

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE
NANOCOMPOSITES À MATRICE ÉPOXY

ISABELLE ORTEGA
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
AOÛT 2008



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-46067-2

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-46067-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.



Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DE
NANOCOMPOSITES À MATRICE ÉPOXY

présenté par : ORTEGA Isabelle

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

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

Mme SANTATO Clara, Ph.D., présidente

M. RUIZ Eduardo-Antonio-Julian, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. ABATZOGLOU Nicolas, Ph.D., membre

À Armistice.

Remerciements

Tout d'abord je remercie Dr. Edu Ruiz pour avoir encadrer ce travail de maîtrise avec tout le goût de l'innovation scientifique qu'il mérite, et merci pour les encouragements que j'ai reçus durant tout le long de l'étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Dr. François Trochu qui m'a accueillie au sein du CCHP pour y réaliser ce projet. Merci pour m'avoir fait confiance dans la responsabilité du laboratoire de micro-caractérisation.

Un grand merci à Catherine Billotte pour m'avoir enseigné les techniques de caractérisation des polymères, pour tous les conseils fort utiles. Un grand merci à Paul Trudeau qui m'a ouvert les yeux sur l'étendue et la grande variété des techniques de fabrication des matériaux composites.

Merci beaucoup aux techniciens Christian-Charles Martel et Yazid Belkir qui m'ont bien épaulée pour le montage du laboratoire de nanocomposites et ont su répondre rapidement et efficacement à mes demandes d'outillage.

Je tiens également à remercier les associés de recherche du CM2 qui m'ont formé sur de nombreuses techniques d'analyse. Merci beaucoup à Weawkamol Lilapornpisit qui a été d'un grand soutien pour les observations au microscope.

Je tiens aussi à remercier les étudiants qui ont participé aux expérimentations de ce projet lors de stage ou de PFE : Christa Jordi, Sabine Hély-Joly, Daniel Veilleux, Hugo Molinari et Yoann Saboureau.

Enfin, merci à tous les étudiants en maîtrise et doctorat du CCHP et les stagiaires de passage, qui ont su faire régner une bonne ambiance dans l'équipe à tous moments

RÉSUMÉ

Ce projet concerne la mise en œuvre et la caractérisation de nanocomposites à base de résine époxy chargée en nanotubes et nanofibres de carbone, et en nanoparticules d'argile et de silice sphérique. L'objectif global de ce travail est de regrouper les connaissances dans le domaine des nanocomposites polymères, plus particulièrement à base d'époxy, et de développer une expertise dans leur fabrication et l'analyse de leurs propriétés. Etant donné que les nanoparticules sont considérées telles que des matériaux à haut potentiel de renforcement pour la matrice, ce projet s'attache à démontrer l'efficacité de l'utilisation de ces particules dans des composites à haute performance.

Afin de mettre en place un laboratoire procurant toutes les facilités nécessaires à la fabrication de nanocomposites, l'acquisition des nanoparticules, des équipements de mélanges ainsi que d'une boîte à gants permettant la manipulation sécuritaire des particules ultrafines a constitué la première étape du projet. La résine époxy utilisée dans le cadre de cette étude est souvent employée pour la mise en forme de pièces de structure par injection sur renfort (RTM) au CCHP. De manière à évaluer l'impact de l'addition des nanoparticules à cette résine, des analyses rhéologiques, calorimétriques, thermo-mécaniques et microscopiques ont été réalisées.

Les nanofibres de carbone ont servi de support de pré-tests pour déterminer les paramètres de fabrication des nanocomposites à base de nanoparticules de carbone. La recherche du milieu de mélange menant aux meilleures propriétés a conduit à l'utilisation de l'éthanol comme solvant de dispersion des particules avant leur incorporation à la résine époxy. Avec l'éthanol comme solvant, une faible concentration en particule n'a pas montré de modification des constantes de cinétique

de polymérisation. En revanche, une augmentation importante de la viscosité de la résine chargée a été mesurée, même à un contenu de 0.5% en poids. Le module élastique n'est que très peu affecté, tandis que la température de transition vitreuse (T_g) est améliorée de quelques degrés. Cette amélioration peut avoir comme explication la très bonne distribution et dispersion des nanofibres dans la matrice époxy, telle qu'observée au microscope. Il a également été montré que l'utilisation prolongée du mélange par ultrasons après l'ajout du durcisseur anhydride provoque une baisse du module élastique. Cependant, l'amélioration des propriétés mécaniques étant tributaires de la force d'adhésion entre les particules et la matrice, un traitement de surface par voie chimique dans un mélange d'acides forts a été opéré. Il a été montré qu'un temps prolongé des nanofibres dans le mélange d'acide a pour seul résultat la dégradation de leur structure telle que réduction de leur longueur ou création de défaut sur les parois, entraînant alors une baisse du potentiel de renforcement.

Les travaux abordés dans le premier article s'attachent à faire le lien entre la méthode de fabrication, la qualité de la dispersion et les propriétés thermo-mécaniques, avec l'utilisation de mesures diélectriques. Pour ce faire, divers protocoles de mise en oeuvre ont été employés, en variant la concentration en nanofibres de carbone, le temps d'exposition aux ultrasons, le traitement de surface et le mode de dispersion. Les résultats ont montré que pour une durée de dispersion de 1h aux ultrasons, seule une faible concentration en particules est capable d'augmenter à la fois le module élastique et le T_g . De plus, un temps d'exposition très court aux acides permet d'améliorer les propriétés du nanocomposite tout en améliorant la dispersion. En outre, l'augmentation de la durée de dispersion a induit une baisse du module élastique, mais également une augmentation de T_g , de même que de la qualité de la dispersion. Une méthode de dispersion dans le durcisseur amine s'est avérée moins

efficace que la dispersion dans l'éthanol. Une méthode de caractérisation rapide des propriétés diélectriques a été développée lors de ce projet, et a été utilisée afin d'évaluer l'état de dispersion des charges conductrices dans la matrice époxy. Ainsi, il a été possible de relier l'augmentation plus abrupte de la conductivité électrique avec l'amélioration de la dispersion observée par microscopie, pour les échantillons soumis à une durée prolongée aux ultrasons. Il ressort de ce travail que l'amélioration de la dispersion induit une meilleure stabilité thermo-mécanique (T_g), et que les dispersions relatives provenant de deux protocoles de préparation distincts peuvent se caractériser par des mesures diélectriques.

Une autre partie du projet a consisté à mettre en œuvre des nano-argiles (nanosilicates feuilletés) au sein de la résine époxy. Essentiellement deux méthodes de fabrication ont été employées pour ce faire, à savoir une dispersion dans l'acétone, et une dispersion dans le durcisseur anhydride par mélange aux ultrasons, pour deux concentrations en nano-argile (1% et 4% en poids). La viscosité de la résine modifiée est doublée avec l'ajout de 1% et triplée avec 4% de charge. Les propriétés thermo-mécaniques n'ont été améliorées dans aucun des cas. Une baisse très importante du module et de T_g a même été mesurée dans le cas de la dispersion dans l'acétone pour 4% de nano-argile. Les traces résiduelles de solvant sont certainement responsables de ce résultat. Ce même protocole de préparation a engendré une suspension non-Newtonienne, contrairement aux autres échantillons, ceci étant certainement dû à la présence de larges agglomérats. Des mesures de diffractométrie de rayons X ont permis d'évaluer l'état d'intercalation des feuillets d'argile. La distance interfeuille est plus large pour 1% de contenu en nano-argile que pour 4%, suggérant que plus la concentration est importante, plus l'exfoliation des particules est difficile. L'état d'intercalation reste néanmoins trop faible pour permettre une amélioration des propriétés de la matrice.

Enfin l'étude des nanosilices sphériques a permis la rédaction d'un article relatant l'évolution de la viscosité, des constantes de cinétique de polymérisation, des propriétés thermo-mécaniques incluant le module élastique, le T_g et le coefficient d'expansion thermique (CTE) en fonction de la concentration en nanoparticules. La fabrication d'échantillons contenant jusqu'à 26% en poids de nanosilice a été possible grâce à l'absence de leur tendance à l'agglomération. Le module élastique et le CTE sont grandement améliorés par la présence de ces particules, ce qui n'est pas le cas du T_g . La viscosité a doublée et atteint un plateau à 5% de charge et plus, ce qui est intéressant pour le procédé d'injection sur renfort. Des pièces réalisées par infusion (VARTM) de résines nano-renforcées sur des fibres de carbone unidirectionnelles ont été testées mécaniquement en impact, mais n'ont pas montré d'amélioration. Ce résultat est certainement relié au choix du type d'essai mécanique ne permettant pas de mettre en valeur l'efficacité de ces nanoparticules.

ABSTRACT

This project deals with processing and characterization of epoxy based nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and nanofibers, and with nanoclays and spherical nanosilicas. The main objective of this work is to gather the knowledge of polymer nanocomposite science, specifically epoxy nanocomposites, and develop an expertise in their processing and analysis of their properties. Since nanoparticles have a high potential of polymer matrix reinforcement, this project focuses on the demonstration of efficiency of nanoparticles use in high performance composites.

In order to set up a laboratory of nanocomposites processing, the first step was to buy the raw materials, the mixing devices, and a glove box allowing a safety handling of ultrafine particles. The used epoxy resin is widely utilized for processing of structure part through injection moulding over fibrous reinforcement (RTM) in the CCHP laboratory. So as to assess the impact of nanoparticles addition to this epoxy resin, rheological, calorimetric, thermo-mechanical and microscopy analysis were performed.

The carbon nanofibers were used to realize the pre-tests in order to determine the processing parameters of carbon nanoparticles based nanocomposites. The choice of dispersion medium inducing the material's best properties leads to the use of ethanol. Therefore ethanol was used as a dispersion solvent for carbon nanoparticles before their embedding in epoxy. In this condition, a low concentration of fillers did not show any hindering of the polymerization process. However, a big increase of the viscosity of the reinforced resin was measured, even for a filler content as low as 0.5 wt%. The elastic modulus is quasi unaffected, whereas the glass transition temperature

(T_g) is increased of a few degrees. This last change can be explained by the good distribution and dispersion of the nanofibers in the epoxy matrix, as observed by microscopy. It was shown that a long time use of ultrasonication after the hardener addition conducts to a decrease of the elastic modulus. However, since the improvement of the mechanical properties depends on the adhesion forces between the particles and the matrix, a chemical surface treatment with strong acids was applied to the carbon nanofillers. It was shown that a degradation of the nanofibers structure was caused as a result of a long time acid treatment. Therefore a reduction of the effective nanofibers length and an increase of defects on nanofibers surfaces lead to a decrease of the potential matrix reinforcement.

In the first article, the objective is to define the link between processing methods, dispersion quality and thermo-mechanical properties, with the help of dielectric measurements. To do so, several fabrication processes were used, varying separately carbon filler content, dispersion mode, ultrasonication time and surface treatment. Results have shown that for an ultrasonication time of 1h, only a low filler content is able to increase the elastic modulus as well as T_g . Moreover, a short time of acid treatment is able to improve the nanocomposite properties, since the particles are better dispersed. The increase of ultrasonication time induced a lower elastic modulus, but also a higher T_g and a better dispersion. A dispersion procedure into the amine hardener was revealed less efficient than the dispersion into ethanol. A quick characterization method through dielectric measurements was developed and was used to assess the dispersion state of the conductive fillers in the epoxy matrix. It was then possible to link the more drastic increase of electrical conductivity with the improvement of the dispersion observed through microscopy, for samples prepared with a long ultrasonication time. It comes out of this work that a better dispersion induces an increase of the thermo-mechanical stability (T_g), and the relative

dispersions of two different fabrication processes can be compared through dielectric measurements.

Another part of the work consisted in embedding nanoclays (layered nanosilicates) into an epoxy resin. Two processing methods were mainly used. The first one was dispersion of the nanoclays into acetone and the second one into the anhydride hardener, through ultrasonication and for two concentrations (1 and 4 wt%). The thermo-mechanical properties were not improved in any case. A significant decrease of the elastic modulus and T_g was even measured in case of 4 wt% dispersed in acetone. The residual traces of solvent after evaporation could be responsible for this result. This last process resulted in a non-Newtonian fluid, whereas the process including hardener dispersion resulted in a Newtonian fluid. The nano-modified resin viscosity doubled with 1 wt% and tripled with 4 wt%. X-rays diffractograms allowed evaluating the intercalation/exfoliation state of the nanoclay layers. The interlayer distance is larger for 1 wt% than for 4 wt%, suggesting that the higher the concentration, the harder it is to exfoliate clays. Nevertheless, the intercalation state is too weak to improve the matrix properties.

Finally, the study of spherical nanosilica particles has lead to a second article relating several properties of a nano-modified epoxy, like viscosity, kinetics of cure, thermo-mechanical properties like elastic modulus, T_g and thermal expansion as a function of filler content. Processing of samples containing up to 26 wt% was possible thanks to the absence of tendency to agglomeration. Elastic modulus and CTE were greatly improved by the presence of nanosilica and this was not the case of T_g , which was even much lower after addition of high nanosilica content. The viscosity value doubled and reached a plateau after adding 5 wt% which is interesting for an injection process. Composite parts were made through VARTM process of the nano-modified

epoxy and unidirectional carbon fibers. The mechanical tests performed on the processed parts did not show any clear improvement of the composite properties (impact). This result could be due to the choice of mechanical tests which does not allow detecting the efficiency of particles.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	vi
Abstract	x
Table des matières.....	xiv
Liste des tableaux.....	xix
Liste des figures	xxi
Liste des annexes	xxx
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - État des connaissances sur les nanocomposites polymères	3
1.1 Généralités et définitions	3
1.2 Type de nanoparticules d'intérêt pour l'étude	5
1.2.1 Nanotubes et nanofibres de carbone	5
1.2.2 Nanosilicates feuilletés (nano-argiles).....	12
1.2.3 Nanosilices sphériques.....	15
1.3 Micro et nanoparticules dans une matrice polymère	19
1.3.1 Résines thermodurcissables	21
1.3.2 Microparticules dans une matrice polymère	23
1.3.3 Nanoparticules dans une matrice polymère	23
1.4 Propriétés des composites à base de nanotubes	25
1.4.1 Propriétés mécaniques	25
1.4.2 Propriétés de transport	32
1.5 Propriétés des composites à base de nanofibres	37
1.6 Propriétés des composites de type nano-argile	39
1.6.1 Propriétés mécaniques et coûts relatifs des nanocomposites à base de nano-argiles et de nanotubes.....	42
1.7 Propriétés des composites à base de nanosilices sphériques	45

1.7	Propriétés des composites à base de nanosilices sphériques	45
1.8	Rhéologie et mise en forme des nanocomposites	46
1.8.1	Rhéologie des nanocomposites polymères	46
1.9	Cinétique de polymérisation des nanocomposites	49
1.10	Dispersion des nanoparticules	50
1.10.1	Les forces d'interaction	51
1.10.2	Outils de dispersion	52
1.10.3	Agents de dispersion	55
1.10.4	Traitements de fonctionnalisation de surface des nanoparticules de carbone	58
1.11	Applications industrielles	63
1.11.1	Applications des NTC	63
1.11.2	Applications de composites à base de NTC	64
1.11.3	Applications de composites à base de nano-argiles	66
1.11.4	Nanocomposite polymère comme matrice pour composite conventionnel..	67
CHAPITRE 2 - Matériaux et méthode expérimentale.....		69
2.1	Matériaux.....	69
2.1.1	Nanotubes de carbone	69
2.1.2	Nanofibres de carbone.....	70
2.1.3	Nanosilicates feuilletés	73
2.1.4	Nanosilices sphériques	74
2.1.5	Systèmes époxy.....	75
2.2	Manipulation des nanoparticules et santé-sécurité.....	78
2.3	Équipements de mélange.....	80
2.4	Manipulation expérimentale	81
2.4.1	Fonctionnalisation des nanoparticules de carbone.....	81
2.4.2	Dispersion, moulage et cuisson	82

2.5	Instruments et méthodes de caractérisation	85
2.5.1	Analyses thermo-mécaniques	85
2.5.2	Analyses en calorimétrie	87
2.5.3	Analyses en rhéologie	89
2.5.4	Tests mécaniques	92
2.5.5	Microscopie	92
2.5.6	Diffraction de rayons X (XRD)	95
2.5.7	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	96
2.5.8	Analyses thermo-gravimétriques	97
2.5.9	Mesures diélectriques	98
CHAPITRE 3 - Composites à base de nanoparticules de carbone : Pré-tests.....		100
3.1	Définition des paramètres de mise en forme des systèmes de matrice époxy-anhydride.....	100
3.1.1	Choix du milieu de pré-dispersion	100
3.1.2	Effet du mélange US sur la qualité des nanoparticules de carbone	110
3.1.3	Effets de l'exposition supplémentaire aux US des NFC/époxy après l'ajout du durcisseur anhydride	111
3.2	Définition des paramètres de mise en forme des systèmes de matrice époxy-amine.....	114
3.2.1	Dégagement de vapeur lors du chauffage de l'Epikure	114
3.2.2	Dégazage et cuisson de la résine époxy avec le durcisseur amine	115
3.2.3	Méthode de dispersion des nanoparticules dans le durcisseur amine	115
3.3	Choix de la méthode de traitement des nanoparticules	116
3.3.1	Fonctionnalisation oxydative par voie chimique	117
3.3.2	Graphitisation.....	124

3.4	Diffraction des rayons X : une méthode de caractérisation alternative pour la cristallinité des nanoparticules de carbone.....	126
3.5	Conclusions du chapitre	127
CHAPITRE 4 - Résine époxy renforcée par des nanoparticules de carbone, dispersion et caractérisation diélectrique		
4.1	Présentation du chapitre	129
4.2	Epoxy resin reinforced with carbon nanoparticles, dispersion and dielectric characterization	129
4.2.1	Abstract.....	130
4.2.2	Introduction.....	131
4.2.3	Experimental.....	133
4.2.4	Characterization	135
4.2.5	Results	137
4.2.6	Concluding remarks	151
CHAPITRE 5 - Résultats sur les nanocomposites à base de nano-argiles		
5.1	Introduction.....	155
5.2	Matériaux utilisés	155
5.2.1	Nanoparticules d'argile	155
5.2.2	Matrice époxy	156
5.3	Procédures de mélange et de cuisson.....	156
5.3.1	Dispersion des nanoparticules d'argile dans le durcisseur	157
5.3.2	Dispersion des nanoparticules d'argile dans l'acétone et évaporation par chauffage.....	157
5.3.3	Dispersion dans l'acétone et évaporation par chauffage et sous vide.....	158
5.3.4	Choix des concentrations en nanoparticules d'argile.....	158
5.4	Résultats des propriétés thermo-mécaniques.....	159

5.5	Comportement rhéologique des suspensions époxy/nano-argiles	162
5.5.1	Comportement en mode oscillatoire des suspensions époxy/nanoparticules d'argile	162
5.5.2	Comportement en mode cisaillement des suspensions époxy/nanoparticules d'argile	164
5.5.3	Analyse de la stabilité de la dispersion dans le temps par rhéologie	165
5.6	Cinétique de polymérisation	165
5.7	Résultats de l'état d'intercalation-exfoliation par XRD.....	167
5.8	Conclusion du chapitre.....	172
CHAPITRE 6 - Composites carbone/époxy modifiés par des nanosilices sphériques, fabrication et caractérisation		
6.1	Présentation du chapitre	173
6.2	Nanosilica-modified carbon/epoxy composites, manufacturing and characterization	173
6.2.1	Abstract.....	174
6.2.2	Introduction.....	175
6.2.3	Experimental.....	177
6.2.4	Characterization	180
6.2.5	Results	181
6.2.6	Concluding remarks	195
DISCUSSION GÉNÉRALE		198
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		203
RÉFÉRENCES.....		205
ANNEXES		221

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. 1 : Comparaison des propriétés dimensionnelles, mécaniques, et électriques des nanotubes et des nanofibres de carbone.	9
Tableau 1. 2 : Type de nanoparticules pouvant être selon la technique de fabrication utilisée.	11
Tableau 1. 3 : Avantages et inconvénients apportés par l'utilisation des matériaux composites à haute performance [30].	20
Tableau 1. 4 : Critères de sélection pour les systèmes de résine époxy [30].	22
Tableau 1. 5 : Légende du graphique de l'évolution du module de thermoplastiques nanocomposites.	27
Tableau 1. 6 : Légende des graphiques de l'évolution du module d'époxy nanocomposites.	30
Tableau 1. 7 : Augmentation des propriétés mécaniques d'un nanocomposite Nylon6 / nano-argiles à 5 %pds [55]	39
Tableau 1. 8 : Légende du graphique du renforcement d'époxy par l'ajout de NTC ou de nano-argiles.	44
Tableau 1. 9 : Prix moyens des nanoparticules de renfort.	44
Tableau 2. 1 : Propriétés des MWNT Baytubes C150P de Bayer Materials	69
Tableau 2. 2 : Description des propriétés des nano-argiles Nanomer I28E de Nanocor.	74
Tableau 2. 3 : Description des systèmes de résines époxy DGEBA.	75
Tableau 2. 4 : Propriétés des résines de type DGEBA Époxy DER383 et Epon828.	77

Tableau 3. 1 : Chaleurs de réaction des nanocomposites.....	106
Tableau 3. 2 : Valeurs de T_g et du module E des mélanges	107
Tableau 5. 1 : Calcul de la distance inter-feuillets des échantillons analysés par XRD.	170
Tableau 6. 1 : Parts of components in the nanosilica-epoxy nano-composites	178
Tableau 6. 2: Calculated and measured values of the heat of reaction as a function of the respective components.	183
Tableau A.10.1 1: Chaleurs spécifiques des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC.	234
Tableau A.12. 1 : Description des essais DSC pour l'époxy-amine.	237
Tableau A.13. 1: Description de la méthode de préparation des échantillons avant les tests en DMA.	240
Tableau A.19. 1 : Valeurs du module élastique et du T_g selon le durcisseur utilisé ..	256

LISTE DES FIGURES

Figure 1. 1 : Schéma de diverses géométries de nanoparticules [3].....	3
Figure 1. 2 : Quantité d'interface en fonction du rayon des particules [6].....	4
Figure 1. 3 : Schéma d'un SWNT et d'un MWNT [7].....	5
Figure 1. 4 : Structure atomique des NTC: configuration fauteuil (a) et zigzag (b). ..	6
Figure 1. 5 : Simulation numérique et micrographie au MET d'un nanotube plié sous l'effet d'une contrainte [9].....	7
Figure 1. 6 : Structures des nanofibres de carbone.....	8
Figure 1. 7 : Structure cristalline des phyllosilicates 2:1.....	13
Figure 1. 8 : Microcomposite, nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié [19].	14
Figure 1. 9 : Procédé de fabrication de nanosilices de Hanse Chemie [26].	16
Figure 1. 10 : Étroite distribution de taille des particules de nanosilice sphérique [26].	17
Figure 1. 11 : Images MET de particules de nanosilices dispersées de façon homogène dans un échantillon de Nanopox [®] polymérisé contenant 5 % en poids de particules [26].....	17
Figure 1. 12 : Viscosité de mélanges acrylate-ester et nanosilice monodispersé [26].	19
Figure 1. 13 : Corrélation entre le nombre relatif de particules n et la taille des particules d à une concentration volumique constante de 3% dans un volume référence [28].....	24
Figure 1. 14 : Évolution du module de thermoplastiques avec la concentration en NTC.	27

Figure 1. 15 : Évolution du module d'époxy nanocomposites avec la concentration de NTC.	29
Figure 1. 16 : Évolution du module d'époxy nanocomposites à très faibles concentrations de NTC.	30
Figure 1. 17: Seuil de percolation d'un système époxy-nanotubes de carbone [46]..	33
Figure 1. 18 : Comparaison de la conductivité thermique de composites chargés de CNT ou de fibres conventionnelles [13].....	35
Figure 1. 19 : Module complexe et facteur de perte de nanocomposites époxy/nanotubes avec (a) non fonctionnalisés et (b) fonctionnalisés à l'amine $-NH_2$	36
Figure 1. 20 : Propriétés mécaniques améliorées des composites hybrides nanofibres/fibres de carbone.....	38
Figure 1. 21 : Comparaison du module d'élasticité du nanocomposite nylon-6/argile et du composite aux fibres de verre, à faible teneur en charge [56].	40
Figure 1. 22 : Influence du contenu en argile et de l'exfoliation sur la résistance à la rupture.....	41
Figure 1. 23 : Schéma du mécanisme d'amélioration des propriétés barrières pour un nanocomposites à base de nanoparticule d'argile [57].	42
Figure 1. 24 : Comparaison du renforcement d'époxy par ajout de nano-argiles ou de nanotubes.	43
Figure 1. 25 : Relation entre le coût de l'ajout de nano-argiles ou de nanotubes, et leur renforcement mécanique.	43
Figure 1. 26 : Carboxylation des nanotubes de carbone[103].	59
Figure 1. 27 : Estérification des nanotubes fonctionnalisés et de la résine[103].....	60
Figure 1. 28 : Fluoration d'un nanotube préalablement.....	61
Figure 1. 29 : Liaison d'un diamine au groupe carboxyle (a) ou au groupe fluor (b) d'un nanotube préalablement fonctionnalisé [103].....	62

Figure 1. 30 : Liaison entre le groupe amine d'un nanotube fonctionnalisé et le groupe époxy de la matrice [103].	62
Figure 1. 31 : Schéma de la structure des VGCNF à plusieurs étapes de la graphitisation [106].	63
Figure 2. 1 : Microstructure des MWNT Baytubes C150P de Bayer Materials.	70
Figure 2. 2 : Micrographies MET des nanofibres de carbone utilisées.	71
Figure 2. 3 : Micrographie MET de la coupe transversale d'une	72
Figure 2. 4 : Distribution des diamètres des nanofibres de carbone de l'université de Sherbrooke.	73
Figure 2. 5 : Structure chimique d'une époxy de type DGEBA.	75
Figure 2. 6 : Structures chimiques du durcisseur anhydride MTHPA (a) et du durcisseur amine Epikure3300 (Isophoronediamine) (b).	76
Figure 2. 7 : Structure chimique de l'époxy DGEBF.	77
Figure 2. 8 : Chambre principale de la boîte à gants (BAG).	79
Figure 2. 9 : Boîte de transfert de la BAG.	79
Figure 2. 10 : Système de vide et compresseur de la BAG.	80
Figure 2. 11 : Bains d'ultrasons Branson (gauche) et Elmasonic (droite).	81
Figure 2. 12 : Moules en aluminium pour les différents essais de caractérisation.	84
Figure 2. 13 : DMA Q800, TA Instruments et serre-joint flexion-3-points.	86
Figure 2. 14 : DSC, Q1000 TA Instrument.	87
Figure 2. 15 : Signal et réponse en mode modulé (MDSC).	88
Figure 2. 16 : Rhéomètre, MCR 501 de Anton Paar.	90

Figure 2. 17 : Machine de test d'impact Izod (Wikipedia).....	92
Figure 2. 18 : Ultramicrotomie.....	95
Figure 2. 19 : Accessoire ATR (Spectra-Tech Inc.).....	97
Figure 2. 20 : Détail du capteur en épaisseur.	99
Figure 3. 1 : Évolution de l'agglomération des NTC (0.1 %pds) contenus dans la résine (a), après ajout du durcisseur (b) et suite à la cuisson (c).	100
Figure 3. 2 : Évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC. Comparaison entre un mélange manuel et par ultrasons.	102
Figure 3. 3: Évolution de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC. Préparations aux US avec différents solvants.	103
Figure 3. 4: Superposition d'un essai en cisaillement simple et d'un essai en SAOS pour une suspension contenant 0.5 %pds de NFC.	104
Figure 3. 5 : Évolution du flux de chaleur non-réversible pour des mélanges.....	105
Figure 3. 6: Évolution du module élastique en fonction de la température pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC.	107
Figure 3. 7 : Nanocomposite préparé par incorporation directe des NFC dans la résine (0.5 %pds). Surface polie (gauche), Surface fracturée (droite).	109
Figure 3. 8 : Nanocomposite préparé par pré-dispersion des NFC dans l'acétone .	109
Figure 3. 9 : Nanocomposite préparé par pré-dispersion des NFC dans l'éthanol..	110
Figure 3. 10 : Images MET de nanoparticules de carbone après 3h d'US :	111

Figure 3. 11 : Image MEB à haute résolution de l'effet d'une dispersion supplémentaire de 30 min aux US des mélanges de 0.5 %pds NFC après ajout du durcisseur anhydride ((a) : sans US, (b) : 30 min d'US).	112
Figure 3. 12 : Effet de la durée des ultrasons des mélanges contenant 0.5 %pds NFC après l'ajout du durcisseur anhydride.	113
Figure 3. 13 : Spectres FTIR des différents constituants du nanocomposite fonctionnalisé.	118
Figure 3. 14 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées avec H_2SO_4/HNO_3 .	121
Figure 3. 15 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées aux H_2SO_4/HNO_3 dilués.	122
Figure 3. 16 : Images MET des nanofibres fonctionnalisées selon divers traitements chimiques.	123
Figure 3. 17 : Dégradation des nanofibres dans le temps pour différentes isothermes.	125
Figure 3. 18 : Effet de la fonctionnalisation thermique (15 minutes à $425^\circ C$) sur les NFC.	126
Figure 4. 2: Electrical scheme of a matrix (represented by R_c and C_c) loaded with carbon nanoparticles represented by stacked sticks (R_a).	132
Figure 4. 3: Detail of the fixture used to measure dielectric properties.	137
Figure 4. 4: DMA flexural tests of CNFs/epoxy-anhydride cured nanocomposites for various concentrations of CNFs.	138
Figure 4. 5: Storage Modulus and T_g values of CNFs/epoxy-anhydride cured for various concentrations (DMA flexural test).	138

Figure 4. 6: Storage Modulus and Tg values of CNFs/epoxy-anhydride cured for various dispersion times in ethanol (DMA flexural test).	140
Figure 4. 7: Storage Modulus and Tg values of CNFs/epoxy-amine cured for various types of functionalization (DMA flexural test).	141
Figure 4. 8: Storage Modulus and Tg values of 0.5 wt% CNTs/epoxy-amine cured for various times of functionalization (DMA flexural test).....	142
Figure 4. 9: Storage Modulus and Tg values of CNTs/epoxy-amine cured for various methods of preparation (DMA flexural test).	143
Figure 4. 10: SEM micrographs of amine cured epoxy.....	144
Figure 4. 11: High Resolution SEM image of 5 min functionalized CNFs/epoxy-amine cured.....	145
Figure 4. 12: SEM micrographs of CNTs/epoxy-amine cured nanocomposites.....	146
Figure 4. 13: Dielectric conductivity of CNFs/epoxy-anhydride cured nanocomposites with and without ultrasonication.	147
Figure 4. 14: Evolution of dielectric conductivity of CNFs/epoxy-anhydride cured nanocomposites Non US-dispersed (a) and 3h US-dispersed (b).....	148
Figure 4. 15: Optical micrographs of 0.5 wt% CNF epoxy-anhydride after several US dispersion times (a) Non US-dispersed, (b) 1h US-dispersed and (c) 3h US-dispersed.	149
Figure 4. 16: Dielectric measurements of various types of CNF/epoxy samples....	150
Figure 5. 2: Variation du module d'Young et de la température de transition vitreuse suivant la technique de dispersion (acétone ou MTHPA) et le pourcentage de nano-argiles (essais DMA en flexion).	160

Figure 5. 3 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour divers types de dispersion.....	163
Figure 5. 4 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour divers types de dispersion.....	164
Figure 5. 5 : Évolution du flux de chaleur non-réversible des nanocomposites contenant divers pourcentages de nanoparticules d'argile.	166
Figure 5. 6 : Diffraction des échantillons contenant 1 et 4 %pds de nano-argiles. .	169
Figure 6. 2: Infusion of the carbon/epoxy-nanosilica composites.....	180
Figure 6. 3 : Non-reversible heat flow during polymerisation of epoxy-nanosilica nano-composites.	182
Figure 6. 4: Measured and calculated values of heat of polymerization	184
Figure 6. 5: Specific heat of polymerized samples at different nanosilica contents.	185
Figure 6. 6: Variation of the specific heat (from 50°C to 180°C) for various nanosilica contents.....	186
Figure 6. 7: Resin viscosity for neat epoxy, 1 and 5 wt % of nanosilica.	187
Figure 6. 8: Variation of resin viscosity with nanosilica content, ...	188
Figure 6. 9: TEM micrographs of nanosilicas dispersion in cured epoxy.....	189
Figure 6. 10: Temperature impact on storage modulus of epoxy resin with various nanosilica contents (DMA flexural test).....	190
Figure 6. 11: Storage modulus of various nano-composites samples at 40°C	190
Figure 6. 12: Impact of nanosilica content on the glass transition temperature.	191

Figure 6. 13: Thermal expansion for various nanosilica contents.....	193
Figure 6. 14: CTE values for various nanosilica contents at room temperature.	193
Figure 6. 15: Impact strength of the carbon/epoxy composites.....	194
Figure A.1. 1: Propriétés des nanosilicates feuilletés [12]	221
Figure A.8. 1 : Schéma du comportement de matériaux diélectriques.....	231
Figure A.9. 1: Chaleur spécifique des nanofibres seules en fonction de la température.	232
Figure A.10. 1 : Schéma de la méthode de calcul de ΔC_p et de T_g	233
Figure A.10. 2 : Évolution de la chaleur spécifique des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC.....	234
Figure A.11. 1 : Évolution du module élastique en fonction de la température pour des échantillons de résine époxy préparés avec ou sans chauffage préalable du durcisseur amine Epikure3300.	236
Figure A.12. 1 : Analyses des données DSC.....	238
Figure A.12. 2 : Courbes d'isoconversion de l'époxy/amine.	239
Figure A.13. 1 : Évolution du module en fonction de la température pour divers échantillons d'époxy pure, avec ou sans dégazage, et avec et sans diluant pour l'évacuation des bulles.....	241
Figure A.15. 1 : Efficacité du séchage des nanofibres.	244
Figure A.16. 1 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées avec divers acides..	246
Figure A.16. 2: Spectres FTIR des poudres de nanofibres de carbone fonctionnalisées avec divers acides.	247

Figure A.17. 1 : Spectres XRD de NTC traités par ultrasons et aux acides.	248
Figure A.17. 2 : Spectres XRD de NFC traitées thermiquement et aux acides.....	250
Figure A.18. 1 : Évolution de la chaleur de réaction avec la concentration en NFC.	251
Figure A.18. 2 : Images MEB d'un profil d'échantillon contenant 0.5 %pds de NTbm.....	253
Figure A.19. 1 : Évolution du module élastique en fonction de la température de nanocomposites préparés avec une résine industrielle Epon828 contenant 0.5 %pds de nanotubes de carbone.....	255
Figure A.19. 2 : Micrographies MEB haute résolution de nanocomposites préparés à partir de résines industrielles chargées en NTC : 0,5%NTn+amine (a); 0,5%NTn+anhydride (b).....	257
Figure A.19. 3 : Micrographies MET de nanocomposites faits au laboratoire (05NTbm_F(5min)-_D(solvent)+Amine) (a), et industriels (05NT Nanoledge+Amine) (b), (05NT Nanoledge+Anhydride) (c).....	258
Figure A.22. 1 : Échantillons d'époxy mousseux contenant 5 %pds (à gauche) et 4 %pds (à droite) de nanoparticules d'argile après cuisson.....	263

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Description de la cloisite	Erreur ! Signet non défini.
Annexe 2 : Description des types de charges microniques et avantages de leur incorporation dans les polymères [30].....	222
Annexe 3 : Applications des nanocomposites et composites époxy / nanotubes de carbone, d'après la compagnie Nanoledge [157]	224
Annexe 4 : Application des nanocomposites polymères à base de nanoparticules d'argile	225
Annexe 5 : Calcul de formulation de système époxy	226
Annexe 6 : Procédures de fonctionnalisation, dispersion et cuisson des nanocomposites	228
Annexe 7 : Procédure de polissage pour observations au MEB du CM2.....	230
Annexe 8 : Analyse de la réponse diélectrique.....	231
Annexe 9 : Mesure de la chaleur spécifique des nanofibres de carbone	232
Annexe 10 : Chaleur spécifique des nanocomposites époxy-anhydride/CNF.....	233
Annexe 11 : Essai de chauffage du durcisseur pour le système époxy-amine pur ..	235
Annexe 12 : Courbes d'isoconversion de l'époxy-amine.....	237
Annexe 13 : Essai de cuisson sous vide de l'époxy-amine.....	240
Annexe 14 : Images au microscope optique de la dispersion des NFC et des NTC dans le durcisseur amine (Epikure3300)	243
Annexe 15 : Essais de séchage des nanofibres de carbone après fonctionnalisation aux acides	244
Annexe 16 : Essais de fonctionnalisation des nanofibres de carbone par différents acides	245

Annexe 17 : Effet des traitements sur la cristallinité des nanoparticules de carbone par XRD.....	248
Annexe 18 : Composites à base de nanoparticules de carbone : tests complémentaires.....	251
Annexe 19 : Comparaisons avec une résine époxy industrielle de la société Nanoleedge chargée de nanotubes de carbone.....	254
Annexe 20 : Compositions des échantillons à base de nano-argile	261
Annexe 21 : Procédure de dispersion des nanoparticules d'argile	262
Annexe 22 : Formation de mousse lors de la préparation de nanocomposites époxy/nano-argile	263

INTRODUCTION

Les nanotechnologies prennent de nos jours une place stratégique dans la recherche et les applications de hautes technologies. Ce domaine en plein essor promet d'importants progrès scientifiques, que la recherche fondamentale a tout intérêt à transformer en innovations applicables aux technologies d'aujourd'hui. Les nouveaux matériaux issus des nanotechnologies, appelés nanomatériaux, visent de meilleures performances que les matériaux conventionnels, mais pour cela une bonne compréhension du monde nanométrique est nécessaire. La synthèse et les applications de polymères nanocomposites sont un domaine croissant de la science des nanomatériaux auquel de nombreux chercheurs portent une attention particulière. Dans la perspective que cette nouvelle technologie sera maîtrisée un jour, les nanocomposites pourront aboutir à des applications potentielles très prometteuses dans des champs d'industries variés tels que l'aéronautique, l'automobile, le biomédical, le récréatif, ou l'emballage.

Ce projet de maîtrise consiste en la mise en œuvre et la caractérisation des propriétés des matériaux nanocomposites à matrice polymère. La fabrication de pièces composites par injection sur renfort, une expertise bien acquise à l'école Polytechnique de Montréal, est un moyen d'expérimenter la mise en œuvre de nanocomposites à base de résine thermodurcissable. Par son coût accessible et sa facilité de mise en forme, le choix de l'époxy comme matériau pour la matrice s'est naturellement imposé dans cette étude. Ce projet vise à développer l'expertise des nanocomposites à matrice thermodurcissable au sein de la Chaire sur les Composites à Haute Performance (CCHP). L'objectif a donc été dans un premier temps de regrouper les connaissances sur l'état de l'art des nanocomposites, à savoir les matériaux utilisés et leurs techniques de mise en œuvre, ainsi que les modifications des propriétés de la matrice polymère dues à l'incorporation de nanoparticules. Puis la mise en place d'un laboratoire de fabrication de nanocomposites polymères par l'installation d'équipements de mélange et de protection adéquats a permis la réalisation des expériences. Plusieurs types de nanoparticules ont été utilisés dans cette étude, dont les nanotubes et nanofibres de carbone, nanosilicates

feuilletées, et nanosilices sphériques. De cette manière, une grande diversification de propriétés ont été explorées pour ces nouveaux matériaux de par leur géométries spécifiques. La problématique de mise en œuvre a orienté la stratégie de l'étude vers la compréhension du phénomène d'agglomération, du comportement rhéologique des suspensions, de la cinétique de polymérisation et des propriétés thermo-mécaniques découlant de l'incorporation de nanoparticules dans la matrice époxy. De plus, puisque les résines utilisées au CCHP sont vouées à être employées pour des procédés d'injection sur renfort fibreux, il est indispensable d'évaluer les éventuels changements de comportement de la matrice renforcée lors de l'écoulement ou de la polymérisation, pouvant alors perturber le procédé de fabrication de pièces composites.

Ce mémoire est ainsi composé de six chapitres. Le premier chapitre consiste en une revue de la littérature concernant les nanocomposites à matrice polymérique. Les définitions et généralités sur ce thème de recherche, les problématiques de mise en œuvre, ainsi que des exemples de résultats obtenus par les équipes de chercheurs sont consignées dans ce premier chapitre. Les matériaux typiquement utilisés dans ce domaine et abordés dans ce projet y sont décrits, tels que les nanoparticules de carbone (nanotubes et nanofibres), les nanosilicates feuilletés et les nanosilices sphériques, et leurs nanocomposites respectifs. Le second chapitre fait mention des équipements et matériaux employés ainsi que de la procédure de mise en œuvre des nanocomposites, et des instruments de mesure pour leur caractérisation. Le troisième chapitre aborde les pré-tests de caractérisation obtenus sur les nanocomposites à base de nanoparticules de carbone. Un article mettant en lien les propriétés thermo-mécaniques, diélectriques et la dispersion des renforts dans la matrice époxy constitue le chapitre quatre. Le cinquième chapitre s'attache à rapporter les résultats obtenus sur les nanocomposites à base de nanosilicates feuilletés. Le sixième et dernier chapitre rapporte sous forme d'article les résultats obtenus avec les nanosilices sphériques. Ce chapitre mentionne d'une part la caractérisation de la résine contenant les nanoparticules, d'autre part les propriétés mécaniques de laminés infusés avec cette résine. Enfin, pour clore le mémoire, une discussion générale fait une synthèse des résultats de fabrication et de caractérisation des divers nanocomposites étudiés.

CHAPITRE 1 - ÉTAT DES CONNAISSANCES SUR LES NANOCOMPOSITES POLYMÈRES

1.1 Généralités et définitions

Cho et al. [1] définissent un nanocomposite comme un nanomatériau qui combine deux ou plusieurs composants, lesquels permettent d'additionner les meilleures propriétés de chacun des composants. Ces nanoparticules ajoutées en faible quantité permettent d'obtenir des propriétés supérieures à celles de la matrice de base, en jouant le rôle du renfort.

Une nanoparticule est par définition une particule de moins de 100 nm de diamètre, qui présente des propriétés nouvelles, ou améliorées par rapport aux particules plus grandes d'un même matériau [2]. Elles possèdent un grand facteur de forme (longueur / hauteur de l'ordre de 300 et plus). Leurs formes et leurs structures peuvent être très variées (Figure 1.1).

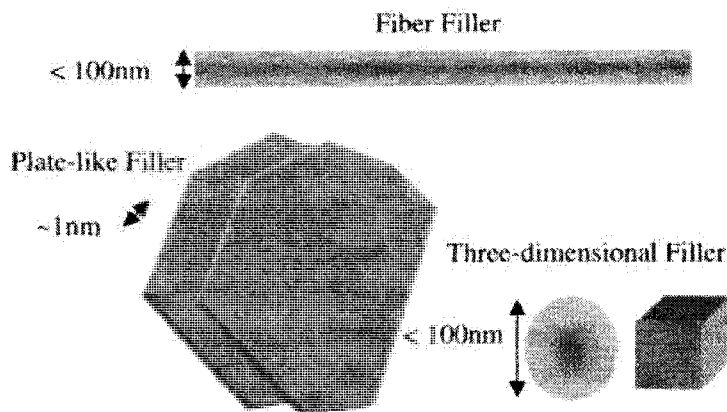


Figure 1. 1 : Schéma de diverses géométries de nanoparticules [3].

Elles sont régulièrement désignées par d'autres noms tels que : nanoadditifs, nanocharges, nanorenforts, additifs, charges, renforts, particules nanocharges

conductrices, nanocharges magnétiques, nanodispersés, nanocharges inorganiques, nanopoudres.

La compagnie READE [4] notamment commercialise plus de trente types de nanoparticules et la listexhaustive de ces matériaux donne une idée de l'étendue du domaine, lequel va des particules de type céramique aux minéraux, fibres naturelles, métaux, matériaux organiques, ou encore aux sels et matériaux inorganiques

La particularité des nanocomposites, par rapport aux composites classiques, est de présenter une interface dimensionnellement importante (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Comme le montre la Figure 1.2, pour une même masse de charge, plus la taille des particules est réduite, plus cette interface avec la matrice est importante. Ainsi, les phénomènes physiques mis en jeu à la surface vont jouer un rôle non négligeable dans le comportement mécanique de ces matériaux. Les forces d'interaction entre particules de renforts, même faibles, peuvent donner lieu à une agrégation des charges, allant jusqu'à l'échelle de l'échantillon. Ce phénomène est appelé percolation [5].

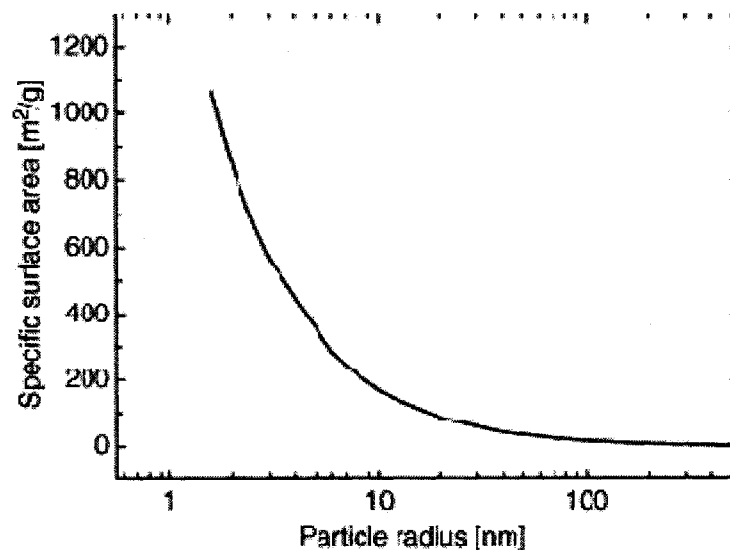


Figure 1. 2 : Quantité d'interface en fonction du rayon des particules [6].

1.2 Type de nanoparticules d'intérêt pour l'étude

1.2.1 Nanotubes et nanofibres de carbone

1.2.1.1 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont une forme artificielle de carbone n'existant pas dans la nature, composée de feuillets cylindriques de graphite où des carbones trivalents forment un réseau hexagonal. On en distingue principalement deux types: les NTC mono-paroi (SWNT) et les NTC multi-parois (MWNT). Les SWNT, constitués d'un unique feuillet cylindrique de graphite, ont un diamètre d'environ 1 à 2 nm et une longueur pouvant atteindre plusieurs micromètres. Les MWNT, quant à eux, sont formés de plusieurs feuillets cylindriques de graphite concentriques maintenus entre eux à une distance de 0,34 nm par des forces de Van der Waals. Leur diamètre intérieur est de l'ordre de 2 à 10 nm tandis que leur diamètre extérieur peut atteindre 70 nm. Comme les SWNT, leur longueur peut atteindre plusieurs micromètres [2]. La Figure 1.3 illustre ces deux structures.

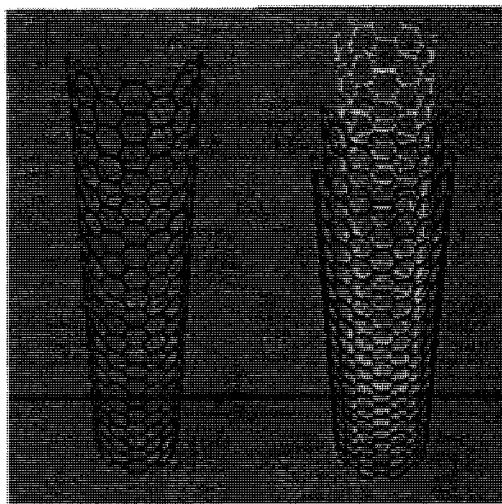


Figure 1. 3 : Schéma d'un SWNT et d'un MWNT [7].

L'angle avec lequel les feuillets de graphite sont enroulés peut différer, donnant lieu à diverses morphologies de tubes. Les configurations limites sont connues sous les noms de « fauteuil » et « zigzag ». Ces diverses configurations ont d'ailleurs un impact sur les propriétés physiques des tubes, ceux de type fauteuil étant métalliques alors que ceux de type zigzag sont soit métalliques, soit semi-conducteurs [8]. La Figure 1.4 met en évidence ces deux types de configurations.

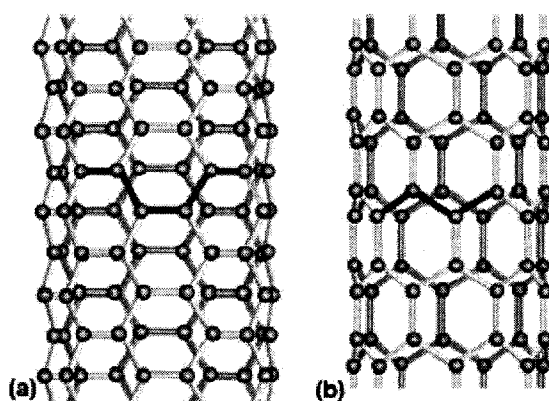


Figure 1. 4 : Structure atomique des NTC: configuration fauteuil (a) et zigzag (b).

C'est la combinaison de leur dimension, de leur structure, et de leur topologie, qui explique les caractéristiques remarquables que des nanotubes. Le Tableau 1.1 résume les principales propriétés dimensionnelles, mécaniques et électriques des nanotubes. Outre ces propriétés, il est intéressant de souligner la très grande flexibilité des nanotubes, lesquels peuvent être pliés jusqu'à des angles excédant 110° de manière réversible, c'est-à-dire sans afficher de signes de friabilité ou de plasticité [9] (Figure 1.5). Cela s'explique par la capacité élevée qu'ont les atomes de carbone à modifier leur configuration électronique, à former de nouveaux hybrides, et à modifier leurs liaisons chimiques entre eux lorsqu'ils sont soumis à diverses contraintes.

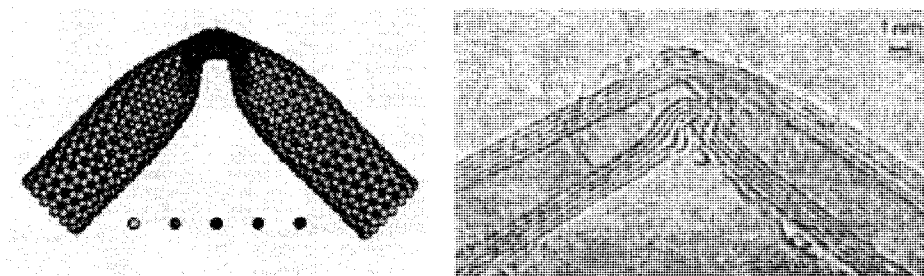
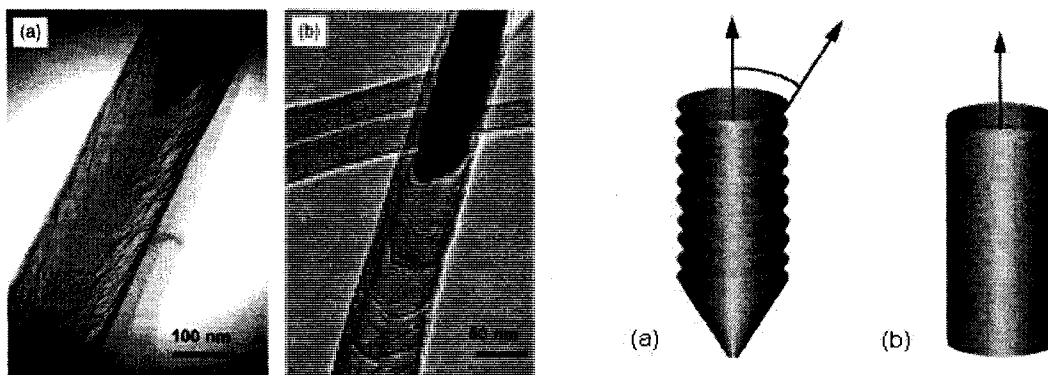


Figure 1. 5 : Simulation numérique et micrographie au MET d'un nanotube plié sous l'effet d'une contrainte [9].

1.2.1.2 Nanofibres de carbone

La principale caractéristique distinguant les nanofibres des nanotubes de carbone, outre leurs dimensions plus importantes, se situe au niveau de leur structure. En effet, les nanofibres de carbone (NFC) sont le résultat de l'empilement de feuillets de graphite de diverses formes. Deux géométries prédominent cependant : celle de type arête (« *herringbone* » ou « *fishbone* »), dont les feuillets sont en forme de cône, et celle de type bambou, dont les feuillets ont la forme de gobelets (Figure 1.6 A). Ces feuillets de graphite, tout comme ceux formant les MWNT, sont maintenus ensemble par des liaisons de Van der Waals. La Figure 1.6 B représente schématiquement la différence dans l'orientation des feuillets de graphite pour ces deux structures.



A. Image MET d'une CNF de type arête (a) et de type bambou (b) [10]

B. Schéma de la structure d'une CNF de type arête (a) et d'un CNT bi-parois (b) [10]

Figure 1.6 : Structures des nanofibres de carbone.

Cette différence dans la structure des nanofibres a un impact considérable sur leurs propriétés électriques, mécaniques et chimiques. En effet, le transport des charges électriques le long des NFC est déterminé en partie par ses composantes « planaire », soit les liaisons covalentes entre les atomes de carbone d'un même feuillet de graphite, ainsi que par ses composantes « interplanaires », soit l'orientation des feuillets, leur espacement, et les forces de Van der Waals assurant leur cohésion. Ce sont ces mêmes différences dans la nature des liaisons chimiques qui expliquent la différence observée entre les propriétés mécaniques des nanotubes et des nanofibres de carbone. Finalement, les nanotubes de carbone, avec leurs parois exemptes de défauts, ne contiennent pas les extrémités exposées et les liaisons insaturées des feuillets de graphite. Ainsi, les nanofibres de carbone sont de loin plus réactives chimiquement que les nanotubes [10]. À titre d'exemple, les Pyrograf-III [11] sont des catégories intéressantes de nanofibres de carbone et ont été grandement caractérisé et exploité par la compagnie Applied Sciences Inc. Le Tableau 1.1 permet de mieux visualiser les propriétés dimensionnelles, mécaniques et électriques des nanofibres (Pyrograf-III), en comparaison aux nanotubes de carbone mono et multi-parois.

Tableau 1. 1 : Comparaison des propriétés dimensionnelles, mécaniques, et électriques des nanotubes et des nanofibres de carbone.

Propriétés	SWNT [12]	MWNT [12] [13]	NFC Pyrograf-III PS [11, 13]
Diamètre (nm)	1 - 2	2 - 70	60 - 200
Longueur (µm)	plusieurs microns		100
Densité (g/cm ³)	1,33 – 1,4	1,25 – 2,25	1,8
Résistance à la traction (GPa)	13 - 52	11 - 150	7
Module de Young (TPa)	0,9 - 1,2	1,2	0,6
Module de cisaillement (GPa)	200 - 500	500	ND
Conductibilité électrique (A/cm ²)	10 ⁹	10 ⁷ - 10 ⁸	ND
Résistivité électrique (µΩ-m)	~ 1	9	0,55
Conductibilité thermique (kW/K-m)	6	3	1,9

1.2.1.3 Synthèse des nanoparticules de carbone

Depuis leur découverte au début des années 90, les techniques de fabrication des nanotubes et des nanofibres de carbone ont grandement évolué, donnant lieu à une multitude de procédés permettant la synthèse de ces divers produits. Une brève description des techniques les plus couramment utilisées est faite dans cette section. Le Tableau 1.2 suivant associe ces techniques aux types de nanoparticules synthétisées.

L'arc de carbone

L'arc de carbone, une technique qui était déjà utilisée pour la synthèse de matériaux à base de carbone tels les fullerènes, et est responsable de la découverte des nanotubes en 1991 [14]. Cette technique implique la génération d'un arc de plasma entre deux électrodes de graphite dans une atmosphère inerte. Il est ainsi possible de générer la croissance d'un enchevêtrement de nanotubes de carbone multi-parois dans la suie qui se forme sur la cathode, ce à un rythme de 1 mm/min.

L'arc électrique

L'arc électrique est une variante catalytique de la méthode de l'arc de carbone qui permet la synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi aussi bien que multi-parois, dépendamment du choix de certains paramètres [9]. Cette technique implique le perçage de l'anode et son remplissage à l'aide d'un mélange de catalyseurs métalliques, le nickel (Ni) et l'yttrium (Y), et de poudre de graphite, en respectant les proportions 15:5:80 afin de maximiser le rendement en nanotubes. Le produit final, au lieu de former un dépôt sur la cathode, apparaît telle une toile de nanotubes dans une chambre située entre les électrodes.

L'ablation au laser

La technique d'ablation au laser implique la synthèse de nanotubes mono-paroi dans un plasma de carbone généré par la vaporisation par laser d'une cible de graphite dopée avec un catalyseur de nickel et de cobalt, le tout à une température de 1200°C, sous atmosphère inerte d'argon [9]. Des rendements très élevés de production de SWCNTs (70 à 90 %vol) peuvent être atteints en générant deux pulsations successives du laser. La croissance des nanotubes s'effectue sur un collecteur en cuivre refroidi à l'eau.

« Catalytic thermal chemical-vapor deposition » (C-TCVD)

La technique C-TCVD est largement utilisée pour la synthèse de nanotubes mono-paroi, multi-parois, et de nanofibres de carbone [9]. Cette méthode consiste en l'absorption, la déposition, l'évolution, et l'incorporation d'espèces gazeuses à la surface d'une pellicule de croissance (typiquement un tube quartz). La réaction se produit dans une fournaise, à des températures situées entre 400 et 1000°C, ce qui favorise la formation des nanostructures de carbone. Comme la croissance se produit à la face supérieure ou inférieure du catalyseur, il est possible, en contrôlant le diamètre du dépôt catalytique, de contrôler celui des nanotubes/fibres synthétisés. Dans le premier cas, le catalyseur est fixé à la surface du tube de quartz, et, une fois le tube placé dans la fournaise, les gaz circulent dans le montage. Dans le deuxième cas, le catalyseur se forme à partir d'une source

gazeuse qui est injectée dans le système simultanément aux gaz qui fournissent les carbones.

La croissance catalytique en phase gazeuse par monoxyde de carbone (HiPco) est une technique de fabrication dérivée de la C-TCVP où le catalyseur utilisé est en phase gazeuse [10]. Toutefois, elle permet d'obtenir des nanotubes mono-paroi d'une pureté remarquable. Cette technique, commercialisée par « *Carbon Nanotechnologies Inc.* » pour la production de masse, implique la conversion du monoxyde de carbone en SWCNTs à une température de 1200°C et une pression de 10 atm [9].

« Catalytic plasma-enhanced chemical-vapor deposition » (C-PECVD)

Cette technique est dérivée de la C-TCVD. Cependant, au lieu d'utiliser l'énergie thermique pour activer les molécules gazeuses qui agissent en tant que source de carbone, la C-PECVD utilise l'énergie électrique, c'est-à-dire l'énergie générée par l'impact d'électrons avec ces mêmes molécules gazeuses. Les avantages de cette technique par rapport à la C-TCVD, bien que contradictoire [10], sont une énergie d'activation moindre et un meilleur alignement des nanotubes dû au champ électrique auquel ils sont soumis durant leur croissance.

Tableau 1. 2 : Type de nanoparticules pouvant être selon la technique de fabrication utilisée.

Technique de fabrication	Type de nanoparticule synthétisée [8] [9] [10]
Arc de carbone	MWCNT
Arc électrique	SWCNT, MWCNT
Ablation au laser	SWCNT
C-TCVD	SWCNT, MWCNT, CNF
Croissance catalytique en phase gazeuse par monoxyde de carbone	SWCNT
C-PECVD	MWCNT, CNF

1.2.2 Nanosilicates feuilletés (nano-argiles)

Les nano-argiles ont été découverts dans les années 1950 [15], et les premiers nanocomposites polyamide / nano-argiles ont été mis en œuvre dans les années 1970 [16]. Pourtant, ce n'est pas avant une étude poussée de la compagnie Toyota au début des années 1990 que les nanocomposites à base de nano-argiles sont devenus des matériaux très convoités [17]. Les nanocomposites à base d'argile, appelé aussi nano-argiles, améliorent la rigidité, la résistance mécanique, la ténacité et la stabilité thermique. De plus, une réduction de la perméabilité aux gaz et du coefficient d'expansion thermique a été observée [18].

L'argile est une roche sédimentaire, composée en grande partie de minéraux spécifiques tels les silicates (en général d'aluminium) plus ou moins hydratés, lesquels présentent soit une structure feuilletée (phyllosilicates) qui expliquerait leur plasticité, soit une structure fibreuse qui expliquerait leurs qualités d'absorption. Parmi les familles de nano-argiles, citons la kaolinite, l'illite, et la montmorillonite. Elles se différencient par l'épaisseur des feuillets (typiquement de 0,7 à 1,4 nm) correspondant à un nombre de couches d'oxydes tétraédriques (Si) et octaédriques (Al, Ni, Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn, Na, K, ...) variables. L'interstice entre feuillets peut contenir de l'eau ainsi que des ions. Il en résulte des variations de la distance entre feuillets, et donc des variations dimensionnelles macroscopiques de l'argile quand elle s'hydrate (dilatation), ou s'assèche (contraction pouvant provoquer des fissures).

Les phyllosilicates sont des cristaux dans lesquels les oxydes octaédriques métalliques forment des feuillets plans qui sont condensés avec des oxydes tétraédriques de silicium dans un rapport 2:1 ou 1:1. La structure cristallographique d'un feuillet de phyllosilicates 2:1 est formée par l'enclavement d'une couche d'oxydes octaédriques entre deux couches d'oxydes tétraédriques, comme schématisée sur la Figure 1.7.

