l'équivalent d'injecter 10A sur une surface de 12,5 × 12,5 cm, a été injecté dans le matériau à partir d'une électrode placée à l'extrémité gauche de l'échantillon tandis que l'autre extrémité possédait un potentiel imposé de 0V pour correspondre à la mise à la terre.

À partir de cette simulation, différents rapports de conductivité électrique (1, 10, 50, 100, 500, 1000 et 2000) ont été testés. Le graphique présenté à la Figure 5-1 montre la densité de courant prise à 4 cm de l'électrode selon la distance de la surface en contact avec l'électrode pour chaque rapport de conductivité. À partir de ces courbes, il est possible de remarquer qu'à un rapport d'anisotropie électrique de 2000, il y a une très grande disparité entre la densité de courant près de la surface d'injection du courant et la surface opposée. Toutefois, lorsque le rapport d'anisotropie diminue, la variation de courant à travers l'épaisseur diminue pour obtenir un courant uniforme avec un rapport de 1. Il est aussi possible de remarquer qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une isotropie parfaite pour avoir une bonne diffusion du courant à travers l'épaisseur. En effet, pour des rapports de conductivité de 50 et de 10, la variation de courant à travers l'épaisseur du matériau est très faible. De plus, la Figure 5-2 montre la puissance totale dissipée pour les rapports pertinents soit : 2000 (référence), 1000 (meilleur résultat), 50 (objectif) et 1 (isotrope). Ainsi, en comparant la puissance dissipée pour chaque rapport de conductivité, il est possible de remarquer que la zone de dissipation élevée de chaleur près de l'électrode a presque complètement disparu pour les rapports de conductivité électrique de 50 et de 1. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle obtenir une conductivité électrique isotrope n'est pas nécessaire.

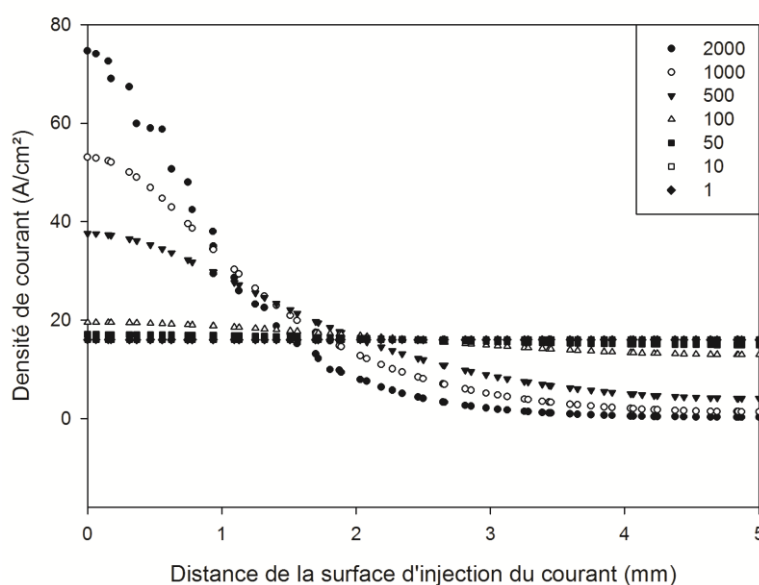


Figure 5-1 : Simulation du courant en fonction de la distance à la surface d'injection du courant selon différents rapports d'anisotropie.

Ainsi, obtenir un rapport de conductivité de 50 serait suffisant pour permettre une bonne diffusion du courant à travers l'épaisseur. Pour y arriver, il suffit de réduire la résistivité électrique à travers l'épaisseur des composites par un facteur 20. Dans ce projet, seulement une réduction d'un facteur 2 a été atteinte. Cependant, l'alignement de particules conductrices devrait potentiellement permettre d'atteindre l'objectif suite à une optimisation plus approfondie du procédé.

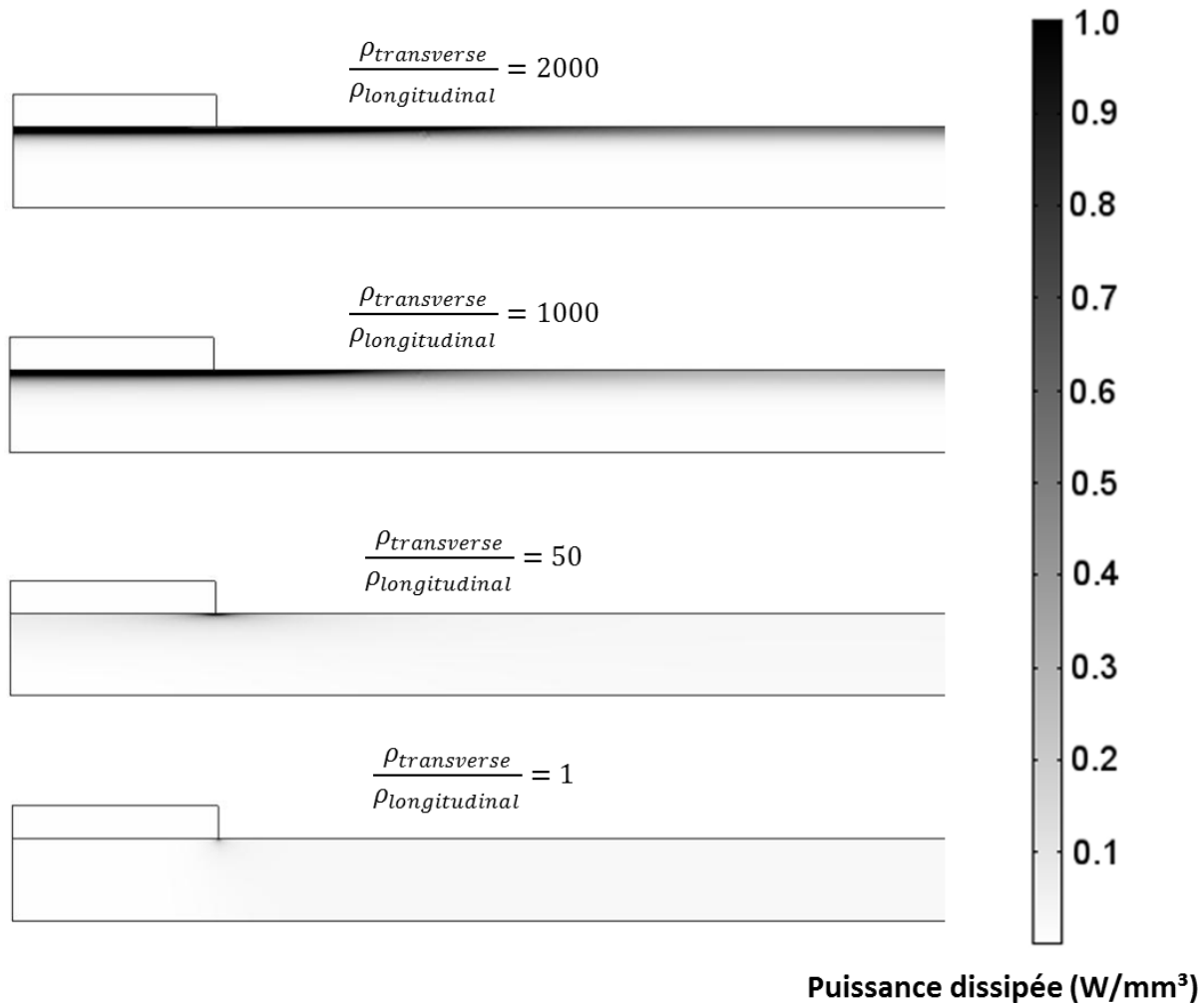


Figure 5-2 : Puissance dissipée pour le cas de référence (2000), les résultats obtenus (1000), l'objectif (50) et le cas isotrope (1)

5.2 Adaptation du procédé pour applications industrielles

Ce procédé a la possibilité d'être adapté pour une utilisation industrielle. En effet, dans ce projet, c'est le procédé de « hand lay-up », un procédé régulièrement utilisé dans l'industrie, qui a été modifié en ajoutant des électrodes dans la séquence d'empilement du procédé. Domingues et coll. [41] ont modifié un procédé de VARTM en ajoutant un grillage de bronze de chaque côté du laminé pour appliquer un champ électrique pendant la fabrication du composite.