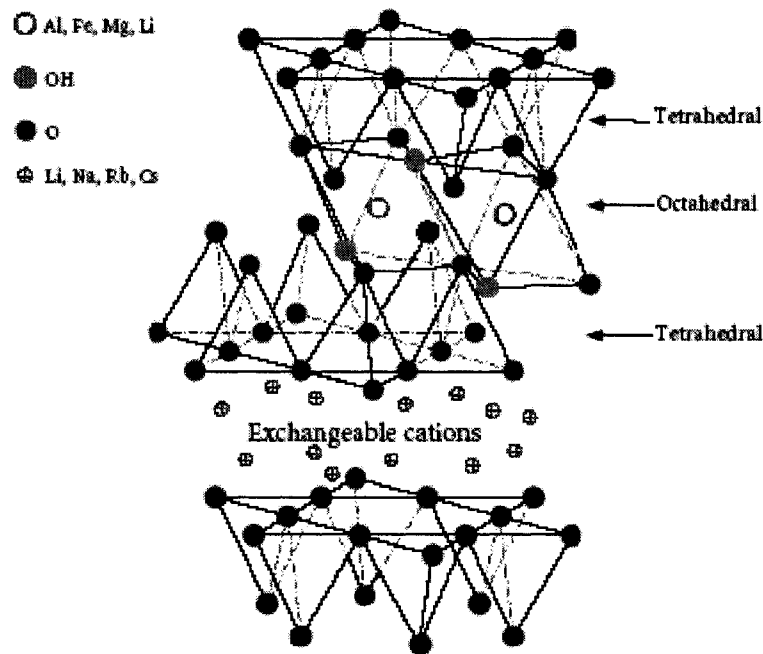


Figure 1. 7 : Structure cristalline des phyllosilicates 2:1.

L'Annexe 2 présente les propriétés de la cloisite, laquelle est un type de nanosilicate feuilletée très utilisé. Plusieurs types de minéraux se prêtent à la production de nanoparticules : les octasilicates, le fluorure de mica, la montmorillonite, etc. Cette dernière, qui est une argile naturelle, est la plus utilisée à cause de son coût peu élevé et des faibles taux de chargement nécessaires pour obtenir les effets désirés [18].

1.2.2.1 Microstructure et modification de surface

Étant donné le manque d'affinité entre les nanosilicates, lesquelles sont hydrophiles et les polymères hydrophobes, il y a agglomération du minéral dans la matrice polymère. Une modification de la surface de l'argile est donc requise. Par exemple, pour les nanosilicates de type montmorillonite, la modification de la surface se fait à l'aide de composés organiques tels les sels d'alkyl ammonium. Ces composés agissent en tant qu'agent de compatibilité et permettent de lier les particules à la résine tout en dispersant les différents feuillets des particules par le biais d'un processus appelé exfoliation. Une

fois exfoliées, les nanoparticules présentent une structure flexible extrêmement mince, d'environ un nanomètre d'épaisseur.

Structures formées

La Figure 1.8 présente trois types de composites à base de nanosilicates peuvent être obtenus, lesquels dépendent de la nature des constituants utilisés (matrice et nanoparticules) et de la modification opérée sur leur surface. Le microcomposite ne présente pas d'intercalation entre les couches de silice. La configuration intercalée est le résultat d'une structure présentant une alternance de couches entre le polymère et les feuillets. La configuration exfoliée présente des couches de silicates délaminiées et uniformément réparties dans la matrice polymère. Cette dernière structure permet de maximiser les interactions polymères-argile augmentant de façon considérable la surface de contact et permettant d'obtenir des propriétés mécaniques et thermiques améliorées [18].

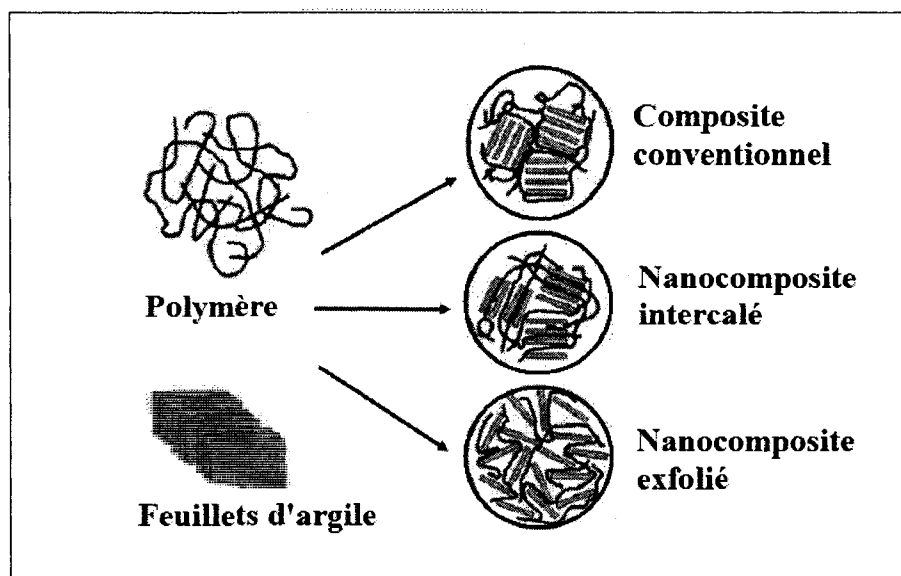


Figure 1. 8 : Microcomposite, nanocomposite intercalé et nanocomposite exfolié

[19].

1.2.3 Nanosilices sphériques

Les particules de nanosilice, contrairement aux NTC, NFC et nanosilicates feuilletées, ont un rapport de forme égale à 1 puisqu'elles sont sphériques. Leurs effets sur une matrice polymère sont donc relativement moindres en termes de renfort, mais elles ont l'avantage d'être plus faciles à mettre en œuvre dans les polymères grâce à l'absence d'enchevêtrement. La matrice conserve ainsi son aspect transparent [20].

La silice est un polymère d'acide silicique constitué de molécules tétraédrique SiO_4 reliées entre elles, donnant une formule générale SiO_2 . Dans la nature, la silice existe dans le sable, le verre, le quartz, etc. La silice d'origine naturelle est cristalline, alors que la silice synthétique est amorphe. Celle utilisée dans les applications chimiques est synthétisée soit à partir de solution de silicate, soit à partir de réactifs silane [21]. La technique sol-gel est la plus répandue pour la synthèse des nanosilices [22, 23]. Cette technique implique simultanément une hydrolyse et une réaction de condensation. Lors de ce procédé, un sol (solution colloïdale) de silicate de sodium ou d'alkoxyde de silicone est converti en un réseau de gel polymérique. Une hydrolyse partielle d'orthosilicate prend place lorsque le tout est mélangé avec de l'eau ou de l'éthanol.

En 1941, la compagnie Degussa [24] a breveté un procédé d'hydrolyse à haute température d'oxydes métalliques pour produire des particules d'oxydes extrêmement fines. Ce procédé fut converti en production à grand volume dans les années 50 et devint le procédé de préparation des nanoparticules de dioxyde de silicone, oxyde d'aluminium et dioxyde de titane. Des analyses au microscope électronique à transmission (MET) démontrent que les particules primaires de ces trois oxydes sont de forme cubique avec des coins arrondis. Tous ces matériaux ne possèdent pas de surface interne.

1.2.3.1 Modification de surface

Le récent développement de Hanse Chemie Technology [25-27] sur les nanosilices sphériques traités en « macrosurface » permet l'introduction de plus de 10% en poids de nanosilices de Hanse Chemie avec un accroissement minimal de la viscosité dans le système réactif de résine nano-modifiée, et apporte une « multifonctionnalité » au système de résine polymérisé. La Figure 1.9 présente ce procédé de synthèse de nanocomposites de nanosilices utilisé par Hanse Chemie.

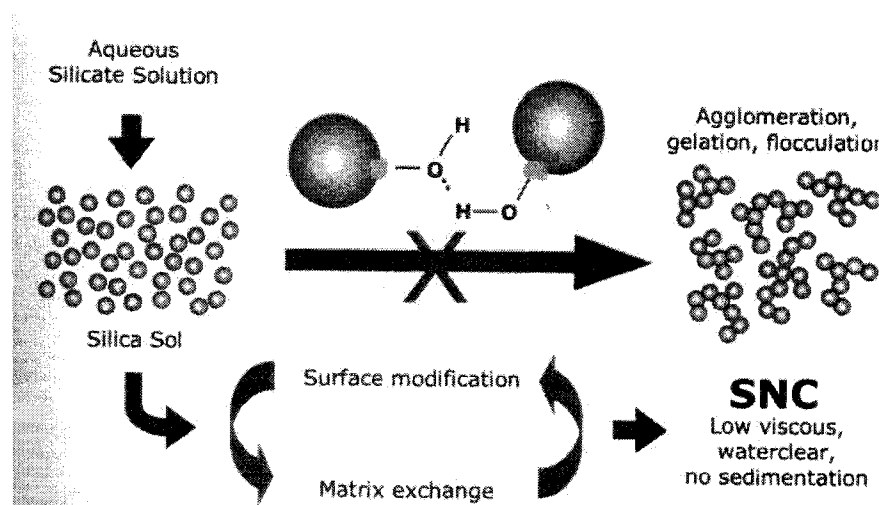


Figure 1. 9 : Procédé de fabrication de nanosilices de Hanse Chemie [26].

Une solution de silicate est transformée en sol de silice en utilisant la méthode sol-gel. Les silices sont modifiées en surface pour être compatible avec des matrices polymères sélectives pour former des nanocomposites polymères transparents avec une viscosité très basse et non sujet à la sédimentation. Des dispersions homogènes de dioxyde de silicone amorphe sont créées, de même que des monomères organiques chimiquement non modifiés, des prépolymères et des oligomères en utilisant cette technique. La phase de silice est constituée de nanosphères (20 nm) avec une distribution de taille très étroite (Figure 1.10).

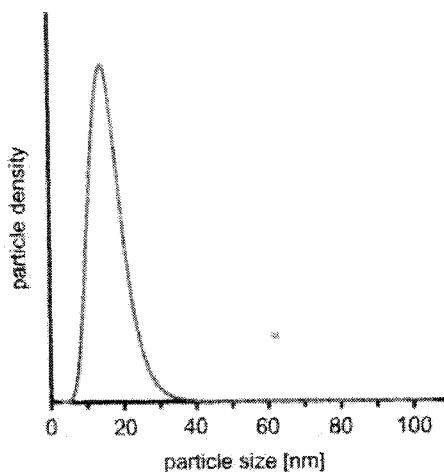


Figure 1. 10 : Étroite distribution de taille des particules de nanosilice sphérique [26].

Étant donné le traitement de surface des nanosphères aux organosilanes, les dispersions colloïdales de particules de nanosilice sont dépourvues d'agglomérats (Figure 1.11). Les nanocomposites ont donc une très grande transparence, une très faible viscosité et ne présentent pas de sédimentation, même lorsque le nanocomposite est chargé de 60 % en poids. Ces nanosilices ont donc une double fonction d'additif pour augmenter les performances du matériau, et également d'additif de remplissage vu le faible coût d'achat de ces charges.

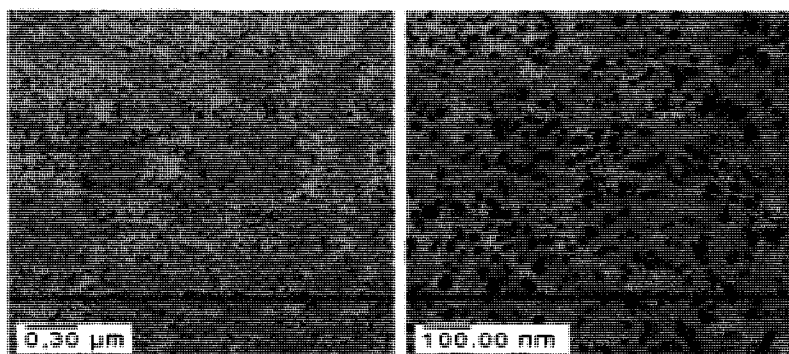


Figure 1. 11 : Images MET de particules de nanosilices dispersées de façon homogène dans un échantillon de Nanopox® polymérisé contenant 5 % en poids de particules [26].

1.2.3.2 Propriétés des nanosilices

Les nanosilices sphériques ont un rapport de forme beaucoup plus faible que les nanotubes ou les nano-argiles, sont des nanoparticules beaucoup moins prisées par les domaines scientifique et industriel. Elles apportent cependant un grand nombre d'avantages lorsqu'elles sont utilisées pour la fabrication de nanocomposites polymères [28]. De plus, leur rapport de forme facilite l'obtention d'une dispersion homogène, comparé aux NTC.

Les nanosilices peuvent aisément pénétrer dans les « tissus à mailles fermées » et sont donc très adaptés au renfort des composites, spécialement en VARTM [29]. Une analogie pourrait être faite au phénomène d'imprégnation uniforme de tissu dans la préparation des tissus de préimprégnés.

Les composites fabriqués à partir de nanosilice offrent des propriétés intéressantes notamment par rapport à la transparence, à la résistance à l'abrasion et aux rayures, ou encore à l'inflammabilité, et ce en offrant d'excellentes propriétés mécaniques (rigidité accrue, résistance à la rupture, augmentation de T_g). De plus, le jaunissement et l'expansion thermique sont réduits. Certains produits offrent même des qualités isolantes ou conductrices.

Les nanosilices présentent plusieurs avantages liés à leur manipulation, dus au faible changement en viscosité apporté par leur addition (Figure 1.12), ce qui permet un excellent mouillage. De plus, la polymérisation de la résine est peu affectée étant donnée l'augmentation minime de la chaleur de réaction. Ils sont aussi compatibles avec les autres additifs utilisés en fabrication.

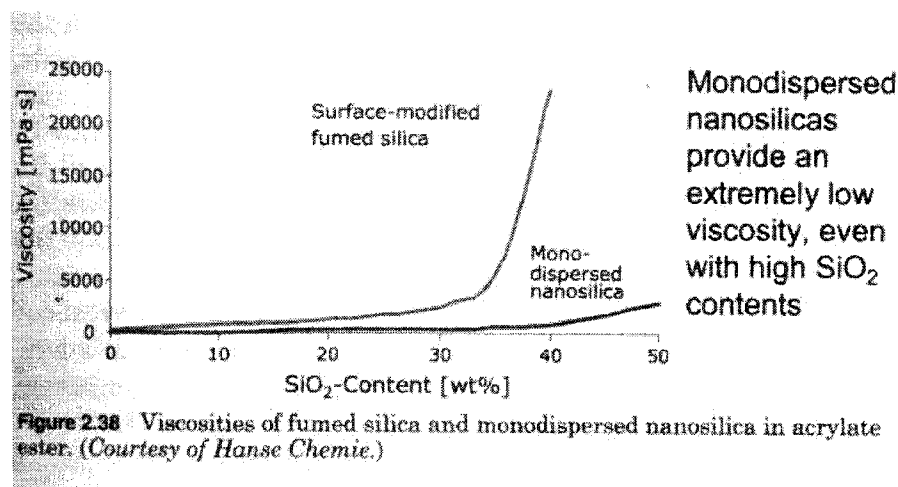


Figure 1. 12 : Viscosité de mélanges acrylate-ester et nanosilice monodispersé [26].

1.3 Micro et nanoparticules dans une matrice polymère

Depuis que les matériaux composites ont été introduits autour de la seconde guerre mondiale, de remarquables progrès ont été réalisés. Ces matériaux qui trouvaient initialement leurs applications dans le domaine militaire, se rencontrent maintenant pour des applications de la vie quotidienne. Les matrices polymères utilisées pour les matériaux composites ont toujours été additionnées de charges pour en modifier certaines propriétés et baisser le coût de production. Avec la diversification et la spécialisation des technologies de pointe, les nanoparticules sont apparues comme des matériaux dont l'ajout aux polymères apporte des améliorations inespérées avec les charges traditionnelles.

Les matériaux composites avancés sont généralement constitués au moins de deux composants fondamentaux : le renfort fibreux et la matrice. Les fibres sont très rigides et résistantes comparées à la matrice, et sont généralement orthotropes, possédant des propriétés différentes dans deux directions différentes. Les fibres utilisées pour les composites à haute performance sont longues, avec un ratio longueur sur diamètre

supérieur à 100. La résistance et la rigidité des fibres sont généralement plusieurs fois supérieures à celles de la matrice. Le matériau composant la matrice peut être à base polymérique (par exemple polyesters, époxyes), métallique, céramique ou en carbone. Le rôle de la matrice est de créer une cohésion entre les fibres, de les protéger des agressions du milieu extérieur, et de leur transférer les charges de sollicitations mécaniques. Lorsque les fibres et la matrice sont combinées pour former un composite, elles conservent chacune leur propre identité et les deux influence directement les propriétés finales du composite. Le composite résultant est en général constitué de laminés (couches) de fibres et de matrice empilés de manière à parvenir aux propriétés désirées dans une ou plusieurs directions. Le ratio élevé de la résistance (ou rigidité) par rapport au poids des composites à haute performance est bien connu [30]. Le Tableau 1.3 synthétise quelques avantages apportés par ces matériaux.

Tableau 1. 3 : Avantages et inconvénients apportés par l'utilisation des matériaux composites à haute performance [30].

Avantages	Inconvénients
Réduction du poids	Coût des matières premières et de fabrication
Haut ratio résistance ou rigidité sur poids	Propriétés transverses peuvent être faibles
Propriétés confectionnables (« <i>tailorable</i> »)	Matrice faible, basse ténacité
Résistance ou rigidité peuvent être confectionnées pour être dans la direction du chargement	Réutilisation et élimination peuvent être difficiles
Chemin de chargement en grand nombre (« <i>redondant</i> ») de fibre à fibre	Difficulté à assembler
Durée de vie plus longue (pas de corrosion)	Analyse difficile
Coûts de fabrication plus faibles car moins de composants par pièces	Matrice sujette à la dégradation environnementale
Amortissement naturel	
Amélioration ou baisse des conductivités thermique ou électrique	

1.3.1 Résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont parmi les polymères les plus utilisés pour la fabrication des matériaux composites à haute performance. Les propriétés requises de la matrice dépendent de l'objectif de structure du composite final. À titre d'exemple, citons :

- absorption minimale de l'humidité ;
- faible retrait ;
- mouillage des fibres et adhésion ;
- écoulement pour pénétration complète à l'intérieur des paquets de fibres, et élimination des vides durant les étapes de compaction et de cuisson ;
- résistance, module et élongation raisonnables (l'élongation doit être supérieure à celle des fibres) ;
- élasticité permettant de transférer les charges aux fibres ;
- résistance à température élevée (selon l'application) ;
- excellente résistance aux produits chimiques (selon l'application) ;
- mise en œuvre facile dans la forme du composite final ;
- stabilité dimensionnelle (maintien sa forme).

Un large choix de matrices commercialement disponibles existe parmi les résines thermodurcissables; chacune ayant un impact sur la technique de fabrication, les propriétés mécaniques et physiques et sur la résistance à l'environnement du composite final. Parmi les résines thermodurcissables courantes constituant la matrice des matériaux composites à haute performance, citons :

- polyesters et vinylesters ;
- époxies ;
- bismaleimide (BMI) ;
- polyimides ;
- cyanates ester et phénoliques triazine.

Les matrices polyesters sont celles dont l'utilisation est la plus ancienne, et sont utilisées dans la plus large gamme et le plus grand nombre de structures. Les polymères usuels peuvent contenir jusqu'à 50% en poids de monomères insaturés et de solvants tel le styrène. Les polyesters sont polymérisés à l'aide d'un catalyseur (souvent de type peroxyde) et la réaction résultante est de nature exothermique. Elle peut être initiée à température ambiante. Les matrices les plus utilisées pour les composites à haute performance sont les résines époxyes. Ces résines sont plus onéreuses que les polyesters, mais présentent certains avantages résumés en Tableau 1.4.

Tableau 1. 4 : Critères de sélection pour les systèmes de résine époxy [30].

Avantages	Inconvénients
Adhésion entre fibres et résine	Résine et curatifs (« <i>curatives</i> ») quelque peu toxiques sous forme non cuite
Pas de produit de réaction formé pendant la cuisson	Absorption d'humidité
Faible retrait durant la cuisson	Stabilité thermique à la déformation diminuée par l'absorption d'humidité
Résistance et flexibilité élevée ou faible	Modification des dimensions et de propriétés physique par absorption d'humidité
Résistance aux solvants et produits chimiques	Limité d'utilisation à environ 200°C (sec)
Résistance à la fatigue et au fluage	Difficulté à combiner rigidité et résistance à haute température
Résines solides ou liquides à l'état non cuit	Haut coefficient d'expansion thermique
Beaucoup d'options de cuisson	Taux élevé de dégagement de fumée à la réaction au feu
Taux de polymérisation ajustable	Peut être sensible à la dégradation par lumière ultra-violet
Bonnes propriétés électriques	Cuisson lente

1.3.2 Microparticules dans une matrice polymère

Les charges [31] sont une désignation générale pour toute substance inerte, minérale ou végétale qui, une fois ajoutée à un polymère de base, permet une modification sensible des propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, et une amélioration de l'aspect de surface, ou simplement une réduction du prix de revient du matériau transformé. Les résines thermodurcissables, à l'inverse des thermoplastiques, contiennent depuis toujours des charges de nature et de forme variées, à des taux souvent élevés pouvant atteindre 60 % en poids. Le choix de la charge est en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini et doivent répondre à certaines exigences en terme de compatibilité avec la résine de base, mouillabilité, uniformité de qualité et de granulométrie, faible action abrasive et bas prix de revient. L'Annexe 2 présente des charges utilisées couramment et leurs propriétés reconnues.

Malgré les avantages apportés par ces charges de type microparticules, les principaux inconvénients de leur utilisation sont une réduction de la déformation à la rupture, de la résistance à l'impact, et souvent une baisse de la ténacité [3]. Afin de pallier à ce problème, une approche innovante introduit des particules de taille nanométrique, dont l'incorporation aux polymères peut être grandement profitable.

1.3.3 Nanoparticules dans une matrice polymère

Komarneni [32] définit un nanocomposite à matrice polymère comme un polymère dans lequel est incorporée au moins une phase solide dont la dimension est nanométrique. Les nanoparticules de taille sub-micronique composant généralement cette phase apportent aux matériaux composites des propriétés supérieures à celles de la matrice polymère de base. Le degré de renforcement obtenu par l'addition de ces charges dépend des caractéristiques du dit matériau de même que des propriétés mécaniques de la matrice et des charges. Cependant, pour cette nouvelle classe de matériau, la caractéristique la plus importante est l'interface entre la matrice et les charges. Considérant le fait qu'un très

grand nombre de nanoparticules de surface spécifique très importante est en contact avec la matrice polymère environnante, le comportement du composite résultant découle directement de l'interface.

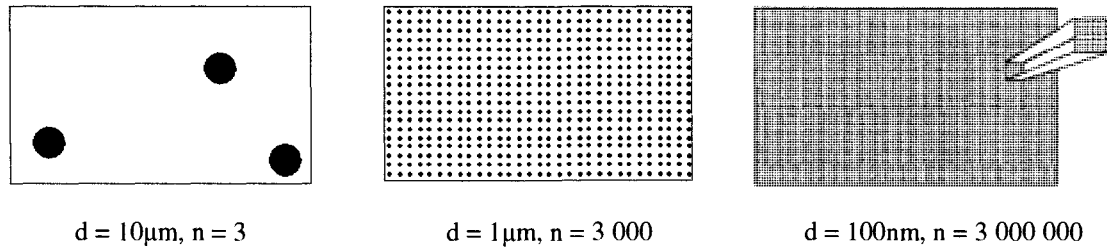


Figure 1. 13 : Corrélation entre le nombre relatif de particules n et la taille des particules d à une concentration volumique constante de 3% dans un volume référence [28].

Tel que le démontre la Figure 1.13, pour des charges sphériques, si la taille des particules est 100 fois plus réduite, alors pour la même concentration volumique, le nombre de particules est multiplié par 1 000 000. Ainsi, les nanoparticules fournissent une surface spécifique beaucoup plus grande que les larges particules. En terme de propagation de fissure par exemple, la fissure va interagir avec les particules tout le long de son avancement dans le cas des nanocomposites, alors qu'elle ne rencontrera pas d'obstacle lors de son passage à travers les larges particules dans un composite traditionnel. Cette observation peut être étendue au comportement à l'usure qui sera différent selon la microstructure surfacique du composite.

Un avantage de grand intérêt de l'utilisation de nanoparticules est la très faible concentration nécessaire pour parvenir au renforcement des polymères. Des améliorations importantes des propriétés mécaniques et tribologiques [2] ont été réalisées à très basses concentrations de charges : entre 1 et 5 % en volume. Ces améliorations se traduisent en termes de meilleure élasticité, meilleure résistance à l'impact et à l'usure ainsi qu'à la propagation de fissure. Ces améliorations touchent aussi les propriétés thermiques, électriques ou barrières lesquelles diffèrent selon le type de charge choisie.

Cependant, afin de parvenir à un réel renforcement des polymères par les nanoparticules, ces dernières doivent être parfaitement distribuées et dispersées dans la matrice. En effet, les excellentes propriétés des nanoparticules peuvent être transférées à la matrice seulement si les charges sont bien réparties dans le volume et ne sont pas regroupées sous forme d'agglomérats lesquelles sont dues aux interactions de type Van der Waals existant entre les parois des particules. La formation d'amas au sein de la matrice se traduit un défaut concentrateur de contraintes : l'effet renforçant se transforme alors en effet fragilisant. La qualité de la distribution de nanoparticules est un paramètre-clé de l'efficacité du renforcement de la matrice.

Par ailleurs, la qualité de la dispersion n'est pas une condition suffisante à un bon renforcement, il faut aussi une bonne adhésion à l'interface entre les charges et la matrice. Les liaisons chimiques à l'interface des chaînes de polymère de la matrice et des charges peuvent être renforcées notamment par des traitements de surface des nanoparticules.

1.4 Propriétés des composites à base de nanotubes

Dans les années 90, un engouement pour le développement des composites à base de nanotubes de carbone s'est manifesté. De très nombreux travaux ont été publiés sur la mise en œuvre et les propriétés de ce type de composite et des revues complètes du sujet ont été réalisées. Thostenson et al. [9] [12] font notamment état de l'art sur le domaine soulevant de nombreuses questions.

1.4.1 Propriétés mécaniques

Ayant une grande énergie de surface spécifique, une faible densité, une dureté et une force élevée [33], ainsi qu'une grande flexibilité [9], les nanotubes de carbone ont un avenir prometteur dans le domaine des matériaux composites à titre de renfort. Jusqu'à

maintenant, ces derniers ont permis d'obtenir de bons résultats, mais à faible pourcentage massique de nanotubes seulement. En effet, le plein potentiel de ces renforts n'a jamais pu être atteint, des difficultés rencontrées dans la dispersion homogène de ces derniers dans la matrice polymère en limitant la fraction massique pouvant y être incorporée. Cela est en partie dû à leur tendance à former d'importants agglomérats étant donnée leur importante énergie de surface, ce qui a pour effet d'affaiblir le matériau composite final.

Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWNT) et multi-parois (MWNT) ont été utilisés pour renforcer des polymères thermoplastiques (polypropylène, polystyrène, polyméthyle méthacrylate (PMMA), Nylon 12, et polyéther éther cétone (PEEK)), et thermodurcissables (époxy, polyimide et phénolique). Plusieurs de ces systèmes de composites sont revus dans cette partie.

1.4.1.1 Renforcement de thermoplastiques par des NTC

La Figure 1.14 présente les améliorations apportées par l'addition de NTC dans les thermoplastiques de différentes études antérieures, lesquelles sont détaillées dans le Tableau 1.5.

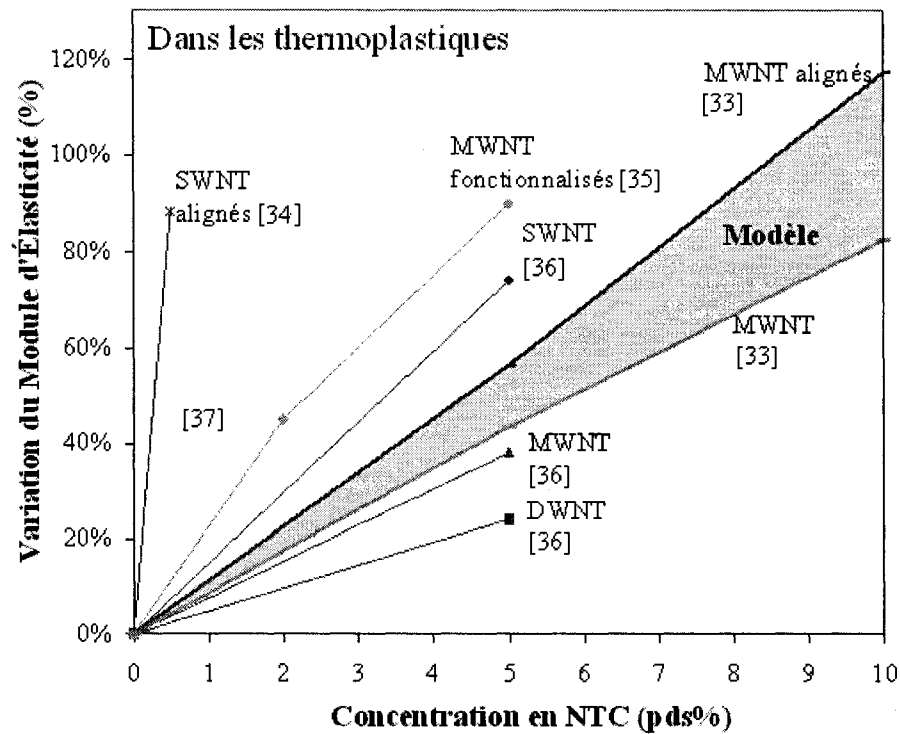


Figure 1. 14 : Évolution du module de thermoplastiques avec la concentration en NTC.

Tableau 1. 5 : Légende du graphique de l'évolution du module de thermoplastiques nanocomposites.

Références	Auteurs	Système nanoparticules / matrice
[34]	W Chen, et al.	SWNT alignés / Polyuréthane et tétrahydrofuran
[35]	Eitan et al.	MWNT / Polycarbonate
[36]	HG Chae et al.	SWNT ou DWNT ou MWNT / Polyacrylonitrile
[33]	ET Thostenson et al.	MWNT ou MWNT alignés / Polystyrène

Thostenson et al. [37] ont caractérisé des structures de nanotubes et les propriétés élastiques d'un modèle de système de composite fait de MWNT alignés incorporés dans une matrice de polystyrène. Dans ce travail, une double-vis-extrudeuse de taille réduite a été utilisée pour obtenir un mélange à haut cisaillement nécessaire au désenchevêtrement

des MWCNT synthétisés par CVD, et pour les disperser de façon uniforme dans une matrice thermoplastique de polystyrène. Le mélange de polymère a été extrudé à travers une filière rectangulaire et étiré sous tension avant la solidification. Le procédé d'extrusion du nanocomposite à travers la filière et un étirage subséquent résulte en un ruban continu de nanocomposite aligné. Des micrographies MET du film de nanocomposite renforcé de 5% en poids montre une dispersion à large échelle et un alignement des nanotubes de carbone dans la matrice polymère. Les modèles de simulation des propriétés des nanocomposites, réalisés par Thostenson et al. [33], sont en bon accord avec les mesures expérimentales réalisées par leur collègues car la gamme d'amélioration du module par modélisation se situe dans la moyenne des améliorations obtenues en laboratoire.

Tai et al. [38] ont mis en oeuvre des nanocomposites à base de phénolique et de MWNT, synthétisés par le procédé de « floating catalyst chemical-vapor deposition (CVD) », présentant un diamètre inférieur à 50 nm et une longueur inférieure à 10 μm . Des images au MEB d'une surface de fracture en tension fragile montre une distribution uniforme de nanotubes et le phénomène de glissement de nanotubes hors du polymère. Une amélioration du module d'Young et de la résistance due à l'addition des nanotubes a été reportée.

L'effet de la fonctionnalisation des nanotubes sur le module d'élasticité des composites étudiés est évident. La fonctionnalisation, qui est discutée de manière plus exhaustive dans la section 1. 10. 4, consiste en un traitement de la surface des NTC de manière à favoriser leur adhésion au matériau constituant la matrice du composite.

1.4.1.2 Renforcement de thermodurcissables de type époxy par des NTC

Les Figures 1.15 et 1.16 présentent un aperçu de résultats publiés jusqu'à maintenant concernant les nanocomposites à matrice thermodurcissable de type époxy renforcée par

des NTC et la légende des différents contributeurs ayant permis la réalisation de ces figures se trouve dans le Tableau 1.6.

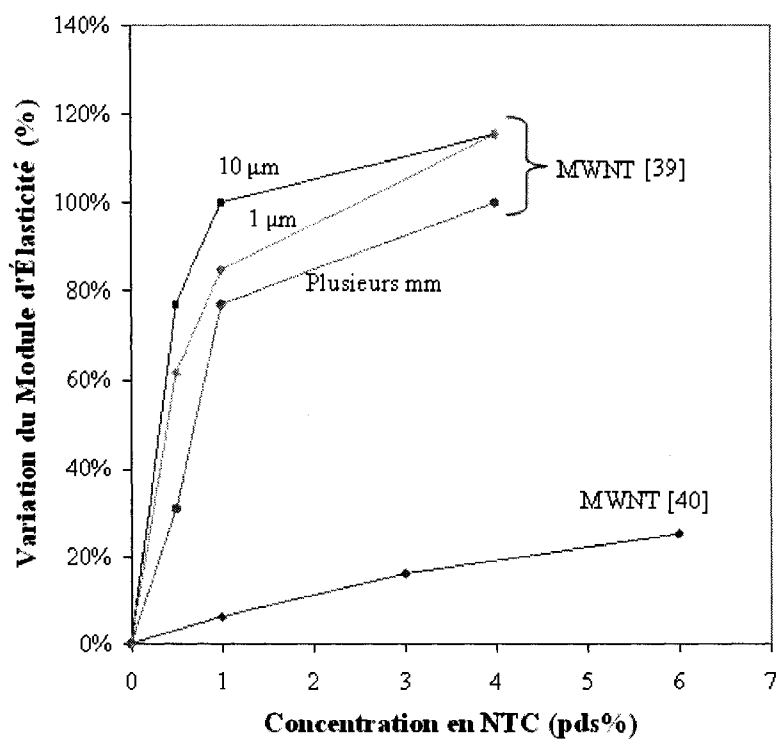


Figure 1. 15 : Évolution du module d'époxy nanocomposites avec la concentration de NTC.

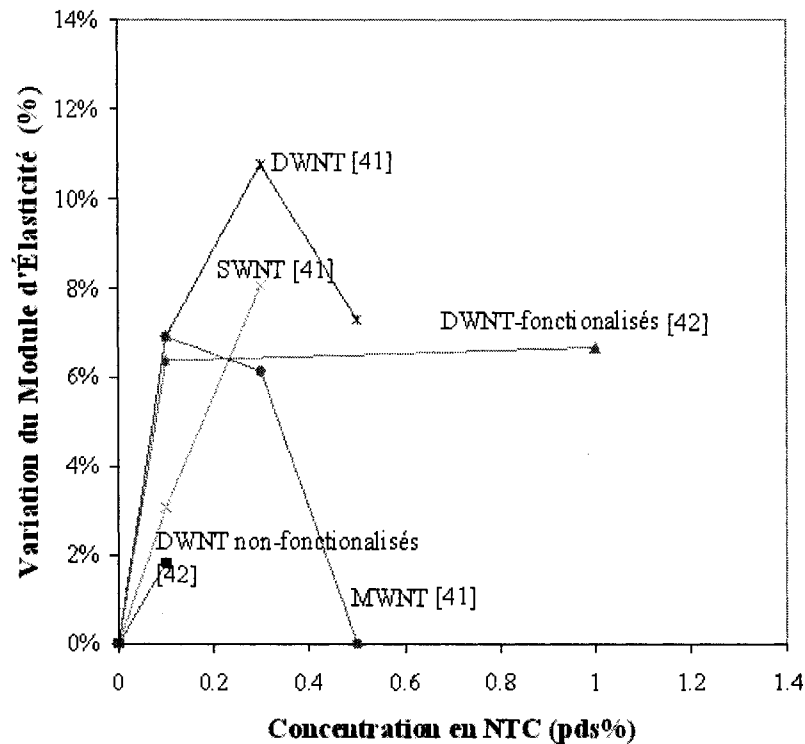


Figure 1. 16 : Évolution du module d'époxy nanocomposites à très faibles concentrations de NTC.

Tableau 1. 6 : Légende des graphiques de l'évolution du module d'époxy nanocomposites.

Références	Auteurs	Système nanoparticules / matrice
[39]	JB Bai et al.	MWNT (agglomérats de 1 μ m, 10 μ m ou plusieurs mm) / Époxy
[40]	Y Breton et al.	MWNT / Époxy
[41]	FH Gojny et al.	SWNT ou DWNT ou MWNT / Époxy
[42]	FH Gojny et al.	DWNT ou DWNT-NH ₂ / Époxy

Gojny et ses associés [41] ont mis en oeuvre des nanotubes de types simple, double et multi-parois (SWNT, DWNT et MWNT) dans une matrice époxy. Les DWNT ont apporté une amélioration du module d'Young de plus de 10% par rapport à la résine pure,

pour seulement 0.3% d'ajout de NTC. La Figure 1.17 montre cependant une baisse du module lorsque la concentration en nanoparticules dépasse 0.1-0.3%, laquelle témoigne de la difficulté de mettre en œuvre les nanocomposites. De plus, ils ont aussi fabriqué des nanocomposites consistant en des nanotubes bi-parois (DWNT) purs et fonctionnalisés à l'amine (-NH₂), avec un degré de dispersion très élevé dans la matrice époxy [42]. Le composite résultant a montré une augmentation de la résistance, du module d'Young, et de l'élongation à la rupture à une concentration en nanotubes de seulement 0.1% en poids. De plus, les nanocomposites montrent une augmentation notable de la ténacité comparée à l'époxy non-renforcée. Ce travail dont les résultats sont illustrés en Figure 1.17 met en évidence qu'une fois fonctionnalisées, les nanoparticules peuvent être incorporées en plus grande concentration dans la matrice sans pour autant en affaiblir le module d'Young.

Bai et al. [39] ont étudié l'impact de l'incorporation des MWNT dans une matrice époxy sur le module d'Young. Diverses méthodes de mélanges leur ont permis d'obtenir trois tailles d'agglomérats : 1 μ m, 10 μ m et 1 mm. Les trois groupes de nanocomposites formés ont tous donné une augmentation du module de plus de 100% par rapport à celui de la résine pure, ce pour une concentration de nanotubes allant jusqu'à 5% massique. Cependant, cette augmentation du module est surtout très rapide jusqu'à 1% de MWNT en atteignant 80% d'amélioration. Ceci montre l'utilité de maîtriser les techniques de mélange pour profiter au maximum du potentiel de renforcement de ces particules. Au-delà d'une certaine concentration, les nanotubes s'agglomèrent beaucoup trop, créant des vides et limitant l'interface avec la matrice.

Breton et al. [40] ont aussi mis en œuvre des nanocomposites à base de nanotubes MWNT et d'époxy. Un traitement de surface d'oxydation leur a permis de fabriquer des échantillons jusqu'à 6% massique. Une augmentation du module d'Young est encore obtenue, mais moins importante que celle mesurée par Bai et al. [39].

1.4.1.3 Renforcement d'autre thermodurcissable et d'élastomères par des NTC

Ogasawara et al. [43] ont renforcé un polyimide à terminaison phényléthyle avec des MWNT, d'une longueur de quelques μm et d'un diamètre compris entre 20 et 100 nm. Le composite a été fabriqué par mélange mécanique des nanotubes dans la matrice, fondue à 370°C sous une pression de 0.2 MPa. Les propriétés élastiques et mécaniques résultantes montrent que l'addition de MWNT augmente le module d'Young et réduit la résistance en tension et la déformation à la rupture.

Les travaux de recherches de Frogley et al. [44] sur les élastomères à base de silicone renforcés par des SWNT ont montré des augmentations importantes du module initial du composite, accompagné par une réduction des propriétés de rupture. Des mesures en spectroscopie Raman montrent une perte de transfert de charges des NTC à partir de 10-20% environ de déformation, suggérant la rupture de l'interface effective entre les phases. D'autre part, la réorientation des nanotubes sous la déformation dans l'échantillon peut être responsable de l'augmentation initiale du module. Plus récemment, des études sur des élastomères à base de silicone renforcés par des SWNT [45] ont montré des améliorations importantes de la rigidité et de la résistance en traction. Cependant, l'amplitude relative de l'amélioration décroît avec des concentrations en nanotubes croissantes parce que le composite devient plus fragile.

1.4.2 Propriétés de transport

Au-delà des propriétés mécaniques très convoitées des NTC, l'étude des propriétés physiques montre que les propriétés de transports des polymères peuvent être grandement améliorées par l'incorporation de NTC. En raison de leurs très grandes conductivités thermique ($3\text{-}6\text{ kW/K.m}$) et électrique ($10^7\text{-}10^9\text{ A/cm}^2$) intrinsèques [12], l'ajout de NTC dans les polymères peut permettre de conduire la chaleur ou l'électricité dans un matériau originalement isolant, tout en améliorant également la résistance mécanique.

1.4.2.1 Conductivité électrique

Lorsque la dispersion des particules conductrices est parfaitement réalisée dans le matériau polymère, un réseau interconnecté de NTC est formé qui fournit un chemin privilégié pour la circulation des charges électriques. Le transport des électrons a lieu par saut d'un fagot à l'autre, contrôlé par effet de charge mésoscopique. La conductivité électrique mesurée sur des échantillons à différentes teneurs en nanoparticules nous permet de repérer le passage du matériau d'un état isolant à conducteur. Ce phénomène est appelé seuil de percolation et se traduit par l'apparition d'un chemin continu de particules conductrices d'un bout à l'autre de l'échantillon. La Figure 1.17 donne un aperçu du seuil de percolation pour des systèmes époxy-nanotubes de carbone. Ce seuil varie de 0.001 à 0.005 % massique en fonction de la taille des particules.

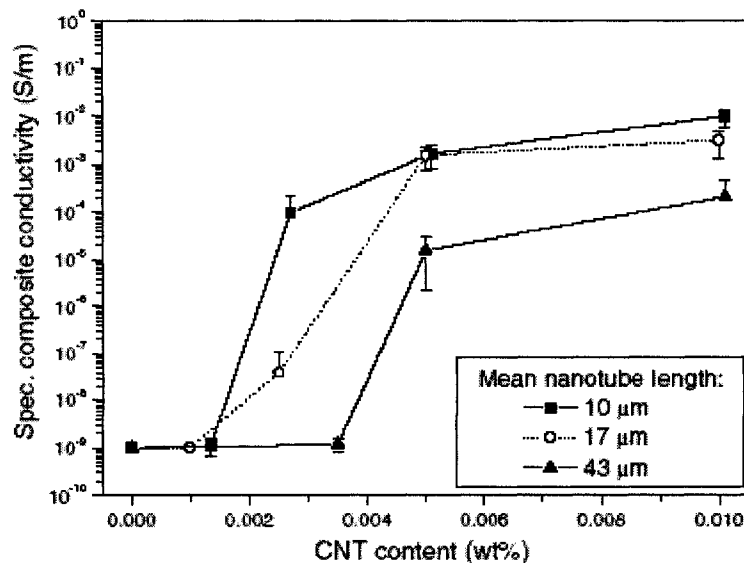


Figure 1. 17: Seuil de percolation d'un système époxy-nanotubes de carbone [46].

Cette transition est de très grand intérêt d'un point de vue industriel car une grande partie des applications utilisant des renforts conducteurs est la décharge électrostatique des polymères ou leur aptitude à conduire le courant. Maîtriser

le seuil de percolation amène à minimiser la quantité de renfort et donc le coût des matériaux.

Les performances mécaniques optimales sont aussi obtenues par la maîtrise du seuil de percolation électrique, lequel est un bon indicateur de la qualité de la dispersion des nanoparticules dans la résine, à condition de bien contrôler les paramètres de fabrication [46]. En se fiant à la variation de la valeur du seuil de percolation, mais aussi à l'allure du saut de conductivité et même aux propriétés électriques au-delà du seuil de percolation, il est possible de faire des hypothèses sur l'état de dispersion, ou tout au moins apporter une comparaison entre différentes méthodes de dispersion des nanoparticules dans la résine.

1.4.2.2 Conductivité thermique

Pour ces matériaux, les phonons dominent les mécanismes de transport thermique sur toute la gamme de température [47]. Comme la conductivité thermique (κ) des phonons est $\kappa = C_p \cdot v_s \cdot l$ (où C_p est la chaleur spécifique, v_s la vitesse du son, l le libre parcours moyen), les nanotubes peuvent être idéaux pour les matériaux pour applications thermiques de haute performance [48].

Biercuk et al. [13] ont fabriqué des composites SWNT/époxy et ont observé une augmentation de la conductivité thermique de 125% à une concentration de 1 % massique de SWNT (Figure 1.18). Pour un même composite chargé à 1 % massique de fibres de carbone, l'amélioration est beaucoup plus faible (45%).

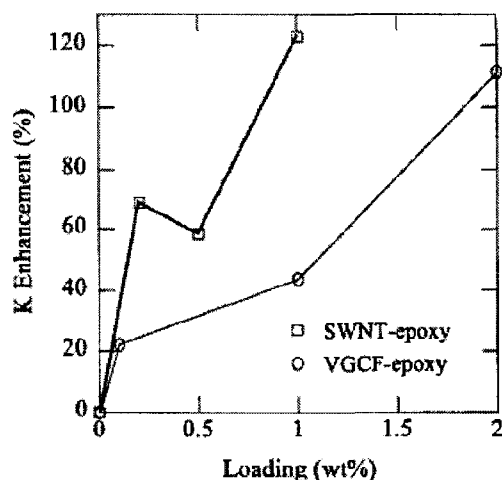


Figure 1. 18 : Comparaison de la conductivité thermique de composites chargés de CNT ou de fibres conventionnelles [13].

Une autre étude [49] menée sur la mise en œuvre de nanocomposites à base de MWNT et de PETI pour la fabrication d'adhésif à haute performance a montré qu'un ajout de 15 % massique de MWNT donne une résistivité de 10^3 - $10^4 \Omega/m^2$, alors que la résine de base était isolante.

1.4.2.3 Stabilité thermique

Lorsqu'ils sont chauffés à haute température (autour de 150-200°C), les polymères thermodurcissables accusent une baisse radicale de leur module lors de l'atteinte de leur température de transition vitreuse (T_g). Cette température caractéristique de la phase amorphe marque le passage d'un état dur et fragile à un état mou et caoutchoutique. Le T_g varie selon le degré de polymérisation de même que lors d'ajout de charges à la matrice polymère. Des tests mécaniques en DMA [50] montrent l'influence de NTC fonctionnalisés sur le comportement thermo-mécanique d'une résine époxy (Figure 1.19).

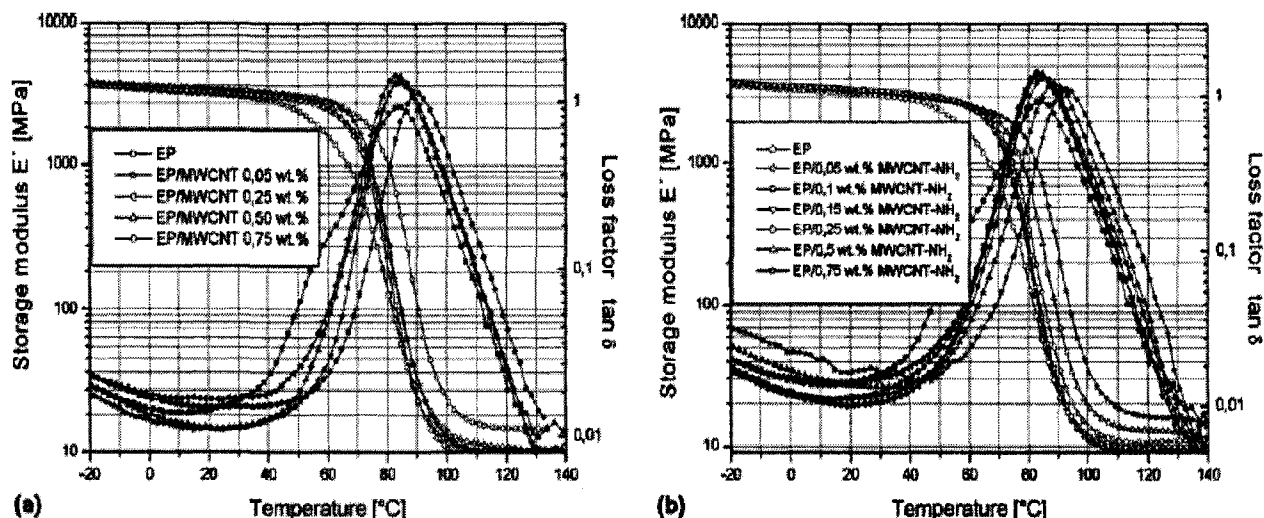


Figure 1. 19 : Module complexe et facteur de perte de nanocomposites époxy/nanotubes avec (a) non fonctionnalisés et (b) fonctionnalisés à l'amine -NH_2 .

Vers 40°C , le T_g , marqué par l'inflexion du module élastique, augmente avec le pourcentage de NTC, amenant donc une meilleure stabilité thermique. Cette augmentation de la stabilité thermique peut être interprétée par une réduction de la mobilité de la matrice polymérique au travers des NTC. L'effet est encore plus marqué pour des NTC fonctionnalisés, lesquels permettent une meilleure adhésion matrice-charges créée par les liaisons covalentes entre les fonctions amines sur la surface des NTC et la matrice époxy. Ceci mène à une réduction encore plus importante de la mobilité de la matrice, d'où un décalage plus marqué du T_g .

Une autre étude menée par Miyagawa et al. [51] sur les propriétés thermo-physiques de nanocomposites époxy/SWNT fonctionnalisés au fluor montre qu'une augmentation du module à température ambiante pour des concentrations extrêmement faibles de SWNT. éme une baisse de la valeur du T_g autour de 30°C est reportée, laquelle est expliquée par la non optimisation de la quantité de durcisseur anhydride.

1.5 Propriétés des composites à base de nanofibres

Un des objectifs de la large utilisation des nanofibres de carbone est de fournir un renforcement mécanique comparable à celui obtenu avec des fibres de carbone continu à un prix qui approche celui d'un renfort de fibres de verre, et par des méthodes de fabrication de composites à bas coût comme le moulage par injection. Des modèles théoriques [52] suggèrent que le renforcement par des nanofibres de carbone peut approcher de près celui des fibres continues, tant que leur rapport de forme est aussi important que celui des fibres et que l'alignement est bon. Cependant pour améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites à base de nanofibres de carbone, l'accent est mis sur la modification de leur surface afin de fournir une bonne adhésion à la matrice polymère. Ce genre de modifications peut mener à des améliorations du module et de la résistance de 4 à 6 fois supérieurs à ceux de la résine pure.

Les solutions les plus envisageables actuellement pour l'utilisation dans les composites structurels seraient de modifier les propriétés du matériau de la matrice [9]. Un petit volume de charge de nanofibres pourrait être utilisé dans une matrice époxy afin d'améliorer la résistance interlaminaire en cisaillement des composites renforcés de fibres de carbone. Des additifs de nanofibres de carbone dans les fibres de renfort conventionnel peuvent apporter des bénéfices dans de nombreuses propriétés, incluant les conductivités thermique et électrique, le coefficient d'expansion thermique, et les propriétés mécaniques, et essentiellement de résistance interlaminaire [53]. Iwahori et al. [54] ont poursuivi le concept de modification de la matrice en dispersant des nanofibres de carbone dans un composite polymère-fibres de carbone traditionnelles. Ils ont mesuré des améliorations des propriétés en tension, compression et flexion du composite à deux phases (époxy enrichie en NFC) et une amélioration de la résistance à la compression pour le composite à trois phase (carbone/époxy-NFC).

La Figure 1.20 montre des résultats expérimentaux de la résistance et du module de la résine époxy (EP 827®) renforcée par du tissu de fibres de carbone. La matrice de résine est dispersée avec des nanofibres de carbone de type arête CARBERE ® (CSNF), lesquels sont des couches de feuilles de graphite conique tronquées d'un diamètre de 80 à 100 nm et de longueur <1 µm (AR10) ou <10 µm (AR50). L'addition de CSNF améliore les propriétés de la matrice (Figure 1.20), une augmentation de la résistance en compression de 7-8% et du module en compression de 15% est observée pour des charges entre 5 et 10% massique de nanofibres de carbone.

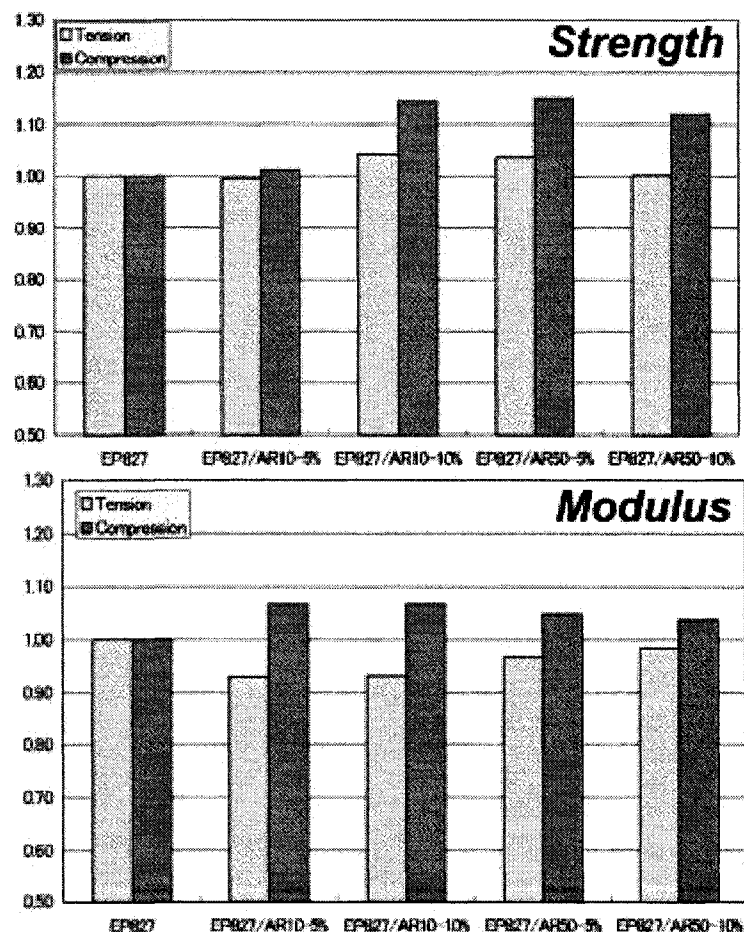


Figure 1. 20 : Propriétés mécaniques améliorées des composites hybrides nanofibres/fibres de carbone.

Les propriétés électriques et thermiques apportées des nanofibres de carbone sont similaires aux NTC bien que l'amélioration soit plus faible. Les seuils de percolation diélectrique pour les nanocomposites CNF se situent à des concentrations plus importantes que ceux des nanocomposites CNT, étant donné leur rapport de forme plus faible.

1.6 Propriétés des composites de type nano-argile

Le principe utilisé dans les composites à base de nano-argile est de séparer non seulement les agrégats, mais aussi les couches individuelles de silicates dans le polymère. Ce faisant, les propriétés mécaniques des couches individuelles d'argile peuvent agir de façon efficace, offrant une large interface avec la matrice. Par conséquent, un grand nombre de propriétés ingénieuses peuvent être améliorées significativement avec un faible taux de charge, typiquement moins de 5% en poids. Notamment, la compagnie Sigma Aldrich commercialise des nano-argile à haute performance permettant de faibles charges dans la matrice polymère. À titre d'exemple, le nylon-6 chargé de nano-argile (Tableau 1.7) montre un accroissement des modules en tension et en flexion de 40%, de la force de traction de 10%, et de la température de distorsion à la chaleur de 70% (Figure 1.21).

Tableau 1. 7 : Augmentation des propriétés mécaniques d'un nanocomposite Nylon6 / nano-argiles à 5 %pds [55].

Material	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Flexular Strength (MPa)	Flexular Modulus (MPa)	HDT* @264 Psi (°C)
Nylon 6 control	75	3140	114	3112	59
5% I.34TCN composite	80	4200	142	4223	102

L'approche nanocomposite possède des avantages par rapport aux composites conventionnels à renfort de fibres dans la zone de faible contenu en renfort. La comparaison de la Figure 1.21 [56], montre clairement que les nanocomposites faiblement chargés en nano-argile assurent de meilleures performances en terme de module d'élasticité que les composites à renforts de fibres de verre.

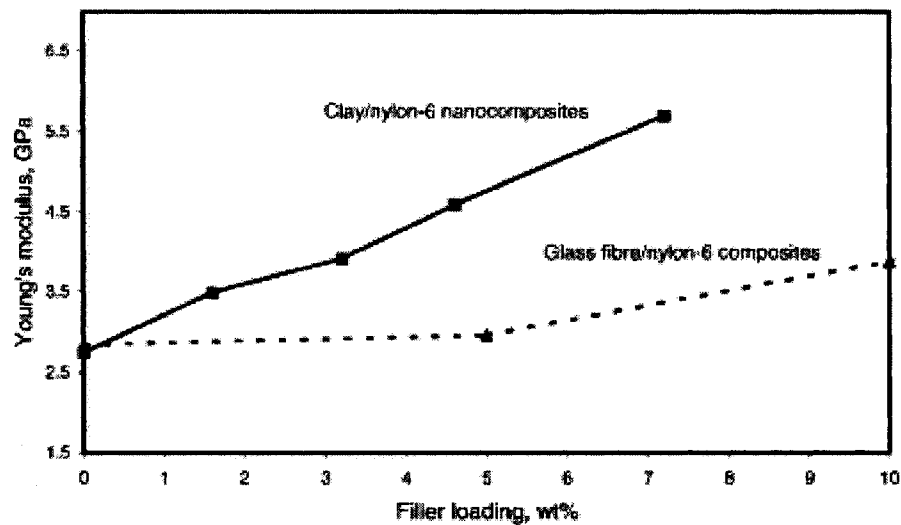


Figure 1. 21 : Comparaison du module d'élasticité du nanocomposite nylon-6/argile et du composite aux fibres de verre, à faible teneur en charge [56].

La Figure 1.22 compare la résistance à la rupture du composites de matrice époxy DGEBA renforcée avec de l'argile intercalé (ODTMA) et exfolié (MT2EtOH) à des concentrations jusqu'à 10% volumique. Pour la structure exfoliée, un taux de charge maximal de 2% semble améliorer la résistance à la rupture, et au-delà de celui-ci le matériau se fragilise. Au contraire, un plateau est atteint vers 4% pour une structure intercalée, laquelle paraît être optimale pour l'amélioration de la résistance à la rupture.

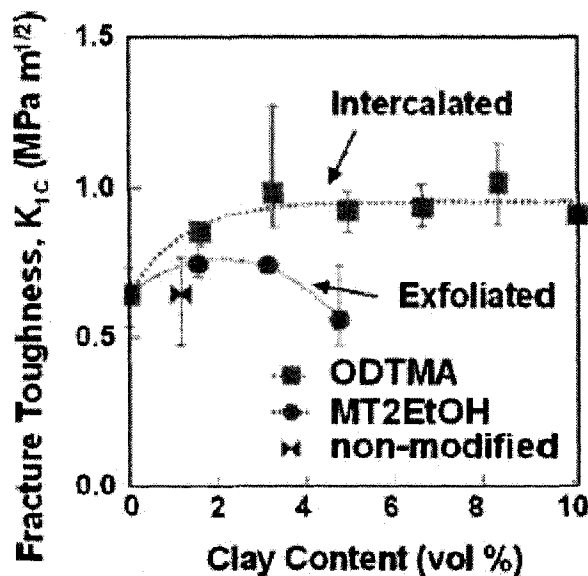


Figure 1. 22 : Influence du contenu en argile et de l'exfoliation sur la résistance à la rupture.

Les travaux de Miyagawa and Drzal répertorié dans la revue [12] attribuent la grande résistance à la rupture des nanocomposites d'argile intercalé à la formation de pont de rupture, comme à la déviation de fissure (« *deflection crack* ») due à l'excellente adhésion de l'interface argile-epoxy et à la force des agrégats d'argile. En effet, lors de la croissance de la fissure, le cisaillement des régions de feuillets intercalés augmente la surface de la fissure et mène ainsi à une dissipation de l'énergie. D'un autre côté, la rupture de plaquettes d'argile individuelles dans les composites d'argile exfoliée mène à une surface de rupture moins rugueuse et à une résistance à la rupture plus basse.

L'incorporation de petites quantités d'argile augmente aussi les propriétés barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz [57]. En effet, les feuillets de silicate que l'on retrouve dans la structure des nanoparticules d'argile sont imperméables à l'eau et aux gaz. Lorsque ceux-ci sont exfoliés, ils offrent une très grande quantité d'interface au polymère. Le mécanisme responsable de l'amélioration des propriétés barrières peut être décrit par un modèle simple tel qu'illustré par la Figure 1.23. L'ajout des nanoparticules à la matrice

ralentit la diffusion des molécules, lesquelles ont une plus grande distance à parcourir. La quantité d'argile incorporée dans les polymères et le rapport de forme des renforts contribuent donc à l'amélioration de ces propriétés barrière. Plus l'exfoliation est étendue, plus le polymère présentera des propriétés barrières améliorées. Une orientation préférentielle des feuillets peut également renforcer l'imperméabilité aux gaz dans la direction donnée [18].

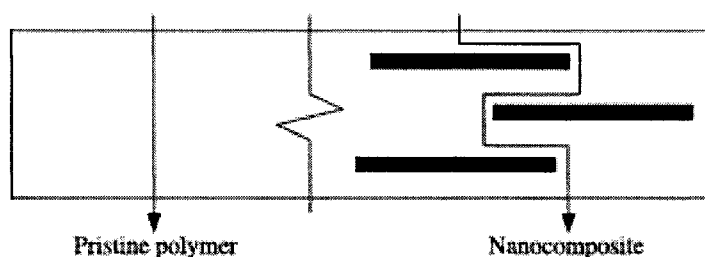


Figure 1. 23 : Schéma du mécanisme d'amélioration des propriétés barrières pour un nanocomposites à base de nanoparticule d'argile [57].