Il est aussi possible d'utiliser l'alignement dans d'autres procédés couramment utilisés dans l'industrie. Le RTM, par exemple, utilise généralement un moule en métal pour compacter les fibres lors de l'imprégnation. Ainsi, en éliminant le contact électrique entre le moule inférieur et supérieur, il serait possible d'utiliser ces pièces comme électrodes. Sinon, il est également possible d'ajouter deux plaques dans la séquence d'empilement pour jouer le rôle d'électrodes. De plus, le RTM semble plus approprié pour faire une optimisation complète du processus d'alignement, car la distance entre les électrodes demeurerait constante, assurée par la géométrie du moule.

Un autre procédé de fabrication de composites qui pourrait être adaptée à l'application d'un champ électrique est la fabrication par « pre-preg. » Ce procédé est très utilisé dans l'industrie aéronautique pour obtenir des composites de hautes performances. Ce procédé ressemble beaucoup au procédé de « hand lay-up » utilisé dans ce projet. La seule différence est que la fabrication par pre-preg utilise des fibres préimprégnées. Or, il existe dans l'industrie des fibres préimprégnées contenant déjà des NTCs. Pour appliquer un champ électrique dans la fabrication, la même séquence d'empilement que celle utilisée dans le projet pourrait être utilisée.

Enfin, l'alignement des NTCs par champ électrique pourrait aussi s'appliquer pour la fabrication de composite à matrice thermoplastique. En effet, un composite à matrice thermoplastique est fabriqué en utilisant une presse hydraulique à haute température. En ajoutant les électrodes à l'intérieur du moule, il sera possible d'appliquer un champ électrique pendant l'imprégnation des fibres. Toutefois, la grande viscosité du polymère pourrait limiter l'alignement des NTCs dans le composite.

Somme toute, non seulement l'alignement des NTCs lors de la fabrication des composites multiéchelles a-t-il montré un potentiel pour améliorer la conductivité électrique des composites, mais il est aussi facilement adaptable à différents procédés couramment utilisés dans l'industrie.

CONCLUSION

Ce mémoire a présenté une méthode potentielle pour améliorer la conductivité électrique des matériaux composites à fibres de carbone. Des résultats préliminaires ont montré que l'ajout simple de NTCs à l'intérieur de la matrice du composite ne permettait pas une réduction significative de la résistivité du matériau. Toutefois, l'utilisation d'un champ électrique permet de contrôler l'orientation des particules favorisant la formation de chemins conducteurs préférentiels. Lorsque le champ est appliqué sur un polymère renforcé avec 0.01 % massique de CNT, la formation de structures filamenteuses est observée ainsi qu'une réduction de la résistivité électrique par quatre ordres de grandeur. De plus, une réduction de moitié de la résistivité électrique à travers l'épaisseur d'un composite multiéchelle contenant 0.1 % massique de NTCs a pu être obtenue en utilisant un champ électrique de 60V/mm. Toutefois, l'amélioration de la conductivité électrique du composite demeure modeste et ne permet pas encore d'augmenter la diffusion du courant de façon suffisante. Cependant, une étude sur l'effet du rapport des conductivités a montré qu'obtenir un matériau isotrope n'est pas nécessaire. Une amélioration de conductivité électrique à travers l'épaisseur du matériau par un facteur 20 est suffisante pour permettre une bonne diffusion du courant. Enfin, l'alignement des NTCs dans un composite multiéchelle à l'aide d'un champ électrique possède l'avantage d'être facilement utilisable pour d'autres procédés couramment utilisés dans l'industrie.

Toutefois, certains travaux futurs seront nécessaires afin d'obtenir une diffusion du courant suffisante pour une application de retour de courant. Tout d'abord, une augmentation de la concentration des nanotubes à l'intérieur du polymère fera en sorte que la conductivité du polymère serait supérieure. Toutefois, il est nécessaire de vérifier si le champ électrique aura un effet notable à plus haute concentration. Ensuite, la performance obtenue du procédé est probablement limitée à cause de la résistance de contact entre chaque nanotube. Même si ces particules possèdent une conductivité intrinsèque élevée et qu'elles sont toutes en contact, la résistance de contact est trop importante. Il existe un procédé développé au laboratoire LM² basé sur la réaction de Tollens qui permet de déposer une couche d'argent sur les nanoparticules comme les nanotubes ou les nanofibres de carbone. Cette mince couche d'argent permettrait de réduire la résistance de contact entre les particules. Ainsi, il est suggéré de refaire les tests d'alignement dans un polymère d'abord pour vérifier si le comportement des particules demeure le même si leur surface est modifiée. En même temps, il serait possible de comparer les

performances des particules modifiées pour améliorer les propriétés électriques des polymères en comparaison avec les résultats présentés dans ce mémoire. Enfin, il serait intéressant d'intégrer ces particules aux composites et de tenter d'obtenir une réduction de la résistivité à travers l'épaisseur suffisante pour une bonne diffusion du courant.

Ensuite, deux observations lors de l'alignement des NTCs dans le polymère demeurent inexplicables. L'absence de formation de structures filamenteuses lorsqu'il n'y a aucun contact électrique entre le polymère et les électrodes et la migration des NTCs sur les électrodes. De plus, des mesures expérimentales ont montré la présence du champ électrique malgré l'absence de contact électrique. Il y aurait donc d'autres mécanismes combinés à la diélectrophorèse responsables de la formation de chemins conducteurs préférentiels. En effet, la diélectrophorèse causerait probablement une rotation des particules, mais les forces électrostatiques ne seraient probablement pas responsables de la migration des particules sur les électrodes. Un autre mécanisme basé sur l'induction magnétique causé par le courant de conduction est proposé pour être responsable de la formation de structures filamenteuses dans le polymère. Des travaux de simulations et d'autres expériences sur ce mécanisme sont cependant nécessaires pour vérifier cette hypothèse. De plus, une analyse au microscope à balayage permettrait d'obtenir une meilleure connaissance de l'état de dispersion des nanotubes après l'alignement par champ électrique.

Ensuite, les mesures in-situ lors de la fabrication de composites multiéchelles ont montré une augmentation de la température lorsque le champ électrique est appliqué. Comme la fabrication des composites se faisait à température de la pièce, l'augmentation de la température a probablement influencé l'alignement des particules. En effet, la température agit de deux façons sur l'époxy. Tout d'abord, une augmentation de la température permet de réduire sa viscosité. Cela aura pour effet de réduire les forces visqueuses agissant sur les nanotubes et accélérera le processus d'alignement et de migration des NTCs. Toutefois, l'augmentation de la température va aussi accélérer la réaction et réduire le temps de gel. Le polymère pourrait donc passer à l'état de gel avant même que l'alignement des particules soit complété. Il est donc suggéré d'effectuer des tests de rhéologie afin de déterminer précisément le temps de gel de l'époxy à différentes températures et de quantifier la variation de la viscosité du polymère avec la température.

Enfin, le comportement mécanique des composites multi-échelles contenant des NTCs alignés n'ont pas été étudiés dans ce projet. Or, il avait été observé dans la littérature qu'un alignement des nanotubes dans le sens de l'épaisseur aura pour effet d'accroître la résistance au délaminage des différents plis, augmentant ainsi la résistance au cisaillement. Des tests mécaniques sur les échantillons fabriqués dans ce projet seraient donc nécessaires pour quantifier cet effet.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Boeing. (2013, 7 février). *Boeing: about the 787 Family*. Available: <http://www.boeing.com/boeing/commercial/787family/background.page>
- [2] X. Roboam, "New trends and challenges of electrical networks embedded in “more electrical aircraft”," in *Industrial Electronics (ISIE), 2011 IEEE International Symposium on*, 2011, pp. 26-31.
- [3] E. F. Reia da Costa, A. A. Skordos, I. K. Partridge, and A. Rezai, "RTM processing and electrical performance of carbon nanotube modified epoxy/fibre composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 43, pp. 593-602, 2012.
- [4] G. Choudalakis and A. D. Gotsis, "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review," *European Polymer Journal*, vol. 45, pp. 967-984, 2009.
- [5] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*: John Wiley & Sons, 2003.
- [6] Z. Liu and X.-J. Liang, "Nano-carbons as theranostics," *Theranostics*, vol. 2, p. 235, 2012.
- [7] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, and H. Nakagawa, "Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black," *Polymer Bulletin*, vol. 25, pp. 265-271, 1991/02/01 1991.
- [8] T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, "Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials," *Carbon*, vol. 33, pp. 1561-1565, 1995.
- [9] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282-6, Jul 20 2006.
- [10] X. Xie, Y. Mai, and X. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 49, pp. 89-112, 2005.
- [11] M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, "A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*, vol. 47, pp. 2-22, 2009.