1.6.1 Propriétés mécaniques et coûts relatifs des nanocomposites à base de nano-argiles et de nanotubes

Les nano-argiles ont connus et utilisées depuis beaucoup plus longtemps que les nanotubes, qui ont été découverts en 1991 par Ijima et al. [14]. Pour les chercheurs et les industriels, le choix du type de nanoparticule se fait suivant le coût d'utilisation par rapport au renfort potentiel obtenu. Les Figures 1.24 et 1.25, dont la légende est dans le Tableau 1.8) synthétisent quelques travaux représentatifs sur des nanocomposites à base de nanotubes et de nano-argiles.

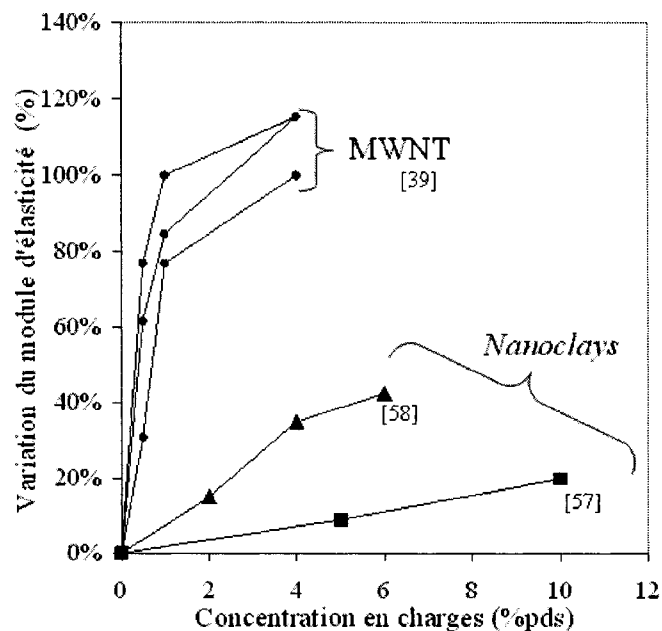


Figure 1. 24 : Comparaison du renforcement d'époxy par ajout de nano-argiles ou de nanotubes.

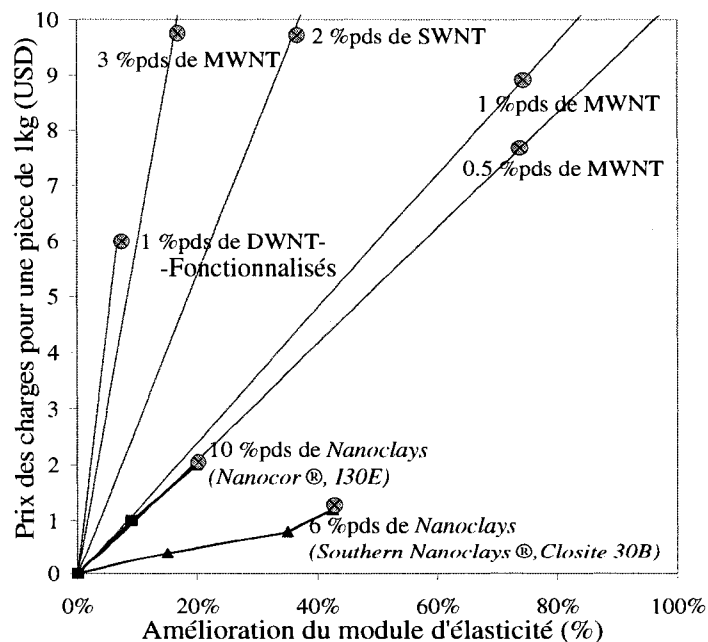


Figure 1. 25 : Relation entre le coût de l'ajout de nano-argiles ou de nanotubes, et leur renforcement mécanique.

Tableau 1. 8 : Légende du graphique du renforcement d'époxy par l'ajout de NTC ou de nano-argiles.

Références	Auteurs	Système nanoparticules / matrice
[39]	JB Bai et al.	MWNT (agglomérats de 1 μ m, 10 μ m ou plusieurs mm) / époxy
[57]	Hackman et al.	Nano-argile/ époxy
[58]	Dean et al.	Nano-argile / époxy

Ces travaux montrent que le renforcement mécanique de l'époxy est beaucoup plus efficace avec l'ajout de nanotubes, plutôt qu'avec l'ajout de nano-argiles. L'ajout d'une concentration plus faible de nanotubes (1-2% massique) permet un renforcement plus important que les nano-argiles dont les concentrations vont jusqu'à 10% massique. La relation entre le renforcement mécanique et le coût respectif des charges, sur la base des prix des nanotubes et des nano-argiles est présentée à la Figure 1.25 et au Tableau 1.9.

Tableau 1. 9 : Prix moyens des nanoparticules de renfort.

Type de nanoparticules	Prix (obtenus courant 2006)
Nanotubes de carbone ¹	500 USD/kg
Nano-argiles	15 USD/kg

¹ Moyenne des prix des SWNT, DWNT, MWNT

Des résultats de la Figure 1.25, il paraît évident que le choix du type de nanoparticules se fera sur la base du coût admissible pour l'application visée et du nombre de pièces à fabriquer. Le choix de l'un ou l'autre type de nanoparticules dépendra également de l'exigence en termes de propriétés mécaniques de la structure visée. Par analogie aux fibres conventionnelles, les matériaux de pointe pour l'aérospatial doivent être très performants en terme de résistance mécanique par exemple et sont donc fabriqués en fibres de carbone, peu importe le coût en matière première à investir, tandis que des applications banales tel que dans le domaine du nautisme, les fibres de verre sont assez

résistantes donc tout à fait appropriées, en rentrant dans des coûts abordables pour les clients. Le choix entre les nanotubes de carbone ou les nano-argiles peut ainsi se faire sur la même base de relation prix-propriétés.

1.7 Propriétés des composites à base de nanosilices sphériques

Les nanosilices sphériques sont très différentes des nanoparticules de carbone ou des nano-argiles par leur méthode de préparation et par leur rapport de forme. Des études sur l'amélioration des propriétés de nanocomposites polypropylène-nanosilice [59] démontrent que lors de la préparation du composite polymère par des techniques conventionnelles, la plus grande difficulté souvent rencontrée pour parvenir à des propriétés optimales est due à la forte tendance à l'agglomération des nanoparticules. Le greffage par irradiation de polystyrène sur les particules de nanosilices et leur incorporation dans une matrice de polypropylène par des méthodes conventionnelles ont été testés et il a été trouvé que le greffage de polymère sur les nanoparticules ouvre les agglomérats et améliore la dispersion des particules dans la matrice. Ceci conduit à de meilleures performances du nanocomposite.

L'amélioration des propriétés avec des structures silice-siloxane dans des matrices de type époxy formées par procédé sol-gel *in situ* a été étudié par Matejka et al. [60]. Ils ont observé une augmentation du module du système de deux ordres de magnitude. Le mélange moléculaire des composants réagissant dans le procédé sol-gel résulte en une fine dispersion de la phase inorganique dans la matrice organique, ce qui est difficile à réaliser par mélange mécanique. Les conditions de réaction du procédé de sol-gel déterminent la structure fine et la morphologie du système qui contribue aux propriétés hybrides. Des améliorations similaires ont été réalisées par Hanse-Chemie AG [61], appliquant la technique sol-gel à des nanocomposites époxy renforcée de nanosilice. Les sources de particules de SiO_2 sont préparées par méthodes sol gel à partir de silicate de sodium aqueux par des techniques d'échange d'ion.

Sreekala et al. [28] ont réalisé des essais de ténacité et en flexion-trois-points ont été réalisés sur des nanocomposites époxy-nanosilice dont la phase nanosilice consistait en une distribution très étroite de sphères de 50 nm de diamètre. La ténacité est une mesure de la capacité à résister à la croissance d'une fissure pré-existante. Le module et la résistance en flexion ont montré une baisse jusqu'à 2% massique de charge. Au-delà de cette valeur, les propriétés de flexion ont continuellement augmenté jusqu'à 40% pour 14% massique comparé à la matrice de base. La résistance à la rupture a augmenté linéairement avec la concentration en nanosilice, jusqu'à 73% pour 14% massique. Une concentration de contrainte au front de l'entaille au sein de la résine pure est modifiée par une distribution uniforme de contrainte due à la fine distribution des nanoparticules, améliorant ainsi la résistance à la rupture du système.

1.8 Rhéologie et mise en forme des nanocomposites

1.8.1 Rhéologie des nanocomposites polymères

L'étude du comportement rhéologique des suspensions contenant des nanoparticules permet d'évaluer la viscosité pour la mise en œuvre du composite. En effet, dans les procédés d'infusion et d'injection, la viscosité de la résine conditionne à la fois le temps d'imprégnation du tissu et également la facilité et la qualité d'imprégnation du tissu, ce qui peut être très décisif dans une chaîne de production de pièces composites par exemple. Comme il a déjà été mentionné dans les sections précédentes, la qualité de la dispersion des nanoparticules dans la matrice est une condition critique pour l'obtention de propriétés optimales. Des techniques classiques comme la microscopie (optique et MET), ou l'XRD (pour les nano-argiles) peuvent être de bons indicateurs de la dispersion, mais des mesures de rhéologie peuvent aussi être appropriées pour évaluer l'état de dispersion des nanoparticules.

Ainsi, l'étude de la rhéologie des nanocomposites polymère permet à la fois d'évaluer la viscosité lors de la mise en œuvre du produit, et d'évaluer la dispersion permettant un

renforcement adéquat du polymère. Selon l'état de dispersion, on peut s'attendre à un comportement différent du module élastique et de la viscosité. Plus la taille des particules du matériau de renfort est fine, plus l'effet de mouvement Brownien des particules est crucial. Le mouvement Brownien des particules de nanotubes résulte en un comportement viscoélastique beaucoup plus important que les fibres courtes de taille micrométrique [62]. Mais il existe peu de travaux sur le comportement rhéologique des composites contenant des nanotubes.

1.8.1.1 Rhéologie des nanocomposites polymère à base de nanotubes de carbone

Pötschke et al. [63] ont étudié les propriétés rhéologiques de composites polycarbonate/NTC et ont trouvé que l'augmentation de la viscosité de nanocomposites chargés de NTC était bien plus importante que la variation de viscosité de composites polymère chargés en fibres de carbone ou en noir de carbone. Le comportement rhéologique de NTC dispersés en milieu aqueux a été étudié par Kinloch et al. [64] en considérant l'interaction entre les NTC. Ils ont reporté que l'état de dispersion des NTC était très sensible à la déformation appliquée dans la région de viscoélasticité linéaire et que les modules élastique (G') et visqueux (G'') (voir Chapitre Méthode expérimentale) étaient indépendants de la fréquence. Il a été montré que la viscosité était maximale lorsque des renforts de type fibreux étaient incorporés et minimale lorsque des renforts de type sphérique étaient incorporés. Des agglomérats de charges causent une augmentation de la viscosité [65] puisque la présence d'agglomérats crée des zones de plus forte concentration. Cependant, Mitchell et al. [66] ont examiné les propriétés viscoélastiques linéaires de nanocomposites préparés à partir de SWNT pures ou organiquement modifiés dans une matrice polystyrène et ont alors trouvé que les nanocomposites chargés de NTC fonctionnalisés ont une meilleure dispersion et ont montré un module élastique et une viscosité plus élevés à basse fréquence.

1.8.1.2 Rhéologie des nanocomposites polymère à base de nano-argiles

Les propriétés rhéologiques à l'état liquide des nanocomposites polymères à base de nanoparticules d'argile ont beaucoup attiré l'attention, tel que le montre la revue de Krishnamoorti et Yureki [67], à cause de leur pertinence scientifique en regard aux relations structure/propriété et à leur pertinence technologique en regard à la mise en œuvre. Afin de parvenir aux propriétés désirées, il est de première importance de visualiser à travers la rhéologie, l'état d'exfoliation en terme de formation de structures percolantes. En raison de la grande surface spécifique (autour de $750 \text{ m}^2/\text{g}$) des nanoparticules d'argile exfoliées, un réseau percolant peu se former à très basse concentration de particules, et l'on peut s'attendre à un comportement de type seuil de contrainte. Sans exfoliation, les suspensions aqueuses de nanoparticules d'argile se comportent comme des fluides newtoniens sans trait distinctif [68].

La plupart des études expérimentales sur le comportement en viscoélasticité linéaire de nanocomposites à base de nanoparticules d'argile montrent qu'il existe une transition entre un comportement de type liquide sur des échelles de temps court, et un comportement de type solide sur des échelles de temps plus long, à une fraction volumique faible généralement située entre 1 et 2%. Cette propriété a été attribuée à la formation de la structure mentionnée plus haut, soit un réseau percolant tri-dimensionnel à un faible chargement en nanosilicates feuilletés due à l'incapacité des particules de silicates ou de tactoïdes à s'orienter librement durant la gélation causée par l'anisotropie des particules [69]. Les mesures dans le domaine viscoélastique non-linéaire montrent qu'une orientation induite par l'écoulement des particules ou tactoïdes dominait probablement la réponse rhéologique non-linéaire [69]-[70]. D'autre part, le recouvrement de la structure, après l'orientation induite par l'écoulement a été montré par Ren et al. [71], et présentait des similarités avec un procédé de vieillissement analogue à celui observé dans les verres mous [72]. Cette analogie est basée sur le principe physique de gélation (« *jamming* ») résultant de la nature hautement anisotrope des feuillets de

silicate et des fortes contraintes topologiques entre les particules pour une fraction volumique de solide supérieure à la percolation.

1.9 Cinétique de polymérisation des nanocomposites

Les phénomènes de polymérisation abordés dans cette section sont ceux de la résine époxy car ce système est celui étudié dans ce projet. La polymérisation d'une résine époxy est l'étape critique et contrôlant la productivité dans la fabrication de composites à matrice thermodurcissable, incluant les nanocomposites. Durant la polymérisation, les monomères linéaires de résine époxy sont convertis en réseaux réticulés, à travers plusieurs processus de réaction complexes agissant simultanément. Plusieurs événements comme les phénomènes de gélification et de vitrification, l'effet auto-catalytique des premières étapes de la cuisson, et la modification du contrôle chimique au contrôle de diffusion dans les dernières étapes, peuvent compliquer l'analyse. De plus, on sait que le type de durcisseur ainsi que la structure du réseau moléculaire réticulé formé peut varier et grandement influencer les propriétés et les performances du matériau polymérisé. Xie et al. [73] ont étudié la réaction de polymérisation d'une résine époxy tétrafonctionnelle contenant des MWNT utilisant une technique isotherme par calorimétrie à balayage différentiel (DSC). Ils ont observé que les taux de réaction initiaux du nanocomposites époxy/MWNT sont comparativement plus hauts que ceux de l'époxy pure à toutes les températures de cuisson, alors que le temps de réaction décroît avec l'augmentation de la concentration en MWNT. Les MWNT auraient donc un effet accélérateur sur la polymérisation de la résine époxy.

Pour comprendre l'effet de l'interaction entre les nanoparticules et la résine époxy, Zhang et al. [28] ont étudié la cinétique de réaction de polymérisation de nanocomposites époxy-nanosilice colloïdale greffés ou non greffé. Les mesures non-isothermes réalisées par DSC ont été comparées à l'équation de Kissinger [74]. Les données de la cinétique de cuisson (énergie d'activation E , facteur pré-exponentiel A , ordre de réaction n) montrent que la présence des nanoparticules dans l'époxy ne modifie pas la majorité des

mécanismes de réaction. L'augmentation de l'énergie d'activation du système SiO_2 -époxy par rapport à la résine pure suggère que les nanoparticules non modifiées ralentissent sensiblement la réaction de cuisson. Au contraire, les particules greffées ont tendance à accélérer la cuisson de l'époxy, l'énergie d'activation étant diminuée.

Concernant les nanocomposites époxy-nano-argile, on sait que l'argile hydrophile n'est pas beaucoup compatible avec la matrice époxy, résultant en une mauvaise dispersion et une faible interface. Une modification de la surface est réalisée pour améliorer l'interaction interfaciale par l'ajout de composés organiques appelés intercalants. Ces intercalants contiennent le plus souvent un cation amine et une longue chaîne d'hydrocarbure et affectent chimiquement le processus de polymérisation. De même, la présence au niveau atomique des feuillets d'argile peut inhiber la réaction de cuisson à cause d'un effet stérique de l'argile. Lan et al. [75] ont décrit l'effet des intercalants sur la polymérisation de l'époxy. Avançant l'existence d'un équilibre entre les taux de polymérisation aux niveaux inter-galerie et extra-galerie, lequel serait décisif pour la formation des diverses morphologies des nanocomposites. Si le taux de polymérisation est supérieur à l'extérieur des galeries, alors un nanocomposite intercalé sera formé, et si le taux de polymérisation est supérieur entre les galeries, alors une structure exfoliée ou délaminée sera obtenue. Souvent, une combinaison des deux structures intercalée et exfoliée est créée dans le même nanocomposite. Kornmann et al. [76]-[77] ont dévoilé l'existence d'une compétition entre la diffusion des molécules de durcisseurs entre les galeries de silicate et une réaction de cuisson entre le durcisseur et l'époxy à l'extérieur des galeries. Dépendamment de la chimie du durcisseur et de la température de cuisson, l'équilibre entre les deux processus peut varier.

1.10 Dispersion des nanoparticules

Une réelle augmentation des propriétés désirées de matrices polymères par l'ajout de nanoparticules ne peut être procurée que si celles-ci sont convenablement dispersées dans

la matrice. La grande interface formée entre les particules et la matrice permet alors un transfert des contraintes de la matrice vers les renforts. Les méthodes de dispersion des renforts doivent donc être adaptés et optimisés au système de nanocomposite correspondant.

1.10.1 Les forces d'interaction

Comparativement aux particules conventionnelles de taille micrométrique, les nanoparticules possèdent une très grande surface spécifique qui leur cause une tendance à l'agglomération. Or, comme il a été évoqué auparavant, la dispersion des nanoparticules doit être réalisée parfaitement afin de bénéficier du pouvoir de renforcement de celles-ci, offrant alors le maximum d'interface avec le polymère.

Les particules en suspension sont soumises à des forces hydrodynamiques dues au déplacement des particules lors de l'écoulement, et à des forces non-hydrodynamiques qui sont indépendantes de l'écoulement mais sont reliées aux interactions entre les particules et entre ces dernières et le milieu dispersif. Les forces non-hydrodynamiques sont composées des forces découlant de l'agitation thermique telle que le mouvement brownien, des forces de dispersion de Van der Waals ou encore des forces électrostatiques. Plus la taille des particules est réduite, plus le champ d'action de ces forces augmente. Elles sont donc très présentes dans les suspensions de type colloïdales (sous micron) et gouvernent ainsi le mouvement des nanoparticules en suspension.

Le mouvement Brownien se traduit par un mouvement erratique des particules qui sont portées par les molécules du fluide suspensif. Selon Heyes et al. [78], il est caractérisé par l'énergie thermique et le temps requis pour que la particule puisse diffuser à une distance comparable à son rayon. Les forces dispersives de Van der Waals proviennent d'interaction entre les dipôles spontanés sur la surface des particules. Elles sont le résultat d'un champ électrique produit par un dipôle et agissant sur un autre. La formation d'agrégat ou de réseau de particules est souvent causée des forces attractives de Van der

Waals [79]. Les forces électrostatiques sont causées par la distribution des charges ioniques en surface des particules [80]. Elles peuvent être répulsives si les surfaces en interaction sont de même charge, ou attractives si elles sont de charges opposées.

L'ampleur relative de ces forces détermine le comportement rhéologique des suspensions colloïdales. La présence de forces répulsives suffisamment fortes entre les particules mène à un système colloïdal stable, alors que si les forces d'attraction sont dominantes, alors le phénomène d'agglomération aura lieu.

1.10.2 Outils de dispersion

Différentes techniques de dispersion existent et sont exposées dans cette section. Il est important de noter que l'efficacité de chacune des techniques de dispersion varie selon le système renfort-matrice élaboré. En effet, il existe nombre de paramètres pouvant influencer le comportement des particules entre elles et dans la matrice, qu'ils soient intrinsèques (facteur de forme, taille, tortuosité, nombre et organisation de feuillets graphitiques, groupements fonctionnels des chaînes polymères, nature du durcisseur etc..) ou extrinsèques (temps, température, quantité de mélange préparée etc.). Il est donc normal de devoir adapter le processus de fabrication à chaque situation. Toutefois, les techniques suivantes apportent des indications intéressantes sur des procédés concluants. Les techniques utilisées pour la dispersion des microparticules sont à priori applicables aux nanoparticules. Ces dernières sont toutefois plus difficiles à disperser et requièrent généralement de forts apports énergétiques pour briser les agglomérats. Les ultrasons et les mélangeurs mécaniques rapides induisant un fort cisaillement sont les techniques les plus couramment utilisées dans le milieu scientifique.

1.10.2.1 Bain d'ultrasons

Le bain ultrasons est un outil largement répandu et permet de disperser correctement de petites quantités de mélange avec un bon contrôle du temps et de la puissance d'agitation.

Par exemple, Qian et al. [81] ont utilisé une simple méthode d'évaporation de la solution assistée par une sonication à grande puissance afin de préparer des pellicules de composite à base de polystyrène (PS) et de MWCNT. Leur méthode leur a ainsi permis d'obtenir une dispersion homogène de nanotubes de carbone dans la matrice. Cependant, malgré l'efficacité démontrée expérimentalement des ultrasons, on leur reproche souvent de provoquer des défauts ou de réduire la taille des particules à haut rapport de forme tel que les NTC et les NFC. Lu et al. [82] ont montré par observation au MET après ultrasons des NTC dans un solvant, que des morceaux de graphite se détachent de leur surface externe, provoquant amincissements, raccourcissements et courbures des particules. De plus, ils ont également montré que les débris mécaniques de graphites formés sont transformés en carbone amorphe, phase qui est censée être éliminée lors de la purification des NTC.

Chun Ki et al. [83] ont étudié la taille des agglomérats de nano-argiles en fonction de la durée d'ultrasons dans la résine époxy. Ils ont remarqué par microscopie MEB une réduction de 100 nm à 10 nm entre 5 min et 15 min de dispersion aux ultrasons. Cependant, dans ces travaux, l'emploi des ultrasons comme méthode de dispersion n'a pas procuré assez d'énergie pour une exfoliation des feuillets de silicates.

1.10.2.2 Agitateurs mécaniques

Les mélangeurs ou agitateurs mécaniques semblent être les plus efficaces pour briser les agglomérats. Quelque soit la viscosité du mélange, la concentration en particules ou encore la température, les forces de cisaillement sont généralement suffisantes pour obtenir de bonnes dispersions stables de nanoparticules. De plus, le procédé permet un contrôle précis des tailles finales d'agglomérats et peut être utilisé pour de multiples types de nanoparticules sans trop les dénaturer, ce qui n'est pas toujours le cas avec les ultrasons [82, 84]. Sandler et al. [5] ont d'ailleurs dispersé uniformément des nanotubes de carbone dans l'époxy en les mélangeant à très grande vitesse (2000 rpm) pendant 1 heure. Ils ont ainsi prouvé qu'un mélange intense des nanoparticules est un procédé

efficace pour l'obtention d'une bonne dispersion dans la résine. Le prix élevé pour ce type d'équipement de dispersion demeure à ce jour un inconvénient majeur, problématique qui devrait s'atténuer avec le développement de la recherche dans le domaine des nanotechnologies.

1.10.2.3 Calandre à trois rouleaux

Des développements récents ont permis de mettre en œuvre des nanocomposites époxy à base de NTC, et de nano-argiles grâce à un système de calandre à trois rouleaux (« *Three-Roll-Mill* ») à sens de rotation inverse. La distance entre les rouleaux est réglable à quelques micromètres près, ainsi que la vitesse de rotation. La force appliquée d'un rouleau sur l'autre peut aussi être contrôlée dans certains modèles. Lors de leur passage entre deux rouleaux, les particules sont entraînées dans le vortex formé puis les agrégats contenus dans la résine sont soumis à une force de cisaillement très élevée permettant leur réduction jusqu'à une taille très fine correspondant à la distance inter-rouleau. L'efficacité du calandre à trois rouleaux réside dans la force de cisaillement intense appliquée aux agrégats pour leur réduction, et l'affranchissement de l'utilisation de solvant comme agent de dispersion. L'équipe de Gojny et al. [41, 42, 85, 86] a utilisé de façon intensive cette technique de dispersion des NTC dans l'époxy et a montré par les résultats des tests mécaniques que cette technique de préparation était beaucoup plus efficace que les techniques de mélange conventionnelle par agitation mécanique. L'efficacité de cet appareil de mélange a également été mise en évidence pour les nanocomposites époxy à base de nano-argiles par Yasmin et al. [87-89].

1.10.2.4 Cisaillement par extrudeuses ou filières

L'extrudeuse est un outil de mélange très répandu dans l'industrie plastique. Typiquement, elle est composée d'une vis sans fin animée d'une rotation dans un cylindre, lequel est généralement horizontal. Le cisaillement appliqué sur le fluide permet de briser les agglomérats ou bien d'exfolier les feuillets d'argile. Dennis et al. [90] ont

publié une étude sur l'effet du cisaillement d'extrudeuses sur l'exfoliation de nano-argiles. Trois grades de forces de cisaillement ont été appliqués et l'extrudeuse à force moyenne de cisaillement a montré la meilleure exfoliation des nano-argiles.

Les extrudeuses sont aussi utilisées pour l'orientation des particules que peut procurer l'avancée du fluide à travers une petite surface. Liu et al. [91] ont utilisé à cette fin une filière dans laquelle la suspension résine - nano-argiles est poussée avec une forte pression. Ces travaux ont montré l'efficacité de la force de cisaillement du procédé par filière comparé à une méthode de mélange direct.

1.10.2.5 Techniques d'alignement des renforts

Des techniques plus avancées contrôlant l'alignement des nanoparticules sont également efficaces pour augmenter la dispersion, mais restent à maîtriser. Faisant appel à des champs électriques ou magnétiques qui agissent sur les nanoparticules dans la résine, voir même au cours de leur synthèse, les résultats préliminaires de ces dernières sont très prometteurs (Prasse et al. [92], Kumar et al. [93], Xie et al. [94]).

1.10.3 Agents de dispersion

Une pré-dispersion des nanoparticules à l'aide des équipements de mélange se fait plus facilement dans un milieu liquide que dans un milieu polymérique visqueux, car les forces mécaniques d'agitation se transmettent mieux aux agglomérats permettant leur réduction. Ainsi, des agents de dispersion sont souvent employés afin de pré-disperser les particules avant leur incorporation dans le polymère. De plus, ces agents de dispersion sont composés pour la plupart de molécules polaires qui ré-équilibrent les forces d'attraction des particules entre elles, menant à une stabilisation des suspensions colloïdales. Ils doivent être compatibles avec le polymère afin de créer un mélange homogène lors de l'incorporation du mélange agent de dispersion/nanoparticules dans le

polymère, et permettre de conserver la dispersion après évaporation de l'agent s'il y a lieu.

1.10.3.1 Solvants chimiques

L'utilisation de solvant comme milieu de dispersion des nanoparticules, précédant l'incorporation dans le polymère est une technique très utilisée pour l'élaboration de nanocomposites. La sélection du solvant comme agent de dispersion des nanoparticules est cruciale pour une bonne dispersion permettant l'obtention des propriétés recherchées. Les solvants chimiques souvent utilisés à cette fin sont l'acétone, l'éthanol, le toluène et le N, N-Diméthylformamide (DMF). Song et al. [95] ont observé les tailles des agglomérats de NTC dans l'époxy après dispersion avec et sans éthanol. Par imagerie MET, ils ont trouvé des agglomérats résiduels dans les échantillons préparés sans solvant, alors que l'éthanol a mené à une dispersion des particules à l'échelle individuelle. Lau et al. [96] ont montré que l'efficacité des solvants pour la dispersion de SWNT dans une matrice époxy à durcisseur amine était dans l'ordre décroissant : acétone > éthanol > DMF. Le DMF ayant une température d'évaporation très haute, n'a pas été totalement évacué du mélange et a perturbé la polymérisation du nanocomposite, affectant la dureté et les propriétés de flexion. L'acétone comme solvant de dispersion et d'exfoliation est très utilisé pour les nanocomposites à base de nano-argiles. Liu et al. [20, 91] l'utilisent dans de nombreux travaux avec succès. De plus, lors de l'achat de particules de nano-argiles, le support technique recommande ce solvant en se basant sur les résultats obtenus par leurs clients. L'hexane peut également constituer un milieu de dispersion pour les nanoparticules de carbone. De plus ce dernier s'évapore plus facilement que l'éthanol.

1.10.3.2 Surfactants

Les surfactants (ou aussi appelés surfactifs, tensioactifs ou agents de surface) sont aussi beaucoup utilisés comme agent mouillant ou dispersifs pour améliorer l'incorporation des nanoparticules dans la résine. Leur structure amphihile (présence d'un groupe hydrophile

et d'un groupe hydrophobe) agit en baissant l'énergie de surface des interfaces avec lesquelles ils sont en contact. Les surfactants peuvent être anionique ou cationique. Des copolymères peuvent agir comme surfactant en compatibilisant les particules avec un polymère. Par exemple, un ajout de moins de 5% massique de surfactant (du Polyoxyéthylène 8 lauryl,) s'est montré efficace dans certains cas de systèmes NTC-époxy [97] avec lequel ils ont pu augmenter le module de 30% et le T_g de 15°C, avec un apport de seulement 1% massique de NTC.

1.10.3.3 Agents de compatibilisation

Des agents de compatibilisation peuvent aussi être ajoutés aux mélanges polymères/NTC pour en faciliter la dispersion et l'adhésion. Un copolymère compatible avec la matrice polymère peut être greffé sur la surface des particules et ainsi créer une liaison à l'interface. Xie et al. [98] ont ajouté au polypropylène et aux NTC, un copolymère anhydride maléique greffé de styrène-(éthylène-*co*-butylène)-styrène (MA-SEBS) par mélange mécanique. Par des mesures de rhéologie et des tests mécaniques, ils ont montré qu'une meilleure adhésion à la surface polymère-NTC était formée, ainsi qu'une meilleure ductilité et résistance en traction.

1.10.3.4 Durcisseur comme agent de dispersion

L'utilisation de solvants ou d'autres agents de dispersion peut cependant apporter une baisse des propriétés de la matrice lorsqu'ils sont ajoutés dans la résine pure [97]. De plus, il arrive qu'après son évaporation, du solvant résiduel perturbe la polymérisation de la résine [96]. L'utilisation du durcisseur comme agent de dispersion des nanoparticules peut alors être une alternative, puisque c'est un composant de la formulation dont la viscosité est faible. Gojny et al. [50] ont employé cette méthode de dispersion de NTC fonctionnalisés à l'amine. Ils ont choisi cette méthode car c'est celle qui leur procurait la meilleure dispersion. Mais ils ne précisent pas avec quelles autres méthodes de dispersion ils l'ont comparée. L'avantage majeur de la dispersion dans le durcisseur est d'éviter

l'utilisation de solvants, lesquels peuvent être polluants. De plus ces derniers ajoutent une étape de mélange supplémentaire, sont susceptibles de gêner la polymérisation et donc de diminuer les propriétés mécaniques de la résine.

Wang et al. [99] ont comparé et combiné les différents traitements cités ci-dessus. Leur étude a conduit à la conclusion suivante : les mélanges mécaniques sont très efficaces pour briser les gros agglomérats en très petits agrégats, mais ne permettent en aucune façon de séparer individuellement les nanofilaments les uns des autres. Cette dernière étape requiert des traitements de fonctionnalisation, lesquels permettent un meilleur désenchevêtrement des agglomérats et une meilleure stabilité de la dispersion obtenue.

1.10.4 Traitements de fonctionnalisation de surface des nanoparticules de carbone

Tel que mentionné dans de nombreux travaux, des difficultés sont souvent rencontrées dans la fabrication des nanocomposites, notamment en ce qui concerne la dispersion des nanoparticules dans la matrice, mais aussi en ce qui a trait à l'adhésion entre les deux matériaux. En effet, les propriétés des nanoparticules correctement dispersées dans la matrice seraient perdues si l'interface particule-matrice n'est pas suffisamment forte pour assurer le transfert de charge, empêchant ainsi d'exploiter le potentiel réel de ces renforts. La fonctionnalisation, qui consiste en la modification des propriétés surfaciques des nanostructures, semble être une solution possible à ces deux problématiques. Plusieurs techniques ont été développées par la communauté scientifique au cours des dernières années, bien que les fonctionnalisations chimiques et les traitements thermiques semblent être les plus couramment utilisés. Le détail des réactions chimiques et thermiques impliquées dans ces procédés sont illustrés dans la présente section.

1.10.4.1 Groupement carboxyle

La fonctionnalisation aux acides forts est l'une des techniques utilisées pour modifier la surface des nanostructures. Bien qu'il ne s'agisse pas de son rôle principal, ce traitement

permet de purifier les nanoparticules de carbone en éliminant les produits secondaires formés au cours de leur synthèse, c'est-à-dire des carbones amorphes, des fullerènes sphériques ou d'autres formes d'impuretés. Hiura et al. [100] sont d'ailleurs parvenus à purifier des NTC utilisant un mélange d'acide sulfurique concentré et de permanganate de potassium. Par la même occasion, les nanofilaments de carbone sont coupés par l'attaque des acides. Bien que le facteur de forme soit réduit, et que leurs propriétés mécaniques s'en trouvent moins bonnes, cet effet est nécessaire pour briser les agrégats de nanoparticules résultants de leur fabrication. Liu et al. [101] ont utilisé un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique (3:1) pour réduire la longueur des NTC à 150nm. Chen et al. [102] ont quant à eux obtenu des SWNT de longueur moyenne supérieure à 1 mm. Finalement, les extrémités des nanotubes et des nanofibres sont généralement ouvertes pendant le traitement, ce qui permet à la réaction de fonctionnalisation de s'opérer. En effet, le mélange 98% H_2SO_4 : 70% HNO_3 , dans les proportions volumiques 3:1, agit au niveau des liaisons covalentes C-C en brisant certaines et en créant des carbones réactifs dans la structure auxquels des groupes carboxyle peuvent être greffés (Figure 1.26).

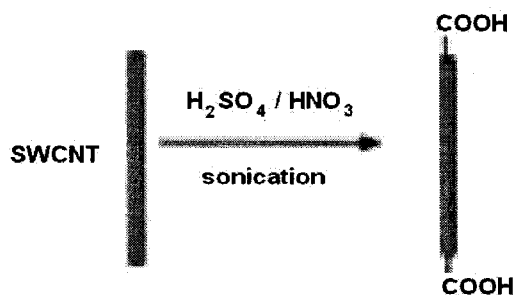


Figure 1. 26 : Carboxylation des nanotubes de carbone[103].

Le premier avantage de cette technique est une meilleure dispersion des nanotubes dans la matrice, l'ajout de groupes carboxyle à leur surface ayant pour effet de retarder leur agglomération en solution. En effet, Zhao et al. [104] ont observé que les nanofibres fonctionnalisées prennent près de 8 heures après la sonication pour se réagglomérer, contrairement aux fibres non traitées dont l'agglomération débute immédiatement après l'exposition aux ultrasons. Il est important de mentionner toutefois que cette

fonctionnalisation ne permet pas de disperser les nanofibres complètement. En fait, les nanofibres sont regroupées en petits paquets, et ce ne sont que les fibres exposées directement aux acides qui sont fonctionnalisées en surface. Le traitement retarde toutefois l'agglomération de ces paquets de fibres entre eux, ce qui mène à une bonne dispersion des petits paquets de nanofibres en solution.

Bien sûr, l'objectif principal de la fonctionnalisation étant la meilleure cohésion entre les renforts et la matrice, le traitement aux acides forts ne fait pas exception en ce sens. En effet, les groupes carboxyle greffés en surface des nanostructures réagissent avec les fonctions époxy de la matrice pour former des groupes ester, créant ainsi des liens solides entre les deux matériaux [103]. La Figure 1.27 illustre la réaction d'estérification.

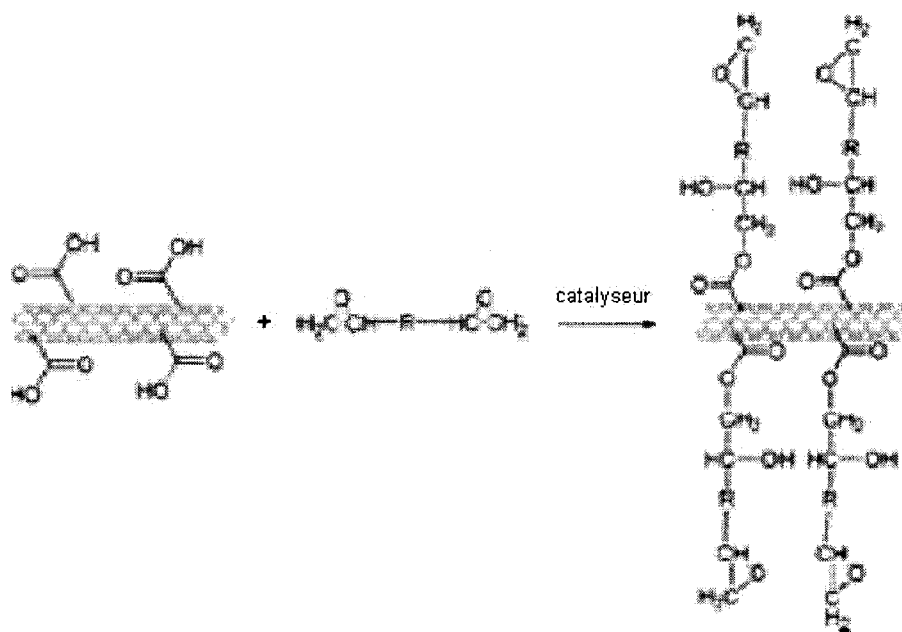


Figure 1. 27 : Estérification des nanotubes fonctionnalisés et de la résine[103].

1.10.4.2 Groupement fluor

Bien que la technique de carboxylation décrite précédemment permette de fonctionnaliser les nanotubes, la majeure concentration de groupes carboxyle se trouve greffée aux

extrémités des structures. Ainsi, pour accroître la réactivité des parois des nanotubes, ceux-ci peuvent être traités avec un mélange de fluor (F_2) et d'hydrogène (H_2) pour y greffer des molécules de fluor (Figure 1.28).

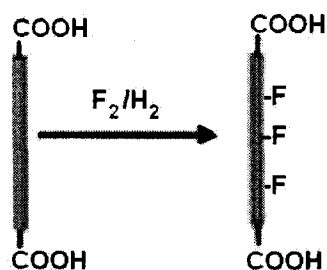


Figure 1. 28 : Fluoration d'un nanotube préalablement fonctionnalisé par carboxylation [103].

1.10.4.3 Groupement amine

Finalement, une variante aux deux types de fonctionnalisations précédentes est une réaction impliquant une diamine liée sur les nanofibres fonctionnalisées. Dans le premier cas, un des groupes amine se lie à un groupe carboxyle, libérant une molécule d'eau. Dans le second cas, une molécule d'acide fluorhydrique est formée pour chaque diamine qui est greffé sur un nanotube au site qu'occupait préalablement un groupement fluor (Figure 1.29).

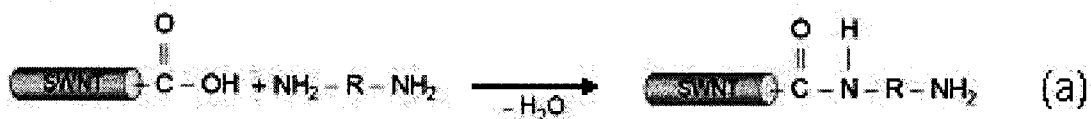


Figure 1. 29 : Liaison d'un diamine au groupe carboxyle (a) ou au groupe fluor (b) d'un nanotube préalablement fonctionnalisé [103].

Par la suite, le groupe amine qui n'a pas réagit avec le nanotube fonctionnalisé est libre de réagir avec le groupe époxy de la matrice afin de créer la liaison permettant une bonne adhésion des deux matériaux. La réaction entre l'amine et le groupe époxy est représentée à la Figure 1.30.

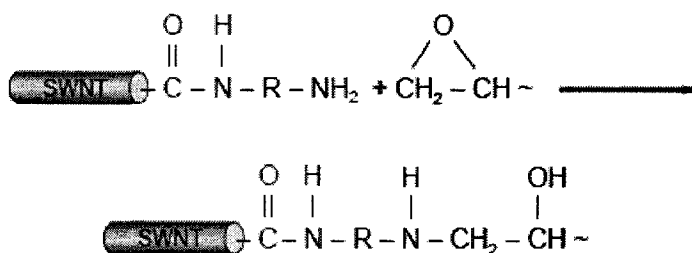


Figure 1. 30 : Liaison entre le groupe amine d'un nanotube fonctionnalisé et le groupe époxy de la matrice [103].

1.10.4.4 Traitement thermique de surface

Les traitements de fonctionnalisation par voie chimique sur les nanotubes de carbone peuvent avoir pour effet une dégradation des parois ou une réduction de la longueur effective des nanotubes, due à l'agressivité des produits chimiques tels que les acides forts [105]. Les nanofibres de carbone possédant des propriétés mécaniques inférieures aux nanotubes de carbone, et de surcroît présentant des surfaces avec des bords libres de graphène très réactifs, les traitements chimiques de fonctionnalisation risquent de provoquer des dommages importants au sein de la structure des nanofibres. Afin d'améliorer la qualité de cristallinité des nanofibres de carbone, des traitements de surface par chauffage ont montré une grande efficacité. Ceux-ci précédant les traitements de fonctionnalisation, ils permettent une réorganisation de la surface des nanofibres en cristallites coniques discontinues des feuillets de graphène. Un traitement thermique à 1500°C, appelé graphitisation, est un bon compromis car il permet d'améliorer les

propriétés mécaniques et la conductivité électrique. Un traitement au-delà de 2800°C donne une cristallinité maximale, tel qu'illustrée en Figure 1.31 [106].

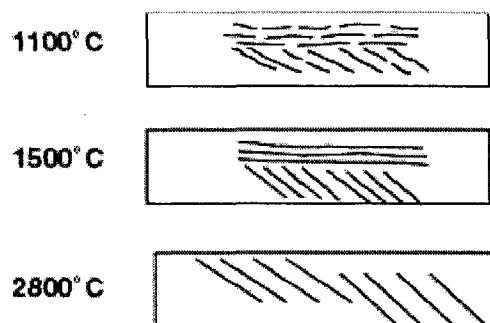


Figure 1. 31 : Schéma de la structure des VGCNF à plusieurs étapes de la graphitisation [106].

1.11 Applications industrielles

Généralement, grâce à leurs caractéristiques intéressantes, les nanocomposites polymères peuvent trouver des applications industrielles dans les domaines suivants :

- automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs et extérieurs) ;
- construction (sections d'édifices et panneaux structurels) ;
- aérospatiale (panneaux ignifuges et composantes haute performance) ;
- électricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés) ;
- emballage alimentaire (contenants et pellicules).

1.11.1 Applications des NTC

Les applications commerciales actuelles des NTC de carbone incluent des composants de moteurs de véhicules, et des produits récréatifs spécialisés. Les applications en électronique sont les plus prometteuses dans un futur proche, et concerne la majorité des

applications des NTC. Ces derniers peuvent être utilisés dans une multitude d'applications électroniques, tel que des connecteurs, des écrans, des supports de mémoires de stockage, et autres appareils miniatures... Les écrans plats pour télévisions et ordinateurs seront sûrement la première grande application commerciale des NTC. Mais sur le long terme, de nombreuses applications plus ambitieuses devraient émerger. Leurs propriétés conductrices pourraient leur permettre de remplacer les matériaux semi-conducteurs conventionnels dans une large gamme d'applications. Un projet très ambitieux basé sur les hautes propriétés mécaniques des NTC est l'ascenseur spatial qui consisterait en un câble reliant la Terre et l'espace, mais qui nécessiterait encore une amélioration de la résistance en traction des NTC. Également en biotechnologie et en pharmaceutique, les NTC peuvent trouver un nombre important d'applications. Des molécules réactives peuvent être contenues dans les tubes puis être délivrées dans le corps. La biocompatibilité est aussi un domaine de recherche qui pourrait conduire à l'implantation de prothèses plus résistantes.

1.11.2 Applications de composites à base de NTC

1.11.2.1 Renforcement pour des pièces structurelles

Des compagnies ont déjà mis sur le marché des produits contenant des NTC pour le renfort de pièces de structure, par exemple des bâtons de hockey (Bayer Materials). D'autres compagnies vendent des résines ou des solvants contenant des NTC pour les fabricants de pièces structurelles (Arkema, Nanoledge). Les produits commerciaux accessibles au grand public concernent en majorité des équipements récréatifs, car ils nécessitent un faible volume de ces onéreuses particules, et portent peu en conséquence dans le cas malchanceux d'une rupture de la pièce. Des applications étendues à l'aéronautique ou l'aérospatial nécessitent une plus grande rigueur du contrôle de la fabrication en regard aux certifications requises, que l'état d'avancement actuel des connaissances sur le comportement des nanocomposites ne permet pas tout à fait. Des

applications militaires en balistique sont aussi à l'étude grâce aux propriétés à l'impact améliorées par les NTC.

1.11.2.2 Capteurs de contrainte

Les nanotubes de carbone, par leur très haute sensibilité électrique, peuvent donner la capacité de détecter le début d'une fissure dans une pièce sous contrainte. Les NTC dans la zone contenant le début de la fissure transmettraient une discontinuité électrique, donc agiraient comme des capteurs de contraintes [107].

1.11.2.3 Dissipation des charges électrostatiques

Les besoins en matériaux pour véhicules d'aérospatial avancés comme la navette Gossamer requiert des capacités multifonctionnelles. Par exemple, Waston et al. [108] ont incorporé des NTC dans un film de polyimide aromatique fournissant une conductivité suffisante pour dissiper les charges électrostatiques, sans dégrader les propriétés mécaniques ou la flexibilité, ni compromettre de façon significative les propriétés thermo-optiques. Lorsque les NTC occupent le maximum du volume du polymère, un réseau interconnecté de NTC est formé, et produit un chemin préférentiel pour la circulation des charges électriques. Il est ainsi possible de fabriquer des électrodes à base de polymère, comme du PMMA par exemple, tout en conservant leur transparence. Dans les véhicules automobiles, les conduits entre le réservoir d'essence et le moteur sont sujets à des décharges statiques, que la présence de NTC pourrait dissiper.

1.11.2.4 Films pour transfert thermique

Les films de polymères contenant des NTC peuvent être utilisés comme interface de transfert [109] entre deux matériaux nécessitant un échange de chaleur. Dans toutes sortes de systèmes il existe des adhésifs entre deux pièces dont la conductivité thermique améliorée par la présence de NTC permettrait d'évacuer la chaleur au lieu de la stocker.

L'Annexe 3 récapitule les domaines d'application des nanocomposites époxy-NTC proposés par la compagnie Nanoledge.

1.11.3 Applications de composites à base de nano-argiles

1.11.3.1 Réduction de l'absorption d'eau par les polymères

L'un des problèmes relié à certaines utilisations des polymères est l'absorption d'eau, laquelle dégrade leurs propriétés et entraîne un vieillissement prématuré. Les nano-argiles permettent la réduction de l'absorption d'eau dans les polymères qui est liée, non seulement aux particules en elles-mêmes, mais surtout à leur rapport de forme : plus celui-ci est grand, plus la diminution de l'absorption est importante [18]. La faible perméabilité due à l'ajout d'argile aux dimensions nanométriques peut permettre d'étendre l'utilisation de certains plastiques comme le PET aux bouteilles de vins et de bière [110].

1.11.3.2 Films

L'ajout de particules d'argile dans des films augmente la transparence de ces derniers en réduisant les dimensions de certains domaines cristallins dans des composites à base de polyamides. Une autre application de ces polymères nanomodifiés est le revêtement de matériaux polymères transparents : on peut ainsi augmenter leur dureté et leur résistance sans altérer les propriétés optiques. Triton Systems a démontré une amélioration de la résistance à l'abrasion et aux impacts [111].

1.11.3.3 Optique

Les propriétés optiques du polymère ne sont pas affectées de façon significative avec l'ajout d'argile : l'épaisseur d'un feuillet d'argile est tellement plus fine que la longueur

d'onde de la lumière visible [20]. En appliquant un procédé de refroidissement rapide afin de minimiser l'effet de cristallisation, le nanocomposite est presque transparent, alors que le microcomposite apparaît brun et opaque.

L'Annexe 4 propose un récapitulatif des produits contenant des nanocomposites à base de nano-argiles et les propriétés correspondantes.

1.11.3.4 Applications de nanocomposites polymères à base de nanosilice

Les particules de nanosilice ont la propriété d'augmenter la résistance en flexion des composites polymères à renfort de fibres de verre [61]. Elles apportent également l'avantage de diminuer le retrait après moulage, améliorant ainsi le fini de surface de pièces d'apparence comme la carrosserie des véhicules automobiles. D'autre part, le coefficient d'expansion thermique des nanocomposites polymères contenant une phase de nanosilice est réduit. La stabilité dimensionnelle est en effet souvent critique dans de nombreuses applications. Par exemple, si les couches d'une puce électronique possèdent différentes stabilités dimensionnelles sous effet thermique ou de l'environnement, alors des contraintes internes peuvent se développer et causer une rupture prématurée [3] ou du voilage sur d'autres types d'interfaces. L'incorporation de nanosilice dans une des couches peut prévenir l'apparition de ce type de défauts, tout en améliorant la résistance mécanique.

1.11.4 Nanocomposite polymère comme matrice pour composite conventionnel

Le remplacement des fibres conventionnelles par les nanoparticules renforçantes paraît encore très irréaliste, étant données les difficultés actuelles de mise en œuvre de nanocomposites polymères. Cependant, la combinaison entre une matrice nano-modifiée et un renfort fibreux conventionnel pourrait donner une nouvelle génération de matériaux multifonctionnels. Tel que le mentionnent Gojny et al. [85], les nanoparticules comme les NTC, en plus de fournir une conductivité électrique, peuvent apporter un renforcement

dans la direction transverse du laminé et donc en améliorer les propriétés de résistance interlaminaire. En effet, la direction transverse est essentiellement dominée par le comportement de la résine. Ainsi, les nanocomposites polymères peuvent être utilisés comme matrice pour des composites conventionnels afin de leur donner un renfort supplémentaire, dans les limites de la mise en œuvre de la résine, bien entendu.

CHAPITRE 2 - MATÉRIAUX ET MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

2.1 Matériaux

2.1.1 Nanotubes de carbone

MWNT de Bayer Materials

Ces nanotubes de carbone multiparois sous forme d'agglomérats sont fournis par la société Bayer Materials sous le nom commercial de Baytubes® C150P. Ils ont été produits par un procédé catalytique à haut rendement basé sur la technique de « *chemical vapor deposition* ». Leurs propriétés sont décrites dans le Tableau 2.1.

Tableau 2. 1 : Propriétés des MWNT Baytubes C150P de Bayer Materials.

Propriétés	Valeurs
Pureté en carbone	>95 %pds
Carbone amorphe libre	Non détectable en MEB ou MET
Nombre de parois	3-15
Diamètre extérieur moyen	13-16 nm
Distribution des diamètres extérieurs	5-20 nm
Diamètre intérieur moyen	4 nm
Distribution des diamètres intérieurs	2-6 nm
Longueur	1-10 μm
Densité apparente	150-350 kg/m^3
Taille des agglomérats	0.1-3 mm

Ces particules sont livrées sous forme d'agglomérats de plusieurs centaines de microns afin de diminuer leur tendance à former des aérosols lors de l'ouverture du contenant, ce pour des considérations de sécurité. La Figure 2.1 présente des micrographies MEB provenant de la fiche technique du matériau et illustrant la microstructure des NTC à différentes échelles.

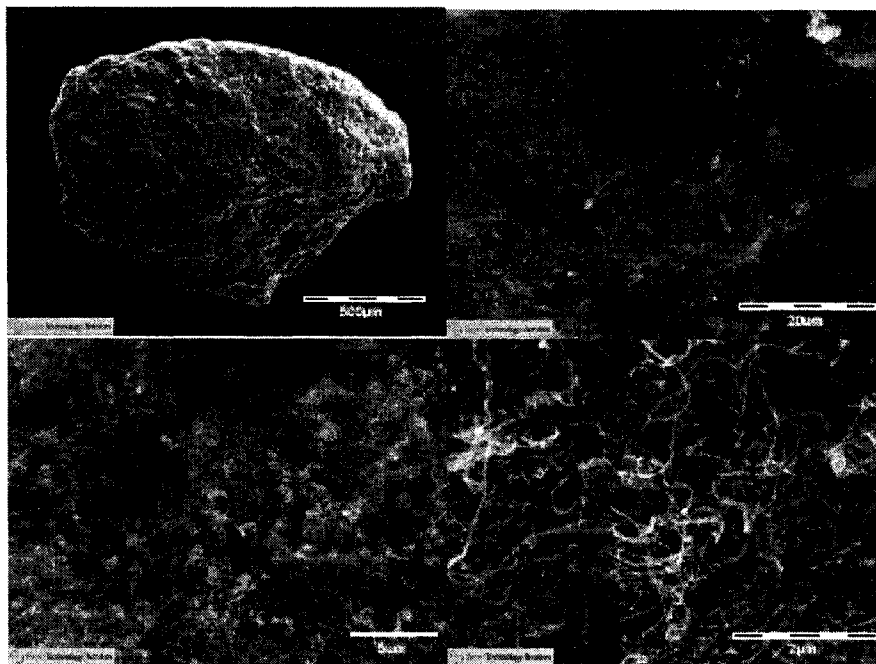


Figure 2. 1 : Microstructure des MWNT Baytubes C150P de Bayer Materials.

Résine chargée en MWNT de Nanoledge

La résine époxy utilisée par la société Nanoledge est de base DGEBA. Elle porte le nom commercial Epon282 et provient de la société Hexion. Cette matrice est vendue chargée de 3% pds en MWNT par la société Nanoledge sous le nom de NanoIn1. Les MWNT incorporés dans cette matrice époxy proviennent de la société Arkema.

2.1.2 Nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone ont été fournies par le département de Génie Chimique de l'université de Sherbrooke, et sont un sous-produit d'un procédé de séquestration de carbone et de reformage à sec d'éthanol [112], lequel consiste en vaporisation d'éthanol dans une atmosphère de CO_2 , menant à une croissance de nanofilaments sur les particules de catalyseur de carbure de fer. Ce procédé de fabrication est encore en cours de développement.

Les nanofibres de carbone (NFC) fournies ne contiennent pas d'impuretés, elles contiennent environ 2 %pds de carbure de fer, lequel est le catalyseur utilisé lors de leur synthèse. Le carbure de fer est sous forme de nanograins encapsulés dans les fibres, et est au nombre de un par fibre au maximum. Des micrographies MET de ces particules ont été réalisées et sont présentées à la Figure 2.2.

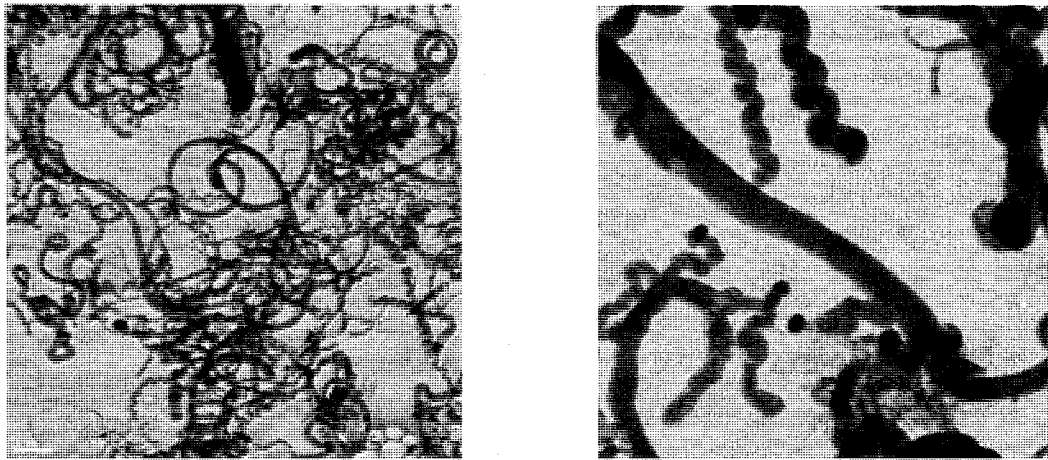


Figure 2. 2 : Micrographies MET des nanofibres de carbone utilisées.

Les NFC sont composées de trois types distincts de nanoparticules (Figure 2.4) :

- des NFC larges dont la longueur est de plusieurs dizaines de μm , et certaines ont une structure conique, comme le montre la Figure 2.3, et d'autres ont une structure de forme « bambou »,
- des NFC de taille intermédiaire de structure hélicoïdale, dont la longueur est de 10-20 μm ,
- des NFC fines très enchevêtrées.

Les larges tâches noires situées à une extrémité des NFC (Figure 2.2) sont les particules de carbure de fer (catalyseur) utilisées lors de leur synthèse.

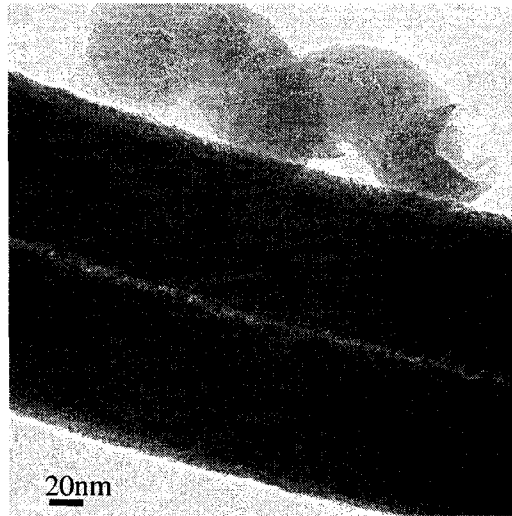


Figure 2. 3 : Micrographie MET de la coupe transversale d'une nanofibre de carbone de type conique.

La Figure 2.3 montre la coupe transversale d'une NFC de type conique mettant en évidence les cônes tronqués de graphites imbriqués les uns dans les autres. Ces derniers sont maintenus ensemble par des forces de Van Der Waals.

La distribution des diamètres est présentée à la Figure 2.4. Les moyennes des différentes distributions de diamètres sont 13 nm, 80 nm et 144 nm pour les différentes NFC présentes. Les larges NFC, lesquelles présentent une structure conique recherchée pour leurs propriétés mécaniques [52], sont les moins nombreuses.

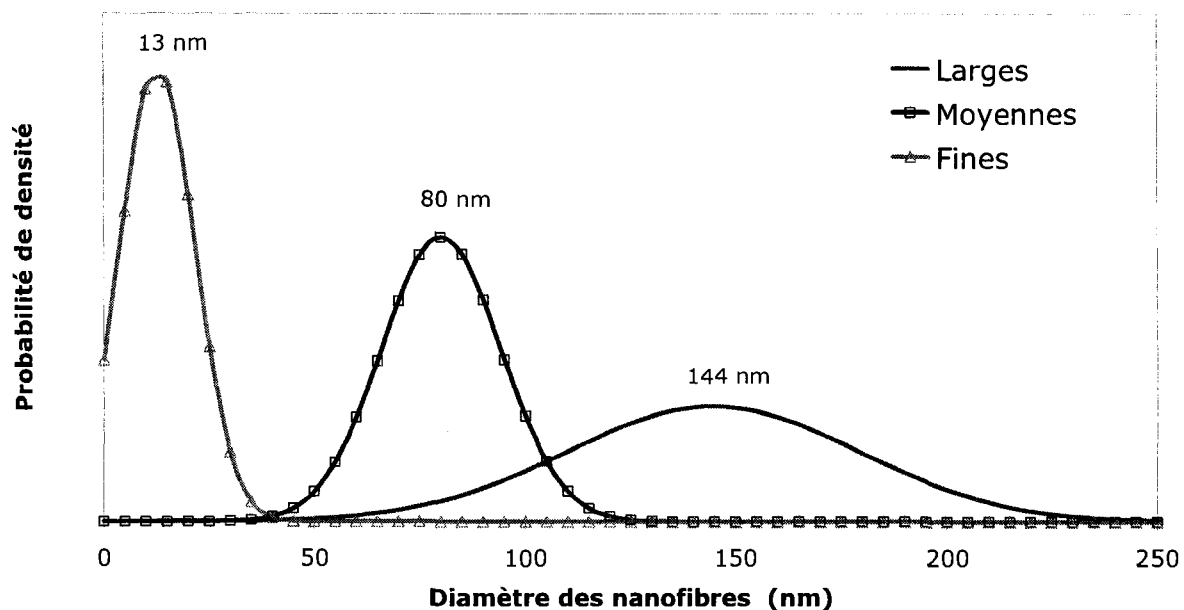


Figure 2. 4 : Distribution des diamètres des nanofibres de carbone de l'université de Sherbrooke.

2.1.3 Nanosilicates feuilletés

Les nano-argiles sous forme de poudre blanche ont été fournis par la société Nanocor, sous le nom commercial de Nanomer I28E et sont spécialement conçus pour l'incorporation dans une matrice époxy-anhydride. Ces particules de montmorillonite minérale sont modifiées en surface par des ions onium et leurs propriétés sont décrites au Tableau 2.2.

Tableau 2. 2 : Description des propriétés des nano-argiles Nanomer I28E de Nanocor.

Propriété	Valeur
Taille moyenne des particules sèches	8-10 μm
Résidu après tamisage à 325	0.1 %
Gravité spécifique	1.9
Densité (bulk density)	0.42 g/cm^3
Humidité	3 % max
Pureté minérale	98.5 % min
Surface spécifique	750 m^2/g
Distance interfeuille	21,9 Å

Ces particules de montmorillonite sont à l'origine agglomérées et ont une distance interfeuille de 21,9 Å entre les feuillets. Elles ont subi un traitement de surface réduisant les forces d'attraction entre particules, et favorisant une expansion de la distance interfeuillets (galeries) jusqu'à 20 Å. À cette distance, les particules peuvent être encore éloignées par l'absorption de monomère à l'intérieur des galleries, avant la polymérisation ou en employant des forces de cisaillement lors du malaxage avec une résine.