- [12] G. A. Gelves, B. Lin, U. Sundararaj, and J. A. Haber, "Low Electrical Percolation Threshold of Silver and Copper Nanowires in Polystyrene Composites," *Advanced Functional Materials*, vol. 16, pp. 2423-2430, 2006.
- [13] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, and K. Schulte, "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites," *Polymer*, vol. 47, pp. 2036-2045, 2006.
- [14] C. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, "Dominant role of tunneling resistance in the electrical conductivity of carbon nanotube-based composites," *Applied Physics Letters*, vol. 91, p. 223114, 2007.
- [15] W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 1486-1498, 2009.
- [16] P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, and J.-K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 41, pp. 1345-1367, 2010.
- [17] J. Guo and C. Lu, "Continuous preparation of multiscale reinforcement by electrophoretic deposition of carbon nanotubes onto carbon fiber tows," *Carbon*, vol. 50, pp. 3101-3103, 2012.
- [18] Q. Hui, E. S. Greenhalgh, M. S. P. Shaffer, and A. Bismarck, "Carbon nanotube-based hierarchical composites: a review," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 4751-62, 2010.
- [19] A. M. Cassell, J. A. Raymakers, J. Kong, and H. Dai, "Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 6484-6492, 1999/08/01 1999.
- [20] E. Garcia, B. Wardle, A. Johnhart, and N. Yamamoto, "Fabrication and multifunctional properties of a hybrid laminate with aligned carbon nanotubes grown In Situ," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 2034-2041, 2008.

- [21] N. Yamamoto, R. G. deVilloria, and B. L. Wardle, "Electrical and Thermal Property Enhancement of Fiber-Reinforced Polymer Laminate Composites through Controlled Implementation of Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, 2012.
- [22] S.-B. Lee, O. Choi, W. Lee, J.-W. Yi, B.-S. Kim, J.-H. Byun, M.-K. Yoon, H. Fong, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, "Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, pp. 337-344, 2011.
- [23] E. Bekyarova, E. T. Thostenson, A. Yu, H. Kim, J. Gao, J. Tang, H. T. Hahn, T.-W. Chou, M. E. Itkis, and R. C. Haddon, "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for advanced epoxy composite," *Langmuir*, vol. 23, pp. 3970-3974, 2007.
- [24] L. Gao, T.-W. Chou, E. T. Thostenson, A. Godara, Z. Zhang, and L. Mezzo, "Highly conductive polymer composites based on controlled agglomeration of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 48, pp. 2649-2651, 2010.
- [25] Z. Fan, M. H. Santare, and S. G. Advani, "Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 540-554, 2008.
- [26] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer, and K. Schulte, "Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 1525-1535, 2005.
- [27] D. Lefevre, S. Comas-Cardona, C. Binetruy, and P. Krawczak, "Coupling filtration and flow during liquid composite molding: experimental investigation and simulation," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 2127-34, 2009.
- [28] E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li, and K. Dahmen, "Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 6034-6039, 2003.