2.1.4 Nanosilices sphériques

Les nanosilices sphériques en solution selon la méthode des sols gel et incorporées dans une résine époxy DGEBF à raison de 40 %pds ont été fournies par la compagnie Hanse Chemie. La phase de silice est composée de nanosphères de 20 nm avec une dispersion de taille très étroite, tel que montré au chapitre I en Figure 1.10. De fait que les dispersions colloïdales de particules de nanosilica sont dépourvues d'agglomérats, les nanocomposites produits ont une très grande transparence, une très faible viscosité et ne présentent pas de sédimentation, même lorsque le nanocomposite est chargé de 60 % en poids, comme montré sur la Figure 1.11 au chapitre I.

2.1.5 Systèmes époxy

La résine époxy utilisée pour la plupart des mélanges de nanocomposites est de type diglycidyl ether de bisphenol A (DGEBA), avec $n = 0.20$. Un schéma de sa structure chimique est représenté à la Figure 2.5.

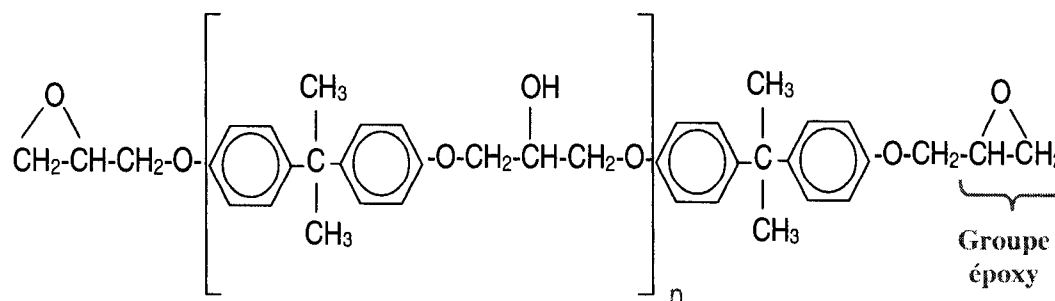


Figure 2. 5 : Structure chimique d'une époxy de type DGEBA.

Le Tableau 2.3 présente les systèmes époxyés utilisés ainsi que les différents agents de cuisson. Un exemple de calcul de formulation est donné en Annexe 5.

Tableau 2. 3 : Description des systèmes de résines époxy DGEBA.

Matériel	Description	Masse ¹
Système 1	Epoxy D.E.R. 383 Fournisseur : Dow Plastics	100 phr
	Durcisseur anhydride MTHPA Fournisseur : Methyltetrahydrophthalic Anhydride (C ₉ H ₁₀ O ₃) Fournisseur : Gulf Bayport Chemicals L.P.	80 phr
	Catalyseur 1,2-Dimethylimidazole + 2-Ethyl-4-Methylimidazole DMI : EMI rapport de mélange 3 : 1 Fournisseur : Sigma-Aldrich (DMI), Fluka (EMI)	1,5 phr
Système 2	Epoxy D.E.R. 383	100 phr
	Durcisseur amine Epikure 3300 Fournisseur : Miller-Stephenson Chemical Co Inc	23.9 phr (DER383)

Système 3	Epoxy Epon828 Fournisseur : Hexion	100 phr
	Durcisseur amine Epikure 3300 Fournisseur : Miller-Stephenson Chemical Co Inc	22.7 phr
Système 4	Epoxy Epon828	100 phr
	Durcisseur anhydride MTHPA	80 phr
	Catalyseur DMI : EMI rapport de mélange 3 : 1	1,5 phr

¹ Note : 1 phr : 1 part per hundred. Base sur la masse de résine qui est toujours ramenée à 100 phr. Exemple pour 100 g de résine, il y a 80 g d'anhydride et 1.5 g de catalyseur.

Les structures chimiques des durcisseurs amine et anhydride sont présentées en Figure 2.6.

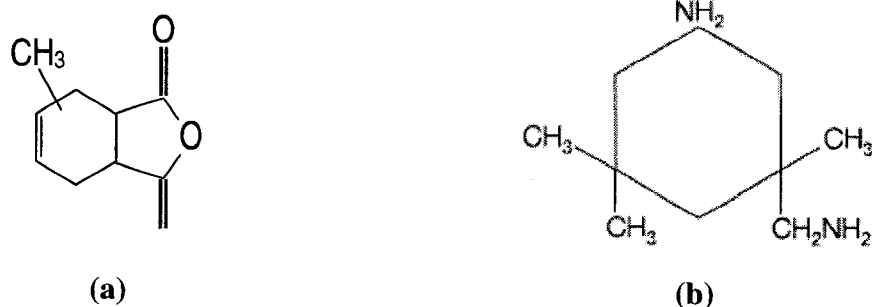


Figure 2. 6 : Structures chimiques du durcisseur anhydride MTHPA (a) et du durcisseur amine Epikure3300 (Isophoronediamine) (b).

La résine époxy DGEBF est utilisée pour les mélanges avec les nanosilices. Cette résine est fournie par Hanse Chemie et possède la structure chimique présentée à la Figure 2.7. Cette structure est très proche du DGEBA, l'hydrogène H remplace le groupe méthyle CH_3 .

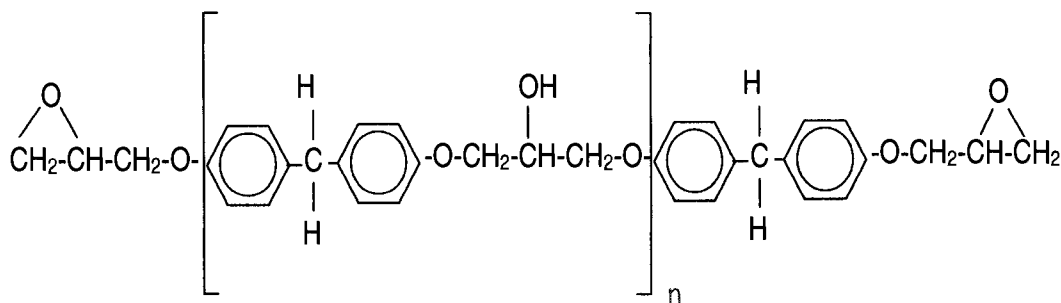


Figure 2. 7 : Structure chimique de l'époxy DGEBA.

La résine époxy Epon828 est largement utilisée dans l'industrie aéronautique en raison de ces bonnes caractéristiques mécaniques et chimiques. Cette résine est le produit de base de la compagnie Nanolege pour leur produit NanoIn1 contenant 3% pds de MWNT. Le Tableau 2.4 regroupe les propriétés de cette résine ainsi que celles de la résine DER383 utilisées. Les propriétés de ces deux résines DGEBA sont relativement proches. Le module de la DER383 est cependant supérieur à celui de la résine Epon828, de même que le T_g .

Tableau 2. 4 : Propriétés des résines de type DGEBA Époxy DER383 et Epon828.

	Époxy DER383	Époxy Epon828
Poids équivalent (g/eq)	176-183	185-192
Viscosité @25°C (Pa/s)	9-10.5	11-15 (des réactifs diluants peuvent être ajoutés pour baisser la viscosité)
Densité (g/mL)	1.16	1.16
Température de transition vitreuse	135°C	100°C
Proportion de MTHPA	80 phr	80 phr (2 h @ 120°C & 2 h @ 150°C)
Proportion de catalyseur	1.5 phr EMI-DMI	3 phr EMI-24
Contrainte en traction du système non-chargé (MPa)	NA	69

Module de traction du système non-chargé (GPa)	3,10	2,75
Élongation	NA	300%
Propriétés électriques	Non spécifiées	Bonnes caractéristiques d'isolant électrique et de propriétés diélectriques
Résistance chimique	NA	Très résistante à une large gamme de produits chimiques

2.2 Manipulation des nanoparticules et santé-sécurité

Les scientifiques s'accordent à dire que les nanoparticules sont potentiellement néfastes pour la santé, la sécurité et l'environnement [113]. Malgré le manque de connaissance sur la toxicité réelle de ces nanomatériaux, les experts recommandent la plus grande prudence dans leur manipulation. Des instituts comme l'IRSST (Institut Robert Sauvé pour la Sécurité au Travail) ou NanoQuébec travaillent pour diffuser les informations sur les risques causés, et sur la rédaction d'un guide de bonnes pratiques pour les entreprises en nanomatériaux. Mais, sachant qu'aucune réglementation n'existe pas encore dans ce domaine, la mise en place du laboratoire s'est faite en se basant sur le bon sens pratique, le sens des responsabilités et de la gestion du risque. Ainsi, la mise en œuvre de nanocomposites en laboratoire se fait en utilisant une protection adéquate de la part du personnel, et les déchets sont collectés tels que des déchets dangereux.

Toute manipulation de nanoparticules sous forme sèche est faite dans une boîte à gants (BAG). Les nanoparticules sont entreposées à l'intérieur de la BAG (Figure 2.8), et lors d'une fabrication elles ne sont sorties qu'après leur incorporation dans un liquide. La BAG est constituée de la chambre principale (CP) et de la boîte de transfert (BT). Les Figures 2.9 et 2.10 montrent des détails de la BAG. La boîte de transfert permet d'entrer et de sortir les produits et les déchets en maintenant un léger vide dans la chambre principale de la BAG (200 Pa).

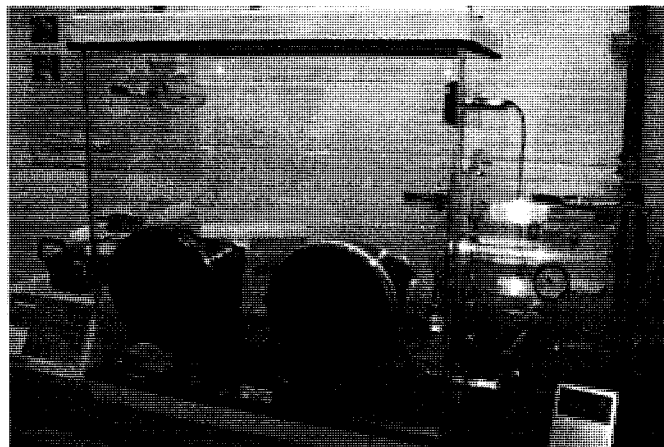


Figure 2. 8 : Chambre principale de la boîte à gants (BAG).



Figure 2. 9 : Boîte de transfert de la BAG.

La balance est située dans la CP. Deux valves (Figure 2.10) assurent l'entrée et la sortie d'air de la BAG, laquelle est maintenue sous un léger vide (200 Pa). Ces entrées/sorties sont reliées à des filtres HEPA (*high efficiency particulate filter*) conçus pour capturer les nanoparticules.

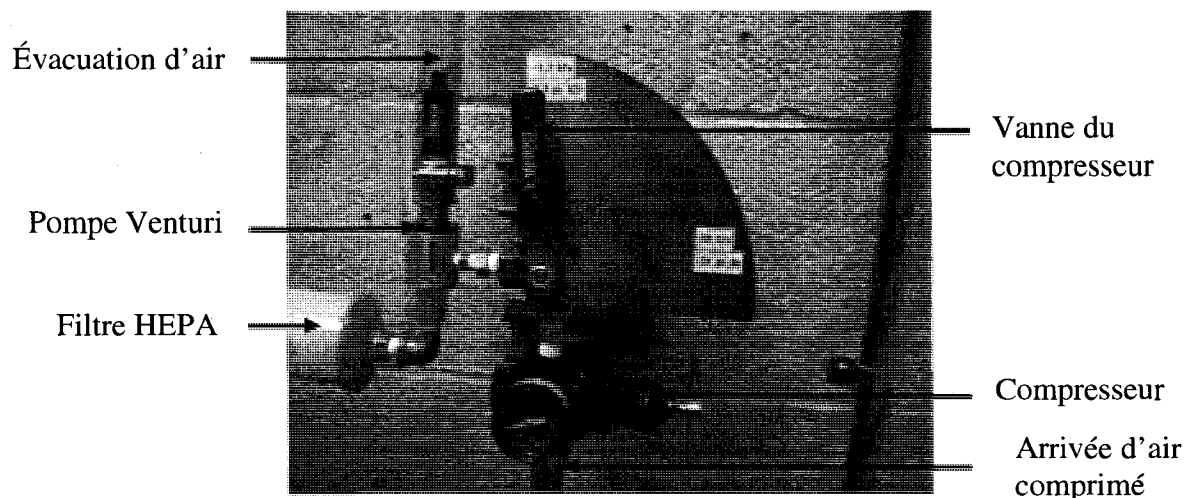


Figure 2. 10 : Système de vide et compresseur de la BAG.

Les déchets sortant de la boîte à gants sont conditionnés dans des sacs hermétiques et jetés dans la poubelle spécialement dédiée à cet effet. La collecte de ces déchets est régulièrement faite par l'Ecole Polytechnique de Montréal via une entreprise spécialisée.

L'équipement de protection personnel est obligatoire et consiste en une blouse de laboratoire, un masque respiratoire avec des filtres adaptés selon la manipulation, des gants en nitrile ou en néoprène lors de manipulation d'acides, une charlotte.

A l'issue de la mise en place du laboratoire, une visite d'une commission de sécurité composée de membres de l'IRSST et de NanoQuébec a approuvé la fonctionnalité et les moyens de sécurité pris pour le laboratoire de fabrication de nanocomposites du CCHP.

2.3 Équipements de mélange

Une balance de précision de la marque Perkin Elmer est employée pour la pesée des nanoparticules. La pesée maximale est de 5 g et la précision est de 0.005 mg. Une plaque thermique de la marque Fisher Scientific permet un chauffage maximal de 550°C, munie d'un agitateur magnétique de rotation maximale 1200 rpm est utilisée pour

l'homogénéisation des suspensions et pour l'évaporation de solvant par chauffage et agitation. Elle est située sous une hotte aspirante afin d'évacuer les vapeurs toxiques.

La dispersion des nanoparticules est opérée dans un bain d'ultrasons chauffant. Le premier bain utilisé est un bain de la marque Branson (Figure 2.11) et fonctionne à une fréquence fixe de 40 KHz avec un chauffage maximal de 70°C. Un second bain d'ultrasons de la marque Elmasonic est muni d'un variateur de fréquence de 35 à 130 KHz, un variateur d'amplitude de fréquence, et d'un système chauffant permettant une température maximale de chauffage de 80°C. Les dispersions ont été réalisées à 35 ou 40 KHz.

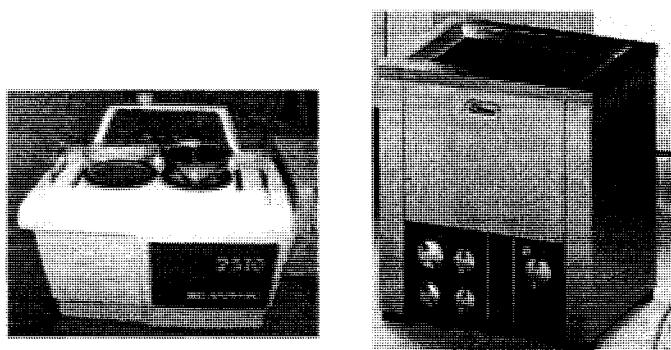


Figure 2. 11 : Bains d'ultrasons Branson (gauche) et Elmasonic (droite).

2.4 Manipulation expérimentale

2.4.1 Fonctionnalisation des nanoparticules de carbone

La fonctionnalisation par voie chimique se fait par l'entremise du bain ultrasons (US). Un traitement à l'acide est opéré sur les nanoparticules de carbone de manière à greffer des fonctions -COOH aux extrémités de leurs feuillets. L'acide utilisé consiste en un mélange 3:1 volumique d'acide sulfurique H_2SO_4 (pureté 98%) et d'acide nitrique HNO_3 (pureté 70%). La température de mélange du bain à US est maintenue entre 18°C et 40°C. Les nanoparticules sont pesées dans la BAG et mises dans un bécher contenant entre 5 et

10 g du mélange d'acide. Le bécher est ensuite sorti de la BAG et le niveau d'acide est ajouté de manière à recouvrir totalement les nanoparticules. Un film de paraffine recouvre le bécher lequel est placé dans le bain à US.

A la fin du traitement acide dans le bain d'ultrasons, la solution filtrée sous vide par un filtre polyvinylidene fluoride (PVDF) de 0.1 μm . Le dépôt résiduel de la filtration sur le dessus du filtre est rincé une première fois à l'eau distillée afin d'éliminer la majeure partie de l'acide présent dans les nanoparticules, puis à l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 molaire) pour la neutralisation des nanoparticules. Un second rinçage à l'eau distillée pour éliminer le NaOH suivi d'un rinçage à l'acide chlorhydrique HCl (0,1 molaire). Ce dernier rinçage permet d'éliminer toute trace de H_2SO_4 résiduel. Finalement, une série de rinçages successifs à l'eau distillée permet l'obtention d'un pH neutre et l'élimination des traces de HCl. Ce dernier étant hydrophile et donc filtré avec l'eau. Le vide sous le filtre est encore maintenu quelques heures afin de permettre au dépôt de sécher et d'être ainsi plus facilement récupéré. La collecte de la poudre se fait alors dans la boîte à gants. La poudre est par la suite chauffée 1 h au four à 100°C afin d'éliminer toutes traces d'humidité.

Pour la fonctionnalisation par voie thermique, les nanofibres sont tout d'abord déposées dans un creuset de céramique, lequel est fermé à l'aide d'un couvercle lui aussi en céramique. Ce creuset est ensuite placé 15 min dans le four à 425°C, et une fois sorti du four. Le couvercle est par la suite retiré et remplacé par une pellicule de film étanche et le tout est refroidi à température ambiante. Les nanoparticules fonctionnalisées sont utilisées de la même manière que celles non fonctionnalisées pour la fabrication d'échantillons.

2.4.2 Dispersion, moulage et cuisson

2.4.2.1 Système époxy à base de durcisseur anhydride MTHPA

Afin de diminuer la forte énergie de surface des particules, et donc obtenir une bonne dispersion, un solvant est utilisé pour disperser les particules avant de les incorporer dans la résine contenant l'anhydride. L'acétone et l'éthanol ont successivement servi de solvant de dispersion pour les nanoparticules de carbone, et des échantillons ont été réalisés sans l'aide de solvant à titre témoin. Ces échantillons sont mis en œuvre selon les étapes suivantes :

- La dispersion dans le solvant est effectuée par bain d'ultrasons (Fréquence de 35 kHz) durant une période de 15 min à température ambiante.
- Le mélange solvant-nanoparticules est versé dans un volume calculé de résine époxy préchauffée à 80°C, permettant d'atteindre le pourcentage voulu.
- Le mélange résine-solvant-nanofibres est soumis aux ultrasons pendant 15 min, afin de permettre aux particules de se disperser dans la résine.
- Le solvant est évaporé à haute température (100-150°C) par agitation magnétique à haute vitesse (500 rpm) pendant quelques heures.
- Le durcisseur et le catalyseur sont ajoutés dans des proportions stoechiométriques.
- Le mélange est coulé à 100°C dans des moules ouverts en acier ou en aluminium (Figure 2.12), dégazés sous vide à 80 kPa pendant 5 min puis cuits au four à 145°C pendant une heure.
- Après 5 min de cuisson, l'excédant de résine dépassant de la surface du moule est retirée à l'aide d'une spatule d'acier, cela dans le but d'obtenir une surface supérieure parallèle à la surface inférieure de la pièce.
- Après la cuisson dans les moules présentés en, les pièces sont refroidies à température ambiante puis démoulées.

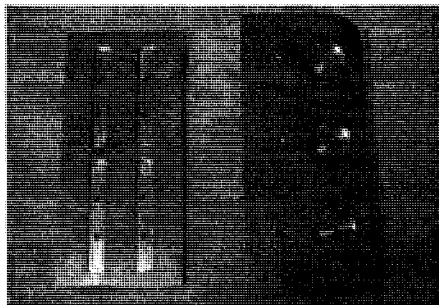


Figure 2. 12 : Moules en aluminium pour les différents essais de caractérisation.

Les mesures de rhéologie ou la fabrication de pièces à partir de nanofibres fonctionnalisées sont réalisées rapidement après le mélange dans la résine car les bonnes propriétés de dispersion apportées par l'étape de fonctionnalisation sont conservées quelques heures seulement [104].

2.4.2.2 Système époxy à base de durcisseur amine Epikure3300

Ces échantillons sont mis en œuvre selon les étapes suivantes :

- Le mélange nanoparticules-epikure est placé sur l'agitateur magnétique à 500rpm pour 1 min afin de distribuer uniformément les agglomérats dans la solution.
- La dispersion des agglomérats de nanoparticules se fait par bain d'ultrasons (fréquence de 35 kHz) durant une période de 60 min à une température de 80°C.
- Le mélange est à nouveau placé sur l'agitateur magnétique à 500 rpm pour 1 min afin de distribuer uniformément les nanoparticules dans le durcisseur.
- Une fois le durcisseur à température ambiante, le mélange nanoparticules-epikure est versé dans le volume d'époxy calculé de manière à respecter les proportions stoechiométriques présentées en section précédente.
- Le tout est mélangé manuellement pendant 1 min pour homogénéiser le mélange nanoparticules-epikure-résine. La viscosité étant trop importante à cette étape pour l'utilisation de l'agitateur magnétique.
- Le mélange est coulé dans des moules ouverts en acier ou en aluminium, dégazés sous vide à 80 kPa pendant 5 min une seule fois, puis cuit à 100°C pendant 2 h.

- Après 5 min de cuisson, l'excédant de résine dépassant de la surface du moule est retirée à l'aide d'une spatule d'acier, cela dans le but d'obtenir une surface supérieure parallèle à la surface inférieure de la pièce.
- Après la cuisson, les pièces sont refroidies à température ambiante puis démoulées.
- Les échantillons sont ensuite disposés sur la face inférieure du moule d'acier et soumis à une post-cuisson de 1 heure à 165°C.

Tout comme pour le système époxy-anhydride, les mesures de rhéologie ou la fabrication de pièces à partir de nanoparticules fonctionnalisées doivent être réalisées rapidement après le mélange dans la résine car les bonnes propriétés de dispersion apportées par l'étape de fonctionnalisation sont conservées quelques heures seulement. Le système époxy-amine possède un temps de gel très rapide à température ambiante, justifiant encore d'avantage l'importance d'enchaîner rapidement les étapes de fabrication ou de caractérisation une fois la résine et le durcisseur mis en commun. Finalement, il est impossible de conserver les nanoparticules dispersées dans le durcisseur amine pour usage ultérieur puisque la dispersion n'est pas conservée dans le temps et que le mélange cristallise trop rapidement. L'Annexe 6 présente sous forme schématique la fonctionnalisation, la dispersion et la cuisson.

2.5 Instruments et méthodes de caractérisation

2.5.1 Analyses thermo-mécaniques

L'analyseur dynamique thermo-mécanique, DMAQ800 de TA Instrument a été utilisé dans le cadre de cette étude avec une fixation de type flexion 3 points afin d'évaluer le comportement dynamique des échantillons solides obtenus (Figure 2.13). Des essais dynamiques en compression ont également été réalisés pour mesurer la dilatation thermique de nanocomposites.

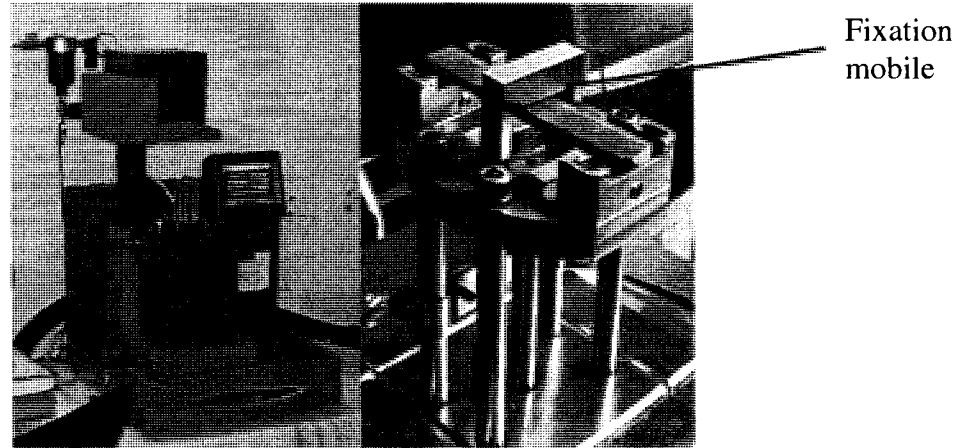


Figure 2. 13 : DMA Q800, TA Instruments et serre-joint flexion-3-points.

Lors d'un essai dynamique, une amplitude de déformation est appliquée au matériau et la contrainte résultante développée dans le matériau est mesurée. Cette contrainte générée dans le matériau viscoélastique (la contrainte complexe σ^*) permet le calcul du module complexe E^* (équation 2.1).

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Le module complexe E^* traduit la réponses élastique (E') associée à l'entreposage d'énergie ainsi que la réponse visqueuse (E'') associée à la perte d'énergie. Le module élastique, aussi appelé module d'Young, est en phase avec la déformation appliquée ε , tandis que le module visqueux est en déphasage δ de 90° , tel que (équation 2.2) :

$$\begin{aligned} E^* &= E' + iE'' \\ E' &= \frac{\sigma}{\varepsilon} \cos \delta \\ E'' &= \frac{\sigma}{\varepsilon} \sin \delta \\ \tan \delta &= \frac{E''}{E'} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Des essais dynamiques en flexion 3 points sont réalisés pour déterminer l'évolution du module élastique avec la température. Ces tests sont réalisés à une amplitude de déformation constante de 0,03% et une fréquence de 0.1Hz. La température est augmentée par tranche de 10°C de 30 à 200°C. Une stabilisation de 10 min suit chaque incrémentation et la mesure est faite durant 3 min à raison d'un point par minute. Des tests ont aussi été faits avec une rampe continue en température de 3°C/min pour cette même gamme de température. Une amplitude de déformation de 0,08% et une fréquence de 1Hz ont alors été appliqués. Le ramollissement du matériau est pris en compte par un ajustement entre la force statique et la force dynamique appliquées (rapport $F_{\text{stat}}/F_{\text{dyn}} = 150\%$) de manière à toujours maintenir le contact entre l'arbre mobile et l'échantillon.

2.5.2 Analyses en calorimétrie

Un calorimètre à balayage différentiel, DSC Q1000 de TA Instruments (Figure 2.14) a été utilisé pour les mesures liées à la polymérisation des échantillons dans le cadre de cette étude.



Figure 2. 14 : DSC, Q1000 TA Instrument.

Ce modèle de DSC permet la modulation du signal en température. Il est donc possible de séparer le flux de chaleur en sa composante réversible liée à la capacité calorifique, de sa composante non-réversible liée à la cinétique de polymérisation. En modulant la température, un flux de chaleur modulé est imposé à l'échantillon. Les différences

d'amplitude entre le flux de chaleur imposé et mesuré indiquent la composante réversible du flux de chaleur, tandis que les différences de position sont liées aux changements non-réversibles (Figure 2.15). Différentes transitions peuvent être mesurées en représentant soit la composante réversible ou non-réversible du flux de chaleur.

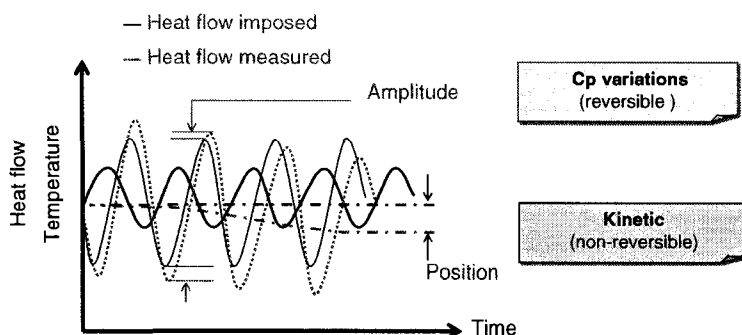


Figure 2. 15 : Signal et réponse en mode modulé (MDSC).

Le flux de chaleur total généré par une expérience en MDSC est décrit par l'équation 2.3 :

$$\frac{dH}{dt} = \underbrace{c_p \cdot \frac{dT}{dt}}_{\text{reversing}} + \underbrace{f(T,t)}_{\text{non-reversing}} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

L'enthalpie totale de réaction de plusieurs échantillons a été calculée avec la méthode suivante afin de comparer la cinétique de polymérisation de plusieurs concentrations en nanosilicas avec celle de la résine pure :

- Équilibre à 25 °C;
- Modulation ± 0.796 °C toutes les 60s;
- Période isotherme pendant 5 min;
- Rampe à 5 °C/min jusqu'à 260 °C.

Deux échantillons par type de concentration ont été analysés et les moyennes des tests sont comparées.

Les mêmes échantillons sont ensuite refroidis à 25°C puis dans un deuxième cycle ils sont chauffés pour déterminer la température de transition vitreuse et la chaleur spécifique du matériau solide :

- Équilibre à 25 °C;
- Modulation ± 0.796 °C toutes les 60s;
- Période isotherme pendant 5 min;
- Rampe à 5 °C/min jusqu'à 200 °C.

2.5.3 Analyses en rhéologie

La rhéologie est l'étude entre la contrainte et la déformation lors de l'écoulement d'un fluide. Les deux cas linéaires extrêmes sont le solide idéal et le liquide idéal régis respectivement par les lois de Hooke (équation 2.4) et de Newton (équation 2.5).

$$\sigma = G \cdot \gamma \quad (\text{Eq.2.4})$$

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{Eq.2.5})$$

Avec σ : la contrainte appliquée, G : le module de rigidité, γ : la déformation, η : la viscosité en cisaillement, et $\dot{\gamma}$: le taux de cisaillement.

Les liquides non-idéaux sont appelés visco-élastiques et peuvent être modélisés par une combinaison de ces deux cas extrêmes. La résine époxy utilisée dans le cadre de cette étude entre dans cette catégorie.

Les expériences en mode dynamique ont toutes été faites pour de faibles amplitudes en contrainte ou déformation (SAOS). La viscosité complexe (η^*) est définie par l'équation 2.6.

$$\eta^*(\omega) = \eta' - i\eta'' = \frac{\tau_{21}^0}{\dot{\gamma}^0} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Où η' est la viscosité dynamique représentant l'énergie dissipée dans le système, et η'' la contribution élastique en référence à l'énergie stockée par le matériau. Le terme η'' est assimilé à la rigidité dynamique de l'échantillon.

Le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement peuvent s'écrire comme suit (équations 2.7 et 2.8).

$$\dot{\gamma}_{21}(t) = \dot{\gamma}_0 \cos \omega t \quad (\text{Eq. 2.7})$$

$$\frac{-\tau_{21}(t)}{\dot{\gamma}_0} = G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Où G' est le module élastique et G'' le module de perte. Ces relations sont similaires à celles décrites à la section des essais thermo-mécaniques hormis le changement de symboles.

Le rhéomètre à contrainte contrôlée MCR 501 de Anton Paar est utilisé (Figure 2.16).



Figure 2. 16 : Rhéomètre, MCR 501 de Anton Paar.

Un type de géométrie est utilisé pour les expériences : un cylindre concentrique (Couette) pour les mesures de viscosité d'échantillons liquides sans catalyseur.

Pour vérifier le comportement Newtonien en mode oscillatoire, des tests de balayage en fréquence dans le domaine de linéarité viscoélastique ont été menés. La fréquence croît de 0.01 à 10Hz à une amplitude constante de 1%. La viscosité complexe est représentée en fonction de la fréquence angulaire. Pour vérifier le comportement Newtonien en mode cisaillement simple, un balayage du taux de cisaillement est réalisé de 0.01 à 100 1/s. La viscosité est représentée en fonction du taux de cisaillement. La viscosité complexe (η^*) peut être associée à la viscosité de cisaillement (η) lorsque la règle de Cox-Merz est respectée (équation 2.9). Dans ce cas, la viscosité complexe et la viscosité sont superposées dans la gamme mesurée lorsque la même échelle de fréquence angulaire (ω) et de taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) sont utilisées.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Ces tests ont été réalisés dans une géométrie Couette à une température de 25°C. Pour les tests de rhéologie faits avec le Couette, le catalyseur n'est pas ajouté au mélange afin d'éviter la polymérisation dans la géométrie. Par ailleurs, l'addition du catalyseur lors de la fabrication de pièces solides ne modifie pas la viscosité car la quantité ajoutée est très faible (1.5 phr) et les propriétés rhéologiques sont gouvernées par la résine et le durcisseur à base d'anhydride principalement.

2.5.4 Tests mécaniques

Des tests d'impacts Izod ont été menés par la compagnie Decoma, (Ontario). Les essais d'impact Izod constituent une méthode standard ASTM permettant de déterminer la résistance à l'impact d'un échantillon entaillé. Un bras surélevé à une certaine hauteur (énergie potentielle constante) est relâché sur un échantillon entaillé afin de le briser. À partir de l'énergie absorbée par l'échantillon, la résistance à l'impact est calculée. La Figure 2.17 montre un test d'impact de type Izod.

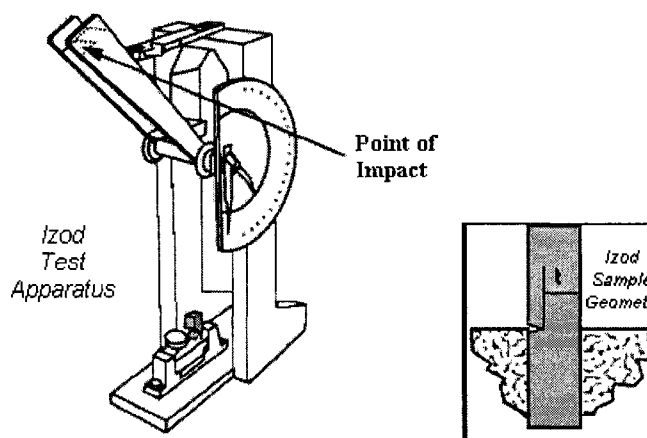


Figure 2. 17 : Machine de test d'impact Izod (Wikipedia).

2.5.5 Microscopie

2.5.5.1 Microscope optique

Le microscope optique du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM2) de l'École Polytechnique de Montréal est un appareil de marque Nikon, et le logiciel de traitement d'images est Clemex Vision TM. Cet appareil permet d'obtenir des grossissements de 50X, 100X, 200X, 500X et 1000X, dépendamment de la nature de

l'échantillon. Les observations ont été réalisées sur des échantillons liquides déposés sur une lamelle en verre, ou bien sur des coupes faites par ultramicrotomie.

2.5.5.2 MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Sa grande commodité d'utilisation, sa souplesse de visualisation des échantillons massifs, par sa bonne résolution et l'étendue de sa profondeur de champ, font du MEB un outil indispensable dans l'exploration de la microstructure des matériaux.

Le MEB du Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM2) de l'École Polytechnique de Montréal est un appareil de marque JEOL JSM 840. Sa tension d'accélération peut atteindre 40KV, et des échantillons de bonne qualité peuvent être observés avec un grossissement maximal de 100 000X. Cependant, en pratique, la tension maximale utilisée est de 30KV, afin de minimiser l'usure du filament. Des grossissements allant jusqu'à 5000X ont été atteints sur les échantillons préparés par polissage et dépôt d'or-palladium (à 10 mA durant 7 minutes). Les micrographies des nanocomposites ont été réalisées à une tension d'accélération de 5 kV, à une intensité du faisceau d'électrons de $3 \cdot 10^{-10}$ A, et une distance de travail moyenne de 15 mm.

Le MEB du LASM à haute résolution de la marque Hitachi S-4700 a été utilisé afin de visualiser plus en détails la structure des nanocomposites à base de carbone. Des grossissements allant jusqu'à 100 000X ont pu être atteints à une tension d'accélération de 2KV et à une intensité du faisceau d'électrons de 10 μ A, permettant de voir les particules à l'échelle individuelle, sur des échantillons massifs dont la surface avait été préparée par ultramicrotomie et dépôt de platine pendant 30 secondes.

2.5.5.3 MET

La Microscopie Électronique en Transmission (MET) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffractions des électrons. Le MET est un outil puissant mais ambivalent, c'est-à-dire qu'il permet une résolution et une analyse de la composition locale extrêmement précise.

Le MET du centre CM2 de l'École Polytechnique de Montréal est un appareil de marque JEOL JEM-2100F. Il est équipé d'un canon à effet de champ fonctionnant à une tension d'accélération de 200KV. Les échantillons de bonne qualité peuvent être observés avec un grossissement maximal de 5000 000X, avec une résolution de 0.1 nm. Ce microscope est également équipé d'un spectromètre à rayons X à sélection d'énergie (EDS) pour l'analyse chimique. Pour cette étude, les observations ont été réalisées soit sur des coupes de nanocomposites faites par ultramicrotomie, soit sur des poudres de nanoparticules déposées sur des grilles de cuivre grâce à une suspension de solvant.

2.5.5.4 Préparation des échantillons

Par polissage :

Pour les observations au MEB conventionnel, un protocole de polissage a été développé avec des feuilles de polissage de divers grades, et des poudres d'alumine abrasives (voir Annexe 7). Les échantillons polis sont conservés dans une boîte fermée au fond de laquelle ils sont collés afin d'éviter les rayures.

Par ultramicrotomie :

Pour les observations au MEB à haute résolution, il faut que la surface soit la plus parfaitement plane possible. Au MET, il faut utiliser des échantillons de très faible épaisseur (100 nm et moins) afin d'être le plus possible transparent aux électrons. La coupe par ultramicrotomie (Figure 2.18) s'avère idéale pour affiner des échantillons de dureté telle que l'époxy. Cette méthode consiste à couper de très fines lamelles de

l'échantillon grâce à un couteau de grande dureté (diamant par exemple). Les lamelles planes restent en suspension en surface du liquide, puis sont collectées sur une grille pour l'observation au MET ; le reste de l'échantillon coupé peut être utilisé pour les observations au MEB.

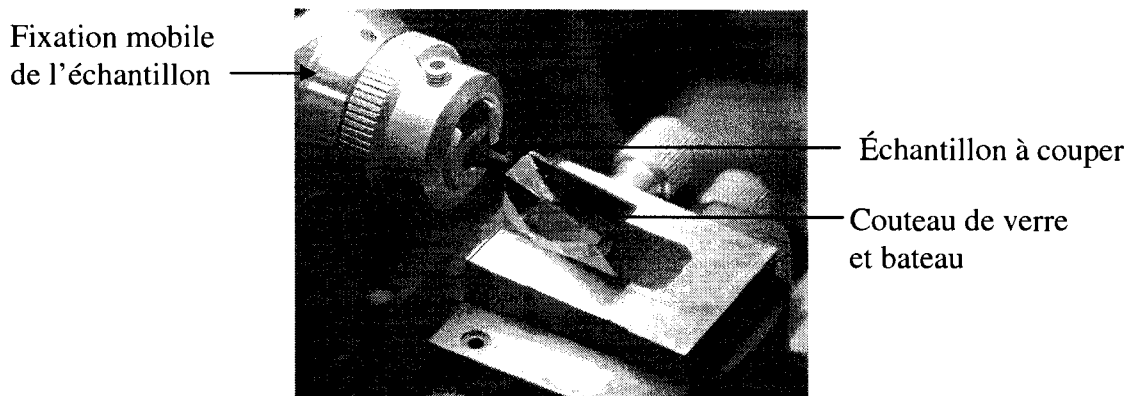


Figure 2. 18 : Ultramicrotomie.

2.5.6 Diffraction de rayons X (XRD)

La diffractométrie de rayons X (XRD) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Elle n'a lieu que sur la matière cristalline. La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse chimique.

L'échantillon est préparé sous forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, ou bien sous forme d'une plaquette solide plate contenant au moins 5 % volumique de phase cristalline. Des rayons X sont dirigés sur l'échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström, Å, 10^{-10} m), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives provoquent une émission de rayons X traduite par des pics de diffraction sur le spectre, dont l'angle de déviation 2θ permet de déterminer la distance inter-réticulaire des plans diffractant, grâce à la loi de Bragg (équation 2.10).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Avec d : distance inter-réticulaire, θ : demi-angle de déviation, n : ordre de réflexion = 1 par défaut, λ : longueur d'onde des raies $K\alpha$ de l'anode de cuivre, spécifique à l'appareil (1.542×10^{-10} m).

Dans cette étude, les analyses XRD sont essentiellement utilisées pour la mesure des distances inter-feuillets des nanoparticules d'argile, afin de quantifier l'avancement de leur exfoliation. Ces analyses se sont également montrées utiles pour l'évaluation qualitative de l'évolution de la cristallinité des nanoparticules de carbone due aux traitements de surface.

Les tailles de fentes utilisées pour les mesures sur les nanoparticules d'argile sont 1° pour la source (*divergent slit*), $\frac{1}{4}^\circ$ pour le détecteur manuel (*antiscatter slit*) et 0.1 mm pour le détecteur programmable (*receiving slit*). Pour les acquisitions, un balayage par palier de 0.02° et de durée 1 sec est appliqué sur l'échantillon testé.

2.5.7 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou

transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Le montage utilisé pour les mesures sur les échantillons est la Réflection Totale Atténuée (ATR). Ce montage (Figure 2.19) permet la caractérisation de couches déposées sur un substrat non transparent en infrarouge.

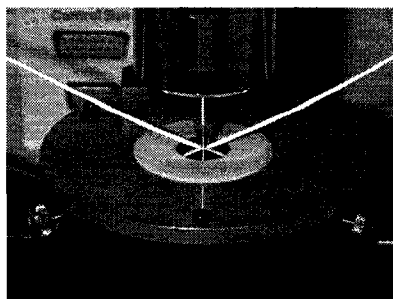


Figure 2. 19 : Accessoire ATR (Spectra-Tech Inc.).

Les mesures de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier permettent de vérifier que la fonction chimique d'acide carboxylique $-\text{COOH}$ s'est bien greffée aux NFC après l'étape importante de fonctionnalisation aux acides forts. Les mesures en FTIR ont été réalisées sur des échantillons de poudre avant et après la fonctionnalisation, et également sur des pièces nanocomposites époxy-nanofibres de carbone, afin de vérifier si la liaison covalente entre l'acide carboxylique et le groupe- CH_2 , permettant la bonne adhésion entre les nanoparticules et la matrice époxy, a bien été réalisée.

2.5.8 Analyses thermo-gravimétriques

L'analyseur thermo-gravimétrique (TGA) a été utilisé afin de mesurer les pertes de masse du matériau en fonction de la température et/ou du temps. Il est couramment utilisé pour déterminer les températures de changement de phases lié à l'oxydation ou la dégradation des polymères. Il peut également mesurer le niveau de solvant résiduel, le contenu en humidité absorbée, et la quantité de renfort inorganique (non combustible) présente dans un polymère ou matériau composite.

L'appareil utilisé est la TGA 2950, de TA Instruments. La séquence de mesure utilisée pour les échantillons est une rampe en chauffage de 10 à 20°C/min jusqu'à des températures pouvant atteindre 900°C. Certains échantillons ont été soumis à des isothermes pour valider leur dégradation dans le temps pour diverses températures. Pour ces mesures, la séquence utilisée est un chauffage rapide jusqu'à la température voulue suivi du maintien de cette température pour la durée de l'essai, soit 1 h. Un nouvel échantillon a été utilisé pour chaque température d'isotherme. Les profiles de perte de poids obtenus sont ensuite analysés en fonction du pourcentage de perte de poids à une température donnée, du pourcentage de résidu non dégradé à la température finale du cycle thermique, et de la température des divers procédés de dégradation de l'échantillon.

2.5.9 Mesures diélectriques

Afin d'aider à caractériser la dispersion des nanoparticules de carbone, une méthode de mesure de la conductivité des nanocomposites a été développée. L'outil d'acquisition de mesure diélectrique et son logiciel Eumetric sont produits par Micromet instruments et sont vendus par la société Netzsch. Trois éléments constituent l'appareil de mesure : le terminal d'acquisition, les capteurs parallèles et le logiciel de traitement.

Le capteur conçu pour cette étude est équipé de deux électrodes de cuivre de surfaces rectangulaires pleines et disposées chacune sur un support isolant (Figure 2.20). Elles s'appliquent sur chacune des deux faces opposées d'un échantillon plan, afin de réaliser la mesure à travers l'épaisseur. Chaque électrode prend en compte l'épaisseur de l'échantillon à travers laquelle le courant est mesuré, pour calculer la valeur de la conductivité par unité de longueur (S/m).

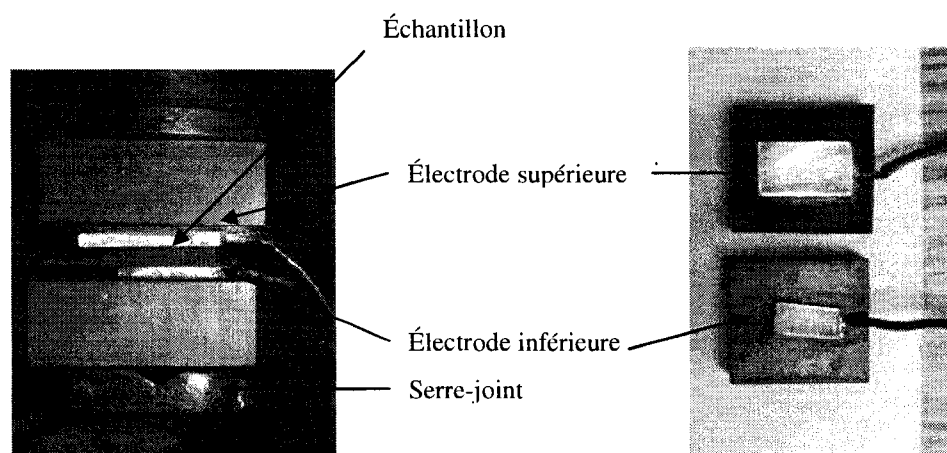


Figure 2. 20 : Détail du capteur en épaisseur.

L'étude des propriétés diélectriques consiste à mesurer l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en nanoparticules conductrices dans la matrice époxy. La conductivité diélectrique est sensible à la fréquence d'excitation, c'est-à-dire que les matériaux isolants, à basse conductivité électrique sont détectés à faibles fréquences alors que les matériaux conducteurs, à haute conductivité répondent à hautes fréquences d'excitation. Ainsi, selon la conductivité du matériau, la mesure peut être réalisée à différentes fréquences. Cependant, la comparaison entre divers matériaux est possible puisque les conductivités reportées sont indépendantes de la fréquence pour la bonne fréquence choisie. Les conductivités des échantillons polis sont mesurées aux fréquences suivantes : 1; 10; 100; 1000; 10000 Hz, avec un voltage de 1 V durant 15 minutes. Il est à noter qu'avec cette méthode de mesure, le résultat est plus d'ordre qualitatif que quantitatif. Les calculs numériques permettant de déterminer la valeur de la conductivité à partir des signaux d'acquisition sont énoncés en Annexe 8.

CHAPITRE 3 - COMPOSITES À BASE DE NANOPARTICULES DE CARBONE : PRÉ-TESTS

3.1 Définition des paramètres de mise en forme des systèmes de matrice époxy-anhydride

Ce chapitre regroupe les pré-tests amenant à l'optimisation du mélange et de la dispersion des nanoparticules de carbone dans la matrice époxy-anhydride. En effet, une analyse rapide au microscope optique présentée à la Figure 3.1 confirme l'évolution de la dispersion au cours de la mise en œuvre, principalement au moment de l'ajout des nanoparticules à la résine (Fig. 3.1 (a)), de l'ajout du durcisseur (Fig. 3.1 (b)) et enfin après le cycle de cuisson (Fig. 3.1 (c)). L'analyse de l'amélioration de la dispersion a donc été effectuée suivant ces axes principaux, et plus particulièrement sur le milieu de dispersion des nanoparticules, le type de durcisseur ajouté, et les traitements de fonctionnalisation des nanoparticules avant leur dispersion dans le système époxy.

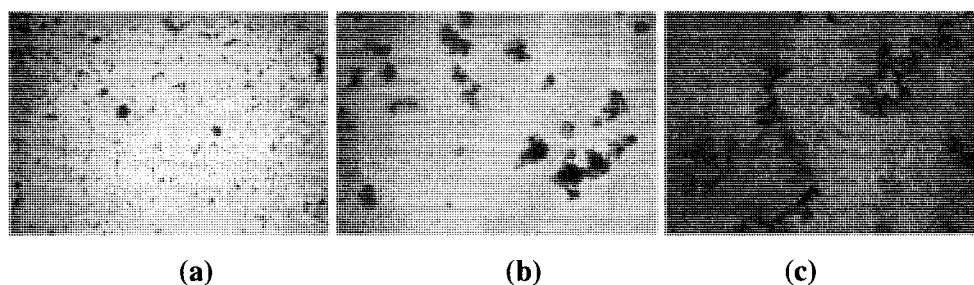


Figure 3. 1 : Évolution de l'agglomération des NTC (0.1 % pds) contenus dans la résine (a), après ajout du durcisseur (b) et suite à la cuisson (c).

3.1.1 Choix du milieu de pré-dispersion

La méthode de dispersion des nanoparticules de carbone dans le système époxy-anhydride a été définie à partir d'un plan d'expérience. Les échantillons issus de chacun des milieux de pré-dispersion ont été analysés suivant trois possibilités :

- une dispersion sans solvant : mélange direct des nanoparticules dans l'époxy ;
- une dispersion avec acétone : pré-dispersion des nanoparticules dans l'acétone avant le mélange dans l'époxy ;
- une dispersion avec éthanol : pré-dispersion des nanoparticules dans l'éthanol avant le mélange dans l'époxy.

Les échantillons sont composés de résine époxy DER383, du durcisseur anhydride MTHPA, et d'un mélange de catalyseur DMI:EMI (3 parts dans 1), et de 0.5 %pds de NFC. Un échantillon témoin d'époxy pur est aussi réalisé.

3.1.1.1 Effet du milieu de pré-dispersion sur le comportement rhéologique des nanocomposites

Pour chaque mesure en rhéologie, trois essais ont été réalisés. Étant donnée la bonne répétitivité des résultats (3.7%), un seul résultat est présenté. Dans un premier temps, deux mélanges ont été testés : le premier est un mélange manuel et le second réalisé dans un bain d'ultrasons (US) pendant 2 min. De cette façon, l'effet spécifique des US sans l'intervention de solvant sera évalué. La Figure 3.2 présente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour ces deux échantillons. Le mélange dispersé manuellement présente un comportement non Newtonien à basse fréquence comparativement au mélange dispersé aux US. À basse fréquence, ce sont les forces de structures Van der Waals qui prédominent le comportement de la suspension tandis qu'à haute fréquence, ce sont les forces d'écoulement. Une suspension mélangée manuellement présente plus de zones hétérogènes donnant lieu à ce comportement non Newtonien. Cette différence à basse fréquence peut être associée à la qualité de la dispersion, et confirme certaines observations de la littérature pour des systèmes

similaires [114]. De ces résultats, une dispersion aux US est préconisée. Une vérification en microscopie doit toutefois être faite.

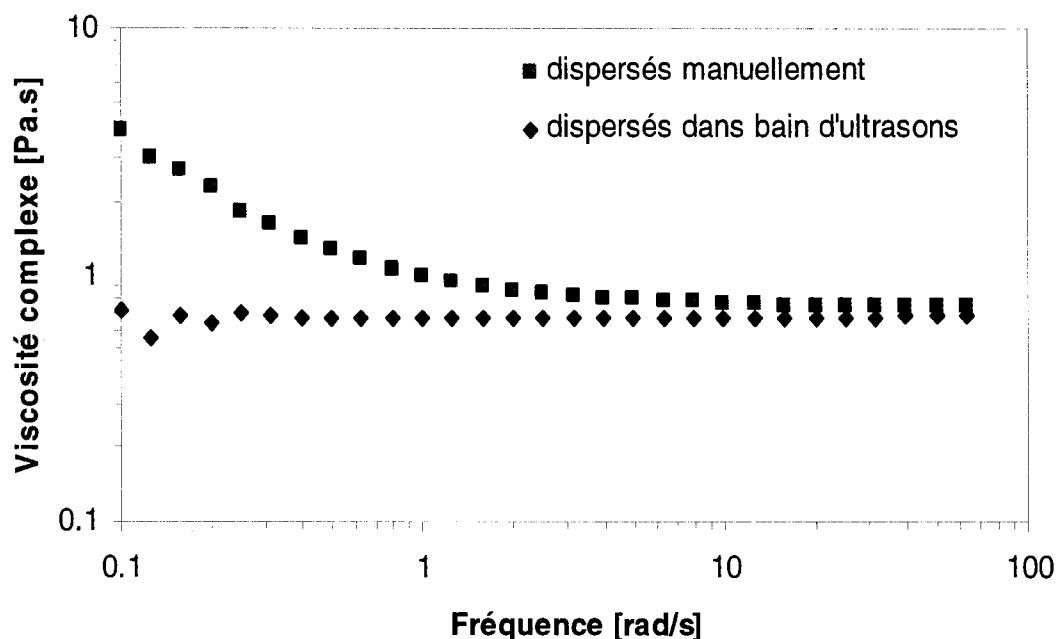


Figure 3. 2 : Évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC. Comparaison entre un mélange manuel et par ultrasons.

La Figure 3.3 présente l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour les différentes dispersions ainsi que pour le système époxy sans nanoparticules. Toutes les dispersions ont été faites à l'aide des US et le comportement Newtonien est observé pour ces quatre essais. Les points divergents au début de l'essai à basse fréquence sont associés à la limite de la sensibilité du couple de torsion pour ce type de suspension et avec cette géométrie. Une augmentation de la viscosité de l'ordre de 40% est observée par rapport à la résine nette, ce sans distinction du solvant utilisé. Cette augmentation est considérable si l'on tient compte de la faible proportion de nanoparticules dans la suspension. C'est pourquoi la mesure au préalable de la viscosité de ces suspensions est indispensable avant d'engager un procédé d'injection, pour lequel la viscosité de la résine est un paramètre clé.

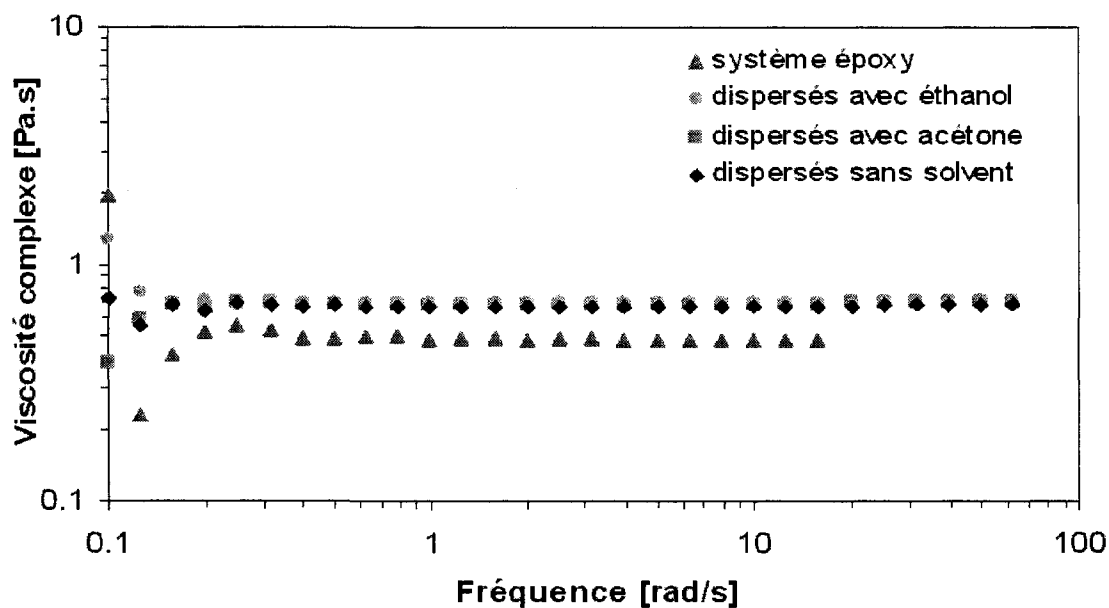


Figure 3. 3 : Évolution de la viscosité en fonction de la fréquence angulaire pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC. Préparations aux US avec différents solvants.

La Figure 3.4 présente un essai en *Small Amplitude Oscillatory Shear* (SAOS) et un essai en cisaillement simple pour une fréquence angulaire et un taux de cisaillement égaux, ceci afin de vérifier l'application de la règle de Cox-Mertz au mélange [115]. De par la superposition des deux courbes, la règle s'applique pour la gamme de fréquence et de cisaillement étudiés, et la viscosité en cisaillement peut directement être associée à la viscosité complexe.

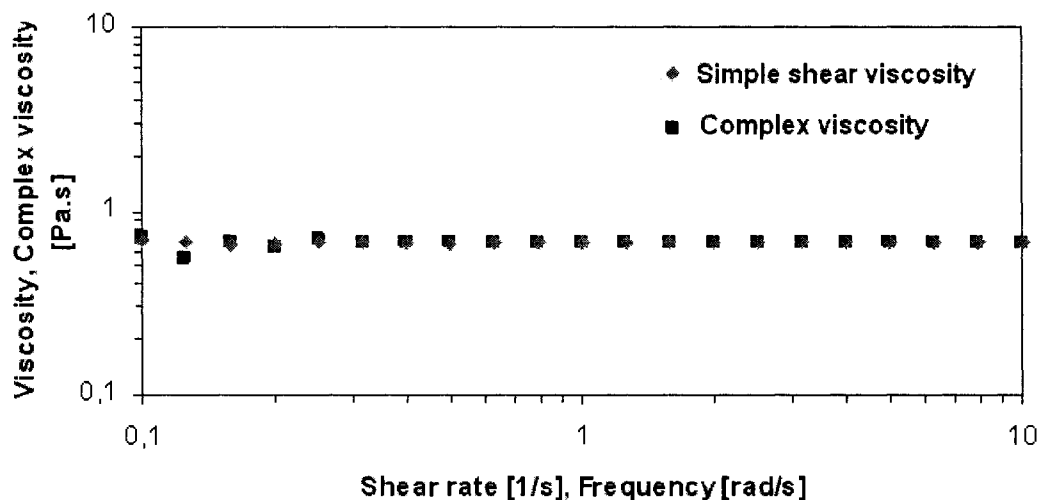


Figure 3. 4 : Superposition d'un essai en cisaillement simple et d'un essai en SAOS pour une suspension contenant 0.5 %pds de NFC.

3.1.1.2 Effets du milieu de pré-dispersion sur la cinétique de polymérisation (DSC)

Tout d'abord, une évaluation de l'influence de l'addition des nanofibres de carbone au niveau de la ligne de base des essais en DSC a été faite. Cette ligne de base correspond à la capacité calorifique (C_p). L'Annexe 10 présente les détails de cette analyse et démontre une variation linéaire avec une perte de $0.003 \text{ J/g}^\circ\text{C}^2$ du C_p avec la température. Cette analyse a été faite pour la totalité de la plage de température étudiée, soit de -50°C à 250°C . Donc, de ce fait, l'analyse du flux de chaleur généré lors de la polymérisation représenté par la portion non réversible (cinétique) peut être affectée.

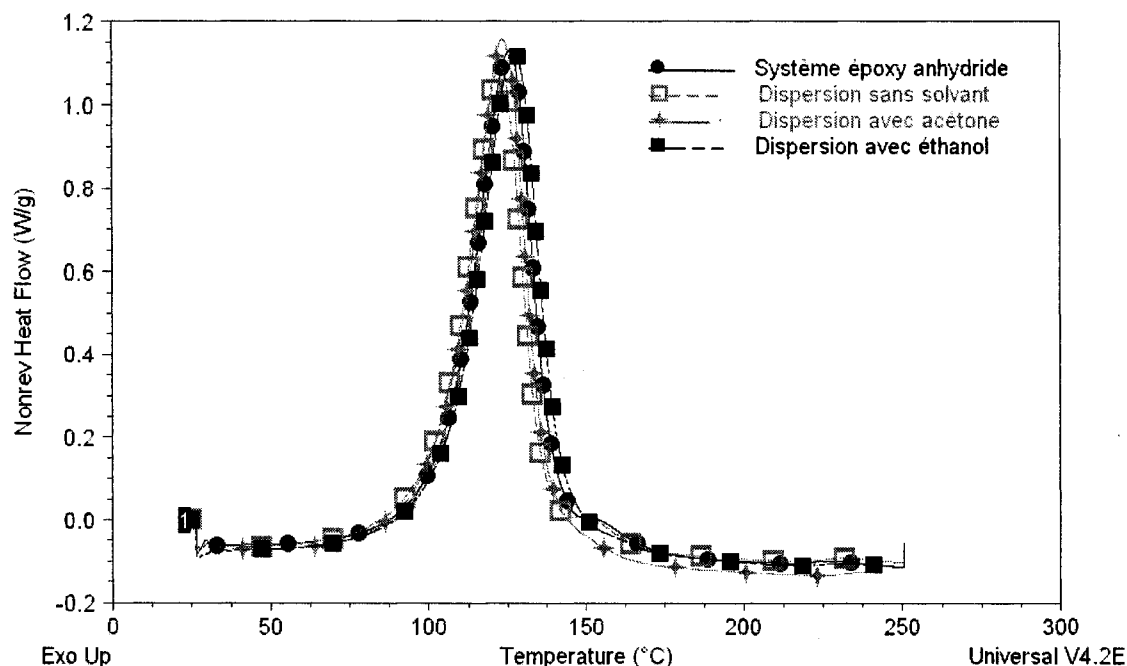


Figure 3. 5 : Évolution du flux de chaleur non-réversible pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC préparés selon différentes dispersions aux US.

La Figure 3.5 présente l'évolution du flux de chaleur non-réversible en fonction de la température pour le système époxy-anhydride ainsi que pour les dispersions faites dans différents solvants. Plusieurs essais ont été faits pour chacune de ces courbes et les résultats se superposent avec une marge d'erreur de 7.3%. La valeur de chaleur de réaction ΔH_{tot} (enthalpie de polymérisation) résultant de l'intégrale de la courbe du flux de chaleur est reportée au Tableau 3.1. Étant donnée la faible teneur en NFC (0.5 %pds) des différents échantillons et étant donné la quantité (1.5 phr) de catalyseur, une légère différence en poids peut affecter la valeur de ΔH_{tot} , d'où la variabilité des résultats pour les échantillons contenant des NFC. Les chaleurs de réaction des échantillons contenant des NFC reportées au Tableau 3.1 ne diffèrent pas suffisamment de celle de l'époxy pour conclure à une influence des NFC sur la polymérisation.

**Tableau 3. 1 : Chaleurs de réaction des nanocomposites
contenant 0.5 %pds de NFC.**

	ΔH_{tot} [J/g]
Système époxy pure	371.1 $\pm$ 5
Dispersés sans solvant	361.8 $\pm$ 16
Dispersés avec acétone	377.1 $\pm$ 22
Dispersés avec éthanol	366.1 $\pm$ 7

Cette valeur moyenne de chaleur de polymérisation de 370 J/g est sans distinction du milieu de pré-dispersion des particules. L'évolution de la chaleur spécifique des nanocomposites a été évaluée avec la température. Les valeurs de T_g et de variation de C_p sont présentées à l'Annexe 9. Les nanoparticules n'ont pas d'influence notable sur la T_g du système.

3.1.1.3 Effets du milieu de pré-dispersion sur les propriétés thermo-mécaniques

Des essais DMA ont été réalisés sur les échantillons fabriqués avec les différents milieux de pré-dispersion. La température de transition vitreuse (T_g) a été calculée comme le point d'inflexion de la courbe d'évolution du module élastique en fonction de la température. L'évolution du module élastique (E) en fonction de la température pour les différents mélanges est présentée à la Figure 3.6. À basse température, l'amélioration éventuelle du module n'est pas perceptible ; au contraire, les nanofibres paraissent affaiblir le matériau. Au-delà de 120°C cependant, le module des échantillons renforcés de nanofibres ne diminue pas aussi rapidement que celui de la résine pure, et pour les températures élevées, ce module est supérieur à celui de la résine pure. Cela est dû au fait qu'à faible température, l'époxy est à l'état rigide, mais aux températures élevées au passage du T_g , les molécules de polymère commencent à vibrer autour de leur position moyenne et ce mouvement est diminué par la présence de nanofibres [50].

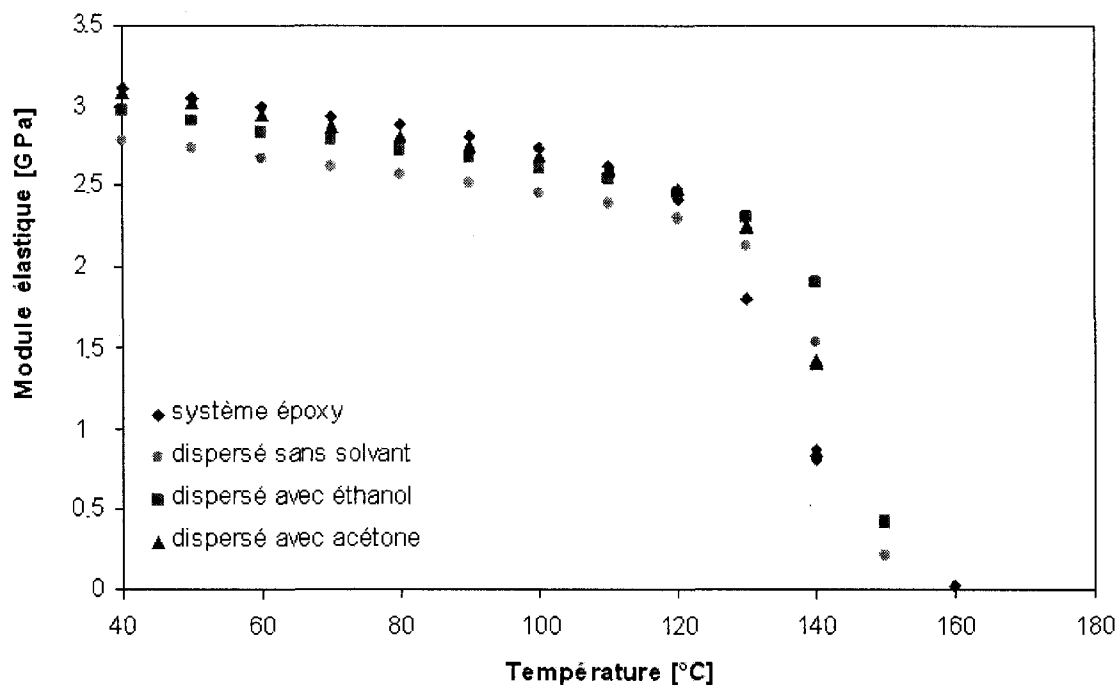


Figure 3. 6: Évolution du module élastique en fonction de la température pour des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC.

Les valeurs moyennes de E et de T_g sont reportées au Tableau 3.2. Les nanofibres semblent améliorer le T_g . L'amélioration la plus importante étant la pré-dispersion des nanofibres dans l'éthanol, avec une augmentation de plus de 10°C par rapport à la résine pure.

Tableau 3. 2 : Valeurs de T_g et du module E des mélanges contenant 0.5 %pds de NFC.

	T_g (°C)	E (GPa)
Système époxy pure	126.4	3.25
Dispersés sans solvant	134.9	2.80
Dispersés avec acétone	127.8	3.01
Dispersés avec éthanol	137.8	3.02

3.1.1.4 Effet du milieu de pré-dispersion sur la microstructure des nanocomposites

Les Figures 3.7 et 3.8 présentent des micrographies réalisées au MEB pour des échantillons solides contenant 0.5 %pds de NFC pré-dispersées dans l'acétone et sans solvant. De larges agglomérats sont visibles jusqu'à 50 μm sur ces surfaces polies. Le contour de l'agglomérat de l'échantillon préparé par pré-dispersion dans l'acétone est marqué de zones d'exfoliation. Cet agglomérat était donc sur le point de se réduire et a été figé dans cette morphologie lors de la polymérisation. Au contraire, l'échantillon préparé par pré-dispersion dans l'éthanol en Figure 3.9 met en évidence une absence d'agglomérats au MEB conventionnel sur la surface polie. Un MEB haute résolution (Figure 3.9, image du bas) a été utilisé afin de visualiser les NFC à l'échelle quasi-individuelle, et non en amas tel qu'observé dans les autres échantillons.

Les deux types de solvants utilisés sont des solvants polaires et interagissent avec la résine époxy qui est également polaire. L'éthanol est un solvant protique, contenant des liaisons $-\text{OH}$, alors que l'acétone est aprotique. Des ponts hydrogène peuvent alors être créés entre le carbone et l'éthanol favorisent une meilleure dispersion [116]. Cependant, pour les trois types de dispersions étudiées, des amas sont toujours visibles sur les surfaces de rupture. En effet, la zone entourant un agglomérat est une zone de concentration de contrainte et donc une zone privilégiée du passage de la fissure lors de la rupture de l'échantillon.

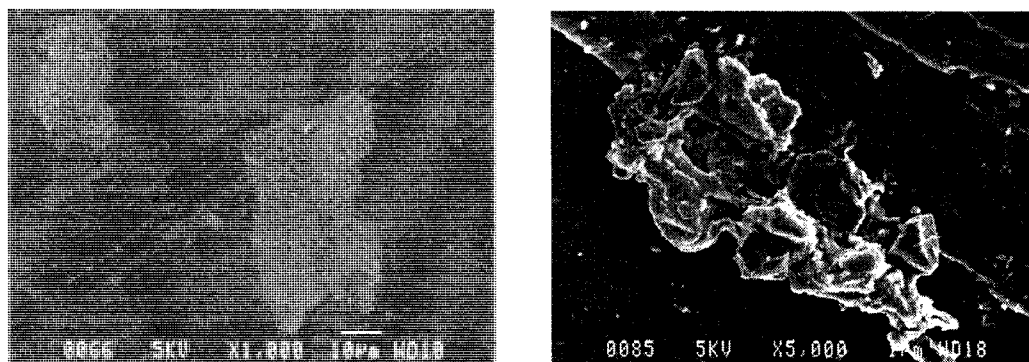


Figure 3. 7 : Nanocomposite préparé par incorporation directe des NFC dans la résine (0.5 % pds). Surface polie (gauche), Surface fracturée (droite).

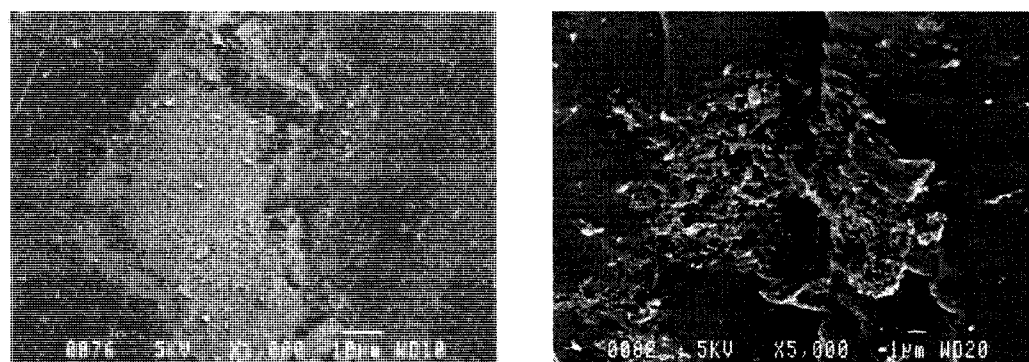


Figure 3. 8 : Nanocomposite préparé par pré-dispersion des NFC dans l'acétone (0.5 % pds). Surface polie (gauche), Surface fracturée (droite).

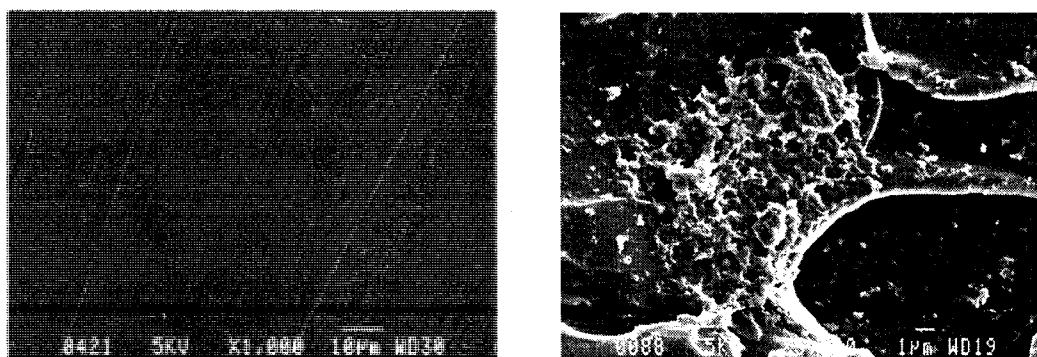




Figure 3. 9 : Nanocomposite préparé par pré-dispersion des NFC dans l'éthanol (0.5 %pds). Surface polie (gauche), Surface fracturée (droite), image MEB haute résolution (bas).

3.1.2 Effet du mélange US sur la qualité des nanoparticules de carbone

Les US sont connus pour être un traitement peuvent provoquer des défauts dans la structure carbonée des nanofibres ou des nanotubes de carbone [82]. Une vérification de la structure de ces deux types de nanoparticules, à savoir les NFC et les nanotubes fournis par BayerMaterials (NTbm) a donc été réalisée après l'application d'un traitement de 3 h à 40 kHz d'US dans une suspension d'éthanol. Les observations au MET des particules sont illustrées à la Figure 3.10.

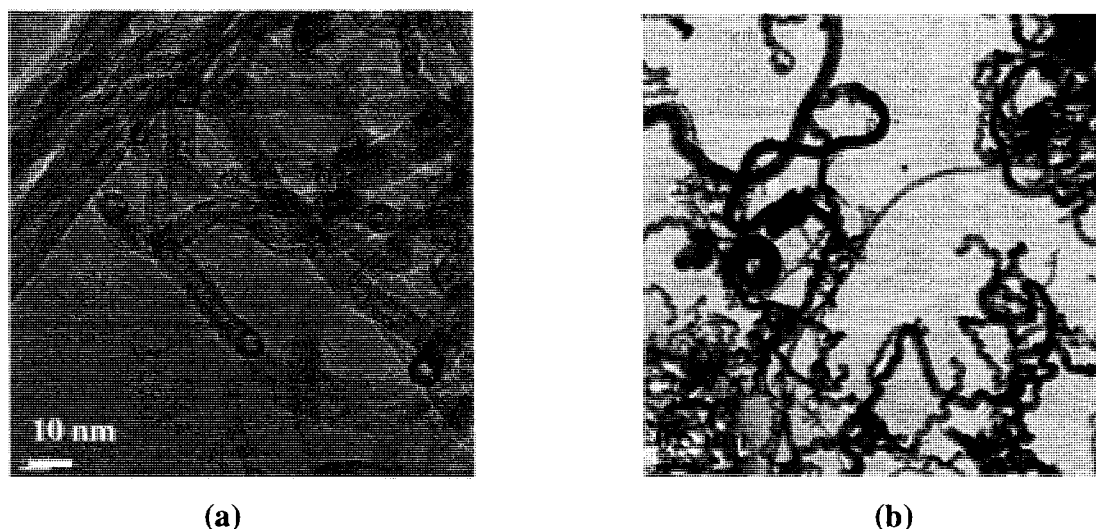


**Figure 3. 10 : Images MET de nanoparticules de carbone après 3h d'US :
NTbm (a), NF (b).**

Après une examination visuelle globale des particules au MET, les nanotubes ont conservé intact leur aspect tubulaire (Fig. 3.10 (a)). Leur longueur ne semble pas avoir été affectée par le traitement aux ultrasons. Les nanofibres, par leur aspect plus hétérogène, sont plus difficilement contrôlables, néanmoins leur aspect après traitement ne montre pas de modification évidente (Fig. 3.10 (b)). Il est à noter cependant que les très petites fibres constituant le groupe de 8-10 nm de diamètre sont regroupées en paquet autour des longues fibres. Elles ont éventuellement pu migrer par leur plus grande mobilité due à leur taille réduite et à la présence de l'énergie apportées par les ultrasons. Seule une étude approfondie avec analyse d'image pourrait réellement confirmer ces observations.

3.1.3 Effets de l'exposition supplémentaire aux US des NFC/époxy après l'ajout du durcisseur anhydride

Les images MEB à haute résolution présentées en Figure 3.11 mettent en évidence la différence de dispersion due à une période d'ultrason supplémentaire après l'ajout de durcisseur anhydride dans le mélange NFC et époxy.

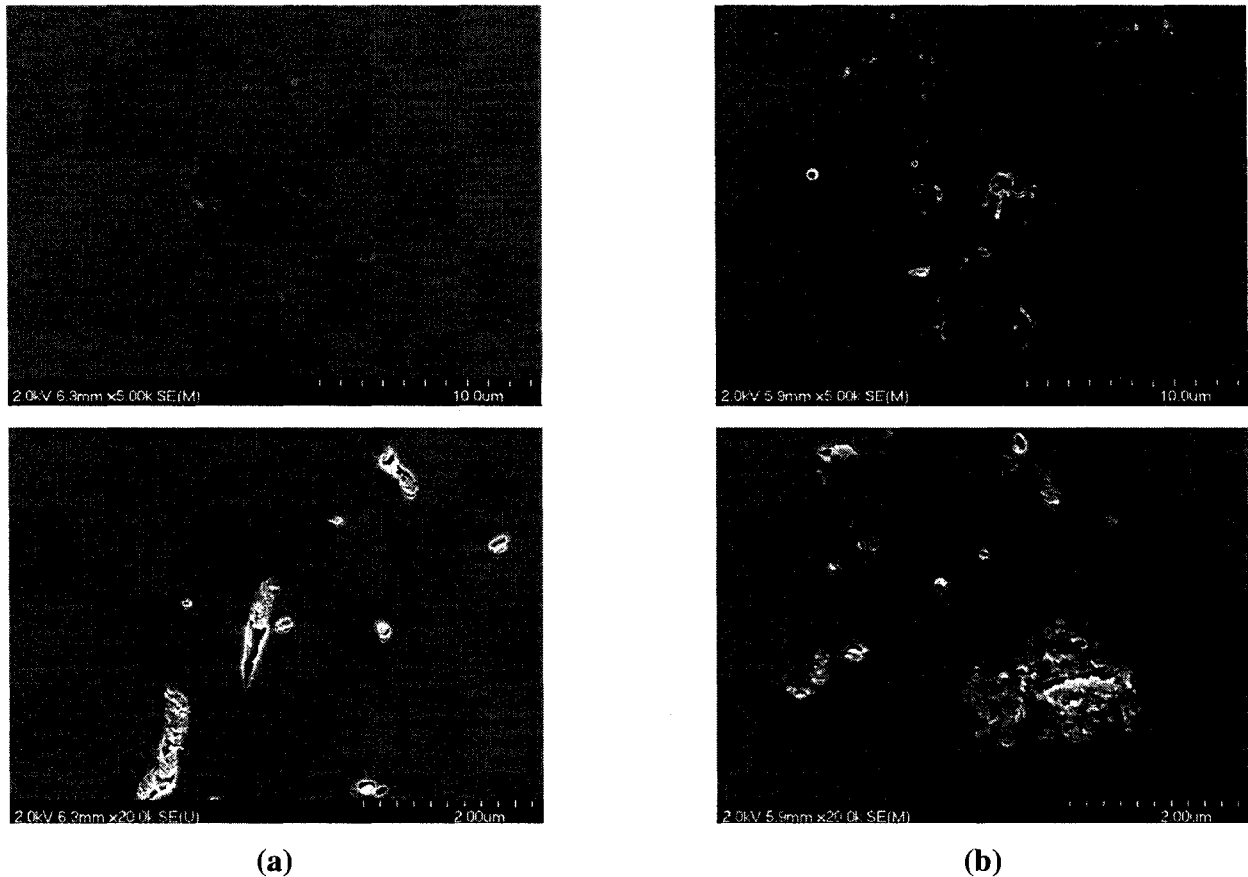


Figure 3. 11 : Image MEB à haute résolution de l'effet d'une dispersion supplémentaire de 30 min aux US des mélanges de 0.5 %pds NFC après ajout du durcisseur anhydride ((a) : sans US, (b) : 30 min d'US).

Après 5 min d'US avec le durcisseur on observe une très bonne dispersion des NFC dans l'époxy (Figure 3.11 (a)). Cependant, après une période d'US de 30 min avec le durcisseur (Figure 3.11 (b)) on remarque des zones de regroupement de NFC créant des zones dépourvues de particules. Ce résultat peut être interprété par une mobilité accrue des particules dans le système époxy après l'ajout du durcisseur anhydride. En effet, le durcisseur anhydride possède une viscosité beaucoup plus faible que la résine et lorsqu'il est ajouté à raison de 80 phr au système, les NFC ont tendance à migrer plus aisément que dans la résine seule. Ainsi, une période d'US prolongée dans la suspension particules-époxy-durcisseur peut provoquer la ré-agglomération des nanoparticules en

raison de leur plus forte mobilité dans ce milieu plus liquide. La Figure 3.12 présente l'évolution du module élastique en fonction de la température pour ces durées additionnelles d'US après l'ajout du durcisseur anhydride. Des périodes courtes de dispersion (5 min et 15 min) améliorent le module jusqu'à 13%. Cependant, une durée d'ultrasons plus importante (30 min) provoque une baisse du module comparativement à l'échantillon n'ayant pas subi de dispersion supplémentaire aux US (0 min).

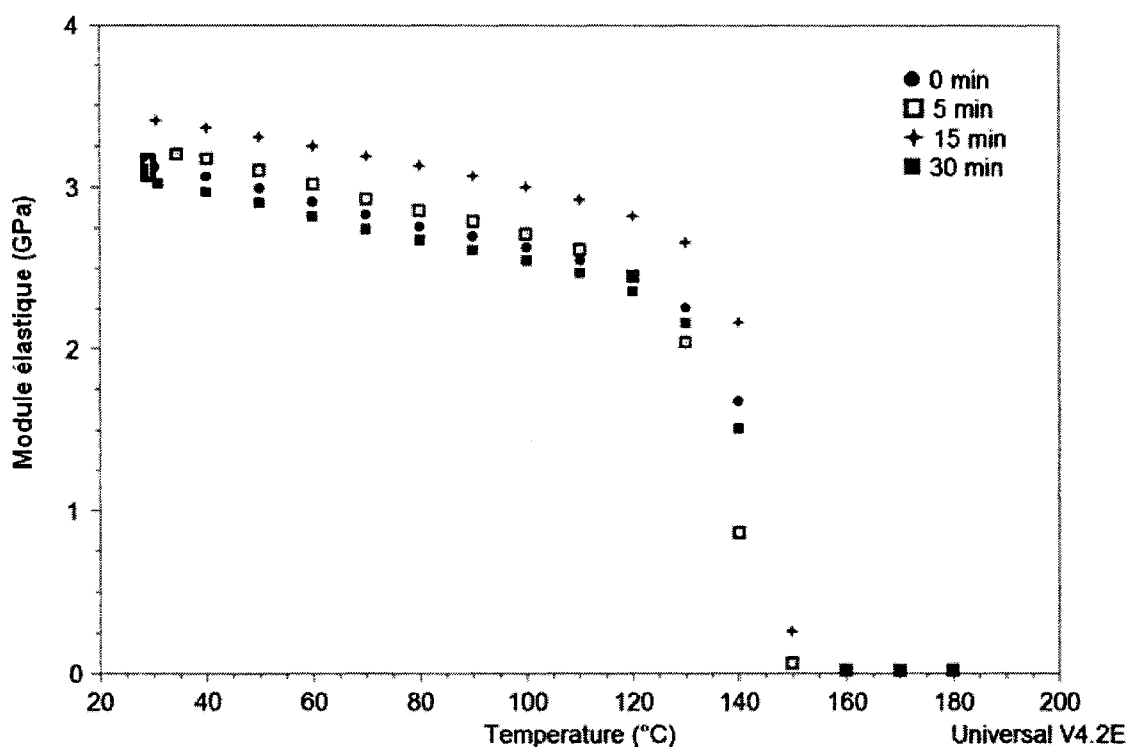


Figure 3. 12 : Effet de la durée des ultrasons des mélanges contenant 0.5 %pds NFC après l'ajout du durcisseur anhydride.

En conclusion, pour la fabrication de nanocomposites du système époxy-anhydride; les nanoparticules de carbone seront tout d'abord pré-dispersées dans l'éthanol, puis incorporées dans la résine. Par la suite, il y aura une évaporation de l'éthanol puis le durcisseur anhydride sera ajouté. Seule une dispersion supplémentaire aux US de 15 min sera faite après l'ajout du durcisseur et ce avant le moulage et la cuisson.

3.2 Définition des paramètres de mise en forme des systèmes de matrice époxy-amine

À la différence du MTHPA qui est un durcisseur anhydride, l'Epikure3300 est un durcisseur amine. Leurs structures chimiques sont très différentes (Annexe 10), ainsi que leur polarité, impliquant des forces d'interaction différente et ainsi une dispersion modifiée des nanoparticules. La part de l'Epikure3300 (24 phr) dans le système époxy est également différente de celle du MTHPA (80 phr) et donc la conductivité ionique est plus faible. Un système catalytique n'est pas nécessaire avec le durcisseur Epikure3300 car le temps de gel est relativement court : quelques heures à température ambiante. Avec l'utilisation de ce nouveau durcisseur, une nouvelle méthode de dispersion peut être employée. Cette méthode implique une dispersion des nanoparticules directement dans le durcisseur, puis l'ajout de la résine sans l'intervention de solvant, lequel implique une étape supplémentaire d'évaporation. Cette méthode permet donc de disperser les nanoparticules dans un milieu quasiment liquide tout en éliminant l'utilisation de solvant.

3.2.1 Dégagement de vapeur lors du chauffage de l'Epikure

Lors de la fabrication de certains échantillons, il a été découvert en ouvrant le récipient que, lors de l'étape de dispersion des nanoparticules dans le durcisseur chauffé à 80°C, une vapeur très toxique se dégageait de la suspension. La composition de cette vapeur n'a pas pu être identifiée, même avec le recours à un agent du support technique du fournisseur Hexion, celui-ci mentionnant que le durcisseur amine n'est pas destiné à être chauffé seul mais lorsqu'il est additionné à la résine. Des essais sur le système époxy pur ont été réalisés afin d'évaluer les effets du chauffage du durcisseur sur les propriétés des pièces cuites. Ces essais sont détaillés et illustrés à l'Annexe 11. Les résultats de ces essais montrent que le chauffage du durcisseur lors de la dispersion des nanoparticules dans le durcisseur amine n'a pas d'influence négative sur la valeur du module à basse température (sous le T_g), mais a certainement une légère influence sur la valeur du T_g ,

initiant la chute du module élastique de 1 à 2°C en dessous de la celle de l'échantillon d'époxy classique.

3.2.2 Dégazage et cuisson de la résine époxy avec le durcisseur amine

Une étape de dégazage est toujours recommandée pour évacuer les bulles emprisonnées lors du mélange, car elles agissent en tant que défaut dans le matériau final. Lors du dégazage du système époxy DER383-Epikure avant la cuisson, des bulles supplémentaires se forment au fond et sur les bords du moule, et leur tension de surface est telle qu'il est impossible de les évacuer. De surcroît, la viscosité du mélange est élevée, donc la migration des bulles vers la surface ne peut pas se faire à température ambiante.

Un essai de dégazage sous vide à haute température a été réalisé dans le but de réduire la viscosité du mélange pour aider l'évacuation des bulles. Un ensemble d'échantillons a également été additionné de 10 phr de diluant pour résine époxy GE21 afin de diminuer davantage la viscosité. Un four réglé à 100°C et relié au vide (100 KPa) a été utilisé pour ce test. Une fois le mélange époxy et durcisseur amine réalisé, il est coulé dans le moule en acier à quatre cavités. Deux échantillons sur les quatre contiennent du diluant. Le cycle de polymérisation pour ce système époxy consiste en une première cuisson de 2 h à 100°C suivie d'une post-cuisson de 1 h à 165°C (Annexe 12) [117]. Afin de clarifier l'effet des bulles et du diluant sur les propriétés thermomécaniques, des tests DMA ont été effectués sur les pièces obtenues. Le détail de préparation des échantillons, la description de leur apparence et les tests réalisés sont précisés à l'Annexe 13.

En conclusion de ces essais, la réalisation d'échantillons nanocomposites époxy-amine sans dégazage est préconisée avant la cuisson.

3.2.3 Méthode de dispersion des nanoparticules dans le durcisseur amine

3.2.3.1 Détermination des paramètres de dispersion

Les nanoparticules de carbone sont dispersées dans la solution d'amine pure de la même manière que si celui-ci était un solvant. Afin de déterminer la durée de l'étape de dispersion aux ultrasons, les mélanges ont été observés au microscope optique après diverses durées de traitement aux ultrasons à différentes températures (Annexe 14). Dans le cas des nanotubes, seule la dispersion à température élevée (80°C) est présentée, celle à température ambiante ne donnant aucun résultat positif. Le bilan de ces tests démontre clairement que la dispersion est optimale pour une durée d'ultrasons de 60 min à une température de 80 °C, et ce pour les deux types de renforts.

Cependant, les solutions dispersées doivent être utilisées immédiatement pour la fabrication ou la caractérisation des nanocomposites puisque les nanoparticules se réagglomèrent rapidement (Annexe 14 : voir les observations après 16h de repos), et que le durcisseur réagit avec les nanoparticules en cristallisant dans le bécher après quelques heures. De plus, la mise en œuvre est difficile pour des concentrations finales supérieures à 1%, la contrainte étant de pouvoir immerger totalement les particules dans le durcisseur pour les disperser. En effet, le faible volume de durcisseur à ajouter à la résine pour la polymérisation est à peine suffisant à recouvrir les nanoparticules durant le processus de dispersion. Afin de remédier à cette problématique, l'utilisation d'un durcisseur amine donc la proportion volumique nécessaire est plus important serait une solution. Un agent liquéfiant pourrait aussi être utilisé, bien que cela affecte les propriétés mécaniques de la résine finale. Finalement, l'utilisation du solvant éthanol comme milieu de pré-dispersion, tel que précédemment, cette fois combinée à l'Epikure3300 au lieu du MTHPA, est une autre option.

3.3 Choix de la méthode de traitement des nanoparticules

Les NFC ajoutées aux systèmes époxy n'apportent pas d'améliorations mécaniques à la matrice si une forte adhésion n'est pas créée entre la surface des particules et la matrice l'entourant. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes permettant de greffer des fonctions

chimiques en surface du carbone qui se lient avec les molécules de polymère. Cette technique appelée fonctionnalisation permet ainsi de créer une adhésion forte à l'interface, où se trouve le siège du phénomène de transfert de charge propre aux matériaux composites et nanocomposites. Une méthode de fonctionnalisation par voie chimique, par traitement aux acides forts des nanoparticules a donc été développée afin de parvenir à une meilleure adhésion des particules à la matrice époxy. Par ailleurs, les NFC peuvent être traitées thermiquement pour améliorer leur cristallinité, et ainsi leur rigidité. Une autre méthode de fonctionnalisation oxydative, par voie thermique cette fois, a été développée pour améliorer le gain mécanique des nanoparticules.

3.3.1 Fonctionnalisation oxydative par voie chimique

Afin de valider la méthode de fonctionnalisation par voie chimique, les NFC ont subi différentes périodes d'immersion dans un mélange d'acide sous ultrasons. Les particules ont été analysées au FTIR pour vérifier la présence de fonctions chimiques à leur surface. Les étapes de rinçage et de séchage ont elles aussi été validées par essais TGA sur les nanoparticules. Une observation au MET a permis de vérifier l'impact du traitement aux acides sur la morphologie des particules.

3.3.1.1 Vérification de la présence des groupes fonctionnels par spectroscopie FTIR

Tel qu'expliqué dans le chapitre de la bibliographie, la fonctionnalisation met en jeu le groupe -COOH lors de l'immersion des nanoparticules dans les acides forts. Ce groupement fonctionnel s'attache à un atome de carbone de la particule, puis réagit avec un groupement -CH_2 de l'époxy lors de la polymérisation. Par le biais d'une analyse FTIR, il est possible de vérifier dans un premier temps la présence du groupe -COOH de la poudre fonctionnalisée, puis de vérifier la disparition de ce groupement lorsque la poudre est incorporée dans la résine et que le tout est polymérisé. Le groupement -COOH est alors transformé en groupement $\text{-COO-CH}_2\text{-}$. C'est donc la présence du groupement -C-O que l'on doit vérifier dans le nanocomposite époxy-nanofibres fonctionnalisées. La

Figure 3.13 montre les mesures d'absorbance de la poudre de nanofibres avant et après fonctionnalisation, et de l'époxy nette et contenant 1 %pds de nanofibres fonctionnalisées.

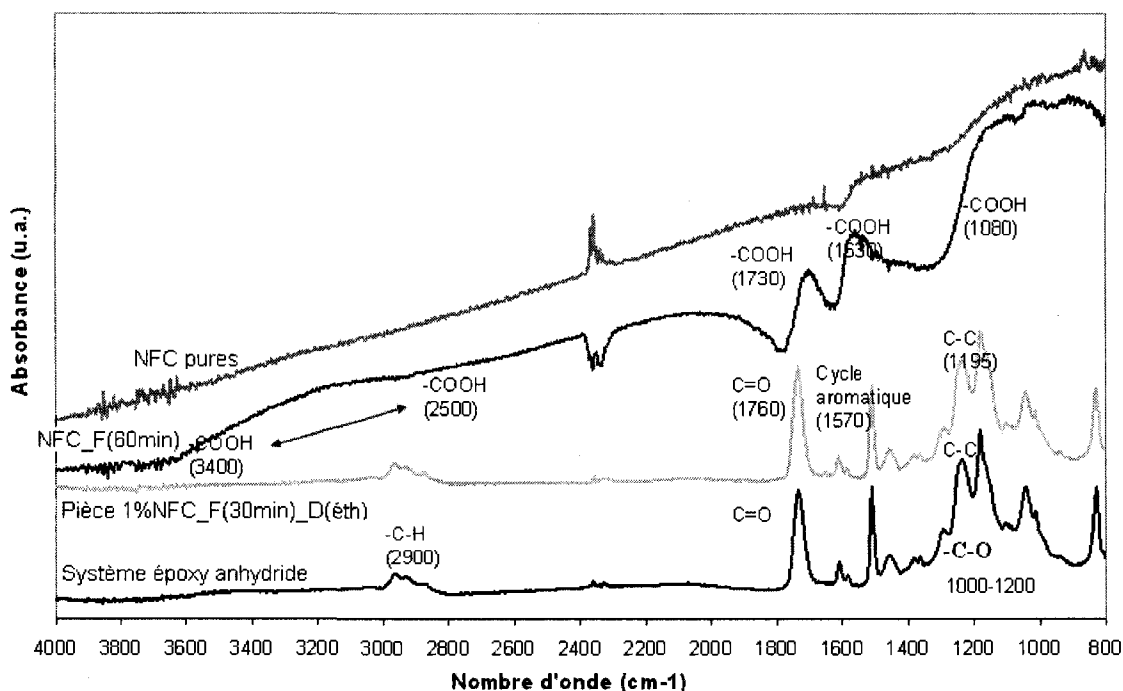


Figure 3. 13 : Spectres FTIR des différents constituants du nanocomposite fonctionnalisé.

La Figure 3.13 présente bien une différence entre les pics d'absorption caractéristiques de la poudre fonctionnalisée et ceux de la poudre brute. Essentiellement, les pics d'absorption de l'acide carboxylique -COOH provenant des acides forts sont tous présents sur la totalité du spectre ($2500\text{-}3400\text{cm}^{-1}$). D'autre part, ces pics n'apparaissent plus sur le spectre du nanocomposite, laissant croire qu'effectivement la réaction de l'acide carboxylique et de la résine a bien eu lieu. Par contre, la résine époxy nette contenant beaucoup de groupement ester -CO à l'origine ($1000\text{-}1300\text{cm}^{-1}$), on ne peut pas vérifier que le groupement -C-O est bien d'origine de l'adhésion matrice-particule.

Bien sûr, d'autres alternatives sont aussi disponibles pour la détection des fonctions carboxyle sur les nanostructures. En effet, certains chercheurs ont tout simplement

effectué une titration acide-base pour quantifier l'efficacité de leur fonctionnalisation, les groupements COOH étant acides [118]. Une autre alternative serait l'usage de la spectroscopie Raman. Cette dernière méthode, qui est complémentaire à la spectroscopie infrarouge (FTIR), permet, comme la titration, de quantifier la présence d'un groupement chimique à l'intérieur d'une molécule, d'une structure. Dans le cas présent, les résultats thermo-mécaniques de DMA exploités au chapitre 4 qui suit peuvent fournir des indications supplémentaires par rapport à l'efficacité des diverses fonctionnalisations effectuées.

3.3.1.2 Séchage des nanoparticules

Lors de l'analyse des premières courbes de dégradation des CNF fonctionnalisées en TGA, une perte importante de masse a été observée sous les 100°C, ce qui a mené à l'hypothèse que des résidus d'eau suite au rinçage des nanofibres étaient possiblement toujours présents, et ce malgré un séchage prolongé sous vide. Une technique d'assèchement des nanoparticules a donc été ajoutée au protocole de fonctionnalisation et ensuite testée à la TGA. Les essais de séchage et caractérisation par TGA sont détaillés à l'Annexe 15. Une température de séchage de 100°C est choisie afin d'assurer l'absence d'eau résiduelle.

3.3.1.3 Dégradation des NFC fonctionnalisées par voie chimique

Divers essais en TGA ont été menés sur les nanofibres, lesquels sont représentés à la Figure 3.14. Ils ont pour objectif de vérifier le comportement en dégradation des nanofibres, qui peut être relié au traitement de fonctionnalisation aux acides. La courbe représentant les nanofibres telles que livrées par le fournisseur [NF_F(0,0)_S(0,0)], nous permet de confirmer leur pureté, aucune perte de masse notable n'étant observée pendant la rampe en température. Divers types de fonctionnalisation de nanofibres à l'aide d'un mélange H₂SO₄ (98%)/HNO₃ (70%), dans les proportions volumiques 3:1, sont soumises au même essai TGA. Les nanofibres fonctionnalisées pendant 5 min et 30 min

respectivement puis séchées au four pendant 1h à 80°C [NF_F(5min)_S(80°C,1h) et NF_F(30min)_S(80°C,1h)] présentent des courbes relativement similaires. La principale différence entre ces deux échantillons se trouve au niveau de la première perte de masse observée. En effet, celle pour l'échantillon [NF_F(30min)_S(80°C,1h)] semble légèrement plus prononcée. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre d'instances d'un groupe chimique quelconque, lequel serait dégradé sous le seuil des 80°C. De plus, puisque cette perte de masse n'est pas observée dans le cas des nanofibres témoins non fonctionnalisées et rincées à l'eau distillée [NF_F(0min,H₂O)_S(80°C,1h)], il ne s'agit pas d'un phénomène de déshydratation des nanofibres. Finalement, la variation du taux de perte de masse semble indiquer que trois autres types de groupes chimiques sont dégradés au cours du test, soit le premier entre 125 et 275°C, le second entre 275°C et 625°C, et le troisième entre 625°C et 900°C. Une analyse plus détaillée pourrait être effectuée pour identifier ces groupes chimiques.

Finalement, deux derniers échantillons de nanofibres fonctionnalisées durant 1h et 3h [NF_F(1h)_S(0,0) et NF_F(3h)_S(0,0)] ont été analysés. Toutefois, ces derniers échantillons n'ayant pas été séchés au four, on observe une perte de masse plus prononcée sous les 80°C. De plus, on observe les mêmes trois plages de dégradation de groupes chimiques que les deux échantillons précédents, à l'exception que la perte de masse est plus importante selon l'augmentation de la durée de fonctionnalisation. Ainsi, cela confirme qu'une durée de fonctionnalisation plus longue permet la greffe d'un nombre plus important de groupes fonctionnels aux nanofibres. De même, la perte de masse totale observée en fin de cycle thermique suit la même tendance.

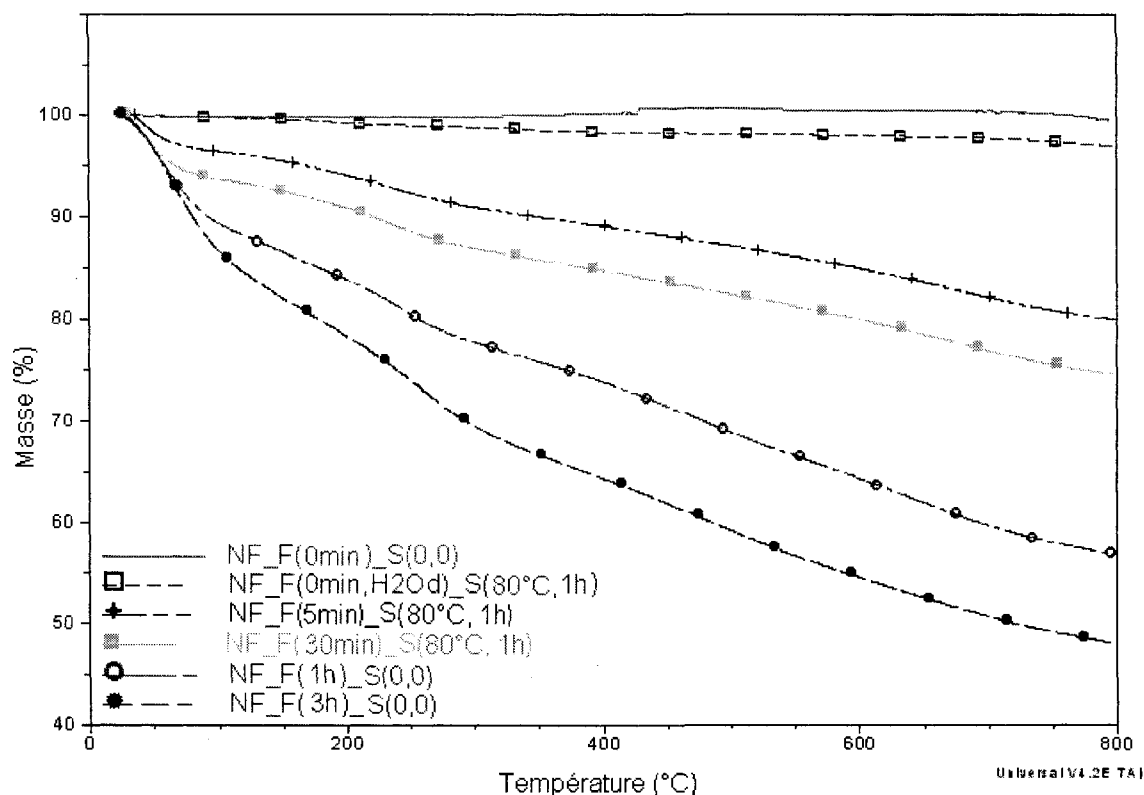


Figure 3. 14 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées avec H_2SO_4/HNO_3 .

Il est important de souligner que le traitement aux acides forts (H_2SO_4/HNO_3) peut endommager la structure même des nanofibres, les rendant plus susceptibles à la dégradation thermique lors des tests en TGA. En effet, la structure de type « arête » rend les nanofibres plus susceptibles à la détérioration pendant traitement aux acides forts étant donné la nature des liaisons entre les feuillets de graphite. Toutefois, toujours dû à leur structure, leur paroi devrait être parsemée de carbones insaturés, facilitant le greffage de fonctions chimiques en surface. Pour cette raison, des fonctionnalisations ont été réalisées en utilisant des dilutions de ces acides forts, soit 1:5 et 1:25. Étant donné que le comportement des nanofibres fonctionnalisées à des températures excédant 500°C n'a guère d'intérêt dans le cadre de cette recherche, les tests en TGA n'ont donc pas été menés au delà. Des résultats de la Figure 3.15, il est évident qu'une plus grande dilution des acides de fonctionnalisation mène à une perte de masse moins prononcée.

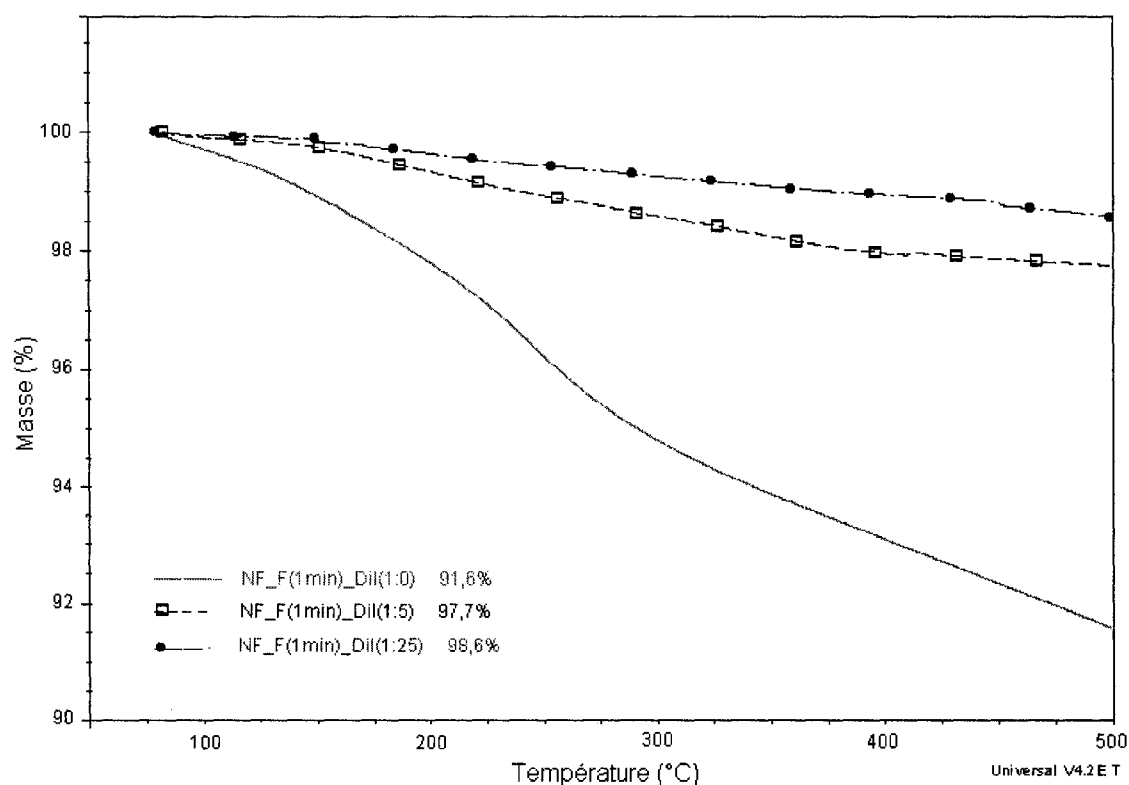
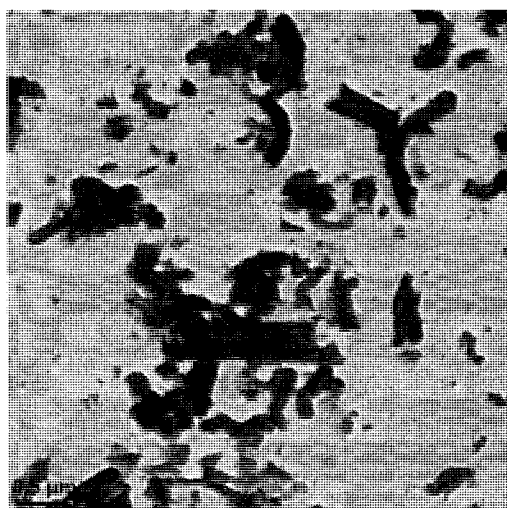


Figure 3. 15 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées aux H_2SO_4/HNO_3 dilués.

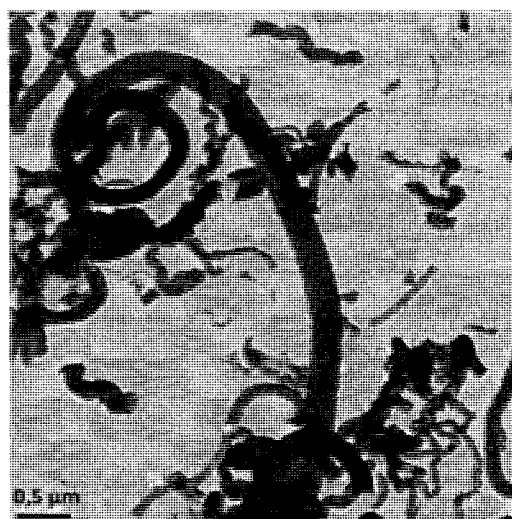
Toujours dans le but de limiter les dommages de structures des nanofibres fonctionnalisées, divers acides moins agressifs ont été utilisés pour le traitement de fonctionnalisation. L'Annexe 16 récapitule les résultats de TGA réalisés sur les NFC fonctionnalisées aux acides nitrique, formique et acétique et les spectres FTIR issus des NFC fonctionnalisées.

3.3.1.4 Effet de la fonctionnalisation aux acides sur la microstructure des nanofibres

Des observations au microscope électronique à transmission ont été effectuées sur les nanofibres fonctionnalisées afin d'évaluer l'impact du traitement de surface aux acides sur la dégradation des particules. Les images présentées à la Figure 3.16 comparent quatre types de traitements de surface, soit des traitements aux acides forts de 4 h, 1 h et 5 min, et un traitement aux acides forts dilués 1:5 de 30 min.



(a) 4h à 40°C dans l'acide pur



(b) 1h à 40°C dans l'acide pur



(c) 5 min à 20°C dans les acides purs



(d) 30 min à 20°C dans les acides dilués à
1:5

Figure 3. 16 : Images MET des nanofibres fonctionnalisées selon divers traitements chimiques.

Des micrographies obtenues, il est clair que la fonctionnalisation de 4 h (Fig. 3.16(a)) dénature totalement les nanofibres de toutes tailles, ne laissant que des amas de nanofibres d'une longueur maximale de 0,5 μm. Le traitement de 1 h (Fig. 3.16(b))

endommagement principalement les fibres de petite et de taille moyenne en les sectionnant est fibres de taille réduite. À l’opposé, la fonctionnalisation de 5 min (Fig. 3.16(c)) ne sectionne pas les nanofibres, mais n’en modifie que légèrement les extrémités ouvertes, ce qui est davantage intéressant au niveau de leur propriétés mécaniques. En dernier lieu, la fonctionnalisation impliquant la dilution 1:5 durant 30 min (Fig. 3.16(d)) ne laisse aucune trace apparente de dégradation sur les nanofibres. Cela pourrait s’expliquer par deux possibilités : soit la fonctionnalisation n’a pas dégradé les fibres, et donc est la plus intéressante des quatre techniques observées au MET, soit le traitement n’a pas été efficace, et donc aucune fonction carboxyle n’a été greffé sur les particules. Les tests au FTIR n’ayant pas permis d’éclaircir ce point, les résultats des tests mécaniques en DMA pourront fournir une réponse à cette interrogation.

3.3.2 Graphitisation

La fonctionnalisation des nanofibres de carbone par voie thermique est aussi appelée graphitisation. Elle a pour objectif d’améliorer la qualité de la structure cristalline et augmenter ainsi les propriétés mécaniques spécifiques des particules. Ce traitement permet ainsi éventuellement de rendre les nanofibres plus résistantes pour un traitement de fonctionnalisation chimique aux acides.

3.3.2.1 Détermination de la température de fonctionnalisation thermique

Suivant la procédure d’oxydation thermique proposée par Arkema [40], les nanofibres pures ont été soumises à divers isothermes en présence d’air à la TGA afin d’en déterminer la perte de masse après une durée de 15 min. De cette façon, il a été possible d’identifier la température optimale pour le traitement thermique, c’est-à-dire la température maximale pour une perte de masse inférieure à 1,5% suite à l’application de l’isotherme (Figure 3.17).

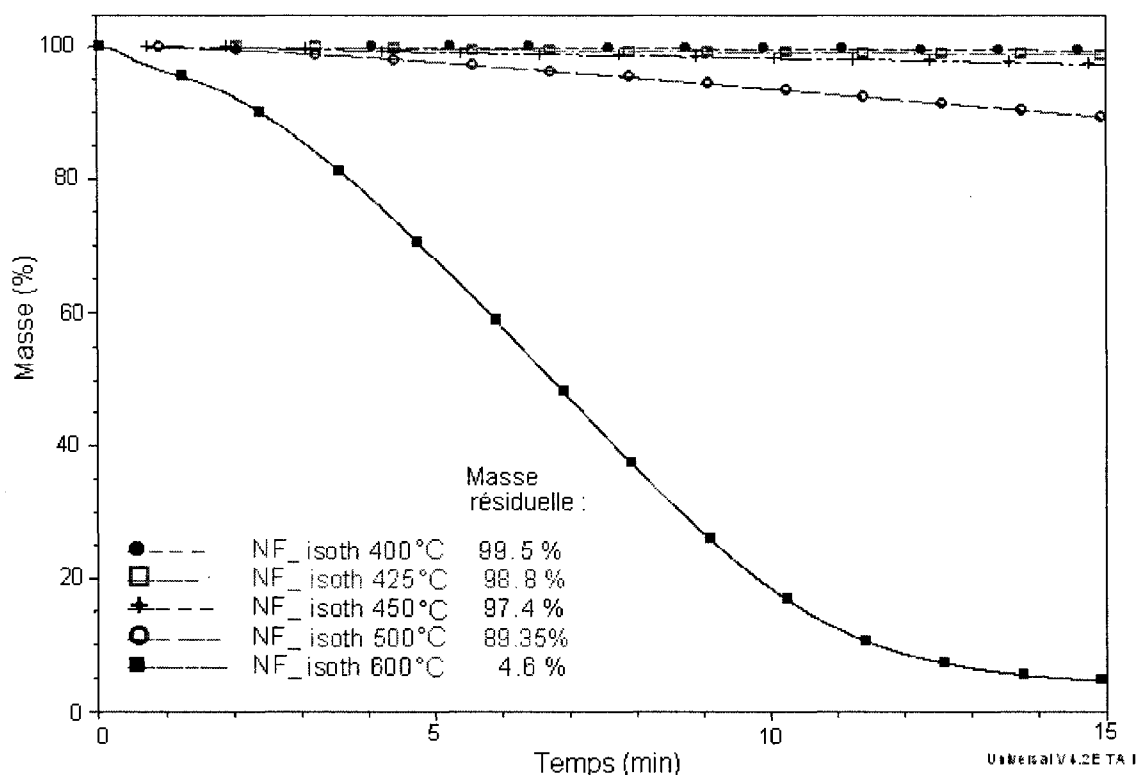


Figure 3. 17 : Dégradation des nanofibres dans le temps pour différentes isothermes.

La masse résiduelle de l'échantillon après l'isotherme de 15 min à 425°C est de 98,8%, donc celui-ci a subi une perte de masse de 1,2% seulement. Il est donc évident que la température optimale pour la fonctionnalisation thermique est de 425°C.

3.3.2.2 Vérification de l'intégrité des nanofibres après fonctionnalisation thermique

La Figure 3.18 présente des images MET des nanofibres de carbone après le traitement de graphitisation à 425°C. Visuellement, l'aspect global des NFC et leur structure ne paraît aucunement modifié par le traitement thermique. En principe, un réarrangement de la structure cristalline s'est produit, mais la diversité des structures présentes dans les NFC ne permet pas de vérifier cette modification. Une caractérisation avant et après traitement thermique par spectroscopie RAMAN ou par XRD sur un plus large

échantillonnage de NFC serait plus appropriée pour tirer des conclusions sur la cristallinité des fibres [119].

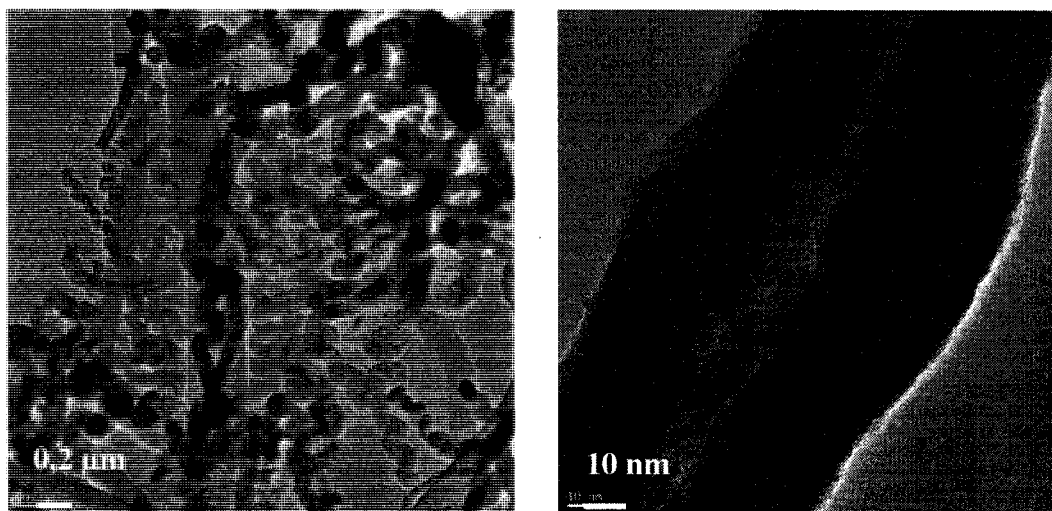


Figure 3. 18 : Effet de la fonctionnalisation thermique (15 minutes à 425°C) sur les NFC.

3.4 Diffraction des rayons X : une méthode de caractérisation alternative pour la cristallinité des nanoparticules de carbone

Lors d'un traitement (US, fonctionnalisation acide ou thermique, etc.) réalisé sur les nanoparticules de carbone, la cristallinité de celles-ci est modifiée, soit par l'agressivité du traitement aux acides forts, soit par l'énergie apportée par les ultrasons, ou bien la réorganisation cristalline des plans de graphite lors du traitement thermique de graphitisation. Les observations au MET (Figure 3.10) ont montré qu'un traitement de 3 h d'ultrasons à 35 kHz ne dégrade pas les nanotubes de Bayer Materials (NTbm) ni les NFC d'un point de vue global. De même, les observations au MET d'un traitement aux acides fort de 30 min sur les NFC ou les NTbm ne montre pas non plus de perte de cristallinité. La graphitisation des NFC n'a pas clairement montré d'amélioration de la cristallinité au MET. Cette technique d'observation permet effectivement d'observer les

plans cristallins du graphite des nanoparticules mais seulement sur de petites zones très localisées. Étant donné que dans un échantillon de quelques microgrammes de nanoparticules de carbone, la variabilité de la cristallinité est très grande, il est impossible de vérifier l'effet avant et après traitement sur la même particule. La technique d'échantillonnage du MET n'est donc pas suffisante pour avoir une idée de l'effet global de ces traitements sur la cristallinités des nanoparticules. Ainsi, la diffraction de rayons X (XRD) permet cependant de balayer une surface aplanie de nanoparticules de quelques cm^2 , donc un bon échantillonnage représentatif du matériau. Les pics de graphite des plans (002), (100) et (101) diffractent avec des angles légèrement différents et une aire différente sous les pics selon la qualité de la cristallinité du matériau. C'est donc une analyse plus qualitative que quantitative. Les spectres des nanoparticules de carbone après traitements aux US, fonctionnalisation chimique et thermique sont présentés à l'Annexe 17.

Il découle de l'analyse des spectres XRD que les ultrasons ont probablement donné assez d'énergie pour dégrader les parties amorphes des nanotubes. Pour la fonctionnalisation les mêmes observations que pour le traitement aux US, c'est-à-dire que les zones amorphes sont dégradées durant le traitement aux acides et éliminées lors du rinçage. Ce traitement aux acides forts est non seulement utilisé pour la fonctionnalisation des nanoparticules de carbone à des fins de meilleure adhésion avec la matrice, mais aussi elle est souvent utilisée pour la purification des nanotubes de carbone, c'est-à-dire l'élimination de carbone et autres formes amorphes. La graphitisation sur les nanofibres induit une amplification des pics déjà présents dans la poudre de NFC pures, suggérant une amélioration de la cristallinité grâce au traitement. Au contraire, le spectre des nanofibres après fonctionnalisation aux acides montre une augmentation de la phase amorphe et une diminution de la phase cristalline. Ces derniers résultats concordent donc avec les microscopies au MET des nanofibres après traitement aux acides.

3.5 Conclusions du chapitre

Diverses méthodes de caractérisation ont été employées pour conclure que la pré-dispersion des particules dans l'éthanol menait à une dispersion homogène, sans cependant apporter un réel renforcement du module à une concentration de 0,5%pds de NFC. La stabilité thermique est toutefois augmentée par cette méthode de fabrication. Il a également été montré que l'utilisation des US peut avoir un impact négatif sur les propriétés thermo-mécaniques s'ils sont utilisés sur une période prolongée après l'ajout du durcisseur anhydride. Leur utilisation n'a cependant pas d'impact sur la qualité de la structure des particules de carbone, même après plusieurs heures. Une technique de dispersion des particules dans le durcisseur a été élaborée afin de se dispenser de solvant, qui est complexe à évaporer et nocif pour l'environnement. Certaines difficultés ont été mises à jour, telle que la formation de bulle avant la cuisson, et ont été solutionnées.

Cependant, les renforcements procurés par les nanoparticules de carbone n'étant pas à la mesure de nos attentes, plusieurs méthodes de traitement de surface des particules ont été développées afin d'améliorer l'adhésion des particules avec la matrice époxy. Un protocole de fonctionnalisation chimique et thermique a été défini de manière à renforcer l'interface et donc apporter une amélioration des propriétés de la matrice.

CHAPITRE 4 -RÉSINE ÉPOXY RENFORCÉE PAR DES NANOPARTICULES DE CARBONE, DISPERSION ET CARACTÉRISATION DIÉLECTRIQUE

4.1 Présentation du chapitre

Ce chapitre présente le premier article de ce mémoire en lien avec le renforcement d'une résine époxy par des nanotubes et des nanofibres de carbone. Cet article a été soumis le 19 août 2008 à la revue *Materials Science and Engineering : Part A*. Ces travaux s'attachent à décrire la relation entre des propriétés thermo-mécaniques des nanocomposites et la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice selon le traitement de surface appliqué et la méthode de dispersion utilisée. Une méthode de caractérisation de la dispersion par mesures diélectriques y est présentée. Les Annexes 18 et 19 suivent l'article afin de faire l'état des essais complémentaires, à savoir la cinétique de polymérisation et la sédimentation des particules dans la matrice époxy.

4.2 Epoxy resin reinforced with carbon nanoparticles, dispersion and dielectric characterization

Isabelle Ortega, Catherine Billotte, Edu Ruiz

*Chair on Composites of High Performance (CCHP), Center for Applied Research on Polymers
and Composites (CREPEC), Mechanical Engineering Department,
École Polytechnique, Montréal (Québec) HC 3A7
<http://cchp.meca.polymtl.ca>
edu.ruiz@polymtl.ca*

4.2.1 Abstract

Carbon nanoparticles have shown to be promising reinforcing materials which can lead to high performance composite parts. While these nanoparticles have a high potential in polymer composites, they have a tendency to agglomerate during processing, reducing the mechanical properties of the matrix. Dispersion of nanoparticles in the resin is then critical to obtain the desired properties. When using electrically conductive fillers in polymers, its dispersion can be characterized through the dielectric constants of the mix. This research concerns the processing and characterization of an epoxy resin filled with carbon nanofibers and carbon nanotubes. These nanoparticles, after different chemical treatments, have been added to the epoxy matrix in various concentrations. The resulting products were mechanically tested with a Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA). Samples were also dielectrically tested using a Dielectric Analyzer in order to measure their conductivity as a function of the carbon nanoparticles concentration. Optical Microscopy and Electron Microscopy were performed to visualize the microstructure of the nanoparticles in the produced nano-reinforced material.