- [29] J. P. Lu, "Novel Magnetic Properties of Carbon Nanotubes," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1123-1126, 1995.
- [30] W. Nolting and A. Ramakanth, *Quantum theory of magnetism*: Springer, 2009.
- [31] T. Kimura, H. Ago, M. Tobita, S. Ohshima, M. Kyotani, and M. Yumura, "Polymer Composites of Carbon Nanotubes Aligned by a Magnetic Field," *Advanced Materials*, vol. 14, pp. 1380-1383, 2002.
- [32] T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, "Fabrication of Textured α -SiC Using Colloidal Processing and a Strong Magnetic Field," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 48, pp. 2883-2887, 2007.
- [33] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, "Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites," *Polymer*, vol. 46, pp. 877-886, 2005.
- [34] A. I. Oliva-Aviles, F. Aviles, V. Sosa, A. I. Oliva, and F. Gamboa, "Dynamics of carbon nanotube alignment by electric fields," *Nanotechnology*, vol. 23, p. 465710, Nov 23 2012.
- [35] M. Monti, M. Natali, L. Torre, and J. M. Kenny, "The alignment of single walled carbon nanotubes in an epoxy resin by applying a DC electric field," *Carbon*, vol. 50, pp. 2453-2464, 2012.
- [36] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Static polarizabilities of single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 52, pp. 8541-8549, 1995.
- [37] T. Jones, "Electromechanics of particles. 1995," *Cambridge, Cambridge*.
- [38] Y.-F. Zhu, C. Ma, W. Zhang, R.-P. Zhang, N. Koratkar, and J. Liang, "Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 054319, 2009.
- [39] C. Ma, W. Zhang, Y. Zhu, L. Ji, R. Zhang, N. Koratkar, and J. Liang, "Alignment and dispersion of functionalized carbon nanotubes in polymer composites induced by an electric field," *Carbon*, vol. 46, pp. 706-710, 2008.
- [40] M. H. G. Wichmann, J. Sumfleth, F. H. Gojny, M. Quaresimin, B. Fiedler, and K. Schulte, "Glass-fibre-reinforced composites with enhanced mechanical and electrical

- properties – Benefits and limitations of a nanoparticle modified matrix," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 73, pp. 2346-2359, 2006.
- [41] D. Domingues, E. Logakis, and A. A. Skordos, "The use of an electric field in the preparation of glass fibre/epoxy composites containing carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 50, pp. 2493-2503, 2012.
- [42] A. L. Goleanu, M. Dunand, J. M. Guichon, J. L. Schanen, and J. L. Coulomb, "Towards the conception and optimisation of the current return path in a composite aircraft," in *Systems Conference, 2010 4th Annual IEEE*, 2010, pp. 466-471.
- [43] M. Arguin, F. Sirois, and D. Therriault, "Impact of carbon nanotubes on electrical conductivity of carbon fiber multiscale composites," *The 19th international conference on composite materials: proceeding*, pp. 8768-8776 2013.
- [44] D. Lalonde, "Caractérisation électrique et thermique de matériaux en composite de carbone utilisés en aéronautique dans le cadre d'études de solutions de retour de courant," M. Sc. A, Electrical engineering department, Ecole Polytechnique of Montreal, Montreal, 2011.
- [45] S. S. Wicks, W. Wang, and B. L. Wardle, "Influence of aligned carbon nanotube (CNT) loading on manufacturability of hybrid aligned CNT-fiber composites through vacuum assisted resin infusion," in *SAMPE 2013 Conference and Exhibition: Education and Green Sky - Materials Technology for a Better World, May 6, 2013 - May 9, 2013*, Long Beach, CA, United states, 2013, pp. 1857-1863.
- [46] M. Kim, Y.-B. Park, O. I. Okoli, and C. Zhang, "Processing, characterization, and modeling of carbon nanotube-reinforced multiscale composites," *Composites Science and Technology*, vol. 69, pp. 335-342, 2009.
- [47] S. U. Khan, J. R. Pothnis, and J.-K. Kim, "Effects of carbon nanotube alignment on electrical and mechanical properties of epoxy nanocomposites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 49, pp. 26-34, 2013.
- [48] C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. E. Wise, G. Sauti, P. T. Lillehei, and J. S. Harrison, "Aligned single-wall carbon nanotube polymer composites using an electric

- field," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, pp. 1751-1762, 2006.
- [49] S. B. Walker and J. A. Lewis, "Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, pp. 1419-1421, 2012/01/25 2012.
- [50] Y. Woo, G. S. Duesberg, and S. Roth, "Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 095203, 2007.
- [51] J. Qiu, C. Zhang, B. Wang, and R. Liang, "Carbon nanotube integrated multifunctional multiscale composites," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 275708, 2007.
- [52] S. Kumar, H. Kaur, H. Kaur, I. Kaur, K. Dharamvir, and L. M. Bharadwaj, "Magnetic field-guided orientation of carbon nanotubes through their conjugation with magnetic nanoparticles," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 1489-1496, 2012.