Key words:

nanocomposites, carbon nanotubes, carbon nanofibers, thermo-mechanical properties, dispersion, dielectric properties, electrical conductivity.

Glossary:

CNFs: carbon nanofibers

CNTs: carbon nanotubes

MWCNTs : multi wall carbon nanotubes

DGEBA: diglycidyl ether of bisphenol A

DMA: dynamic mechanical analyser

E: elastic modulus

phr: part per hundred resin

SEM: scanning electron microscopy

TEM: transmission electron microscopy

T_g: glass transition temperature

US: ultrasonication

4.2.2 Introduction

Composite manufacturing is a growing field in a wide range of industries such as aviation, automotive, medical and sports applications. Recently, carbon nanoparticles have started to be used as fillers in polymer matrix composites. Many studies [29, 120, 121] have shown an improvement of the polymer mechanical properties when adding small quantities of nanoparticles. Achieving a good dispersion of the fillers in the polymer is well known to be a key factor for these particles to take effect [122].

Modifying the electrical properties of polymer materials is being exploited in the industrial and research domains [5, 123, 124]. Characterizing nano-modified resins containing conductive fillers through dielectric measurements can provide insight on the material's microstructure such as nanoparticles dispersion. Electrical conductivity measurements consist in evaluating the ability of a material to transfer or store electrical loads. When nanometric reinforcements are added to a polymer matrix, the dielectric behaviour is strongly modified [125]. As shown in Figure 4.1, nanoparticles can be schematically represented by intercalated resistances R_a in the matrix while the dielectric polymer is represented by a resistance R_c in parallel with a capacitor C_c .

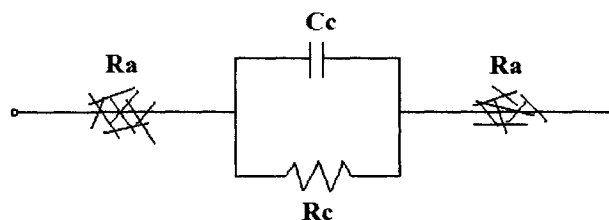


Figure 4. 1: Electrical scheme of a matrix (represented by R_c and C_c) loaded with carbon nanoparticles represented by stacked sticks (R_a).

At a specific concentration of carbon nanoparticles, the electrical properties of the polymer mix, change from an insulating to a conductive state. This phenomenon called the percolation threshold is created by the formation of continuous pathways of conductive fillers through the sample thickness. Previous studies [123, 126] have shown that the interparticle distance is responsible for current conduction and give information on strains undergone by the matrix. Bai et al. [39] showed that a reduction of the size of *MWCNTs* aggregates induces an increase in dielectric conductivity. At low *MWCNTs* contents (ie, below 1 wt %), the increase in conductivity due to deagglomeration is relatively small. At high contents, the increment in dielectric conductivity is very sharp. Martin et al. [46] noticed a sharper evolution of conductivity for short tubes than long, both at low *CNTs* concentrations. Bai et al. [39] and Martin et al. [46] both observed a higher tendency to agglomerate when shorter nanotubes are used. Therefore, the size of agglomerates plays an important role in the evolution of the conductivity near the percolation threshold. Besides, electrical properties above the percolation threshold should be influenced by the fillers length and aspect-ratio. Celzard et al. [127] studied the dependence of nanocomposites conductivity as a function of the aspect ratio of carbon fillers. Sandler et al. [5] compared the influence of the filler type on the percolation threshold. This threshold occurred at higher loadings for larger particles like carbon black compared to carbon nanotubes. Choi et al. [128] found a percolation threshold around 0.5 wt% for *MWCNTs* for high quality dispersions in a poly(vinyl acetate) matrix. Kovacs et al. [129] studied the dispersion of *MWCNTs* in a *DGEBA* epoxy resin above and below the percolation threshold in order to compare the efficiency of the dispersion techniques. They found that the percolation threshold values and the shape of the percolation curve are not based on the geometric occupancy of the volume (statistical percolation), but greatly depend on the processing conditions (dynamic percolation). Therefore, the very low percolation threshold obtained for this system has to be interpreted according to a theoretical model for colloidal suspension. This model fits well for nanotubes dispersion,

according to other authors [130]. Kovacs et al. [129] showed that the contact resistance between particles, which is directly linked to the inter-particle distance, is modified during the application of dispersion forces. A similar study made by Schöler et al. [125, 131] with carbon black particles concluded to a dispersion behaviour due to the processing conditions. In the same way, Pötschke et al. [132] characterized a polycarbonate/*MWCNTs* system, and made a link between the percolation threshold and dispersion conditions.

Numerous industrial applications of dielectric conductivity analysis are dealing with electrostatic discharge or aptitude to conduct current [123]. The challenge is to control the percolation threshold in order to minimize the filler content required to achieve a certain conductivity value. This will reduce weight and material cost. The dielectric percolation threshold analysis can be an easy way to improve the manufacturing process for applications requiring good mechanical properties.

In this work, mechanical and dielectric properties of an epoxy resin reinforced with carbon nanotubes and nanofibres have been studied. *DMA* measurements were carried out on test samples in order to study their thermo-mechanical behaviour, *SEM* microscopy was also used to visualize the agglomerations of carbon nanoparticles. Finally, dielectric measurements were carried out at different contents of carbon nanotubes to study the percolation threshold of the blend.

4.2.3 Experimental

Materials

The matrix material used in this work is a *DGEBA* epoxy resin (DER383 from Dow Chemicals). Two different curing systems were used: a) an anhydride hardener (80 phr) along with a tertiary amine catalyst (1.5 phr), and b) an amine hardener (23.9 phr). The carbon nanofibers (*CNFs*) used in this study were made by a sequestration process [112,

133]. Their structure is based on stacked conical graphene sheets. The diameter of *CNFs* varies from 13 to 144 nm and length varies from 10 to 100 μm . The multi-wall carbon nanotubes used in this study were supplied by Bayer Materials Company under the commercial name C150P Baytubes®. They have an outer diameter of 5 to 20 nm, for a number of concentric tubes from 3 to 15. Their length varies from 1 to 10 μm . Baytubes® have been shown to have excellent tensile strength ($> 10 \text{ GPa}$) and Young modulus (1 TPa), as well as exceptional thermal (2000 W/mK) and electrical (104 S/cm) conductivities.

Chemical treatment of carbon nanoparticles

The chemical treatment applied to all carbon nanoparticles used in this work is an acid functionalization. The objective is to graft $-\text{OH}$ groups on the carbon nanoparticles surface, enabling covalent bonds to form between carbon nanoparticles and epoxy during cure [50, 134]. The *CNTs* and *CNFs* were sonicated in a 3:1 ratio of pure strong acids $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, and then filtered through an 800 nm porous acid resistant filter under vacuum to accelerate the filtration. *CNFs* were also functionalized with HNO_3 and with a ratio 1:10 of the $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ mix and distilled water. The functionalized particles were first washed with NaOH and HCl to remove the strong acids, and then with distilled water until a neutral pH was obtained. The particles were finally dried in an oven at 100°C for 60 minutes, prior to mix with the epoxy resin.

Dispersion techniques

In this study, ultrasonication was used to disperse the nanoparticles in the resin. Since two different hardeners were used with the *DGEBA* resin, a dispersion methodology was conceived for each of these blends.

The dispersion technique for the samples cured with the anhydride hardener was as follow:

- a) Carbon nanoparticles are dispersed in ethanol in an ultrasonic bath at a frequency of 40 kHz.
- b) *DGEBA* epoxy resin is added to the ethanol/carbon nanoparticles mix.

- c) Ethanol is evaporated by placing the blend on hot plate at 80°C under fume hood and gently stirred during 3h.
- d) The anhydride hardener and the catalyst are added in stoichiometric proportions and the blend is manually homogenised and poured into an open mould.
- e) After degassing under vacuum during 10 min, the resin system is cured in the oven at 145°C during 1h.

The dispersion technique for the samples cured with the amine hardener was as follow:

- a) The nanoparticles are poured into the amine hardener and the blend is stirred at 500 rpm for 1 min to deagglomerate the solid particles. After sonification for 60 min at 80°C, the blend is stirred again to ensure good distribution of the nanoparticles in the amine hardener.
- b) The blend is cooled to room temperature and the resin is added manually in stoichiometric proportions.
- c) The resin system is molded and cured in the oven at 100°C during 2 h, demolded and post-cured at 165°C during 1h.

The advantage of the last method is to eliminate the use of a dispersion solvent where residual traces may affect the nanocomposite properties. Furthermore, in order to compare the dispersion processes in ethanol or in hardener, the *CNTs* were also pre-dispersed in ethanol before the addition of the amine hardener and the epoxy.

4.2.4 Characterization

Thermo-mechanical tests

Thermo-mechanical tests on nano-reinforced epoxy samples were carried out on a Q800 *DMA* from TA Instruments using a three-point bending clamp. Test samples were 60 × 10 × 3 mm sized. The storage modulus was measured as a function of temperature over a range from 30°C to 200°C and a rate of 3°C/min. Tests were carried out with a 0.08 %

strain amplitude and a frequency of 1 Hz. The glass transition temperature (T_g) was finally determined from these thermo-mechanical tests.

Microscopy

Optical microscopy was carried out on liquid samples to visualize the dispersion state at a magnification of 50X to 200X. Electron microscopy was carried out on cured nanocomposites samples to observe their morphology and dispersion state. Two different *SEM* apparatus were used: a conventional *SEM* equipped with a Tungsten filament (JEOL JSM 840) and a high resolution *SEM* equipped with a field emission gun (Hitachi S-4700). Test samples were polished for conventional *SEM*, and prepared by ultramicrotomy for the high resolution *SEM* and *TEM* observations. The *TEM* used was a JEOL JEM-2100F field emission gun to a 200 KV voltage.

Dielectric measurements

The dielectric measurements were performed using the Eumetric Micromet device from NETZCH Instruments. The dielectric sensor is composed of two rectangular copper electrodes faced through the thickness of the sample, as illustrated on Figure 4.2. The conductivity evolution was measured as a function of the filler content. Since the electrical conductivity is sensitive to the excitation frequency, insulating materials with low conductivity are detected at low frequencies whereas conductive materials are detected at high frequencies. Therefore the measurements were done at different frequency scales varying from 1 to 10000 Hz depending on the conductivity of the material.

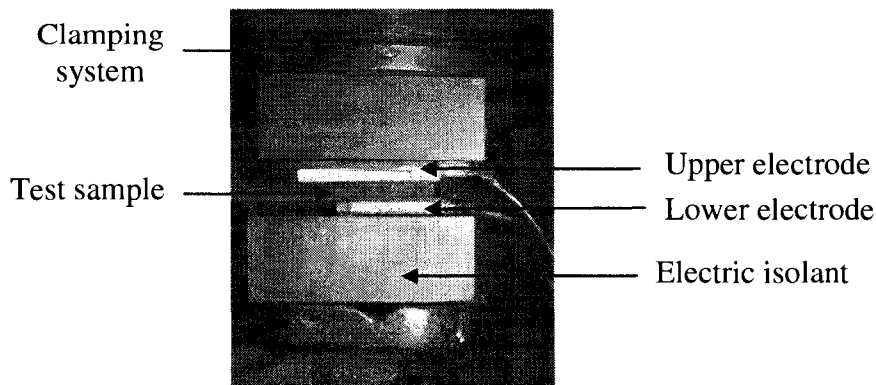


Figure 4. 2: Detail of the fixture used to measure dielectric properties.

4.2.5 Results

Thermo-mechanical behaviour of CNFs/epoxy-anhydride nanocomposites

Figure 3 shows the evolution of the storage modulus (E) as a function of temperature for different concentrations of *CNFs* varying from 0.3 to 5 wt%. For these experiments, the dispersion time for *CNFs* in ethanol was kept constant at 1h. The storage modulus values at 40°C and the T_g of each test are reported on Figure 4.4. The glass transition temperature (T_g) value was determined as the inflection point of the curves on Figure 4.3.

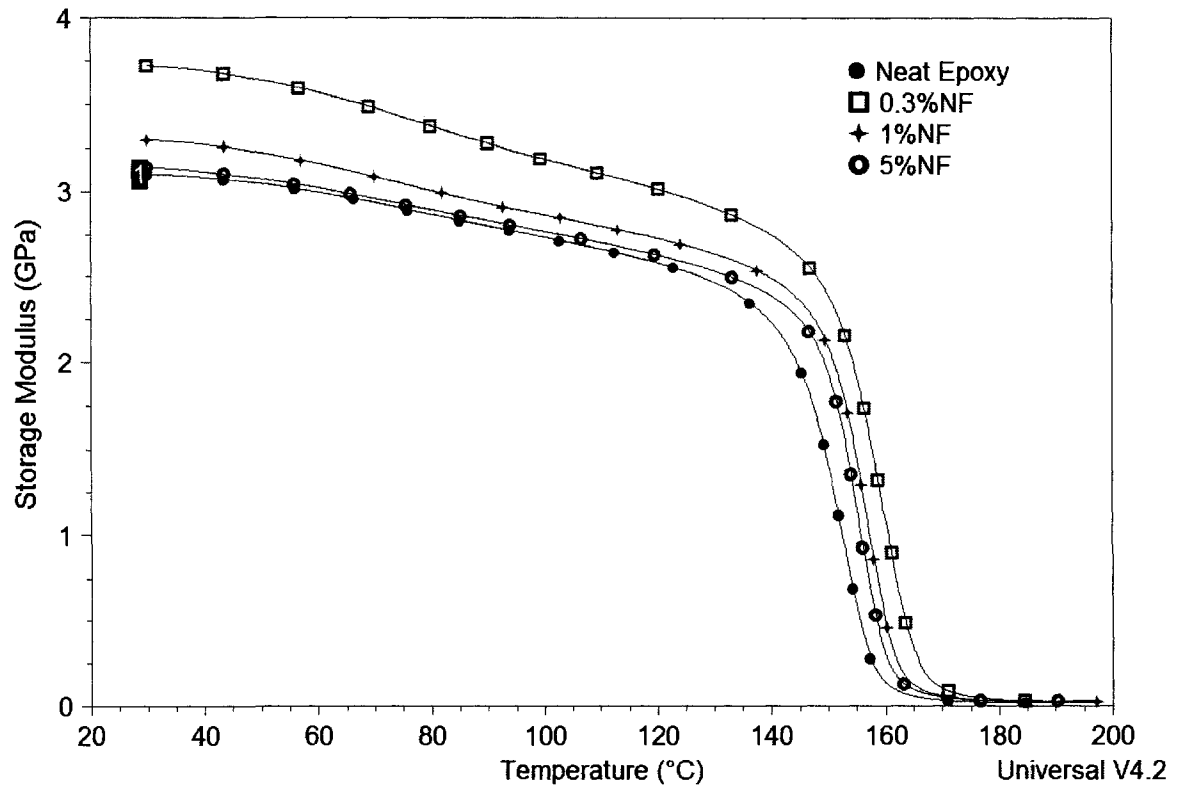


Figure 4. 3: DMA flexural tests of *CNFs*/epoxy-anhydride cured nanocomposites for various concentrations of *CNFs*.

An improvement of 13% in the storage modulus and 7°C over the T_g is observed for samples containing 0.3 wt% of *CNFs*. The addition of 1 and 5 wt% of *CNFs* induced a small decrease in the storage modulus and a slight improvement in T_g compared to the neat epoxy. These results may be explained by the use of a constant dispersion time of 1h mixing in ethanol. This mixing technique may be optimal to disperse small concentrations of *CNFs*, but should be optimized for higher concentrations, in order to properly deagglomerate the *CNFs*.

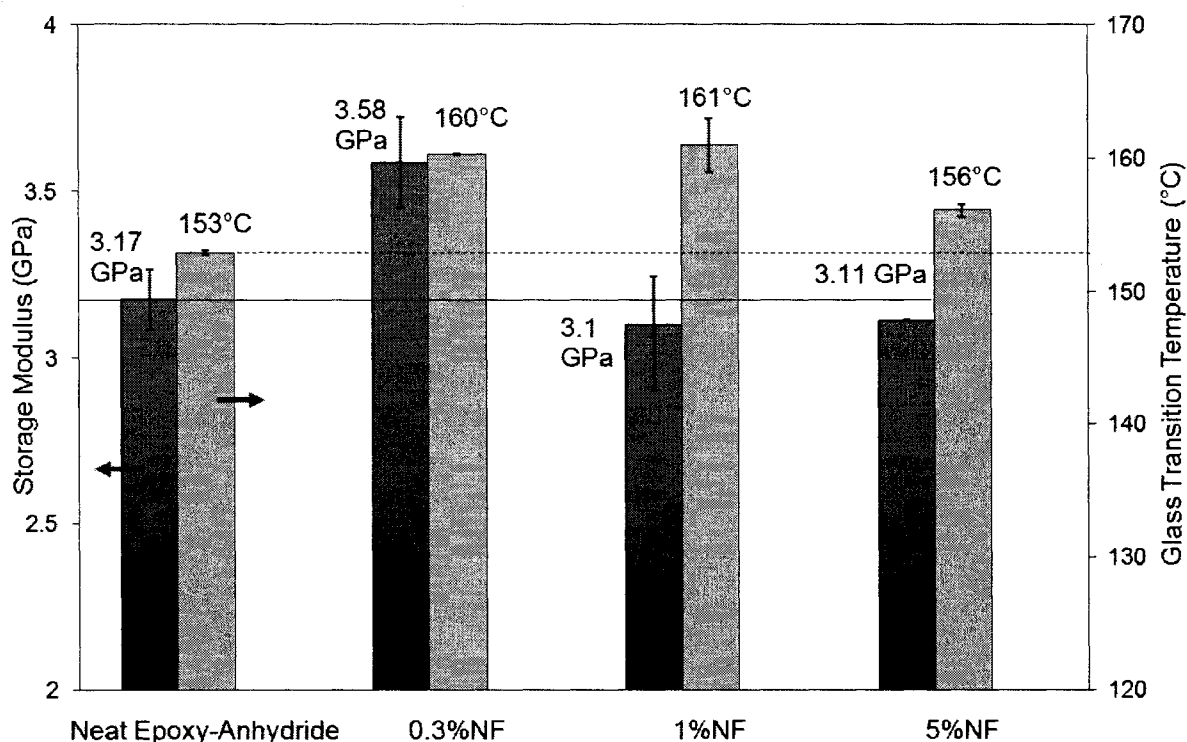


Figure 4. 4: Storage Modulus and T_g values of *CNFs*/epoxy-anhydride cured for various concentrations (DMA flexural test).

Effect of US time on thermo-mechanical behaviour of CNFs/epoxy-anhydride nanocomposites

Figure 4.5 shows the influence of *US* mixing time of *CNFs* in ethanol on the storage modulus at 40°C and *T_g* for samples containing 1 wt% of *CNFs*. An improvement of 11% in the storage modulus is observed for the non ultrasonicated sample. Samples prepared with 1h and 3h of *US* show practically no increase in *E* compared to the neat resin system. The *T_g* however is decreased (-2°C) for the non *US* dispersed nanocomposite while it is much higher (+9°C) for the 1h and 3h *US* dispersed nanocomposites. The *T_g* results suggest that when the *US* time period in ethanol dispersion is increased, the softening of the final material happens to higher temperature, whereas when *CNFs* are not pre-dispersed, the *T_g* decreases. *US* decreases agglomerates size improving the dispersion of the individual *CNFs*. After curing, *CNFs* may act as obstacles to the movement of thermoset molecules at high temperature resulting in an increased *T_g*. These observations apply only for concentration of 1 wt% of *CNFs* in the epoxy-anhydride system. It was noticed that the required *US* time in ethanol should be optimized based on *CNFs* concentration. A highly concentrated suspension of *CNFs* requires increased energy to de-agglomerate bundles of particles.

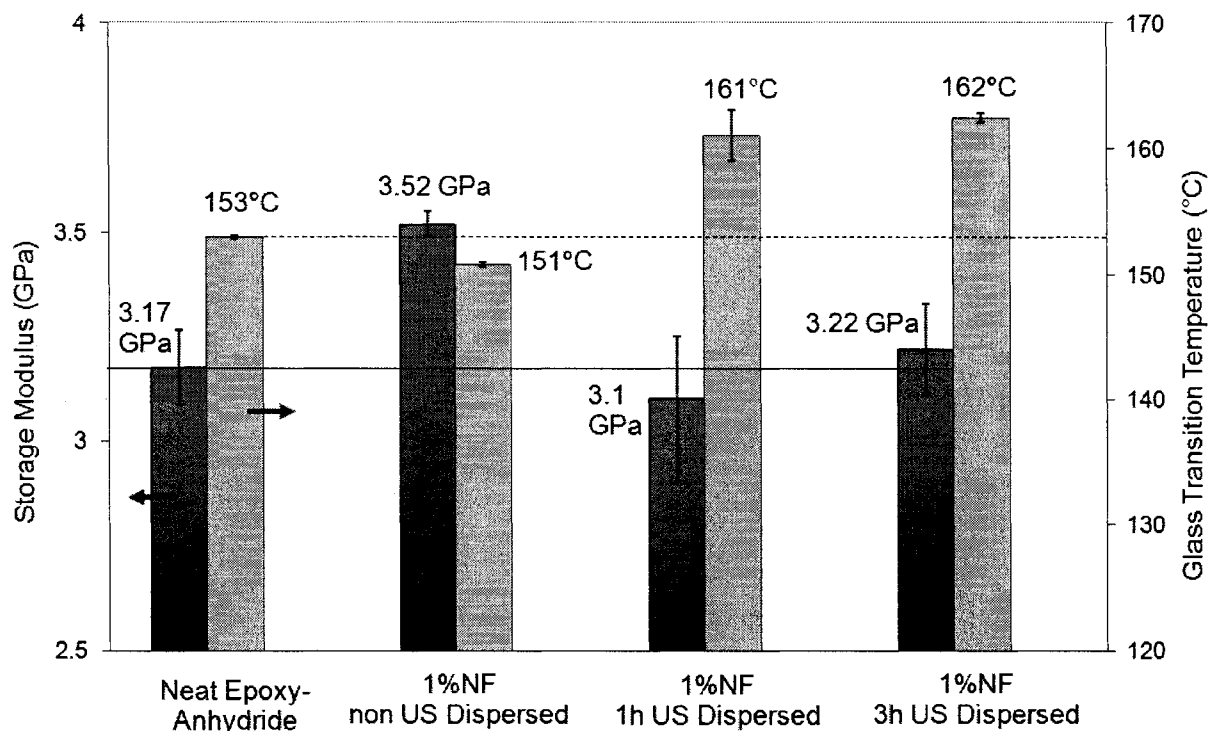


Figure 4. 5: Storage Modulus and T_g values of *CNFs*/epoxy-anhydride cured for various dispersion times in ethanol (DMA flexural test).

Effect of acid functionalization on thermo-mechanical behavior of CNFs/epoxy-amine nanocomposites

It is expected that the acid functionalization of *CNFs* improves their adhesion to the epoxy matrix. However, preliminary tests showed that a treatment of around 30 min in pure acid (ratio 3:1 of sulphuric and nitric acids) degraded the structure of the *CNFs*. Therefore less aggressive treatments were applied to these particles such as a 5 min treatment with pure sulphuric acid, a 30 min treatment in a ratio 1:5 of diluted sulphuric acid and distilled water and a 10 min treatment with nitric acid.

As shown in Figure 4.6, the maximum decrease in E (-4.3%) is recorded for 30 min functionalization and the best improvement, which is quite negligible, is obtained for test samples containing non-functionalized *CNFs*. In all cases, the T_g decreases for the *CNFs*

reinforced system compared to neat epoxy-amine. However, the 5 min acid treated *CNFs* show an increase of 10°C compared to non-functionalized samples. This poor improvement of the mechanical properties could be due to several reasons such as a poor surface adhesion, a bad dispersion, a re-agglomeration of the particles during curing process or a degradation of the *CNFs* during acid treatment.

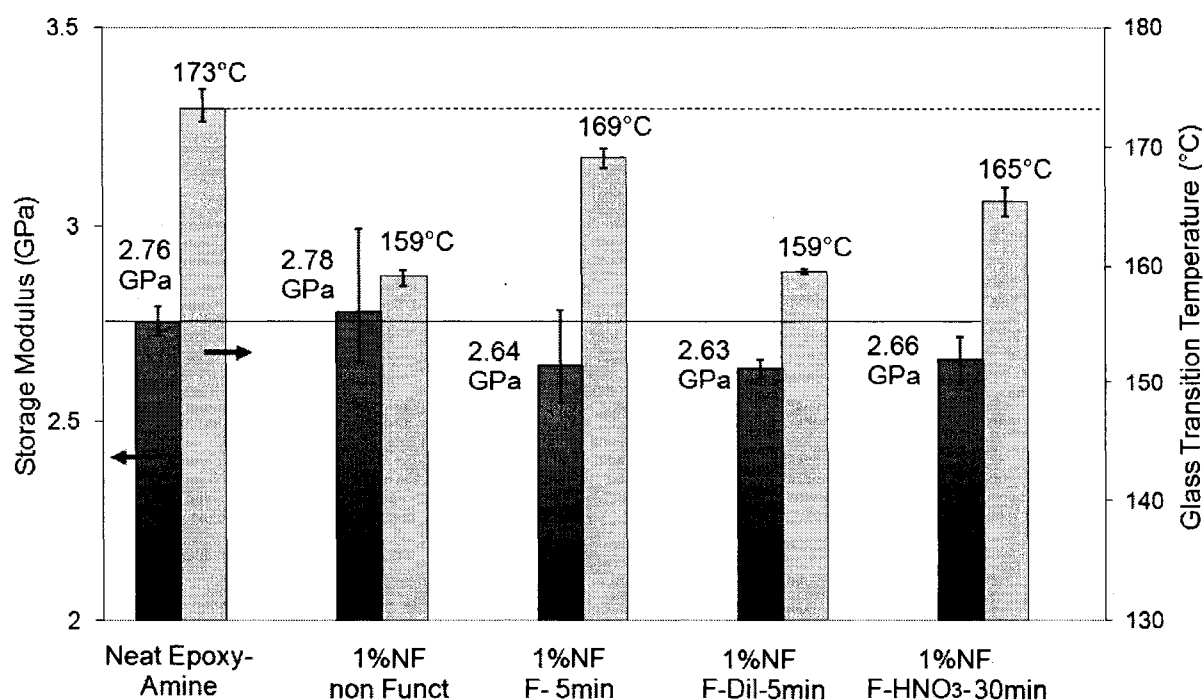


Figure 4. 6: Storage Modulus and T_g values of *CNFs*/epoxy-amine cured for various types of functionalization (DMA flexural test).

Effect of acid treatment on thermo-mechanical behaviour of CNTs/epoxy-amine nanocomposites

Different acid treatment times from 5 to 60 min were applied to the *CNTs* before being embedded in the epoxy matrix. For these tests, only samples containing 0.5 wt% *CNTs* were studied. As shown in Figure 4.7, nanocomposites prepared with non functionalized *CNTs* show an improvement of the storage modulus of 8.7% but a lower T_g (-2°C)

compared to the neat epoxy/amine. When acid functionalization is applied to the *CNTs*, a drop of the storage modulus and glass transition temperature is observed. Only the sample functionalized during 5 min showed a slight increment on both storage modulus and T_g . These results indicate that the $H_2SO_4:HNO_3$ treatment used in this work may degrade the physical structure of the *CNTs*. Then, in order to graft $-OH$ groups to the *CNTs* surface, a short acid functionalization time less than 5 min should be used.

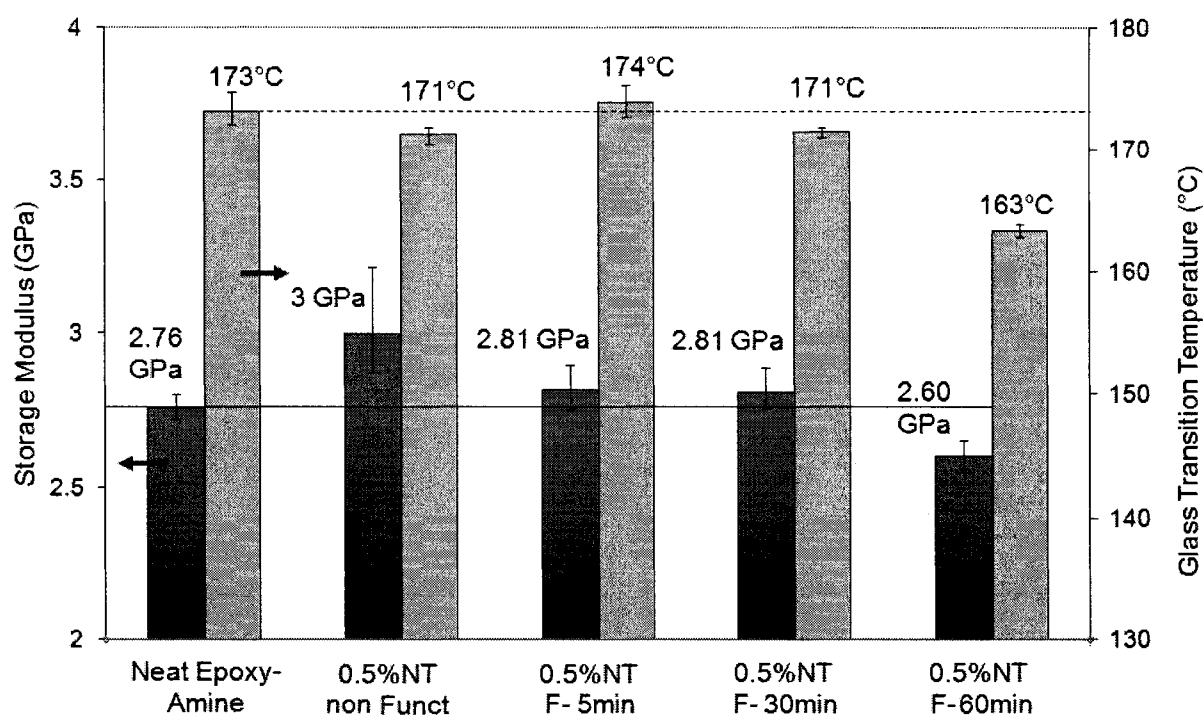


Figure 4. 7: Storage Modulus and T_g values of 0.5 wt% *CNTs*/epoxy-amine cured for various times of functionalization (DMA flexural test).

*Combined effect of functionalization and mixing method on thermo-mechanical behaviour of *CNTs*/epoxy-amine nanocomposites*

According to the previous analyses, different dispersion techniques were applied to *CNTs* samples functionalized in pure acids during 5 min. The dispersion technique presented in this work involves pre-dispersing the *CNTs* in ethanol before mixing them with the epoxy resin and the amine hardener. A second dispersion technique has also been evaluated. It

consists of dispersing the *CNTs* directly into the amine hardener before mixing with the epoxy resin. As shown in Figure 4.8, the addition of 0.5 wt% of *CNTs* resulted in an increased storage modulus for all cases. Dispersing the non-functionalized *CNTs* in the amine hardener induces an improvement of the storage modulus of 8.7%. Dispersing the functionalized *CNTs* in the amine hardener resulted in 9.4% improvement of *E*. When dispersing the *CNTs* in ethanol, the storage modulus increased of 6% even with non functionalized and functionalized *CNTs*. The glass transition temperature shows an inverse behaviour. A decrement of 16°C is observed on the samples with functionalized *CNTs* dispersed in the amine hardener while an increment of 7°C is observed on the samples with functionalized *CNTs* dispersed in ethanol. For the 4 samples preparation techniques tested in this study, the pre-dispersion of the functionalized *CNTs* in ethanol seems to give the best results.

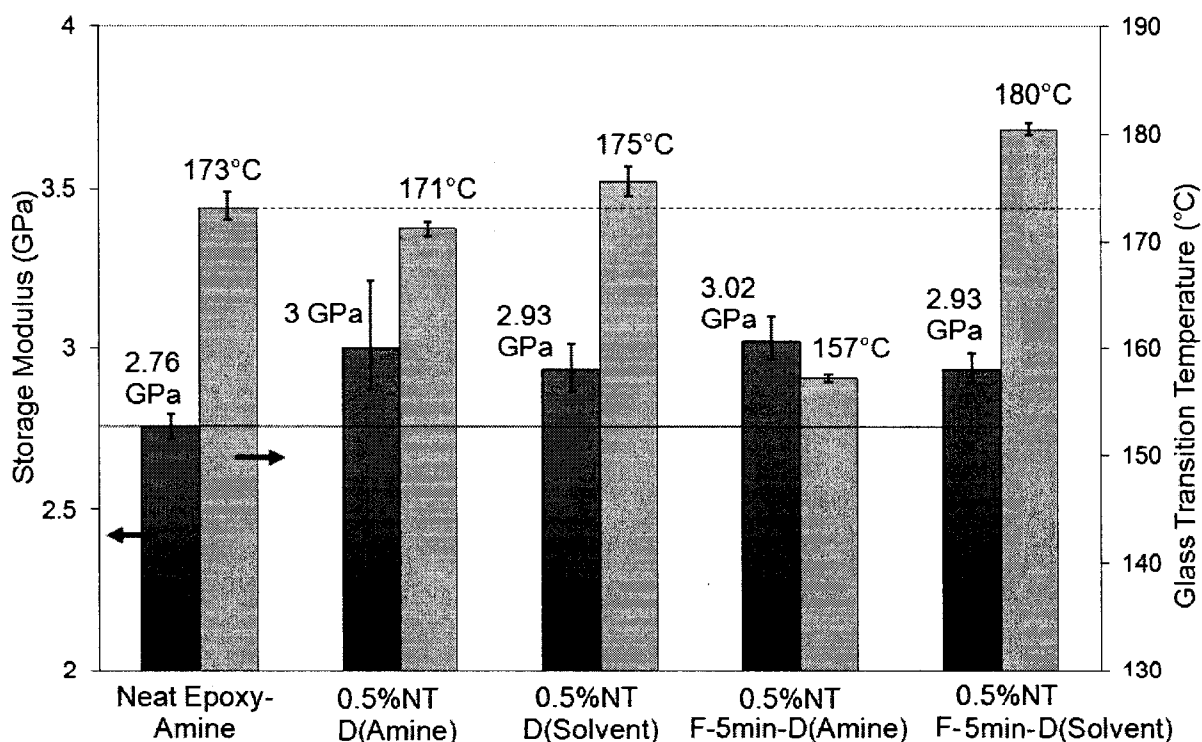


Figure 4. 8: Storage Modulus and T_g values of *CNTs*/epoxy-amine cured for various methods of preparation (DMA flexural test).

Scanning Electron Microscopy observations

The SEM micrographs presented in Figure 4.9 illustrate the dispersion of non-functionalized (a) and functionalized (b) *CNFs* in the epoxy/amine matrix. Large agglomerates of around 20 μm were found in the sample containing non functionalized *CNFs*. The sample containing 5 min acid functionalized *CNFs* showed less agglomeration. Figure 4.10 shows a high resolution SEM picture of 5 min functionalized *CNFs* embedded in the epoxy-amine matrix. The high resolution SEM observations confirmed that functionalized *CNFs* are well dispersed in the epoxy matrix, where small agglomerates close to the *CNFs* size are observed.

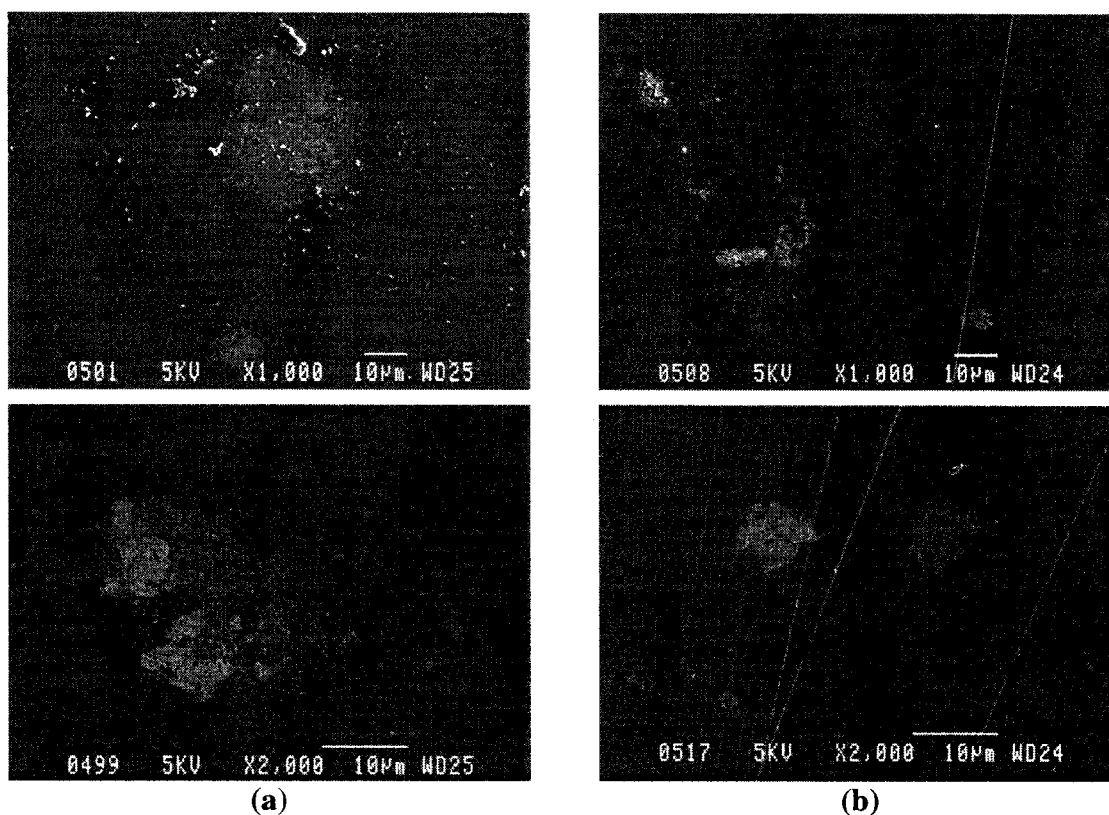


Figure 4. 9: SEM micrographs of amine cured epoxy containing (a) non functionalized *CNFs* and (b) 5 min functionalized *CNFs*.



Figure 4. 10: High Resolution SEM image of 5 min functionalized *CNFs*/epoxy-amine cured.

Based on these results, an acid functionalization time period of 5 min seems to help the *CNFs* dispersion in the epoxy resin. These SEM observations are helpful in understanding the thermo-mechanical results of Figure 4.7. Large agglomerates in samples containing non-functionalized *CNFs* could be associated to the decrease of T_g . However, this microstructure is also associated to a slight increase of the storage modulus. Hence, pure *CNFs* induce a better potential of mechanical reinforcement of the matrix compared to functionalized *CNFs*, whose graphitic structure may have been damaged by the strong acid treatment, resulting in a poorer reinforcement. Therefore the functionalization of *CNFs* decreases the storage modulus. However, the sample prepared with a 5 min functionalization shows enhanced T_g compared to non-treated *CNFs* which is associated to smaller agglomerate. This gain in thermo-mechanical stability could be related to the limitation of the resin matrix mobility around the particles due to the interfacial interaction created by the acid functionalization. Short acid functionalization time is a compromise between de-agglomeration of the particles and increase of storage modulus.

Figure 4.11 illustrates microstructures of *CNTs*/epoxy-amine system. Structure presented in Figure 4.11 (a), containing 1h functionalized *CNTs* (dispersed in the hardener), show agglomerates larger than 20 μm , whereas the structure presented in Figure 4.11 (b),

containing 5 min functionalized *CNTs* (dispersed in ethanol) show very small agglomerates of around 3 μm . These observations lead to the conclusion that the microstructure of *CNTs*/epoxy-amine system is modified due to acid pre-treatment of particles and mixing method. Large agglomerates were formed for longer functionalization time resulting in a decrease of storage modulus and T_g (see Figure 4.8). These agglomerates create stress concentrations and reduce the matrix strength. Shorter functionalization time and pre-dispersion in ethanol enhance an improvement of dispersion state, resulting in higher storage modulus and T_g . A good dispersion increases the nanocomposite surface area, improving the load transfer resulting in good adhesion hence, enhancing the storage modulus. Moreover, individual particles intimately embedded in the matrix prevent polymer molecules movements at high temperature resulting in T_g improvement.

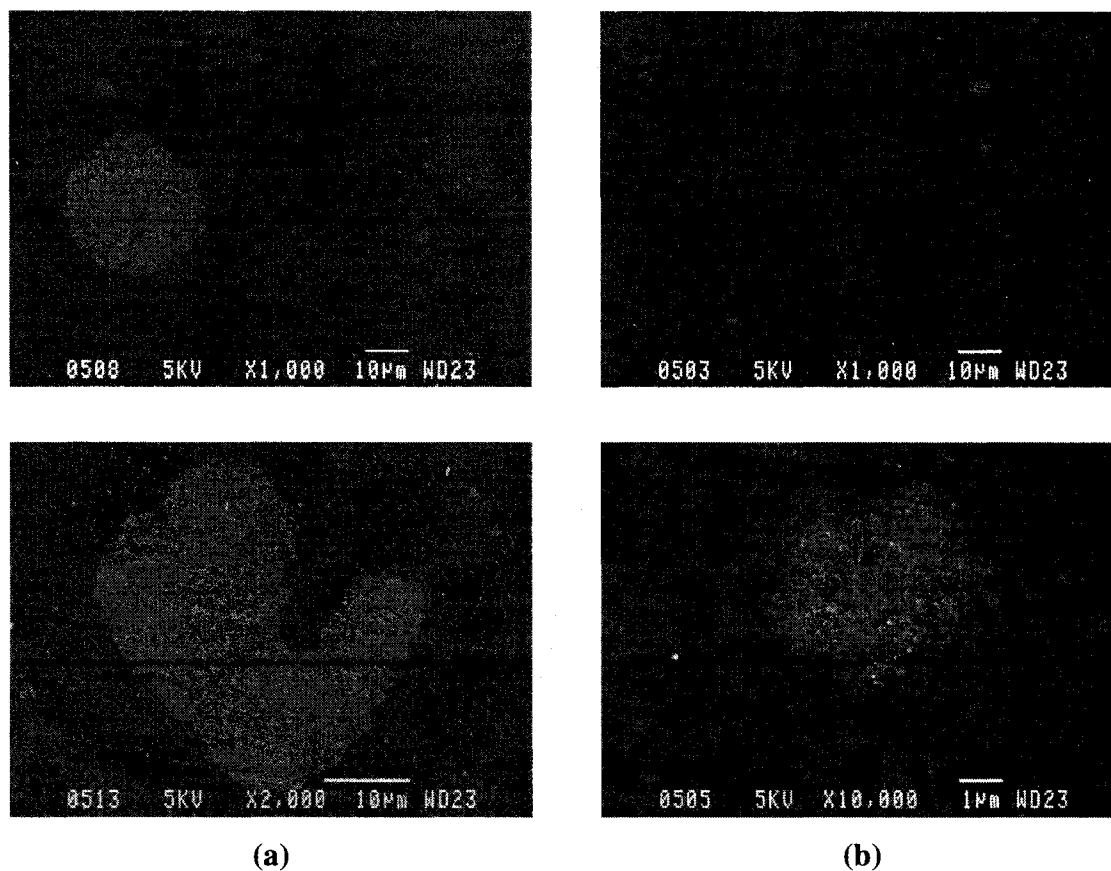


Figure 4. 11: SEM micrographs of *CNTs*/epoxy-amine cured nanocomposites

containing 1h functionalized *CNTs*, dispersed in the hardener (a)
and 5 min functionalized *CNTs*, dispersed in ethanol (b).

Dispersion quality of CNFs/epoxy-anhydride by dielectric measurements

The dispersion quality of the nano-reinforced system could be evaluated by the determination of the percolation threshold by dielectric measurements. The shape of the percolation curve greatly depends on the orientation, density, links and size of aggregates. The *CNFs*/epoxy-anhydride system was studied using dielectric measurements in order to analyze the quality of dispersion for the various mixing method. Several concentrations were studied and Figure 4.12 shows their resulting electrical conductivity as a function of filler content. The test specimen without *US* treatment in ethanol presents a slower transition than *CNFs*/epoxy prepared with 3h *US* dispersion. For the latter, the electrical conductivity plateau is reached at a lower concentration of *CNFs*.

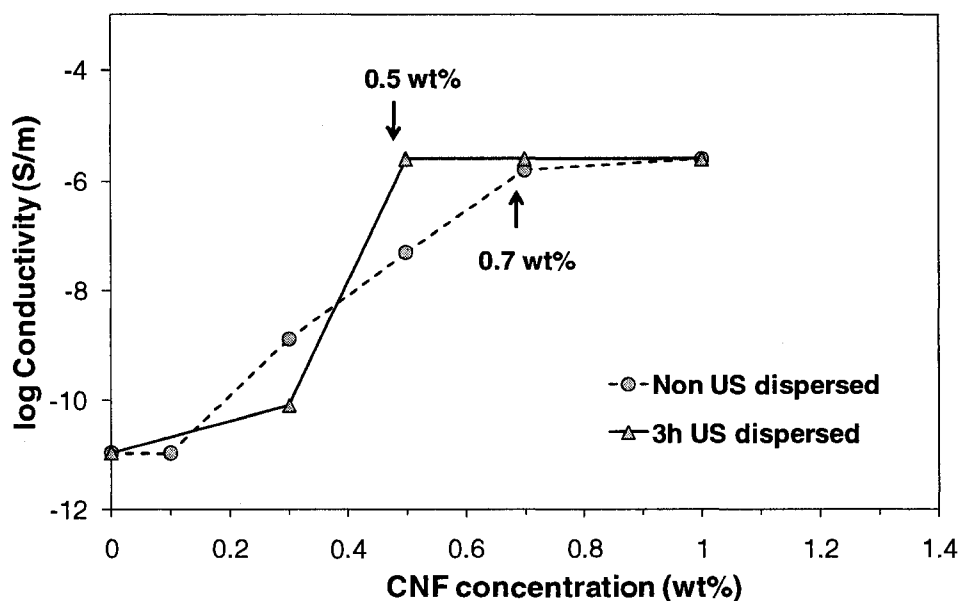


Figure 4. 12: Dielectric conductivity of CNFs/epoxy-anhydride cured nanocomposites with and without ultrasonication.

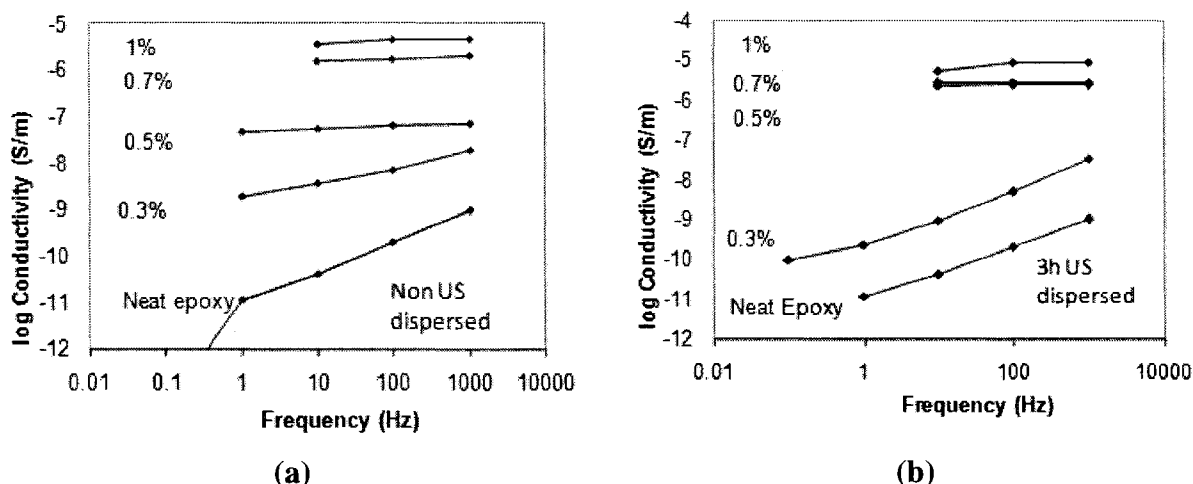


Figure 4. 13: Evolution of dielectric conductivity of *CNFs*/epoxy-anhydride cured nanocomposites Non *US*-dispersed (a) and 3h *US*-dispersed (b).

The percolation thresholds values of both nanocomposites have been measured to differentiate their microstructure. Figure 4.13 (a) and (b) illustrate the evolution of the dielectrical conductivity as a function of frequency, for different concentrations of *CNFs* and for both types of dispersions. For samples without *US* treatment in ethanol (Figure 4.13 (a)), the independence of the conductivity to frequency shown by a plateau appears between 0.5 and 0.7 wt% of *CNFs* content whereas for samples dispersed in ethanol (Figure 4.13 (b)), the plateau is reached between 0.3 and 0.5 wt%. Hence, the percolation threshold is fixed to 0,7 wt % for the non *US* dispersed *CNFs*/epoxy system and 0,5 wt% for the 3h dispersed *CNFs*/epoxy system. These connections are pathways to conduct electrons and reach final conductivity, shown by the plateau on Figure 4.12. The microstructure of the 3h dispersed sample is more disentangled as confirmed by optical microscopy observations in Figure 4.14. As the *US* dispersion time increases, the dispersion state shows improvement and after 3h of *US* treatment (see Figure 4.14 (c)), the particles are well distributed. By comparing the dielectric measurements (Figure 4.12), it reveals that with good dispersion, small concentration of conductive fillers (0.5 wt%) leads to a faster jump of electrical conductivity.

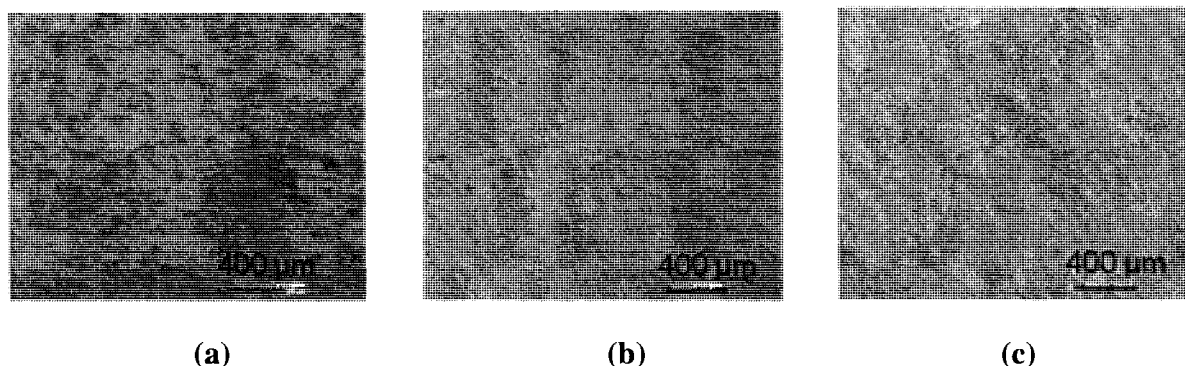


Figure 4. 14: Optical micrographs of 0.5 wt% *CNF* epoxy-anhydride after several *US* dispersion times (a) Non *US*-dispersed, (b) 1h *US*-dispersed and (c) 3h *US*-dispersed.

Relation between dielectric measurements and morphology of nano-fillers

Figure 4.15 shows some dielectric results as a function of *CNFs* concentration for different structures. The effects of the hardener, the concentration of filler, and resulting morphology are related to dielectric conductivity. Considering the influence of the hardener type, the dielectric measurements for *CNFs*/epoxy prepared with both amine and anhydride hardeners are presented in Figure 4.15. Epoxy/amine nanocomposites containing up to 1 wt% of *CNFs* do not show a conductivity jump, behaving like a neat insulating resin. This dielectric behaviour compared to the previous *SEM* micrographs (Figure 4.9(a)), could be related to the large agglomerates present in the samples, which prevent electrical conduction through their thickness. The particles dispersion is very dependent on the hardener's ionic conductivity, which may be responsible for the gap between the conductivity behaviour of the two hardener systems.

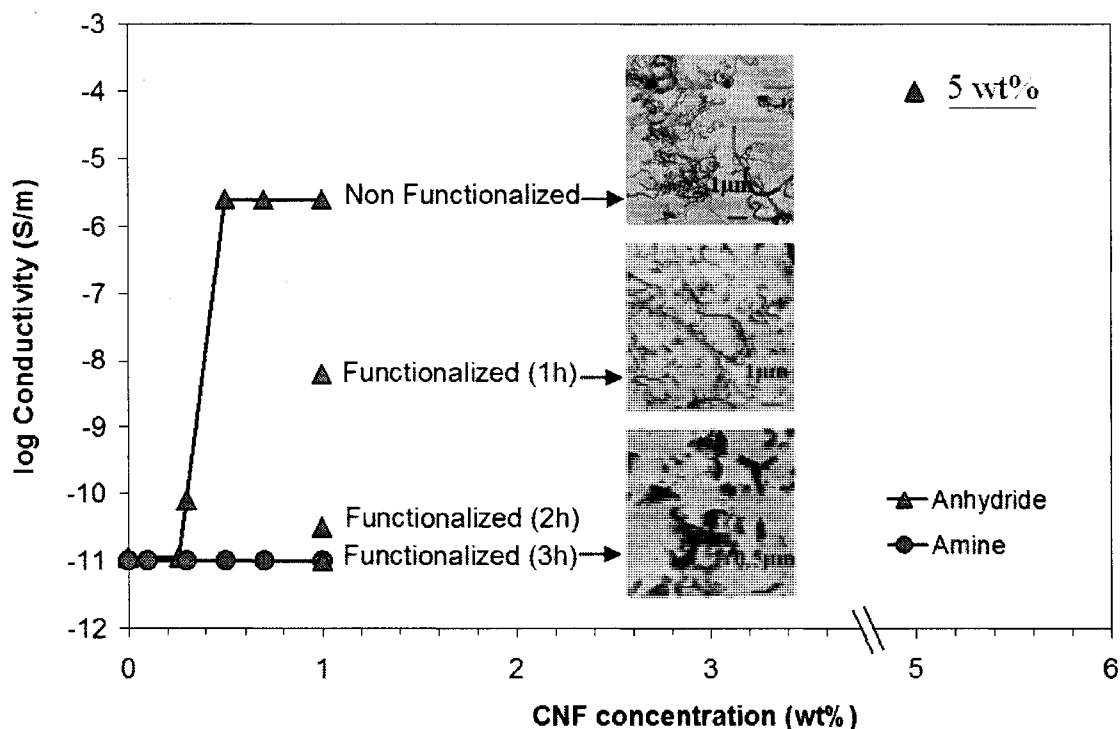


Figure 4. 15: Dielectric measurements of various types of *CNF*/epoxy samples.

The morphology of the acid functionalized conductive fillers in *CNFs*/epoxy samples was also related to conductivity measurements. The conductivity value for 1 wt% pure *CNFs* ($10^{-5.5}$ S/m) is reduced to 3 orders of magnitude for a functionalization of 1h ($10^{-8.2}$ S/m), and is reduced to half for 2 h of functionalization ($10^{-10.5}$ S/m). Finally the conductivity is reduced to 10^{-11} S/m for 3 h of functionalization. As shown on the *TEM* micrographs related to the corresponding functionalization times, as the treatment time increases, the damage to the fibers increases, resulting in reduced fiber length, which could be directly associated to lower electrical conductivity. We can conclude into a direct relation between electrical conductivity, morphology and aspect ratio of the fillers. For 5 wt% *CNFs*/epoxy, electrical conductivity is 10^{-4} S/m. This higher value (compared to $10^{-5.5}$ S/m for 1 wt%) is directly related to *CNFs* content. After the percolation threshold, the conductivity is reaching a plateau and then it is linearly increasing in proportion with the conductive nano-fillers concentration.

4.2.6 Concluding remarks

In this work, nanocomposites were produced with an epoxy resin filled with *CNTs* and *CNFs*. In this study, four parameters were considered: carbon nanoparticles type, resin hardener, surface treatment of particles, and dispersion method used. The thermo-mechanical properties of the produced nanocomposites were measured in a *DMA* instrument. Dispersion of the nanoparticles in the resin was observed by microscopy. Finally, dielectric measurements were performed in a Eumetric system.

It was observed that a low concentration of *CNFs* (i.e. 0.3 wt %) on the epoxy-anhydride system resulted in improved mechanical properties than at high concentrations for an equal dispersion time. Increasing the dispersion time in the solvent leads to an increase of *T_g* but no change in storage modulus is observed. The dielectric measurements on the *CNFs*/epoxy-anhydride system showed a lower percolation threshold for nanocomposites processed with long *US* time, compared to nanocomposites processed without *US* dispersion. It can be concluded from the combination of mechanical and dielectric tests, that longer *US* time results in a better dispersion of the carbon nanoparticles that leads to improved mechanical properties and percolation threshold.

In both tested resin systems, short functionalized times induced a better dispersion of the nanoparticles and a higher *T_g*. These results also showed that increasing functionalization time leads to degradation of *CNFs*, leading to lower storage modulus and *T_g*.

For the *CNTs*/epoxy-amine system, a better dispersion was observed when the *US* bath was used with the nanoparticles dissolved in ethanol. The dispersion of the *CNTs* in the amine hardener resulted in particles agglomeration and lower thermo-mechanical properties. A short time of acid-functionalization combined with *US* dispersion in ethanol resulted in the highest increase of storage modulus and *T_g*. A clear link can therefore be done between the size of agglomerate and the evolution of *T_g*. Better dispersion of carbon fillers (i.e. less agglomerates) results in a better thermal stability. In order to

confirm the role of adhesion interface in the improvements of mechanical properties, fracture test should be observed by *SEM* microscopy.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Chair on Composites of High Performance (CCHP), the Center for Applied Research on Polymers and Composites (CREPEC), the Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) and the Fonds Québécois pour la Recherche sur la Nature et les Technologies (FQRNT). Authors would like to express their gratitude towards the Department of Mechanical Engineering of École Polytechnique de Montréal.

References

- [29] R. Sadeghian, S. Gangireddy, B. Minaie, and K.-T. Hsiao, "Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 1787-1795, 2006.
- [120] S. Kumar, T. Rath, R. N. Mahaling, C. S. Reddy, C. K. Das, K. N. Pandey, R. B. Srivastava, and S. B. Yadaw, "Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 141, pp. 61-70, 2007.
- [121] Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, and S. Jeelani, "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 426, pp. 221-228, 2006.
- [122] P. Guo, X. Chen, X. Gao, H. Song, and H. Shen, "Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 3331-3337, 2007.
- [5] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy

- matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, vol. 40, pp. 5967-5971, 1999.
- [123] L. Flandin, Y. Brechet, and J. Y. Cavaille, "Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 895-901, 2001.
 - [124] 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.
 - [125] R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, and H. P. Wentzel, "Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, pp. 1741-1746, Mar 1997.
 - [126] J.-M. Park, D.-S. Kim, S.-J. Kim, P.-G. Kim, D.-J. Yoon, and K. L. DeVries, "Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique," *Composites Part B: Engineering*, vol. 38, pp. 847-861, 2007.
 - [39] J. B. Bai and A. Allaoui, "Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites--experimental investigation," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, pp. 689-694, 2003.
 - [46] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2309-2316, 2004.
 - [127] M. E. Celzard A, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Marêché JF, "Critical concentration in percolating systems containing a high aspect-ratio filler," *Phys Rev B*, vol. 53, pp. 6209-14, 1996.
 - [128] C. S. Choi, B. J. Park, and H. J. Choi, "Electrical and rheological characteristics of poly(vinyl acetate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 1170-1173, 2007.
 - [129] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, and W. Bauhofer, "Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 922-928, 2007.

- [130] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893-5899, 2003.
- [131] P. J. Schöler R, Schulte K, Wentzel H-P, " Percolation in carbon black filled epoxy resin," *Macromol Symp* vol. 104, pp. 261-8, 1996.
- [132] P. Potschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate--multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5023-5030, 2003.
- [112] Abatzoglou et al., "Carbon sequestration and dry reforming process and catalysts to produce same," United States, 2005.
- [133] A. C. Clark, S. P. Ho, and M. LaBerge, "Conductive composite of UHMWPE and CB as a dynamic contact analysis sensor," *Tribology International*, vol. 39, pp. 1327-1335, 2006.
- [50] F. H. Gojny and K. Schulte, "Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2303-2308, 2004.
- [134] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, "Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites," *Carbon*, vol. 44, pp. 1898-1905, 2006.

CHAPITRE 5 -RÉSULTATS SUR LES NANOCOMPOSITES À BASE DE NANO-ARGILES

5.1 Introduction

Les nanoparticules d'argile, aussi appelées nanosilicate feuilletées ou nano-argiles, possèdent un facteur de forme très différent des nanofibres ou nanotubes de carbone. Leur surface spécifique très élevée promet un renfort potentiel intéressant, et leur faible coût permet une utilisation industrielle étendue. Dans ce chapitre, l'objectif est d'étudier les effets des nanoparticules d'argile sur la résine époxy avec plusieurs concentrations et diverses méthodes de dispersion. Les propriétés rhéologiques, thermo-mécaniques et de cinétique de polymérisation sont étudiées et mises en relation avec l'état d'exfoliation induit par les méthodes de mélange.

5.2 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés pour cette étude sont des nanoparticules d'argile incorporées à une résine époxy. Les nanoparticules d'argile sont de type montmorillonite, dont la structure chimique est présentée dans l'étude bibliographique en section 1.2.4.

5.2.1 Nanoparticules d'argile

Les nanoparticules d'argile utilisées pour cette étude sont fournies par la compagnie Nanocor. Leur nom commercial est Nanomer® I.28E. La structure chimique de ces nanoparticules d'argile de type montmorillonite se présente comme illustré en section 1.2.2. Chaque feuillet peut s'apparenter à une structure en forme de « sandwich » composé d'une couche d'aluminosilicate octaédrique compris entre deux couches de silice tétraédriques. Lorsqu'elles sont présentes dans la nature ou bien synthétisées, les

feuillets sont agglomérés en tactoïdes de ~ 1 nm ou plus épais. La distance inter-réticulaire entre les feuillets de nanoparticules d'argile est de quelques Angstrom seulement (de 3,5 à 20 Å). Afin de fournir les propriétés évoquées par les fournisseurs, les feuillets de silice doivent être séparés. Cependant, les nanoparticules d'argile sont hydrophiles et la matrice époxy est hydrophobe, ce qui pose un problème de compatibilité pour l'habileté à disperser les nanoparticules dans la matrice polymère.

Le produit Nanomer® I.28E est un minéral de montmorillonite qui est modifié en surface pour être compatible avec des systèmes époxy-anhydride. Le traitement par échange ionique permet de réduire la taille des agglomérats et favorise une augmentation de la distance inter-feuillets (galeries) jusqu'à 20 Å. Ces nanoparticules sont fournies sous forme de poudre blanche et lorsque celles-ci sont bien dispersées dans la résine, l'apparence du système résultant est pratiquement transparente.

5.2.2 Matrice époxy

La matrice est composée d'une résine époxy de type DGEBA de nom commercial DER383 avec deux additifs de polymérisation : un durcisseur de type anhydride (MTHPA), agrémenté d'un catalyseur amine tertiaire, produit d'un mélange 3 : 1 de EMI : DMI (2-Ethyl-4-Methylimidazole et du 1,2-Dimethylimidazole). La composition des échantillons est réalisée suivant les proportions présentées dans la partie expérimentale, en section 2.1.5.

5.3 Procédures de mélange et de cuisson

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence de la méthode de mélange sur le matériau créé, de mesurer les modifications engendrées dans les propriétés du système époxy, et les relier à la microstructure formée. Afin d'avoir des résultats exploitables, et pour pouvoir se prononcer sur ceux-ci, il est important d'éliminer les bruits possibles durant la fabrication des mélanges et des échantillons. Un bruit est relié à tout ce qui n'est

pas maîtrisable, il est donc important de veiller à obtenir une bonne répétitivité entre chaque échantillon. Les échantillons ont donc été préparés selon les procédures décrites, de manière à pouvoir réaliser les essais DMA et XRD. Un tableau illustré en Annexe 20 résume les différentes compositions des préparations et les masses pesées.

5.3.1 Dispersion des nanoparticules d'argile dans le durcisseur

Le MTHPA est utilisé comme milieu de dispersion pour cette procédure de fabrication. Gojny et al. [50], rapporte que la meilleure dispersion de nanoparticules (nanotubes de carbone) à été obtenue par l'utilisation d'ultrasons dans le durcisseur. Lin et al. [135] ont aussi sélectionné la dispersion dans un durcisseur anhydride pour synthétiser des nanocomposites époxy-nanoparticules d'argile. La préparation est réalisée comme présenté en Annexe 21.

Les ultrasons sont utilisés afin de briser les agglomérats de feuillets d'argile. C'est l'étape la plus importante de la dispersion des nanoparticules. Une faible dose de nanoparticules (3 à 5 %pds) est suffisante pour augmenter considérablement les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites [91]. Néanmoins, cette augmentation des propriétés dépend principalement de la qualité de la dispersion des nano-argiles à l'intérieur de la matrice. Une exfoliation parfaite est attendue après l'utilisation des ultrasons, cependant ce résultat ne peut être reproduit qu'en laboratoire [83].

5.3.2 Dispersion des nanoparticules d'argile dans l'acétone et évaporation par chauffage

Dans cette procédure, de l'acétone est utilisé afin de disperser les nano-argiles. Le fabricant Nanocor recommande ce procédé de dispersion et Hoa et al. [91] l'utilisent dans leur étude et donne de bons résultats. De plus, l'acétone est un produit courant, peu cher et facile à se procurer. Ce protocole de dispersion est réalisé comme présenté en Annexe 21.

5.3.3 Dispersion dans l'acétone et évaporation par chauffage et sous vide

L'étape d'évaporation de la procédure décrite en section 5.3.2 peut être discutable car l'acétone est un solvant dont une faible fraction résiduelle peut persister dans la matrice, et perturber la polymérisation induisant un matériau plus fragile ou plus mou. La procédure de préparation présentée dans cette section reprend la procédure précédente et une étape supplémentaire d'évaporation sous vide y est additionnée après l'évaporation par chauffage. Le fait de laisser reposer le mélange durant deux jours n'a pas eu un effet positif sur l'état des pièces obtenues puisque l'échantillon obtenu est soit très fragile, soit très poreux. Les pièces n'ont pu être formées correctement et donc être caractérisées. Ainsi, seules les méthodes de dispersion mentionnées en section 5.3.1 et 5.3.2 sont utilisées.

5.3.4 Choix des concentrations en nanoparticules d'argile

Pour chaque type de protocole de dispersion, deux concentrations de nanoparticules d'argiles ont été étudiées : une de 1 %pds et une autre de 4 %pds. En se basant sur les travaux de Yasmin et al. [136], prendre deux concentrations différentes de 1 et 4 %pds permet de se positionner de part et d'autre de la démarcation des effets des nano-argiles. D'autre part, Liu et al. [91] estiment par leurs travaux de recherche que 5 %pds constitue une concentration idéale menant à des améliorations maximales des propriétés. Des essais préliminaires de cette étude ont montrés que 5 %pds de nanoparticules d'argile incorporé dans la résine époxy provoquait la formation de bulles emprisonnées sous forme de mousse lors du mélange dans la suspension (voir Annexe 22). Au contraire, en diminuant à 4 %pds, cet inconvénient n'apparaît pas, ce qui justifie l'utilisation de cette concentration.

Le temps de mélange dans le bain d'US a été fixé selon les procédures de fabrication lues dans la littérature concernant les mêmes types de matériaux [83]. Le temps de cuisson des nanocomposites a été respecté suivant le protocole de cuisson de la résine pure [137].

Chaque échantillon a été cuit pendant 1 h dans le four réglé à 145°C. Le four est réglé à l'aide d'une rampe de chauffage de 3°C/min avant d'atteindre la consigne, et il est à noter que la température du four varie de +/- 4°C autour de la consigne durant la cuisson, pouvant être responsable de variations difficilement contrôlables de T_g et de E . Les échantillons produits sont désignés par la nomenclature %NA_D(milieu de dispersion) ; « % » désigne le pourcentage massique de particule (1 ou 4) et milieu de dispersion est remplacé par « acétone » ou « MTHPA ».

5.4 Résultats des propriétés thermo-mécaniques

La Figure 5.1 montre les valeurs du module de stockage (E) mesuré à 40°C et de la température de transition vitreuse (T_g) obtenues par essais thermo-mécaniques, pour les deux types de pourcentage de nano-argiles exploités, soit 1 %pds et 4 %pds. Trois échantillons ont été testés par type de mélange afin d'évaluer la dispersion des résultats. On remarque principalement une élévation de E dans la gamme de température inférieure au T_g pour les échantillons préparés par dispersion dans le durcisseur. Il est aussi pertinent de mentionner la baisse drastique du module à une température prématurée pour l'échantillon chargé à 4 %pds préparé par dispersion dans l'acétone. Le T_g est également affaibli dans le cas d'une dispersion dans l'acétone.

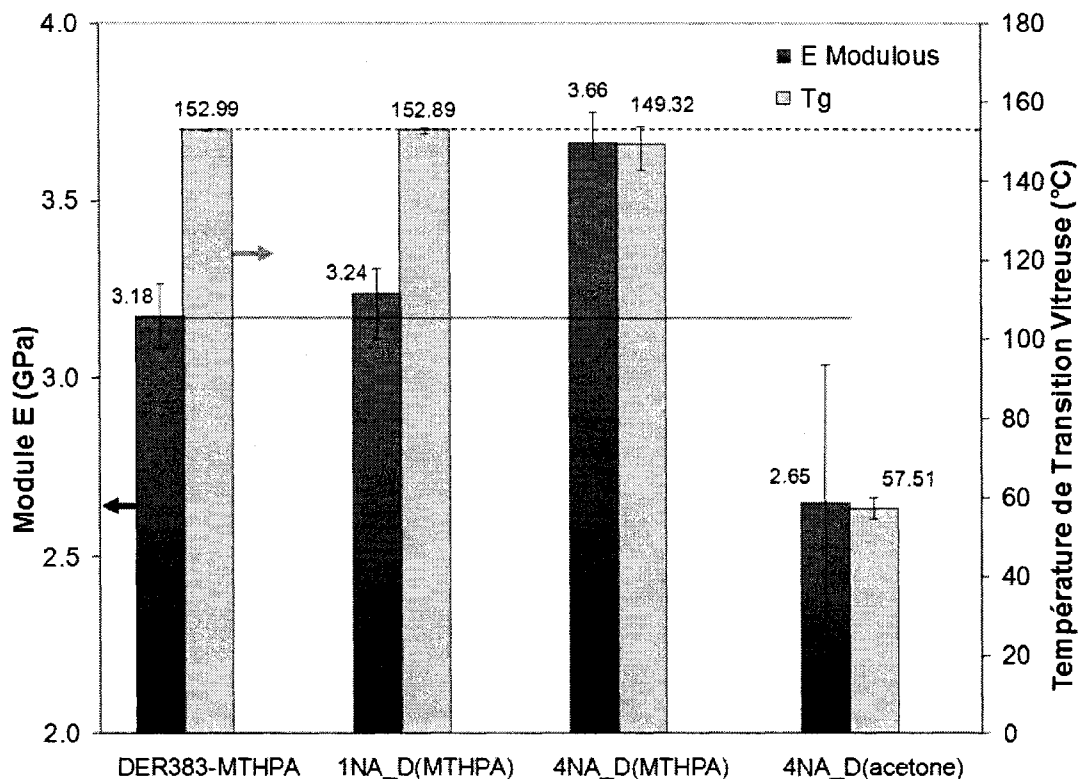


Figure 5. 1 : Variation du module d'Young et de la température de transition vitreuse suivant la technique de dispersion (acétone ou MTHPA) et le pourcentage de nano-argiles (essais DMA en flexion).

Il a été observé expérimentalement que la procédure utilisée lors de la dispersion dans l'acétone ne permet pas une évacuation optimale de celui-ci malgré un repos de deux jours sous une cloche sous vide (voir procédure section 5.3.3). Les échantillons peuvent encore être « contaminés » par le solvant résiduel d'acétone encore présent dans la suspension avant cuisson et qui réagirait avec la résine en affectant les propriétés de flexion des échantillons après cuisson. D'où l'intérêt de réaliser des essais DSC pour vérifier la cuisson complète du nanocomposite. Il faut donc envisager de sécher ces nanoparticules de façon optimale surtout à des concentrations plus élevées de nano-argiles. Cependant, l'échantillon à 4 %pds souffre davantage de cet effet avec une perte de T_g de quasiment 100°C, et une baisse du module de 17 % de sa valeur d'origine.

Par ailleurs, selon Ajayan et al. [138], il est possible d'expliquer une baisse du T_g par l'interaction du polymère avec les nanoparticules. Cette interaction modifierait la mobilité du polymère et sa dynamique de relaxation. Cette plus grande mobilité pourrait être due à un arrangement survenant entre les feuillets de nano-argiles, créant ainsi des régions de haute et basse densité et fournissant donc l'opportunité d'une mobilité dans les zones de basse densité. Ce résultat est dû à un effet de pont entre les chaînes de polymère et les particules.

Bien que le mécanisme spécifique de la dynamique des chaînes discuté plus haut ne soit pas complètement établi, il est très clair que la combinaison rhéologie-température lors de la transition vitreuse d'un polymère peut être contrôlée par un changement de mobilité du polymère avec l'interface du nanocomposite. Par exemple, le T_g peut être déplacé pour un nanocomposite d'argile dont les chaînes de polymère sont intercalées. Si les feuillets d'argile sont exfoliés, le polymère n'est plus confiné entre les feuillets et donc le T_g ne change pas de façon significative.

Concernant l'évolution de E pour l'échantillon dispersé dans l'acétone, il diminue de façon significative pour le nanocomposite chargé à 4 %pds. L'acétone nécessaire pour disperser les nanoparticules représente un volume important à évaporer par la suite et les restes peuvent perturber chimiquement le mélange pendant la cuisson.

En somme, les nanoparticules d'argiles améliorent davantage les propriétés thermo-mécaniques E et T_g lorsqu'elles sont pré-dispersées dans le MTHPA que dans l'acétone. Dans le cas d'une dispersion dans le MTHPA, le module d'Young est plus faible pour les échantillons à 1 %pds qu'à 4 %pds (3.24 GPa par rapport à 3.66 GPa). Des observations similaires ont été faites par Hoa et al. [91] pour des systèmes époxy/nano-argiles. Par

cette méthode de mélange, l'augmentation du contenu en nanoparticules induit une élévation du module.

5.5 Comportement rhéologique des suspensions époxy/nano-argiles

Les mesures en rhéologie sont réalisées afin de vérifier si la suspension suit un comportement Newtonien. Elles permettent d'obtenir des informations sur la viscosité du fluide, dont l'objectif est d'être utilisé pour un procédé d'injection futur. La rhéologie est également une technique indirecte de l'évaluation de la dispersion et de la stabilité dans le temps de la dispersion des nanoparticules dans la matrice époxy liquide.

Des tests de balayage en mode oscillatoire et en cisaillement simple sont effectués sur les échantillons. Ces tests sont réalisés à une température de 25°C à l'aide de la géométrie à cylindres concentriques (couette). Pour ces tests, le catalyseur n'est pas ajouté au système pour éviter la polymérisation. Sur la courte période de test, le durcisseur seul n'initialise pas la réaction de polymérisation de la résine. Ces tests en rhéologie sont représentatifs car la quantité de catalyseur ajoutée (1.5 phr) est très faible et donc n'influence pas la viscosité, et donc l'écoulement, de la résine [95]. La caractérisation en mode oscillatoire à faible amplitude permet de connaître la structure du matériau. La sollicitation infiniment petite (faible amplitude et fréquence) permet au matériau de faire ses réarrangements moléculaires, lesquels affectent ou non la réponse à la sollicitation.

5.5.1 Comportement en mode oscillatoire des suspensions époxy/nanoparticules d'argile

Selon la Figure 5.2, le comportement newtonien des échantillons contenant 1% de nanoparticules d'argile est vérifié. En augmentant la fréquence, la viscosité complexe demeure constante. Les variations observées en basse fréquence sont provoquées par le couple de torsion trop faible par rapport à la limite de détection de l'appareil.

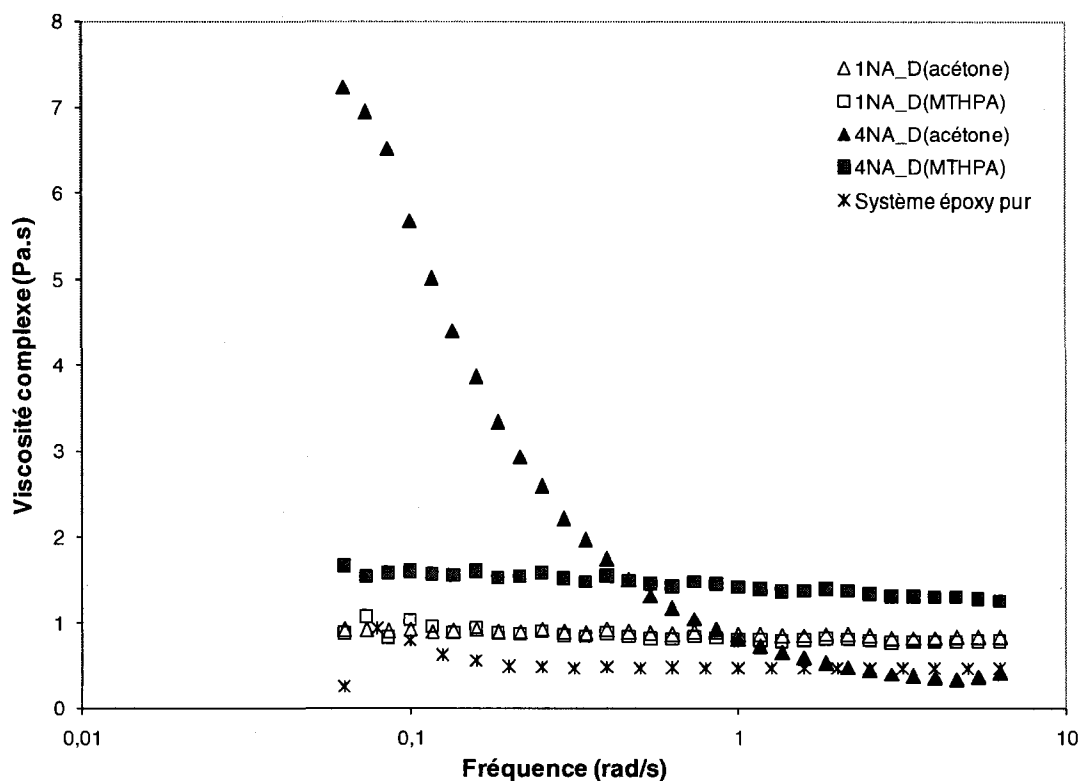


Figure 5. 2 : Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour divers types de dispersion.

Une augmentation de la viscosité est mesurée pour 1 %pds (0.86 Pa.s) et pour 4 %pds (1.43 Pa.s) dispersés dans le durcisseur par rapport à la résine pure (0.47 Pa.s). La viscosité est donc multipliée par deux pour 1 % et par trois pour 4 % massique de nanoparticules incorporées. On note cependant que l'échantillon à 4 %pds de nanoparticules d'argile préparé avec l'acétone dévie totalement de la tendance des autres mesures. Ceci est peut-être dû à l'évaporation insuffisante de l'acétone, ce qui affecterait par la suite le mélange. Une caractérisation en cisaillement simple permet d'étudier l'écoulement réel du matériau avec une sollicitation plus ou moins importante. Au fur et à mesure que cette sollicitation augmente, ce ne sont plus les forces structurales qui prédominent mais les forces d'écoulement du matériau.

5.5.2 Comportement en mode cisaillement des suspensions époxy/nanoparticules d'argile

Les variations des courbes résultantes de viscosité en fonction du taux de cisaillement de la Figure 5.3 sont similaires à celles du mode oscillatoire. Pour 4 %pds de nanoparticules d'argile, la viscosité du fluide diminue avec le taux de cisaillement.

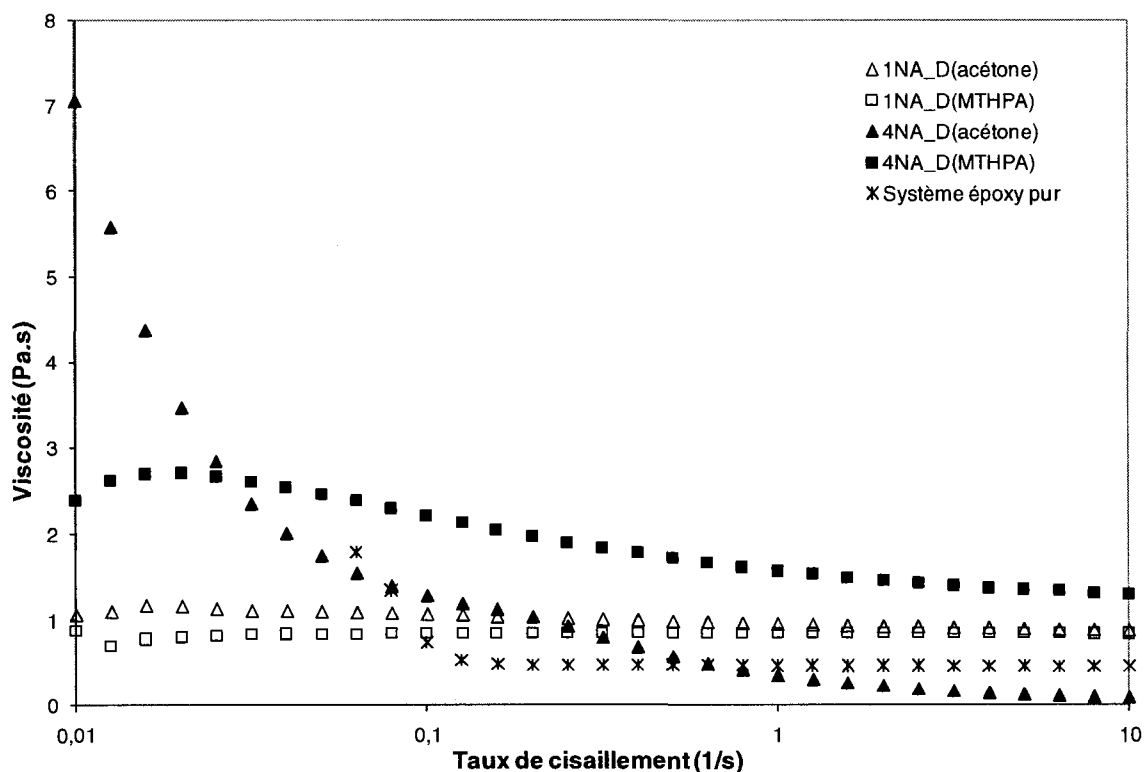


Figure 5. 3 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour divers types de dispersion.

Sur la gamme détectée par l'appareil, la viscosité de l'échantillon à 4 %pds dispersé dans le durcisseur est supérieure à celle de l'échantillon de même concentration dispersé dans l'acétone. La plus haute viscosité est reliée à la plus grande résistance au cisaillement due à la très grande interface créée entre les particules mieux dispersées et la matrice liquide. Cela signifie une meilleure dispersion des particules pré-dispersées dans le durcisseur que dans l'acétone. On observe par ailleurs le phénomène de *shear-thinning*, soit rhéo-

fluidifiant [91]. Les échantillons à 1 %pds de nanoparticules d'argile présentent un comportement quasiment Newtonien et il est donc possible d'envisager d'injecter ceux-ci sans problème à haut cisaillement sans tenir compte du changement brusque de viscosité.

5.5.3 Analyse de la stabilité de la dispersion dans le temps par rhéologie

Une suspension d'époxy contenant 4 %pds de nano-argiles dispersés dans le durcisseur a été laissée reposer pendant toute la nuit puis observée le lendemain, soit 15 h plus tard. L'effet du repos de la suspension après une nuit est clairement visible. La suspension présentait à l'origine un aspect jaune translucide complètement homogène sur toute la hauteur du bécher. Après un repos de 15 h, on observe un dépôt pâle opaque au fond du bécher. Les nanoparticules ont ainsi eu le temps de sédimenter durant le repos de la suspension. Ces observations nous portent donc à croire que les suspensions préparées doivent être mise en œuvre et cuite durant la même journée, au risque de voir la dispersion se dégrader en quelques heures si la suspension reste au repos trop longtemps. La congélation est aussi une bonne alternative pour la conservation d'échantillon non polymérisé, à condition de faire subir une étape d'ultrasons de quelques minutes après la décongélation.

5.6 Cinétique de polymérisation

La Figure 5.4 montre l'évolution de la partie non-réversible de la polymérisation avec la température. La chaleur spécifique dégagée par les particules n'est donc pas prise en compte. Dans cette section, le résultat le plus représentatif sur trois essais est présenté. La chaleur totale de réaction ΔH_{tot} est l'enthalpie totale de polymérisation, et qui a été calculée en prenant l'intégrale du flux de chaleur non réversible. Les nanocomposites présentés dans cette section ont été fabriqués par dispersion dans l'acétone.

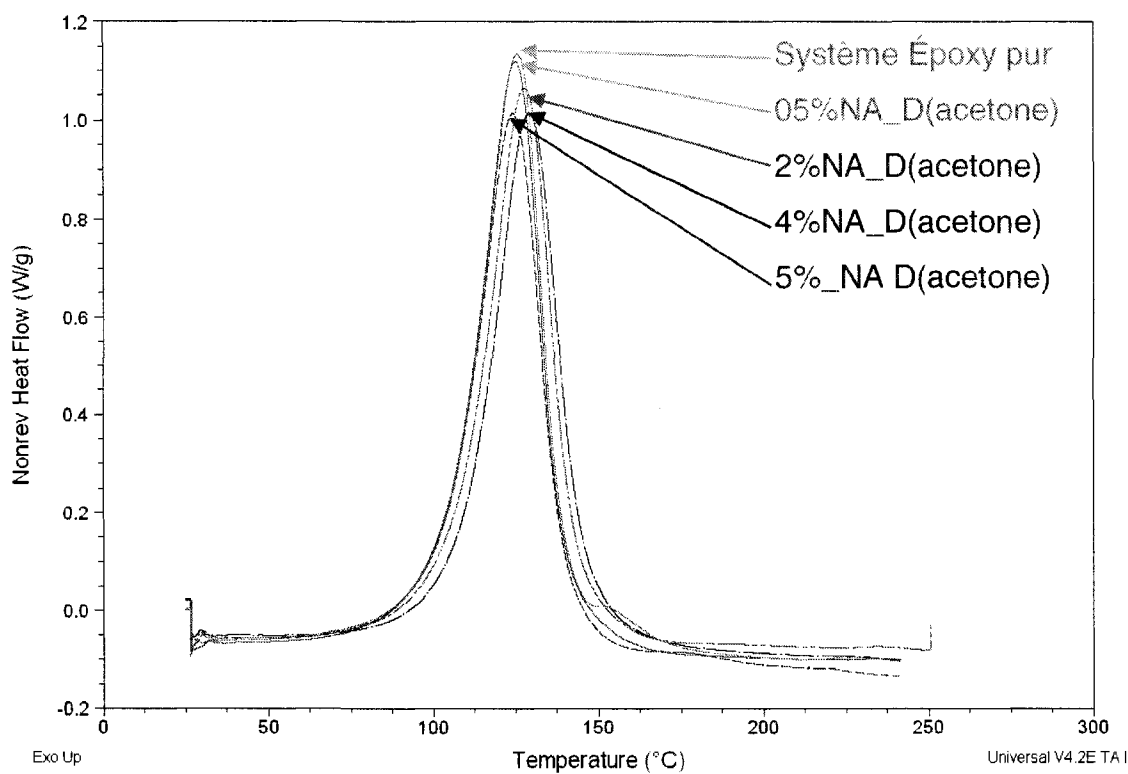


Figure 5. 4 : Évolution du flux de chaleur non-réversible des nanocomposites contenant divers pourcentages de nanoparticules d'argile.

Par les courbes présentées en Figure 5.4, on peut déduire que la forme générale de l'évolution du flux de chaleur n'est pas modifiée avec l'ajout de particules. Ni la température d'initiation de la polymérisation, ni le flux maximal ne sont modifiés ou reliés à la concentration en particules. Les variations de chaleur de polymérisation (ΔH_R) des échantillons contenant les particules sont dues d'une part à la variation des quantités de durcisseurs et de catalyseur ajoutés, d'autre part à la présence de nanoparticules en concentrations différentes.

La chaleur de polymérisation moyenne ΔH_R de la résine époxy pure mesurée par intégration du flux de chaleur non réversible est de 370 J/g. Pour le pourcentage de 0.5 %pds, celle-ci est de 355 J/g. La légère baisse de ΔH_R après l'ajout d'une faible quantité de nanoparticules d'argile peut être attribuée à une gêne stérique dans la formation du

réseau réticulant lors de la cuisson. ΔH_R revient dans sa gamme de valeur après l'ajout de 2 %pds (373 J/g) ou 5 %pds (388 J/g) de nanoparticules. La dispersion des valeurs de ΔH_R entre dans le domaine de disparité des mesures de chaleur de polymérisation de la résine pure et ainsi ne permet pas de conclure à une augmentation réelle de celle-ci par l'ajout de nano-argiles.

Dans des travaux de Chen et al. [139], il a déjà été mentionné de l'avancement de la réaction par la présence de nano-argiles dans une matrice époxy à durcisseur anhydride. Dans les travaux sus-mentionnés, les nanoparticules de montmorillonite organiquement modifiées réduisent le temps de gel, augmentent le taux de polymérisation et la valeur de la constante cinétique k de la relation d'Avrami modélisant le taux de polymérisation, présenté en équation 5.1 :

$$\alpha = 1 - \exp [-k (t - t_g)^n] \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Où α est le degré de polymérisation relatif, t est le temps de cuisson, t_g est le temps de gel, n est l'exposant d'Avrami relatif aux mécanismes de nucléation et de croissance, et k une constante dépendant de la température. Un avancement de la réaction de réticulation se traduit sur un diagramme par une température d'amorçement de la polymérisation (T_{onset}) inférieure à celle de la résine pure. Cependant la Figure 5.4 ne met pas en évidence un décalage de T_{onset} pour les échantillons contenant des nano-argiles.

5.7 Résultats de l'état d'intercalation-exfoliation par XRD

Les nanoparticules d'argile étant cristallines contrairement au système époxy qui est amorphe, il est possible de déterminer la qualité de l'exfoliation des nanoparticules d'argile à l'aide de la diffractométrie de rayons X grâce à l'angle de déviation 2θ , et la loi de Bragg (équation 5.2).

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (\text{Eq. 5.2})$$

d : distance inter-réticulaire

θ = demi-angle de déviation

n = ordre de réflexion = 1 par défaut

λ = longueur d'onde des raies $K\alpha$ de l'anode de cuivre, spécifique à l'appareil (1.542×10^{-10} m)

Le terme d correspond à la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire à la distance entre deux plans cristallographiques et peut être associé à la distance entre les feuillets des nanoparticules. Une grande distance inter-réticulaire correspond à une bonne exfoliation. La qualité de la dispersion ne peut être observée par XRD car il ne s'agit plus de l'échelle microscopique mais de l'échelle macroscopique, sachant que la taille de l'échantillon irradié est de l'ordre du cm. Graphiquement, une bonne exfoliation correspond à un pic moins prononcé [140]. De plus, en principe l'exfoliation des nanoparticules n'est pas dépendante de la concentration en charge dans la matrice [140]. Cependant, plus la concentration en phase cristalline (donc en particules) est élevée, meilleur est le signal de réception correspondant à un pic plus élevé. La Figure 5.5 présente les spectres des nanocomposites époxy/nano-argiles préparés selon les procédures décrites en section 5. 3. Il faut au préalable préciser que le dernier test des échantillons à 4%NA_D(acétone) n'a pas été effectué.

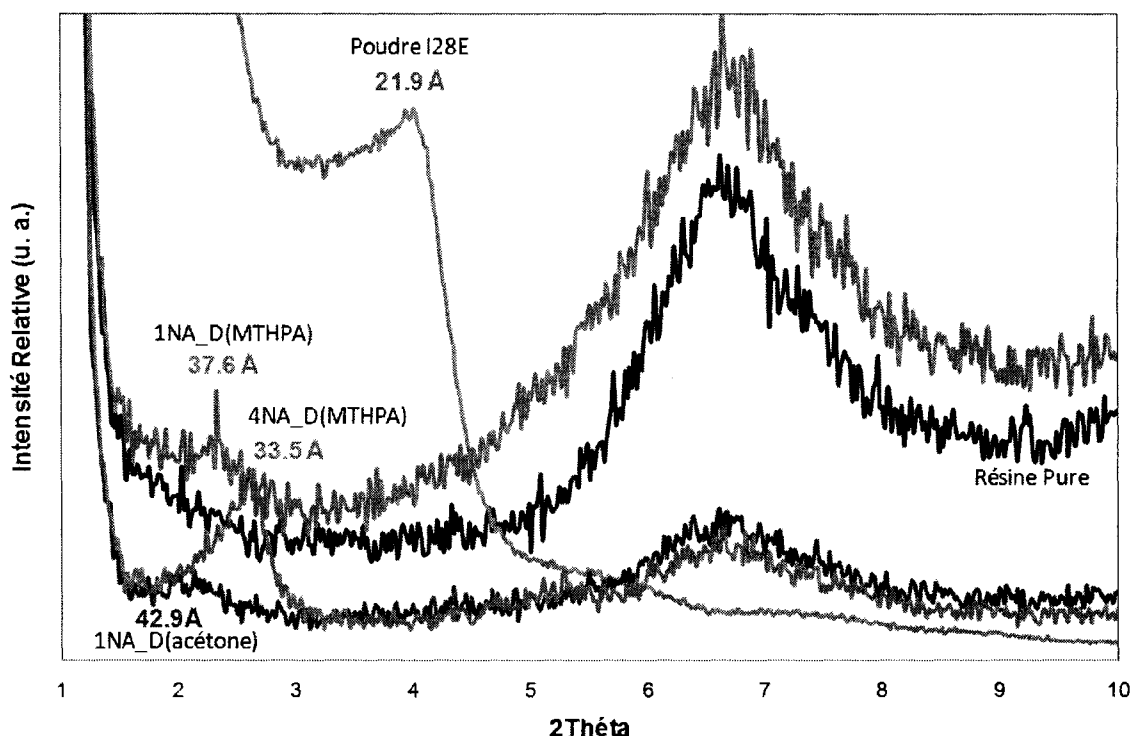


Figure 5. 5 : Diffraction des échantillons contenant 1 et 4 %pds de nano-argiles.

On observe un pic récurrent autour de 7° présent dans tous les mélanges et également dans la résine pure, lequel ne peut donc pas être attribué aux nano-argile, mais qui correspond à la partie amorphe de la résine. Quand à eux, les pics du début du spectre présents entre 2° et 4° apparaissent uniquement dans les échantillons contenant des nanoparticules. Le premier pic autour de 3° serait donc caractéristique de la distance inter-feuillets des nanoparticules insérées dans la matrice époxy. Ce pic est mis en avant par A. Yasmin et al. [136] dans l'étude concernant les nano-argiles I.28E. Par l'équation 5.2 on peut alors déduire l'espacement (d) des agglomérats de plaquettes pour chaque type de mélange. De la Figure 5.6 on obtient les valeurs d présentées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5. 1 : Calcul de la distance inter-feuillets des échantillons analysés par XRD.

Échantillons	2 θ (°)	d (Å)
Poudre Nanomer I28E	4.03	21.9
4%NA_D(MTHPA)	2,64	33.5
1%NA_D(MTHPA)	2.35	37.6
1%NA_D(acétone)	2,06	42.9

On observe que pour le mélange à 1%pds de nano-argiles dans l'acétone, la distance entre les feuillets est plus importante (42.9 Å) que pour les mélanges dans le durcisseur (37.6 Å à 1 %pds et 33.5 Å à 4 %pds). Pour cet échantillon, cela signifie une répartition plus espacée des plaquettes d'argile soit une meilleure exfoliation, et donc une plus grande interface entre la matrice et les particules à l'échelle microscopique. De plus, on remarque que le pic de cet échantillon est moins prononcé que les autres, correspondant à une présence plus faible plans de diffraction, donc à une meilleure exfoliation. L'exfoliation est donc plus aisée pour une suspension contenant moins de nanoparticules dans un liquide dont la viscosité est très basse, tel que l'acétone. Comparativement, les échantillons dispersés dans le durcisseur exhibent un pic de diffraction plus marqué, donc une exfoliation clairement moins avancée. De surcroît, pour ce type de mélange dans le durcisseur, plus la concentration est importante, plus les feuillets restent proches, traduisant une difficulté de s'exfolier avec une présence plus dense de nanoparticules. Il aurait été sans doute judicieux d'employer une durée de dispersion plus longue pour la concentration à 4 %pds que pour 1 %pds, afin d'atteindre le même degré d'exfoliation dans les deux cas.

Enfin, il aurait été intéressant de rapprocher les résultats de DMA et de XRD, pour relier le module de stockage et le niveau d'exfoliation. On pourrait ainsi suggérer que plus les particules sont exfoliées, plus elles renforcent la matrice, par la large interface qu'elles exposent. Cependant, les résultats du module de stockage et de T_g ne semblent pas être corrélés avec ceux de la distance inter-feuillet. De plus, afin de vérifier cette hypothèse il serait nécessaire de réaliser des observations microscopiques, car les analyses XRD renseignent sur la moyenne des distances inter-réticulaires, mais ne donnent aucune information sur la distribution générale des particules dans la matrice, qui est indispensable à un renforcement homogène donc mesurable.

5.8 Conclusion du chapitre

Des nanocomposites ont été fabriqués selon diverses méthodes de préparation et avec plusieurs pourcentages de nanoparticules d'argile. Les effets des nanoparticules sur la résine époxy ont été étudiés par des mesures thermo-mécaniques, rhéologiques et de la cinétique de polymérisation. L'état d'exfoliation a été évalué par diffraction des rayons X.

L'ajout de 1 et 4 %pds de nanoparticules d'argile Nanomer I28E par dispersion aux ultrasons dans le durcisseur induit une augmentation substantielle du module de stockage sans provoquer de baisse du T_g . La dispersion dans l'acétone provoque quant à elle une baisse significative du module et du T_g . La viscosité est doublée pour l'ajout de 1 %pds et triplée pour l'ajout de 4 %pds, limitant l'utilisation de hautes concentrations pour des procédés d'injection. La mesure du comportement non newtonien pour les dispersions dans l'acétone révèle une mauvaise dispersion de nanoparticules d'argile dans la matrice. La présence de nanoparticules ne semble ni accélérer, ni catalyser la réaction de cuisson puisque les chaleurs de polymérisation mesurées et les températures d'amorçage sont dans la gamme de celles de la résine pure. Le cycle de cuisson n'a ainsi pas besoin d'être réadapté pour la résine chargée de nano-argiles, ce qui peut faciliter l'incorporation de celles-ci au niveau d'une fabrication à grande échelle.

CHAPITRE 6 - COMPOSITES CARBONE/ÉPOXY MODIFIÉS PAR DES NANOSILICES SPHÉRIQUES, FABRICATION ET CARACTÉRISATION

6.1 Présentation du chapitre

Ce chapitre présente le second article en lien les travaux sur les composites de carbone à base d'époxy chargée en nanosilice. Cet article a été soumis à la revue *Polymer Engineering and Science*. Les nanoparticules de silice sont sphériques et possèdent donc un facteur de forme très différent de ceux des nanotubes ou nanofibres de carbones ou des nano-argiles. Elles ne peuvent pas former de pelotes enchevêtrées, mais leur taille très réduite dont la distribution est très étroite, peut être responsable de la formation d'agglomérats. Il est alors intéressant d'étudier les propriétés induites par l'incorporation de ces particules dans une résine époxy. Des mesures de viscosité, de chaleur de polymérisation, des propriétés thermo-mécaniques ont été effectuées sur la résine époxy renforcée par ces nanoparticules sphériques. La résine chargée de divers pourcentages de ces nano-charges a été infusée par procédé VARTM sur des renforts conventionnels de fibre de carbone, et des essais mécaniques en impact ont été réalisés sur les laminés ainsi fabriqués.

6.2 Nanosilica-modified carbon/epoxy composites, manufacturing and characterization

Isabelle Ortega, Chafik Abdellaoui, Paul Trudeau, Edu Ruiz

Chaire sur les Composites à Haute Performance (CCHP), Centre de Recherches En Plasturgie

Et Composites (CREPEC), Département de génie mécanique,

École Polytechnique, Montréal (Québec) H3C 3A7 <http://cchp.meca.polymtl.ca>

6.2.1 Abstract

Because of the increasing use of polymer composites in a wide variety of industrial applications and the development of *state-of-the-art* nano-sized resin tackifiers, the manufacturing of nano/micro-composite parts has become more important to researchers and industrial practitioners. *VARTM* (Vacuum Assisted Resin Transfer Moulding) is a well known manufacturing technique for fiber-reinforced polymer composites based on resin infusion through fibrous reinforcements. In *VARTM* manufacturing, resin viscosity and surface tension is a key for proper impregnation of the reinforcement. To improve the performance of composite parts made by *VARTM*, a wide range of resin tackifiers have been studied in the past. While solid particles, acting as a tackifier, can improve mechanical properties, the resin viscosity may dramatically be increased contributing to poor impregnation of the fibrous reinforcement. In this work, nano-sized silica has been studied as a tackifier for a low viscosity epoxy resin. Epoxy-silica nano-composites were manufactured by mixing diglycidylether of bisphenol-A with various contents of spherical nanosilica particles. The properties of the resulting material were characterized by means of Differential Scanning Calorimetry (*DSC*), Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (*DMTA*), and Rheology. The rheological behavior was studied measuring the increase of viscosity of the epoxy matrix due to the incorporation of the nanoparticles. The glass transition temperature, the storage modulus and the coefficient of thermal expansion were affected by the presence of nanosilica. Finally, nano/micro-composite plates were made using the *VARTM* process. The optimized nano-modified epoxy resin has been infused through a carbon fiber preform. Izod impact tests were performed on the carbon/epoxy-nanosilica composites.

Glossary:

ΔH : heat of polymerization

CFRP: carbon fiber reinforced polymer

CNF: carbon nanofibers

CNT: carbon nanotubes

C_p: specific heat

CTE: Coefficient of Thermal Expansion

DGEBA: diglycidyl ether of bisphenol A

DGEBF: diglycidyl ether of bisphenol F

DMA: Dynamic Mechanical Analysis

MDSC: Modulated Differential Scanning Calorimetry

NS: nanosilica

PUR: polyurethane

RTM: resin transfer molding

VARTM: vacuum assisted resin transfer moulding

6.2.2 Introduction

Composite processing is an intensive field of research for aviation, automotive, medical or leisure applications, where structural parts need to combine high strength, light weight and thermal stability. Epoxy resins are widely used as a matrix for these products because of their high mechanical properties and adhesion characteristic, chemical resistance and versatility of cure. The properties of the composite can be custom tailored by adding the appropriate choice of hardener, fibers reinforcement, and inorganic fillers.

Reinforcement of epoxy resins through the incorporation of inorganic particles has been extensively studied over the last decades. Micrometer-sized fillers are well-known to lower the coefficient of thermal expansion (*CTE*), and shrinkage on curing, to improve thermal conductivity, and mechanical properties such as interlaminar shear and impact resistance. Nevertheless, it has been proved that the smaller the particles, the higher the reinforcement effect, for the same filler content [1]. Since their specific surface area is much higher, the stress transfer from the matrix to the nanoparticles is more efficient. It has been shown that nano-fillers can improve Young's modulus of composites more than micro-fillers [141] and at much lower concentrations. Additionally, the intrinsic resin properties like density and transparency are unchanged.

In order to take advantage of the high potential in mechanical enhancement of the nanoparticles, a very good dispersion is required in the polymer matrix. Thus, the first step of processing of polymer nano-composites is to reach a uniform dispersion of the nanoparticles by eliminating agglomeration due to Van der Waals forces. Exfoliation of the particle clusters in the polymer is a critical issue for achieving good final properties. Nanoparticles often need a surface treatment to be compatible with the polymer matrix and meet the requirements for a good dispersion and to promote adhesion to the matrix [142].

Nanosilicas incorporated in thermosetting polymers have shown toughness improvement and *CTE* decrease [143]. Manna et al. [144], found an increase in the storage modulus and *Tg* for epoxidized natural rubber system through addition of silica. Furthermore, the viscosity of the resulting epoxy nano-composite is not increased to a significant point even at high filler content, because of their very small size and their sphericity.

Manufacturing of nano-composites by resin infusion

Carbon fiber reinforced polymers (*CFRP*) have attained a prominent position in use as structural materials for aeronautical and space engineering. Applications in this field continue to desire further reductions in weight to meet the requirement for higher fuel efficiency. Many composite projects have utilised the incorporation of nanoparticles in carbon fiber-reinforced polymers to enhance the final mechanical properties. Arai et al. [145], inserted the carbon nanofiber reinforcements between prepregs in the middle layer of the *CFRP* specimens in order to increase the interlaminar fracture toughness. Saha et al. [146], examined the thermal and mechanical properties of *PUR* foam infused with different types of nanoparticles. Sadeghian et al. [29], used *VARTM* to manufacture *CNF* toughened polyester/glass fiber composites and investigated the influence on the mode-I delamination resistance of the resulting nano-modified composite parts.

Improvement of mechanical properties

Gojny et al. [124], used the resin-transfer-molding method (*RTM*) for producing composites containing glassfiber reinforcements, with an epoxy matrix modified with different nanoparticles, such as fumed silica and carbon black. They observed that during processing the particles were not filtered by the glass-fiber bundles. The composites also exhibited a slight increase in mechanical properties, especially in interlaminar shear strength, with only 0.3wt% of *CNTs*. Kim et al. [147], processed ABS/silica nanocomposites by blending these polybutadiene-*g*-(acrylonitrile-styrene copolymer) (*PB-g-SAN*) /silica hybrids and *SAN* resin. Their resulting nano-composites with 1.0–1.8 wt% SiO_2 nanoparticles exhibited an improvement in impact strength up to 30%, without sacrificing the elastic modulus, hardness, or tensile strength. In spite of the high mechanical properties of the carbon fibers (i.e. tensile, compressive, flexural and interlaminar strength), resulting composites present poor impact strength. The addition of the silica spherical nanoparticles in the epoxy matrix could be a way to increase the impact properties of the resulting composite. This paper reports the study of an epoxy matrix modified with various content of nanosilica particles, and the resulting impact properties of composites made by infusion of this epoxy on carbon fibers.

6.2.3 Experimental

Materials

Nanosilica particles (SiO_2) dispersed in a *DGEBF* epoxy resin at 40 wt% (Nanopox F520 provided by Hanse Chemie) were used in this project. The nanosilica particles were synthesized via a sol gel technique from aqueous sodium silicate solution [148] and have undergone a surface modification with organosilane to create a very well dispersed masterbatch in the epoxy matrix. The silica phase consists of nanospheres around 20 nm in size, with a very narrow particle size dispersion (less than 50 nm). Due to the fact that the colloidal dispersions of particles of nanosilica are agglomerate free, the nanocomposites have a very good transparency, a very low impact on viscosity and they do not present sedimentation issues. A *DGEBA* epoxy resin manufactured by Dow Chemicals was used to dilute the *DGEBF*-nanosilica particle suspension to lower

concentrations. Since the *DGEBA* and *DGEBF* are very similar epoxies (hydrogen atom for *DGEBF* instead of a methyl group $-\text{CH}_3$ for *DGEBA*), a good compatibility was expected. Moreover, *DGEBA* and *DGEBF* resins are often mixed together, because the *DGEBF* has a lower tendency to crystallize than *DGEBA*. To complete the curing of epoxy system, an anhydride hardener and a tertiary amine catalyst were used. Carbon fabrics were used for the manufacture of carbon-epoxy-nanosilica by *VARTM*. The unidirectional carbon fibers (Zoltek Panex35) contain 50,000 filaments and have a superficial density of 0.5 kg/m^2 , and a volume density of 1.81 g/cm^3 .

Resin formulation and mixing

The nano-modified epoxy samples and composites were made with concentrations from 0 to 26 wt% of nanosilica. To do so, the Nanopox F520 product was successively diluted with the neat *DGEBA* epoxy, and then the hardener was added. Table 6.1 presents the different concentrations used for nanomaterial formulation. The mix was mechanically stirred and put in an ultrasonic bath for 30 minutes at 35 kHz and room temperature. Then it was degassed using a degassing mode in the ultrasonic bath for an additional 10 minutes at 70°C . The catalyst was then added at a concentration of 1.5 parts per hundred resins (phr). Final degassing at -50 kPa for 20 min was performed in the blend.

**Tableau 6. 1 : Parts of components in the nanosilica-epoxy nano-composites
(in parts per hundred resins).**

Components	NanopoxF520 (40 wt% NS and 60 wt% DGEBF)	<i>DGEBA</i> epoxy	Anhydride hardener	Catalyst
Neat epoxy	0	100	80	1.5
Epoxy + 1 wt% NS	4.68	100	78.8	1.5
Epoxy + 5 wt% NS	25.4	100	74	1.5
Epoxy + 10 wt% NS	57.8	100	68.4	1.5

Epoxy + 26 wt% NS	100	0	52.36	1.5
-------------------	-----	---	-------	-----

Manufacturing of nano-reinforced resins and composites

Small testing bars of nano-modified epoxy resin were made by casting the mix in an open steel mold, followed by an additional degassing stage for 20 minutes at -50 kPa to remove residual bubbles. The parts were then cured at 145°C during 1 hour in an oven. Samples were tested in *DMA* to determine the improvements of thermo-mechanical properties due to the incorporation of these particles. Rectangular composite plates of carbon fiber and nanosilica-reinforced epoxy were manufactured by *VARTM* process. The carbon/epoxy parts were made with pure epoxy resin, and epoxy containing 10 wt% of nanosilica particles. The infusion process used for this work was performed as follow:

- a demoulding agent Freekote 700NC was applied on a glass plate
- 7 UD carbon fiber reinforcement fabric layers were cut
- this preform was placed on the glass plate
- a releasing film (peel ply) was laid over the preform
- a porous media grid was positioned over the preform
- a sealant tape was placed around the mould and between the 4 reinforcements
- a polymeric film was placed over the stack of fabrics and processing materials, and carefully sealed
- the air was evacuated from the cavity using a vacuum pump connected to a overflow reservoir
- 2 carbon composite parts were molded with the following amounts of nanosilica: 0 wt % and 10 wt % as shown in Figure 6.1.
- the glass plate, connected to a vacuum source, was placed into the oven and cured for 1h at 145°C.

The volume fraction of carbon fibers V_f was calculated according to the equation (6.1):

$$V_f = \frac{\delta_{sf} \times n}{\delta_{vf} \times h_c} \quad (\text{Eq 6.1})$$

With the surface density δ_{sf} and the volumic density δ_{vf} of carbon fibers, the number of layers n and the height of the resulting composite h_c . The height of the carbon/epoxy-nanosilica composite h_c varies between 2.5 and 3 mm, leading to a calculated volume fraction of fibers between 65 and 75%.

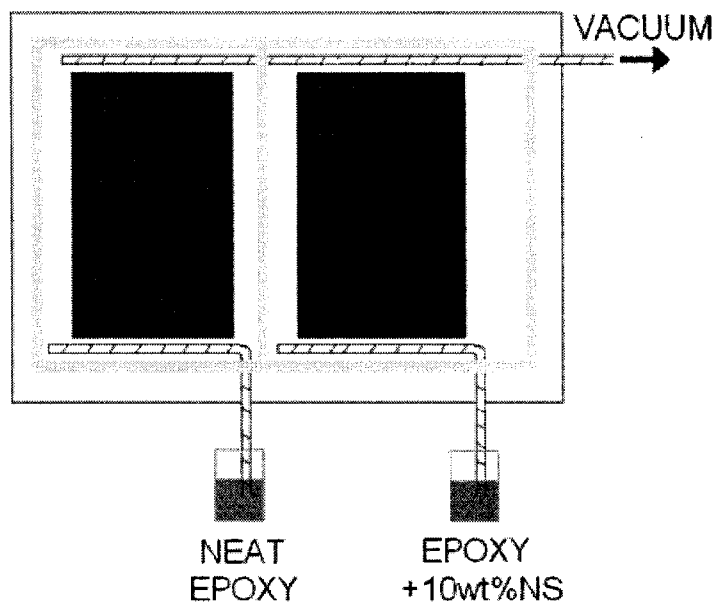


Figure 6. 1: Infusion of the carbon/epoxy-nanosilica composites.

6.2.4 Characterization

Differential scanning calorimetry

The total heat of polymerization and the specific heat of solid samples were measured with a *MDSC*, Q1000 from TA Instruments. Samples were first heated from 25°C to 260°C at 5°C/ min, cooled down then reheated at 200°C at 5°C/ min. The total heat of reaction was calculated from the first heating ramp by integrating the heat flow generated and the specific heat C_p was measured on fully cured samples on the second heating ramp between 80°C and 150°C.

Rheology

In liquid composite molding, the viscosity of the liquid resin is a key feature for proper impregnation of the fibrous reinforcement. An increment in resin viscosity induces a slower impregnation of the fibers that results in longer cycle time. Higher resin viscosities can even result in improper impregnations that lead to lower mechanical properties. In order to verify the viscosity and the Newtonian behaviour of the epoxy-nanosilica blend, shear sweep tests were performed with a controlled stress rheometer MCR 501 from Anton Paar using concentric cylinders geometry.

Thermo-mechanical and mechanical tests

Thermo-mechanical tests were conducted on the nanocomposites with a *DMA Q800* from TA Instruments. The storage modulus was measured as a function of temperature over a range from 30°C to 200°C at a rate of 3°C/min. A strain amplitude of 0.08 % and a frequency of 1 Hz were applied. For this test, the three-point-bending clamp was used, with testing bars sized 60 × 10 × 3 mm. The thermal deformation was measured using a compression clamp on squared samples of 10 mm side and 3 mm thickness, applying a static compression load of 0.01 N. The glass transition temperature (*T_g*) and the coefficient of thermal expansion (*CTE*) were determined from these data and their evolution with the concentration of nanosilica particles was studied. Impact Izod tests were performed with an impact machine, in order to determine the impact strength. These tests were performed on rectangular carbon laminates measuring 80 mm × 10 mm × 2.7 mm containing 0 and 10 wt % of nanosilica.

TEM Microscopy

In order to visualize the particles dispersion state in the cured nano-composites, samples 80 nm thick prepared by ultramicrotomy were observed by *TEM*, JEOL JEM-2100F field emission gun, with a 200 KV voltage.

6.2.5 Results

6.2.5.1 Polymerization behaviour

The heat of polymerization was determined with a modulated *DSC* in order to separate the reversible heat flow related to C_p and non-reversible heat flow related to kinetic phenomena. Preparations containing 0 to 26 wt% of nanosilica (NS) were tested to verify the influence of the NS on the curing behaviour. The non-reversible heat flow as a function of the temperature is presented in Figure 6.2. For most of the samples, similar results are obtained for the heat of reaction (365 J/g) and the maximum curing temperature (around 125°C). However, the addition of 26 wt% of NS lower down the heat of reaction to 290 J/g which could be explained by the ratio change between the two types of epoxies DGEBA and DGEBF due to higher amount of NS delivered in preformulated Nanopox F520.

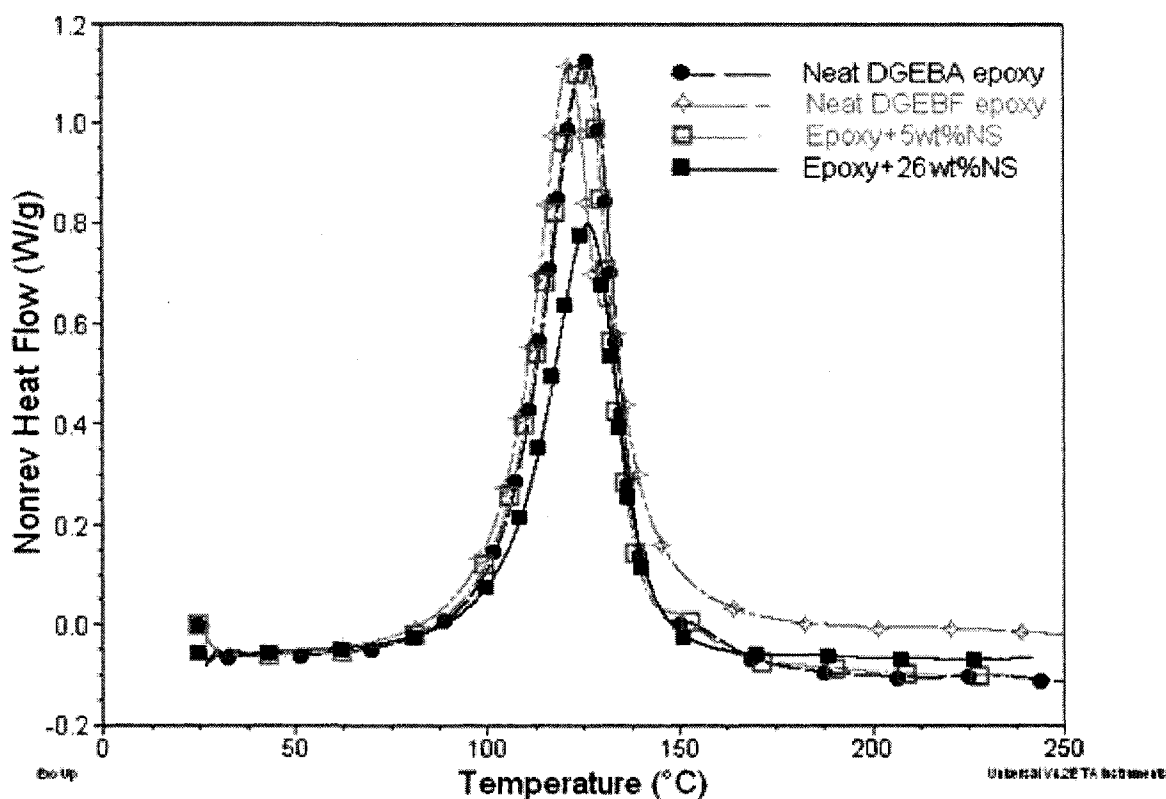


Figure 6. 2 : Non-reversible heat flow during polymerisation of epoxy-nanosilica nano-composites.

Rosso et al. [149] found that silica nanoparticles have an autocatalytical effect on the nano-composite polymerization. With their epoxy system, the crosslinkage was higher for increasing nanosilica content. In order to verify this behaviour in the nanosilica-reinforced epoxy used in this work, the measured heat of reaction has to be compared with the predicted heat of reaction, which was calculated taking into account the mix of each epoxy resin and the nanosilica weight content. The values of the measured and calculated heat of reaction as a function of the components are presented in Table 6.2. In this table, the proportion of each epoxy system includes the total weight of the resin, the hardener and the catalyst. The calculated values of heat of reaction are predicted following the equation (6.2):

$$\text{Calculated } \Delta H = \Delta H_{(\text{DGEBA})} \times (\text{wt\% DGEBA}) + \Delta H_{(\text{DGEBF})} \times (\text{wt\% DGEBF}) \quad (\text{Eq 6.2})$$

Where $\Delta H_{(\text{DGEBA})}$ and $\Delta H_{(\text{DGEBF})}$ were measured by DSC from the original base epoxy resins and are respectively 376 J/g and 390 J/g . The measured and calculated heats of reaction were compared and are presented in Figure 6.3. The points representing the measured heat of reaction and the curve representing the expected heat of reaction show a relatively similar value for all the samples. In certain cases (for 5 and 10 wt%), the measured heat of reaction is higher than the calculated heat of reaction. This shows that the presence of nanosilica particles does not hinder the polymerization process.

Tableau 6. 2: Calculated and measured values of the heat of reaction as a function of the respective components.

wt% NS	wt% DGEBF epoxy-system	wt% DGEBA epoxy-system	$\Delta H_{\text{calculated}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{measured}}$ (J/g)
0	0	100	376.00	376.1
1	1.5	97.5	372.45	371.5
5	7.5	87.5	358.25	370.0
10	15	75	340.50	365.1

26	73.75	0	287.62	289.1
----	-------	---	--------	-------

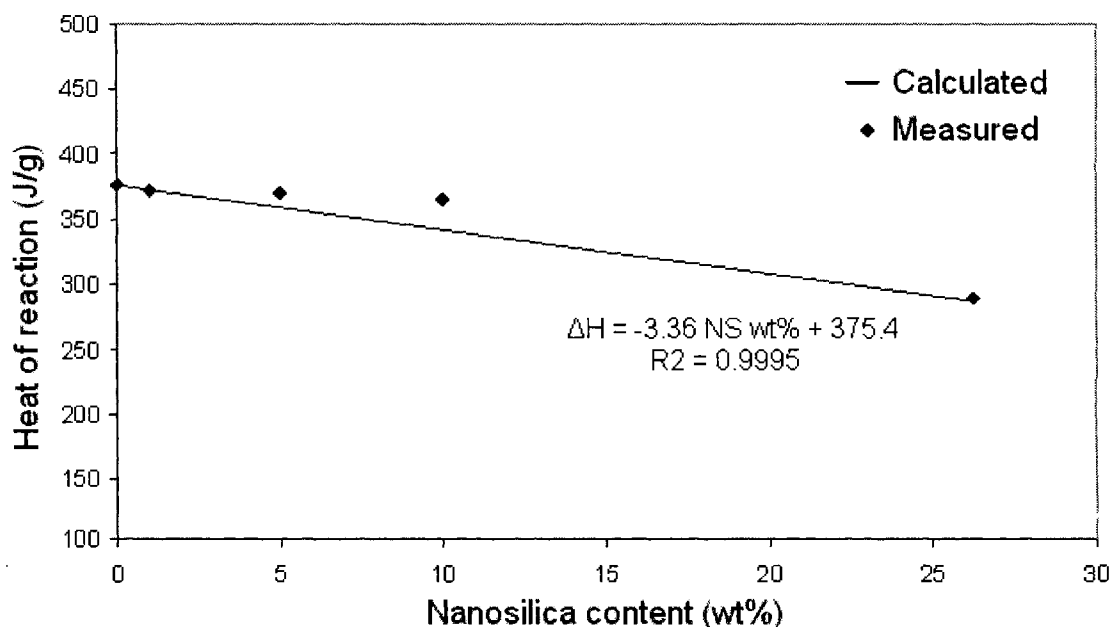


Figure 6. 3: Measured and calculated values of heat of polymerization for various nanosilica contents.

The ultimate glass transition temperature (T_g) was determined by the inflexion of the reversible C_p curve during the second heat flow of fully cured samples. As shown on by curves in Figure 6.4, the addition of 26 wt% NS lower down the T_g value by 25°C. This drop of T_g could also be associated to the ratio change between the two types of epoxies.

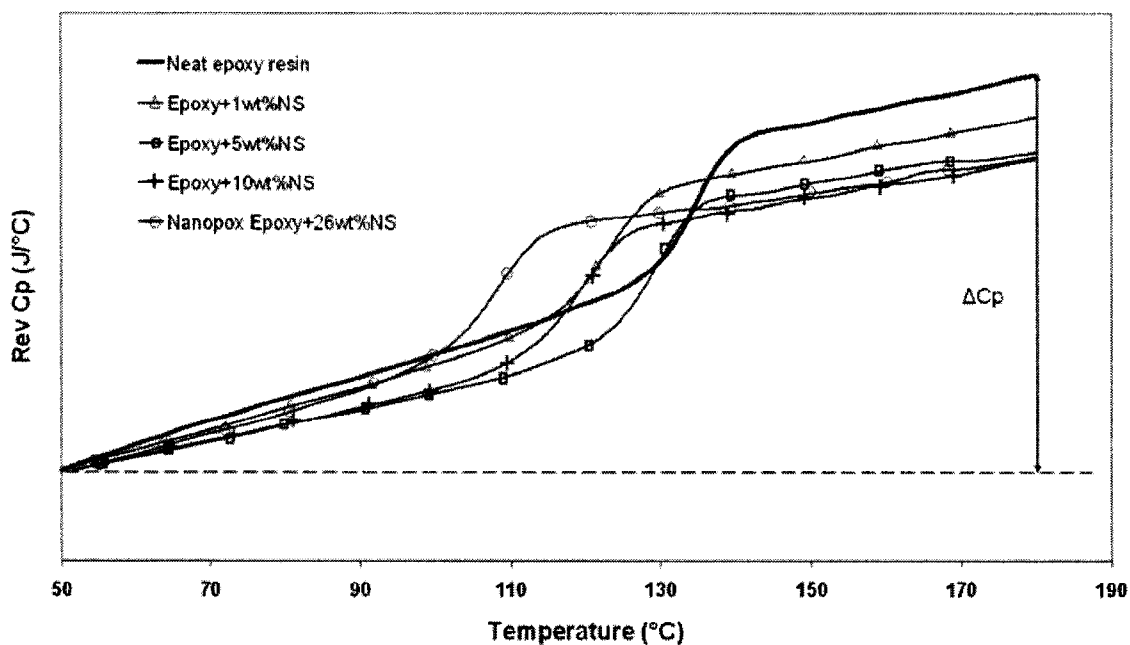


Figure 6. 4: Specific heat of polymerized samples at different nanosilica contents.

Figure 6.5 shows the variation of the specific heat (ΔC_p) for different nanosilica contents calculated between 50°C and 180°C. It clearly shows that C_p decreases drastically with nanosilica content. Finally, it can be concluded from these measurements that the nanosilica particles do not influence the polymerization behaviour of the resin.

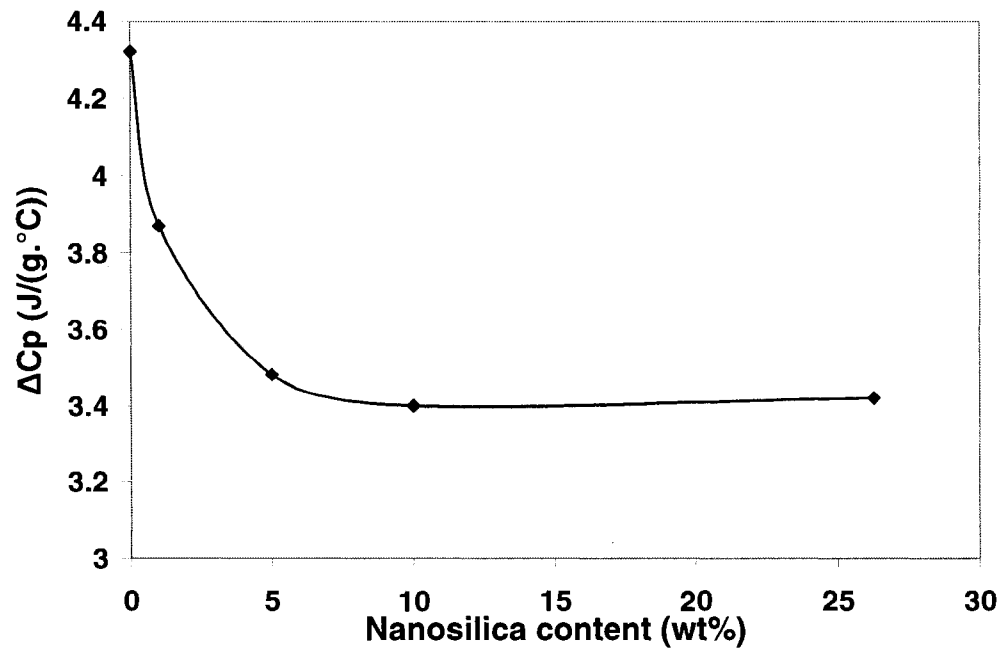


Figure 6. 5: Variation of the specific heat (from 50°C to 180°C) for various nanosilica contents.

6.2.5.2 Rheological measurements

According to manufacturing technical data [148], since the colloidal dispersions of nanosilica particles are agglomerate free, the nanosilicas should have a very low impact on viscosity, should not present sedimentation issues and show nice transparency due to the absence of macroscopic phase-separation in the epoxy-nanosilica composite. During the resin polymerization, the nanosilica particles do not form agglomerates bigger than wavelengths of the visible lights [20]. The epoxy-nanosilica blends studied in this work were slightly transparent assuming a good miscibility. These nanosilicas should easily penetrate in “fabrics with closed reinforcements” [148] and should be adapted to most reinforcements for composites, especially in *VARTM* [61].

In order to quantify the performance of the liquid resin, the impact of nanoparticles concentration on viscosity has been characterized. The viscosity as a function of the shear

rate is presented in Figure 6.6 for the neat epoxy up to 5 wt% NS. As shown by the measured viscosity points, the flow stabilizes at 0.3 s^{-1} , samples showing a Newtonian behaviour. For all concentrations tested, the NS seems to be well dispersed into the matrix.

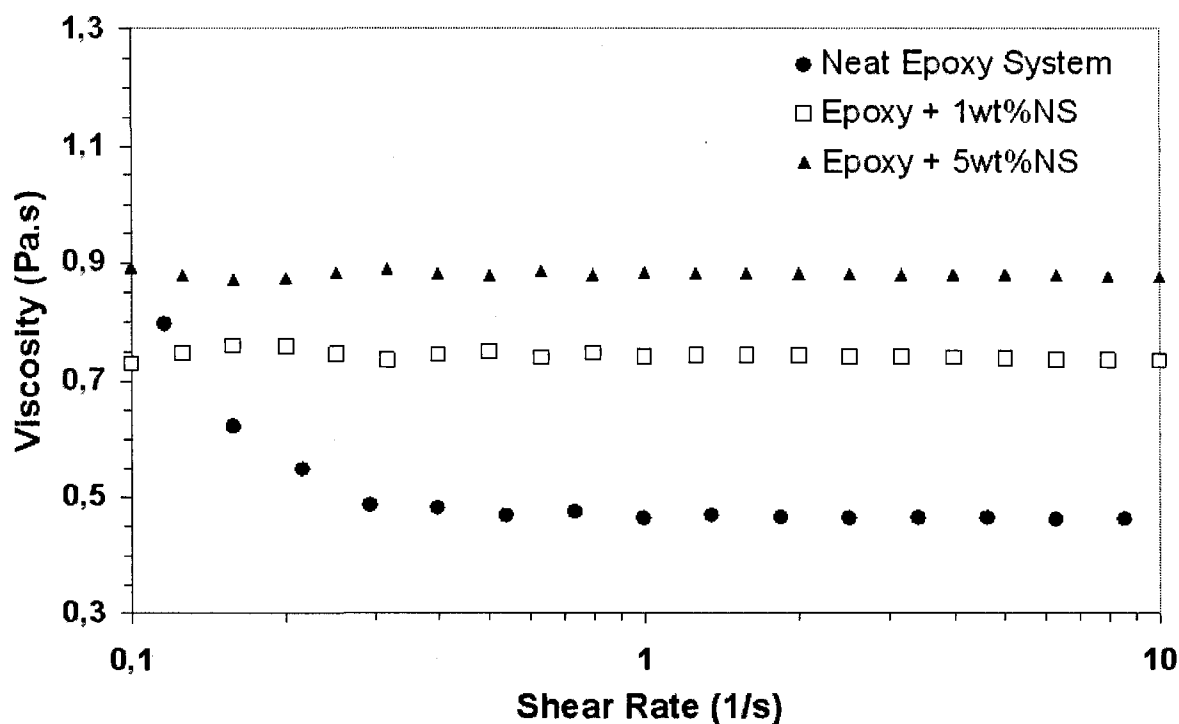


Figure 6. 6: Resin viscosity for neat epoxy, 1 and 5 wt % of nanosilica.

The steady state viscosity as a function of NS content is presented in Figure 6.7 for blending with and without the use of US. The addition of 1 wt % of NS increases the viscosity by 50%. As the percentage increases, the change in viscosity is less abrupt, reaching a plateau of 2 Pa.s at 5 wt% of NS. This abrupt increase of viscosity can be related to the induced stress resistance at the interface between particles and polymer. However, this increase of viscosity is counter balanced by a higher content of *DGEBF*, which has a lower viscosity than *DGEBA* (the H atoms in the *DGEBF* replaces the methyl group of *DGEBA* chemical structure).

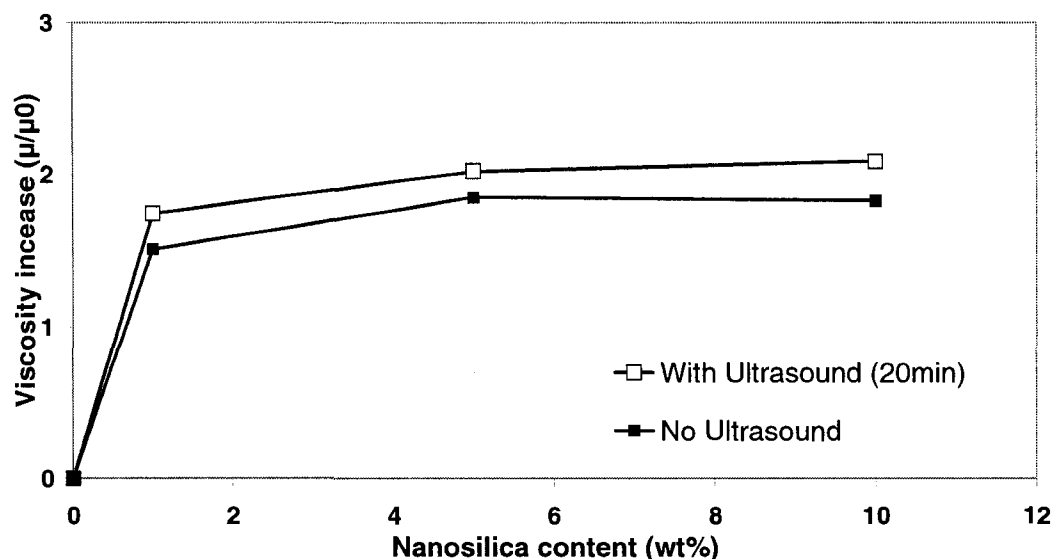


Figure 6. 7: Variation of resin viscosity with nanosilica content, with and without ultrasonic mixing.

Moreover an increase in viscosity is observed with US mixing. A higher specific surface area is created between NS particles and the epoxy matrix due to deagglomeration during US process conducting to higher resistance during shear test. It could therefore be concluded that sonication improves the dispersion of nanoparticles in the liquid polymer, or at the least this technique breaks some of the remaining agglomerates.

6.2.5.3 Microscopy

The Newtonian behaviour of the liquid suspension suggests a good dispersion of nanoparticles. During the cure, the strong interaction between polymer molecules might induce agglomeration of nanosilica. A segregation of the particles in the matrix may occur during curing because of convection movements in the resin system and the large gradient implied. *TEM* pictures were taken on selected samples in order to determine the degree of dispersion of the silica nanoparticles in the epoxy matrix. Figure 6.8 (a) and (b) shows *TEM* micrograph of the resin containing 5 wt% and 10 wt% of nanosilica respectively. At this scale, the spherical particles are clearly visible and a good distribution of the nano-fillers is observed on the zones selected for both percentages;

only minor aggregates can be observed. These results confirm a low agglomeration effect due to resin cure.

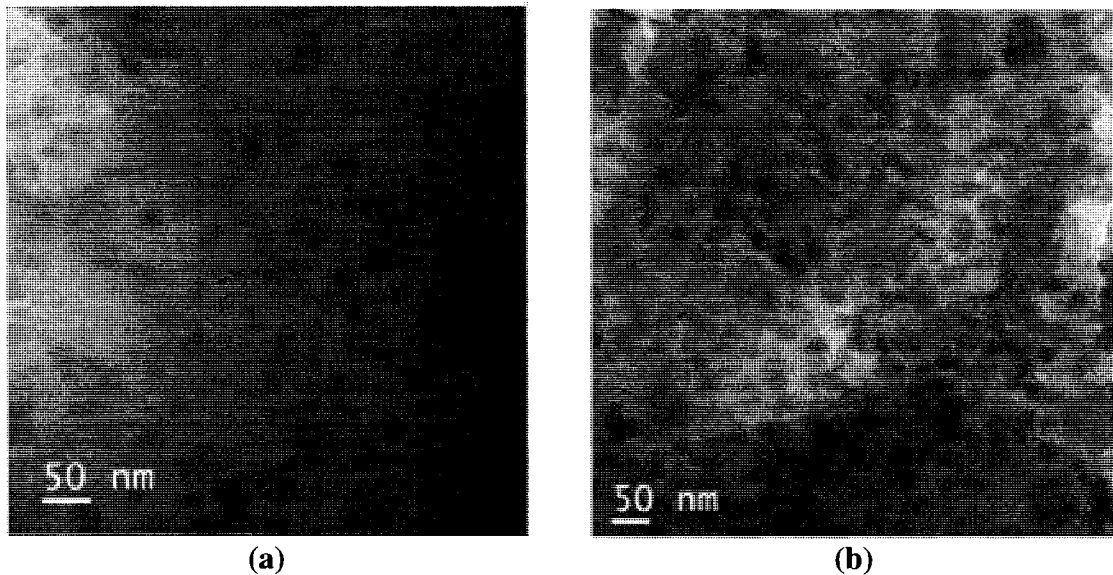


Figure 6. 8: *TEM* micrographs of nanosilicas dispersion in cured epoxy.
(a) Epoxy + 5wt% nanosilica and (b) Epoxy + 10 wt% nanosilica.

6.2.5.4 Thermo-mechanical analysis

Different thermo-mechanical tests have been investigated in this study which includes flexural tests, glass transition and thermal expansion. Figure 6.9 reports the evolution of the storage modulus with temperature for different NS contents. As shown by the resulting curve, the addition of NS has a stiffening effect on the nanocomposite at low temperature before glass transition. The improvement of E for 26 wt% of NS is 47% (Figure 6.10). This improvement of the flexural modulus has already been observed in [141] [150] [151] [152] and explained by several factors. First, these silica nanoparticles have a very high elastic modulus (73 GPa) [153], which may contribute efficiently to the resulting material stiffness. Moreover, a compression zone of a few nanometers is created around the spherical nanoparticles due to the mismatch of the resin and silica CTE [151]. These surrounding zones formed around the nanoparticles improve the stress transfer between the polymer and silica particles, resulting in a higher flexural modulus.

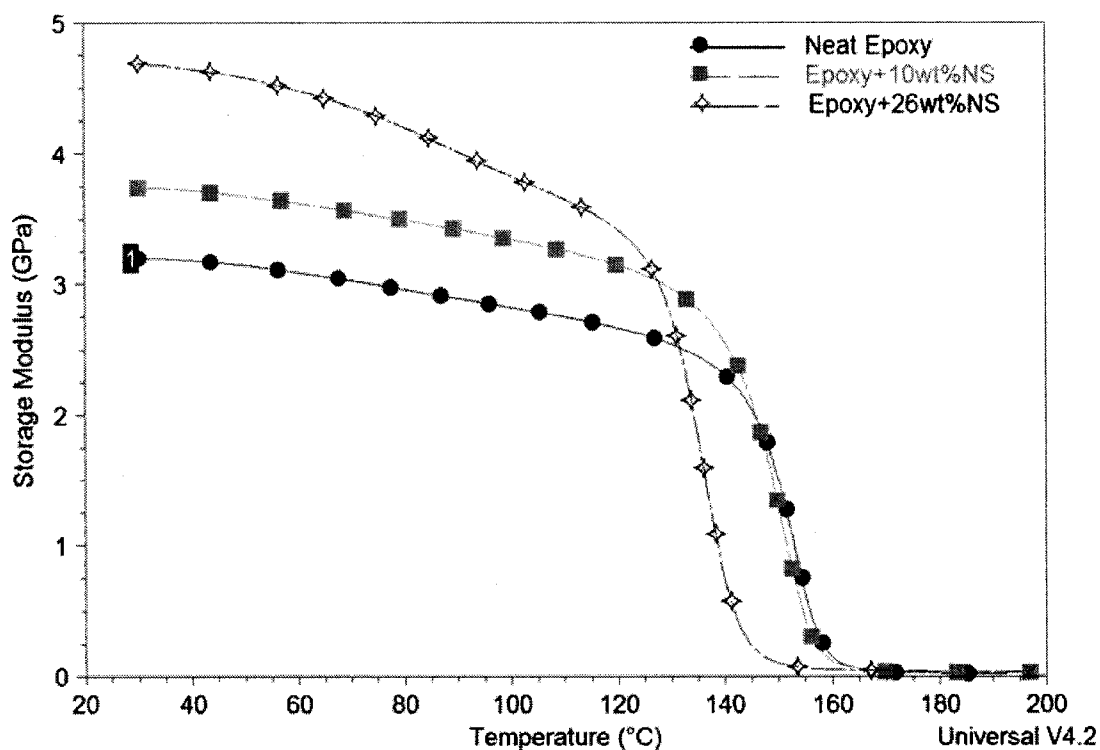


Figure 6. 9: Temperature impact on storage modulus of epoxy resin with various nanosilica contents (DMA flexural test).

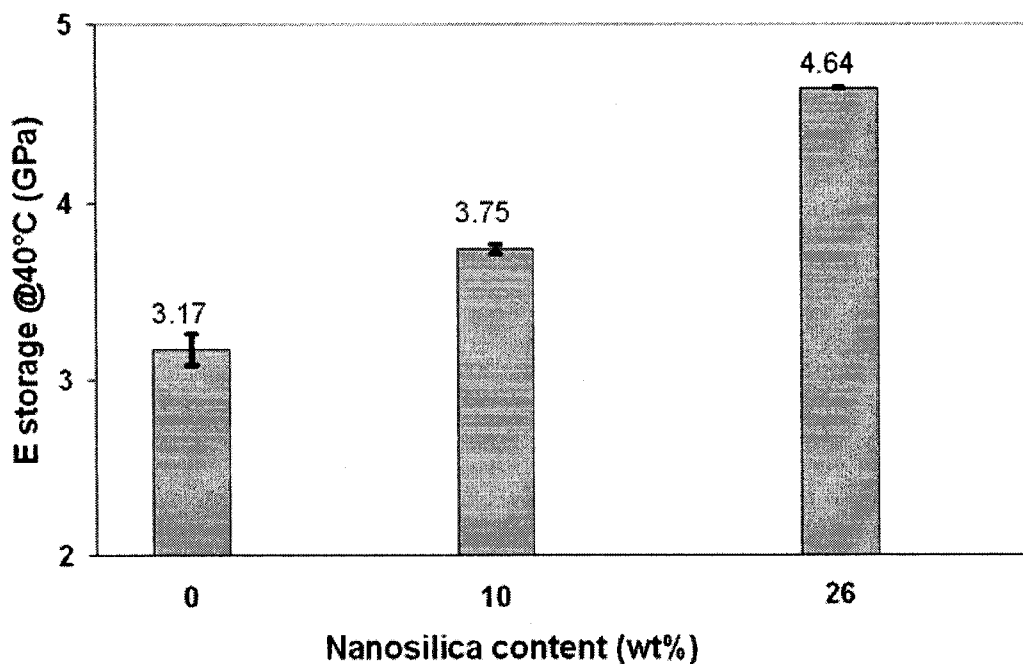


Figure 6. 10. Storage modulus of various nano-composites samples at 40°C

(from DMA flexural test).

The glass transition temperature (T_g) is defined as the inflexion point of the storage modulus variation with temperature and the determined T_g values in Figure 6.9 have been reported in Figure 6.11. As shown by results, the improvement in T_g is not significant: the addition of 26 wt% of NS decrease the T_g value of 17°C. The decrease of T_g can be explained by a lack of adhesion between the particles surface and the polymer chains. Some studies already stated [20] that due to the introduction of nanoparticles, the plasticizing effect could also lead to a drop of T_g value.

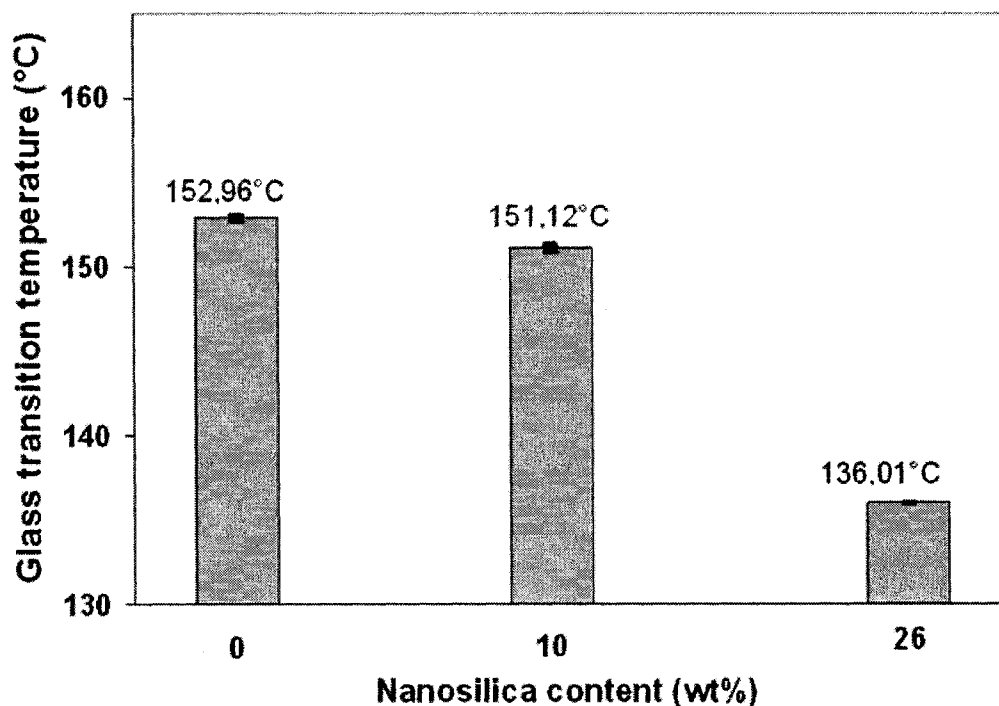


Figure 6. 11: Impact of nanosilica content on the glass transition temperature.

Moreover, since the 26 wt% NS sample is associated to *DGEBF* epoxy only, the differences in the resin bases may be related to T_g . Even the 10 wt% NS presents a T_g decrease which could be associated to the changing ratio between the two epoxies. In a comparative study of epoxy-nanosilica up to 5 wt % [154], researchers found that the epoxy nanosilica nano-composite of 2 wt % Aerosil® R202 showed the highest T_g (258°C compared to 237°C for the neat resin).

According to Y. Sun et al [155], the T_g depression in nano-composites can result from two causes. First, the nanometric size of fillers can inhibit the curing reaction which is in contradiction with our *DSC* tests, showing a complete curing. Second, nanosilicas have high surface area and interfacial interaction with epoxy matrix which lead to large filler/resin interface creating extra-free volume decreasing the T_g value.

One of the main advantages of nanosilica particles is their low coefficient of thermal expansion (*CTE*) around $0.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [153] which is an advantage for the manufacturing of composite parts, since surface finish is strongly affected by *CTE* of the composite. The *CTE* of the nano-reinforced resins has been measured using a compression clamp. A heating ramp of $3^\circ\text{C}/\text{min}$ was applied to the sample under a constant static load of 0.01 N and the sample strain across the thickness was recorded. The *CTE* of the resin was determined by equation (6.3).

$$CTE = \frac{1}{L} \frac{L - L_0}{T - T_0} \quad \text{with} \quad \frac{L - L_0}{L} = \text{Transverse Strain} \quad (\text{Eq 6.3})$$

where L_0 is the initial thickness of the sample, L is the thickness after thermal expansion between the temperatures T_0 and T . Figure 6.12 shows the evolution of the transverse strain with temperature for the neat *DGEBA* epoxy resin and NS samples. The strain is slightly increasing with temperature before reaching the T_g around 150°C , and dramatically increases over T_g . The *CTE* at room temperature have been reported in Figure 6.13, showing a decrease with silica content of nearly 40% for the 26 wt% NS sample.

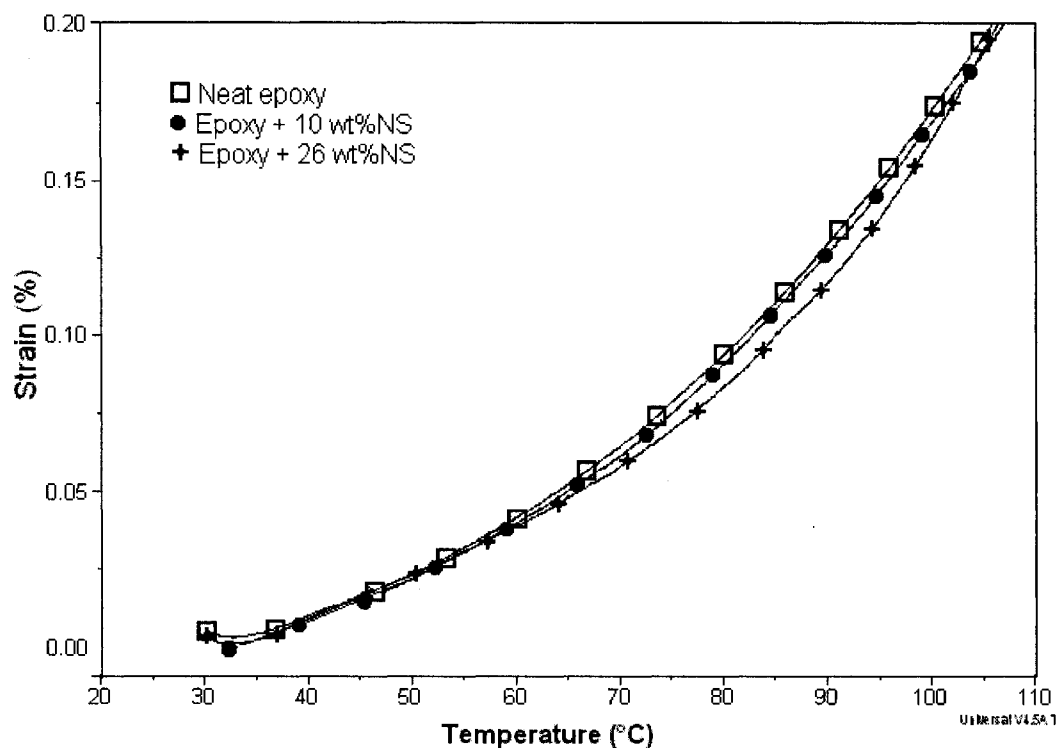


Figure 6. 12. Thermal expansion for various nanosilica contents.

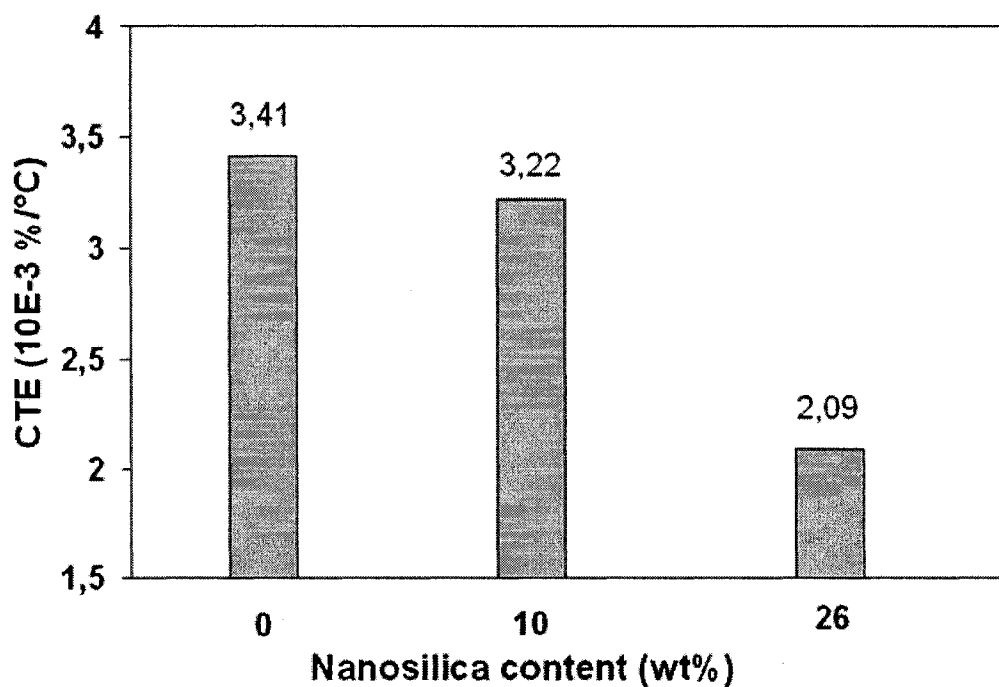


Figure 6. 13 : CTE values for various nanosilica contents at room temperature.

6.2.5.5 Carbon/epoxy nano-composites impact properties

Laminates of carbon reinforcement- epoxy/NS were processed by VARTM technique and mechanically tested with an impact Izod machine to investigate the effect of NS addition on impact strength. A slight improvement of 12 wt% strength is induced by the addition of 10 wt % NS compared to neat resin as shown in Figure 6.14. However at this high content of NS, isolated aggregates may have hindered the adhesion between the fibers and the epoxy matrix leading to premature cracking in the laminate. It should be indicated that in a VARTM infused plate, a slight variation of thickness, of continuity of fiber quality or embedding of air bubbles can cause huge variation of the resulting strength for a given material composition. For these reasons, errors in processing can lead to higher variations in reinforcement than NS addition. In these conditions, if an error source has a higher contribution than the potential reinforcement of the silica, then no clear conclusion can be drawn.

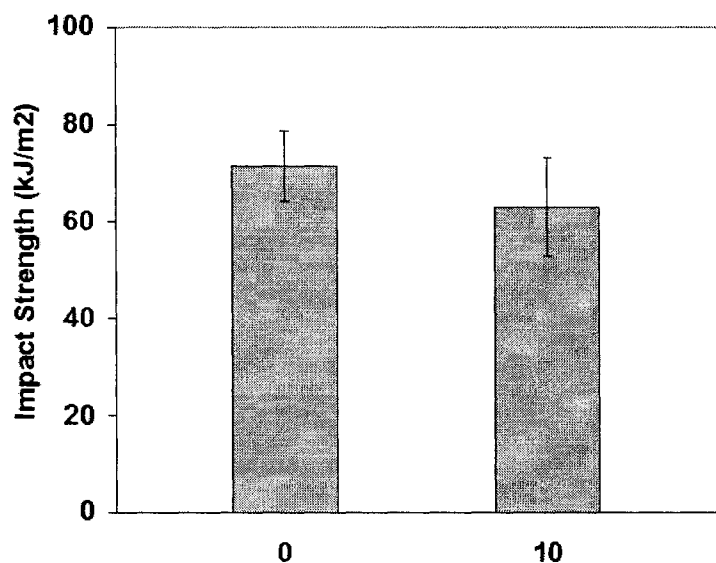


Figure 6. 14: Impact strength of the carbon/epoxy composites containing 0, 10 wt% of nanosilica.

6.2.6 Concluding remarks

Nanosilica reinforced epoxy nano-composites were prepared and characterized for their curing, rheological and thermo-mechanical properties. Their processing was an easy manipulation since the particles were already 40 wt% dispersed in an epoxy. In terms of kinetics; the addition of NS up to 26 wt% to the epoxy system does not change to curing cycle. The resulting nano-composites present a linear improvement of more than 47% of the storage modulus for the 26 wt% nanosilica content. However, a major drawback caused by the addition of the nanosilica is a decrease of the T_g value of 17°C. A CTE reduction of 40% was measured at the highest nanosilica content.

The low viscosity of the nano-reinforced epoxy system allows carbon fiber laminates fabrication through a VARTM process. Impact test does not show valuable reinforcement results due to VARTM process variations that cannot be neglected.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Chair on High Performance Composites (CCHP) and the Centre de Recherches en Plasturgie Et Composites (CREPEC). Authors would like to express their gratitude towards the Department of Mechanical Engineering of École Polytechnique de Montréal.

References

- [1] J. Cho, M. S. Joshi, and C. T. Sun, "Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1941-1952, 2006.
- [141] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, M. R. Landry, J. J. Fitzgerald, and V. K. Long, "Poly(vinyl acetate)/silica filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 3702-3712, 1993.
- [142] Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong, "Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 292, pp. 436-444, 2005.
- [143] A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, C. Eger, S. Sprenger, and D. Egan, "The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 5083-5086, 2005.
- [144] A. K. Manna, P. P. De, and D. K. Tripathy, "Dynamic mechanical properties and hysteresis loss of epoxidized natural rubber chemically bonded to the silica surface," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, pp. 2171-2177, 2002.
- [145] M. Arai, Y. Noro, K.-i. Sugimoto, and M. Endo, "Mode I And mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer," *Composites Science and Technology*, vol. In Press, Accepted Manuscript.
- [146] M. C. Saha, M. E. Kabir, and S. Jeelani, "Enhancement in Thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles," *Materials Science and Engineering: A*, vol. In Press, Accepted Manuscript.
- [29] R. Sadeghian, S. Gangireddy, B. Minaie, and K.-T. Hsiao, "Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 1787-1795, 2006.
- [124] 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.

- [147] I. J. Kim, O. S. Kwon, J. B. Park, and H. Joo, "Synthesis and characterization of ABS/silica hybrid nanocomposites," *Current Applied Physics*, vol. 6, pp. e43-e47, 2006.
- [148] HanseChemie, "Siliciumdioxiddispersion," C08K3/36, C01B33/145 ed, 2002.
- [149] P. Rosso and L. Ye, "Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure," *Macromolecular Journal*, vol. 28, pp. 121-126, 2007.
- [20] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, W.-L. Wei, and R.-J. Jeng, "Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica," *Polymer*, vol. 44, pp. 5159-5167, 2003.
- [61] "Hanse Chemie Website." vol. 2007.
- [150] G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, and L. Mascia, "Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness," *Polymer*, vol. 46, pp. 10506-10516, 2005.
- [151] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, and C. Eger, "Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1833-1842, 2006.
- [152] B. Abramoff and J. Covino, "Transmittance and Mechanical-Properties of Pmma-Fumed Silica Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, pp. 1785-1791, Dec 1992.
- [153] "<http://www accuratus.com/fused.html>," 2007.
- [154] J. H. Koo, "AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference (46th :Austin, Texas)" in *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2005, pp. 1564-1580.
- [155] Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong, "Influence of Nanosilica on Composite Underfill Properties in Flip Chip Packaging," in *9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials*, Atlanta, Georgia USA 2004.

DISCUSSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette étude sur les nanocomposites à matrice thermodurcissable était d'explorer cette technologie émergente. Ainsi, le fait de balayer les propriétés d'un maximum de systèmes époxy-nanoparticules a permis de révéler de nombreux résultats très intéressants. Malgré la complexité du comportement de ces nanoparticules, il a été possible de créer des nanocomposites menant à certaines améliorations de propriétés. Cette discussion générale vise à commenter les résultats obtenus par catégorie de matériau. Une réflexion globale sur les méthodes de fabrication et de caractérisation des nanocomposites étudiés fini la discussion.

Nanocomposites à base de nanotubes et nanofibres de carbone

Les travaux sur les nanotubes et nanofibres de carbone composent la majeure partie de ce projet en raison de leur forte tendance à l'enchevêtrement. Ce dernier est induit par leur grand rapport de forme qui réduit la qualité de la dispersion dans la matrice. Les pré-tests ont alors été essentiels pour déterminer des conditions de mélange optimales pour une dispersion adéquate. L'éthanol constitue un bon milieu de pré-dispersion malgré les étapes supplémentaires de mélange et d'évaporation qu'il implique. De plus, ce solvant a permis d'obtenir une bonne dispersion relativement à celle obtenue avec l'acétone.

D'autre part, la dispersion dans le durcisseur était un moyen d'éviter les inconvénients de l'éthanol, mais les résultats n'ont pas prouvé l'efficacité de cette alternative. La dispersion dans le durcisseur est en effet une manière de disperser les particules dans une composante du produit final, sans nécessiter une étape d'évaporation supplémentaire, néanmoins les réactions de dégagement éventuelles de certaines substances lors du mélange ont pu entraîner une perte des propriétés de la matrice.

La fonctionnalisation par voie chimique est en théorie une méthode efficace pour atteindre une bonne dispersion et une bonne adhésion à l'interface carbone-matrice. Cependant les résultats ont montré que les traitements aux acides forts peuvent être trop agressifs pour la structure des nanofibres de carbone en comparaison à celle des nanotubes (structure en tube vs. en cônes imbriqués).

Une méthode de mesure des constantes diélectriques a été mise en place afin de caractériser la dispersion. Divers protocoles de fabrication ont ainsi été évalués par cette méthode et il a été montré qu'une longue période de pré-dispersion aux US dans l'éthanol permet de créer un réseau percolant à faible concentration de particules, caractéristique d'une bonne dispersion et favorisant un meilleur renforcement de la matrice. Cette méthode est efficace pour la comparaison qualitative entre différents protocoles de préparation de nanocomposites, mais nécessite la fabrication d'une gamme de concentration pour réaliser le graphique Conductivité électrique vs. Concentration, ce qui est long à préparer mais rapide à caractériser.

Des tests complémentaires ont montré que la présence de nanofibres induit certainement un effet perturbateur de la réticulation de la résine époxy. Malgré l'absence d'effet remarqué à un faible contenu de renfort (0.5 %pds), une baisse de la chaleur de réaction est mesurée à partir de 1 %pds et plus de nanofibres. D'autre part, une étude de la distribution des particules à travers l'épaisseur de l'échantillon a permis de conclure à une légère sédimentation des agglomérats supérieurs à 10 μm . Finalement, l'analyse comparée des échantillons produits au laboratoire et industriellement montre une grande similitude de la dispersion et du renforcement mesuré, ce qui prouve que la technologie des nanocomposites polymères à base de nanoparticules de carbone est encore une science à développer.

On peut en outre remarquer que les nanotubes de carbone ont permis une meilleure répétitivité de fabrication que les nanofibres de carbone. En effet, étant donnée l'hétérogénéité des formes de carbone composants ces nanofibres, leurs nanocomposites

sont susceptibles de ne pas répondre à une règle très établie de comportement, alors que les nanotubes -produits industriellement- possèdent une distribution unie de taille de particules, donc un comportement plus stable de leurs nanocomposites.

Nanocomposites à base de nano-argiles

Pour les nanocomposites composés de ces particules, toutes les propriétés dépendent de l'état d'intercalation/exfoliation créé. Cette étude a révélé une intercalation seulement partielle des feuillets de nanosilicate, qui doit être reliée au manque de cisaillement induit par le mélange aux ultrasons. L'utilisation d'un fort taux de cisaillement est en effet requise pour agrandir systématiquement la distance inter-feuillet. L'usage de l'acétone n'est pas à mettre en cause car ce solvant a prouvé son efficacité pour transférer ces particules dans la résine époxy, malgré ses effets néfastes sur l'environnement.

L'augmentation importante de la viscosité pour une faible concentration rend ces nanocomposites difficile pour des procédés d'injection, malgré l'avantage d'être économiquement intéressant par rapport aux nanotubes de carbone. Les propriétés E et T_g ne sont pas améliorées avec les protocoles de préparation employés. Cependant, on peut remarquer que les propriétés usuellement caractérisées pour valoriser l'effet des nano-argiles dans les polymères sont les propriétés barrières aux gaz et à l'humidité, la résistance à l'inflammation et l'expansion thermique. Dans la littérature, T_g des thermodurcissables est rarement amélioré par l'ajout de nano-argile.

Nanocomposites à base de nanosilicas

L'avantage principal de ces nanocomposites est d'utiliser une suspension concentrée en nanosilicas déjà dispersés. En revanche ces particules ont l'inconvénient de présenter un rapport de forme faible dû à leur sphéricité. Malgré cet aspect, ces travaux ont prouvé le

fort potentiel d'amélioration du module élastique et de réduction de l'expansion thermique, ce à haut taux de charge (10-26 %pds). Leur basse viscosité a permis une grande facilité d'infusion sur un renfort de carbone, mais les pièces n'ont pas montré un renforcement efficace grâce aux nanoparticules. Les propriétés testées n'ont donc pas révélé l'intérêt d'ajouter des nanosilicas pour le renforcement de composites.

Type de mélangeur

Le bain d'ultrason ou la tête à impulsion d'ultrasons constitue un type de mélangeur très répandu pour la dispersion de nanoparticules dans un fluide. De plus les résultats de cette étude ont montré son efficacité. Néanmoins, le mode réel des mécanismes de dispersion des particules par cet outil n'est pas entièrement connu. De plus, il est nécessaire de vérifier que l'intégrité de la microstructure des particules soumises aux ultrasons n'est pas affectée par la haute énergie. Le grand rapport de forme des nanoparticules constituant leur intérêt, peut être endommagé par les impulsions d'ultrasons. Dans ce cas, les nanoparticules de forme sphérique peuvent être dispersées sans dommage par ce type de mélangeur.

Choix des propriétés étudiées

Il est évident que le choix des propriétés à caractériser est crucial pour prouver l'efficacité des nanocomposites. Dans le cas présenté, l'objectif est premièrement de vérifier l'impact des nanoparticules sur certains paramètres clé du procédé d'injection sur renfort, et de justifier l'intérêt de ces nanocomposites par le renforcement efficace de la matrice.

Ainsi, le comportement rhéologique et la cinétique de polymérisation sont les propriétés prioritaires de l'étude. Dans tous les systèmes étudiés, il a été montré qu'au niveau de la

cinétique de polymérisation, l'ajout des particules n'induit pas de modification nécessaire du cycle de cuisson à faible taux de charge. La viscosité augmente néanmoins drastiquement, et implique un ajustement des composants du système tel que l'ajout d'un diluant ou l'augmentation de la pression d'injection par exemple.

L'étude des propriétés liées aux performances tel le module élastique, le T_g , l'expansion thermique, ou l'aspect de transparence a constitué la caractérisation des nanocomposites, ce pour montrer l'intérêt de leur usage. Ces propriétés ont été améliorées dans certains cas mais une optimisation des méthodes de préparation est nécessaire afin de déterminer des protocoles de fabrication menant à de meilleures propriétés.

La caractérisation des propriétés des composites à base de renfort fibreux et de résine nano-renforcée constitue une autre approche des nanocomposites. L'effet des nanoparticules est alors plus complexe à détecter à cause de la haute fraction volumique et du haut module des fibres. Le choix des propriétés à caractériser est alors plus délicat. La dispersion au sein du composite est également plus complexe à observer. Dans le cas étudié, le composite carbone/époxy renforcée de nanosilice a été testé en impact et n'a pas montré de renforcement dans cette condition de sollicitation. D'autre part, la flexion sollicite le composite en cisaillement dans le sens transverse, alors que les nanoparticules sont souvent définies comme renforçant le cisaillement interlaminaire des composites. C'est alors une sollicitation en cisaillement interlaminaire qui permettrait de mesurer l'amélioration produite par les nanoparticules.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Le contexte de ce projet se situant dans la recherche sur les composites à haute performance, l'objectif d'initier le CCHP à la technologie des nanocomposites et d'en définir les principales problématiques a été rempli. L'étude de divers systèmes nanoparticules/époxy-durcisseur a permis de balayer une large gamme de méthodes de fabrication se soldant par des propriétés parfois meilleures que celles de la résine et dans certains cas en démerit. Les travaux ont permis d'une part de mesurer la flexibilité des techniques de fabrication de nanocomposites nanoparticules/époxy, et d'autre part d'établir l'étendue des optimisations à réaliser pour parvenir à un réel renforcement de la matrice.

Puisque toutes ces expérimentations étaient des essais préliminaires, plusieurs études spécialisées pourront resurgir de ce projet. Par exemple, l'étude de la cinétique de polymérisation ou le comportement rhéologique d'un système précis résine-nanoparticules devrait constituer un sujet d'étude particulier. Tout comme l'étude de la fonctionnalisation par voie chimique, qui pourrait potentiellement aider au renforcement de la matrice grâce à l'adhésion à l'interface, mais nécessite beaucoup d'effort et d'essais. Néanmoins, les problématiques rencontrées seront certainement différentes pour un autre type de résine thermodurcissable et à plus forte raison pour un autre polymère.

Le déficit des nanocomposites est d'obtenir une bonne dispersion et adhésion menant à un haut renforcement à faible taux de charge en nanoparticules, ce par l'entremise d'une méthode industriellement viable pour de gros volumes de production. Le choix d'un équipement de mélange capable de fournir l'énergie nécessaire à la réduction des agglomérats est crucial pour relever ce déficit, et l'usage d'un mélangeur à haut taux de cisaillement du type mélangeur à trois roues paraît être une bonne alternative.

Les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone en font de loin les nanoparticules les plus convoitées, néanmoins leur usage pourra être répandu seulement si le prix de leur synthèse réduit et que les techniques menant à une bonne dispersion et adhésion avec la matrice et les fibres deviennent réalisables. Les nanofibres possèdent l'avantage d'être économiquement très abordables en comparaison aux nanotubes, avec des propriétés relativement proches, ce qui leur procure une utilisation plus vaste et industriellement viable.

Enfin, l'étude des nanocomposites doit se tourner vers la fabrication de pièces de structure à renfort fibreux afin de dépasser les performances des matériaux de pointe, car la demande des industries automobiles et aérospatiales est forte pour ces nouveaux matériaux performants aux propriétés ingénieuses.

RÉFÉRENCES

- [1] J. Cho, M. S. Joshi, and C. T. Sun, "Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1941-1952, 2006.
- [2] J. H. Koo, *Polymer nanocomposites*, McGraw-Hill ed. Toronto, 2006.
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, and P. V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, 2003.
- [4] Compagnie READE, "NanoFillers / NanoAdditives ". vol. 2006, 2006.
- [5] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer*, vol. 40, pp. 5967-5971, 1999.
- [6] V. Nikolakis, "Understanding the effect of specific surface area and surface reactions on silicalite-1 nucleation and growth," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 93, pp. 101-110, 2006.
- [7] Japan Science and Technology Agency, "Control and Application of Nano-Structured Materials for Advanced Data Processing and Communications" Tokyo.
- [8] G. O. Shonaike and S. G. Advani, *Advanced Polymeric Materials: Structure Property Relationships*. New York: CRC Press, 2003.
- [9] E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 1899-1912, 2001.
- [10] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, T. E. McKnight, M. A. Guillorn, K. L. Klein, D. H. Lowndes, and M. L. Simpson, "Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, pp. 041301-39, 2005.

- [11] "Pyrograf III." vol. 2007.
- [12] E. T. Thostenson, C. Li, and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 491-516, 2005.
- [13] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavijevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, "Carbon nanotube composites for thermal management," *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 2767, 2002.
- [14] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [15] L. Carter, J. Hendricks, and D. Bolley. vol. 2 531 396 United States Patent: National Lead Co, 1950
- [16] S. Fujiwara and T. Sakamoto. vol. 109 998 Japon: Unitika K.K, 1976.
- [17] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito "Synthesis of nylon 6-clay hybrid," *J Mater Res* p. 1179, 1993.
- [18] S. Sinha Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing," *Progress in Polymer Science*, vol. 28, pp. 1539-1641, 2003.
- [19] NRC-CNRC, "Nanocomposites polymères," 2007.
- [20] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsu, W.-L. Wei, and R.-J. Jeng, "Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica," *Polymer*, vol. 44, pp. 5159-5167, 2003.
- [21] P. K. Jal, M. Sudarshan, A. Saha, S. Patel, and B. K. Mishra, "Synthesis and characterization of nanosilica prepared by precipitation method," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 240, pp. 173-178, 2004.
- [22] R. Jae Chul and J. C. In, "Structures and properties of silica gels prepared by the sol--gel method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, pp. 8-17, 1991.
- [23] C. R. Silva and C. Airoidi, "Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol-Gel Process," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 195, pp. 381-387, 1997.

- [24] Degussa, "Evonik Degussa Company," 2008.
- [25] S. Sprenger and M. Pyrlík, "Nanocomparticles in Composites and Adhesives: Synergy with Elastomers " in *Proc. 11th International Conference on Composites/Nano Engineering*, Hilton Head Island, SC, 2004.
- [26] Hanse Chemie Technology. vol. 20040147029, 2004.
- [27] J. Cinquin, S. Bechtel, K. Schmidtke, and T. Meer, "Polymer Nano-Composites of Conference Aeronautic Applications: From Dream to Reality ?," in *Proc 11th International Conference on Composites/Nano Engineering*, , Hilton Head Island, SC, 2004.
- [28] K. Friedrich, S. Fakirov, and Z. Zhang, *Polymer Composites From Nano to Micro-scale*, Springer ed., 2005.
- [29] R. Sadeghian, S. Gangireddy, B. Minaie, and K.-T. Hsiao, "Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp. 1787-1795, 2006.
- [30] N. T. Peters, *Handbook of Composites* London: Chapman et Hall, 1998.
- [31] "Glossaire des Matériaux Composites," CENTRE D'ANIMATION RÉGIONAL EN MATÉRIAUX AVANCÉS, Région Provence-Alpes-Côte d'Azur 2004.
- [32] S. Komareni, "Nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 2, p. 1219, Dec. 1992 1992.
- [33] E. T. Thostenson and T.-W. Chou, "On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: Modelling and characterization," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, pp. 573-582, 2003.
- [34] W. Chen and X. Tao, "Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes," *Applied Surface Science*, vol. 252, pp. 3547-3552, 2006.
- [35] A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews, and L. S. Schadler, "Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites," *Chem. Mater.*, vol. 15, pp. 3198-3201, 2003.

- [36] H. G. Chae, T. V. Sreekumar, T. Uchida, and S. Kumar, "A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber," *Polymer*, vol. 46, pp. 10925-10935, 2005.
- [37] E. T. Thostenson and C. Tsu-Wei, "Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization," *Journal of Physics D (Applied Physics)*, vol. 35, pp. 77-80, 2002.
- [38] T. Nyan-Hwa, Y. Meng-Kao, and L. Jia-Hau, "Enhancement of the mechanical properties of carbon nanotube/phenolic composites using a carbon nanotube network as the reinforcement," *Carbon*, vol. 42, pp. 2774-7, 2004.
- [39] J. B. Bai and A. Allaoui, "Effect of the length and the aggregate size of MWNTs on the improvement efficiency of the mechanical and electrical properties of nanocomposites--experimental investigation," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 34, pp. 689-694, 2003.
- [40] Y. Breton, G. Desarmot, J. P. Salvetat, S. Delpeux, C. Sinturel, F. Beguin, and S. Bonnamy, "Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology," *Carbon*, vol. 42, pp. 1027-1030, 2004.
- [41] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, and K. Schulte, "Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites - A comparative study," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2300-2313, 2005.
- [42] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, U. Kopke, B. Fiedler, and K. Schulte, "Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2363-2371, 2004.
- [43] T. Ogasawara, Y. Ishida, T. Ishikawa, and R. Yokota, "Characterization of multi-walled carbon nanotube/phenylethynyl terminated polyimide composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 35, pp. 67-74, 2004.
- [44] M. D. Frogley, D. Ravich, and H. D. Wagner, "Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1647-1654, 2003.

- [45] NASA Tech Briefs, "Elastomer Filled With Single-Wall Carbon Nanotubes," 2004.
- [46] C. A. Martin, J. K. W. Sandler, M. S. P. Shaffer, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, "Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2309-2316, 2004.
- [47] L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, "Heat capacity of carbon nanotubes," *Solid State Communications*, vol. 100, pp. 177-80, 1996.
- [48] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, "Thermal properties of single-walled carbon nanotubes," Boston, MA, USA, 2001, pp. 17-1.
- [49] S. Ghose, K. A. Watson, K. J. Sun, J. M. Criss, E. J. Siochi, and J. W. Connell, "High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 1995-2002, 2006.
- [50] F. H. Gojny and K. Schulte, "Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites," *Composites Science and Technology*, vol. 64, pp. 2303-2308, 2004.
- [51] H. Miyagawa and L. T. Drzal, "Thermo-physical and impact properties of epoxy nanocomposites reinforced by single-wall carbon nanotubes," *Polymer*, vol. 45, pp. 5163-5170, 2004.
- [52] G. G. Tibbetts, J. C. Fineman, J. J. Mc. Hugh, J. M. Ting, D. G. Glasgow, and M. L. Lake, *Application research on vapor grown carbon fibers*, 2000.
- [53] M. Arai, Y. Noro, K.-i. Sugimoto, and M. Endo, "Mode I and mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 516-525, 2008.
- [54] Y. Iwahori, S. Ishiwata, and T. Ishikawa, "Mechanical properties of CFRP using CNF (Carbon Nano-Fiber) dispersed resin " in *14th international conference on composite materials (ICCM-14)*, San Diego, 2003.
- [55] Sigma Aldrich, "Nanoclays: Versatile Building Blocks for Multi-Functional Composites," 2007.

- [56] F. Gao, "Clay/polymer composites: The story," *Materials Today*, vol. 7, pp. 50-55, 2004.
- [57] L. Hollaway and I. Hackman, "Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering," *Composites Part A (Applied Science and Manufacturing)*, vol. 37, pp. 1161-70, 2006.
- [58] D. Dean, R. Walker, M. Theodore, E. Hampton, and E. Nyairo, "Chemorheology and properties of epoxy/layered silicate nanocomposites," *Polymer*, vol. 46, pp. 3014-3021, 2005.
- [59] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. X. Zheng, H. M. Zeng, R. Walter, and K. Friedrich, "Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites," *Polymer*, vol. 42, pp. 167-183, 2001.
- [60] L. Matejka, O. Dukh, and J. Kolarik, "Reinforcement of crosslinked rubbery epoxies by in-situ formed silica," *Polymer*, vol. 41, pp. 1449-1459, 2000.
- [61] "Hanse Chemie Website." vol. 2007.
- [62] Q. H. Zeng, A. B. Yu, and G. Q. Lu, "Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, pp. 191-269, 2008.
- [63] P. Pötschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites," *Polymer*, vol. 43, pp. 3247-3255, 2002.
- [64] I. A. Kinloch, S. A. Roberts, and A. H. Windle, "A rheological study of concentrated aqueous nanotube dispersions," *Polymer*, vol. 43, pp. 7483-7491, 2002.
- [65] A. V. Shenoy, "Rheology of filled polymer systems," *Dordrecht : Kluwer Academic Publishers*, 1999.
- [66] C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, and R. Krishnamoorti, "Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8825-8830, 2002.

- [67] R. Krishnamoorti and K. Yurekli, "Rheology of polymer layered silicate nanocomposites," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 6, pp. 464-470, 2001.
- [68] Y. Zhong and S.-Q. Wang, "Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay," *Journal of Rheology*, vol. 47, pp. 483-495, 2003.
- [69] J. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti, "Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 33, pp. 3739-3746, 2000.
- [70] A. Lele, M. Mackley, G. Galgali, and C. Ramesh, "In situ rheo-x-ray investigation of flow-induced orientation in layered silicate-syndiotactic polypropylene nanocomposite melt," *Journal of Rheology*, vol. 46, pp. 1091-1110, 2002.
- [71] J. Ren, B. F. Casanueva, C. A. Mitchell, and R. Krishnamoorti, "Disorientation kinetics of aligned polymer layered silicate nanocomposites," *Macromolecules*, vol. 36, pp. 4188-4194, 2003.
- [72] D. Bonn, H. Kellay, H. Tanaka, G. Wegdam, and J. Meunier, "Laponite: What is the difference between a gel and a glass?," *Langmuir*, vol. 15, pp. 7534-7536, 1999.
- [73] H. Xie, B. Liu, Z. Yuan, J. Shen, and R. Cheng, "Cure kinetics of carbon nanotube/tetrafunctional epoxy nanocomposites by isothermal differential scanning calorimetry," *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, vol. 42, pp. 3701-3712, 2004.
- [74] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in differential thermal analysis," *Anal. Chem.*, vol. 29, p. 1702, 1957.
- [75] T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, "Epoxy self-polymerization in smectite clays," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, pp. 1005-1010, 1996.
- [76] X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure," *Polymer*, vol. 42, pp. 1303-1310, 2001.

- [77] X. Kornmann, H. Lindberg, and L. A. Berglund, "Synthesis of epoxy-clay nanocomposites. Influence of the nature of the curing agent on structure," *Polymer*, vol. 42, pp. 4493-4499, 2001.
- [78] Heyes D. M. and Melrose J. R., "Brownian Dynamics Simulations of Model Hardspher Suspension.," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 46, pp. 1-28, 1993.
- [79] Hiemenz P. C, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker ed. vol. 2. New York, 1986.
- [80] Flatt R. J., "Electrostatic Repulsions Between Particles in Cement Suspensions : Domain of Validity of Linearized Poisson-Boltzmann Equation for Non Ideal Electrolytes.," *Cement and concrete Research*, vol. 33, pp. 781-791, 2003.
- [81] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Applied Physics Letters*, vol. 76, pp. 2868-2870, 2000.
- [82] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, and S. C. Tsang, "Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound," *Carbon*, vol. 34, pp. 814-816, 1996.
- [83] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung, and H.-y. Ling, "Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 1369-1372, 2005.
- [84] J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, "Dispersion of carbon nanotubes in liquids," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 24, pp. 1-41, 2003.
- [85] 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.
- [86] A. T. Seyhan, F. H. Gojny, M. Tanoglu, and K. Schulte, "Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester-polyester suspensions and their nanocomposites," *European Polymer Journal*, vol. 43, pp. 2836-2847, 2007.

- [87] A. Yasmin, J. L. Abot, and I. M. Daniel, "Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing," *Scripta Materialia*, vol. 49, pp. 81-86, 2003.
- [88] A. Yasmin and I. M. Daniel, "Mechanical and thermal properties of graphite platelet/epoxy composites," *Polymer*, vol. 45, pp. 8211-8219, 2004.
- [89] A. Yasmin, J. J. Luo, J. L. Abot, and I. M. Daniel, "Mechanical and thermal behavior of clay/epoxy nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2415-2422, 2006.
- [90] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, and D. R. Paul, "Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites," *Polymer*, vol. 42, pp. 9513-9522, 2001.
- [91] W. Liu, S. V. Hoa, and M. Pugh, "Fracture toughness and water uptake of high-performance epoxy/nanoclay nanocomposites," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 2364-2373, 2005.
- [92] T. Prasse, J.-Y. Cavaille, and W. Bauhofer, "Electric anisotropy of carbon nanofibre/epoxy resin composites due to electric field induced alignment," *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1835-1841, 2003.
- [93] S. M. Kumar, S. H. Lee, T. Y. Kim, T. H. Kim, S. M. Song, J. W. Yang, K. S. Nahm, and E. K. Suh, "DC electric field assisted alignment of carbon nanotubes on metal electrodes," *Solid-State Electronics*, vol. 47, pp. 2075-2080, 2003.
- [94] X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 49, p. 23, 2005.
- [95] Y. S. Song and J. R. Youn, "Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites," *Carbon*, vol. 43, pp. 1378-85, 2005.
- [96] K.-T. Lau, M. Lu, C.-K. Lam, H.-Y. Cheung, F.-L. Sheng, and H.-L. Li, "Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundle-reinforced epoxy nanocomposites: The role of solvent for nanotube dispersion," *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 719-725, 2005.

- [97] X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Voise, and J. S. Young, "Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites," *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 1049-1052, 2000.
- [98] X. L. Xie, K. Aloys, X. P. Zhou, and F. D. Zeng, "Ultrahigh molecular mass polyethylene/carbon nanotube composites. Crystallization and melting properties," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 74, pp. 317-323, 2003.
- [99] Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio," *Carbon*, vol. 41, pp. 2939-2948, 2003.
- [100] H. Hiura, T. W. Ebbesen, and K. Tanigaki, "Opening and purification of carbon nanotubes in high yields," *Advanced Materials*, vol. 7, pp. 275-276, 1995.
- [101] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene Pipes," *Science*, vol. 280, pp. 1253-1256, May 22, 1998 1998.
- [102] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, and R. C. Haddon, "Dissolution of full-length single-walled carbon nanotubes," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, pp. 2525-2528, 2001.
- [103] Y. B. Park, "Nanocomposites (2) ": Advanced Composite Engineering Seminar, 2007.
- [104] J. Zhao, D. W. Schaefer, D. Shi, J. Lian, J. Brown, G. Beaucage, L. Wang, and R. C. Ewing, "How does surface modification aid in the dispersion of carbon nanofibers?," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 23351-23357, 2005.
- [105] M. T. Martinez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, and W. K. Maser, "Sensitivity of single wall carbon nanotubes to oxidative processing: structural modification, intercalation and functionalisation," *Carbon*, vol. 41, pp. 2247-2256, 2003.

- [106] J. Y. Howe, G. G. Tibbetts, C. Kwag, and M. L. Lake, "Heat treating carbon nanofibers for optimal composite performance," *Journal of Materials Research*, vol. 21, pp. 2646-2652, 2006.
- [107] C. Li, E. T. Thostenson, and T.-W. Chou, "Sensors and actuators based on carbon nanotubes and their composites: A review," *Composites Science and Technology*, vol. 68, pp. 1227-1249, 2008.
- [108] K. A. Watson, S. Ghose, D. M. Delozier, J. G. Smith Jr, and J. W. Connell, "Transparent, flexible, conductive carbon nanotube coatings for electrostatic charge mitigation," *Polymer*, vol. 46, pp. 2076-2085, 2005.
- [109] P. Antoinette, " Thermal Management Goes Nano with CNT Fabrics," *ProQuest Science Journals*, vol. 16, p. 18, April 10, 2008 2007.
- [110] S. Hamzehlou and A. A. Katbab, "Bottle-to-bottle recycling of PET via nanostructure formation by melt intercalation in twin screw compounder: improved thermal, barrier, and microbiological properties," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 106, pp. 1375-82, 2007.
- [111] Azom: the A to Z of Materials, "Nanocomposites – Properties and Applications."
- [112] N. Abatzoglou, F. Gitzhofer, K De Olivera Vigier and D. Gravelle, "Carbon sequestration and dry reforming process and catalysts to produce same," United States Patent Number US2005/0220695 A1, 2005.
- [113] A. Seaton, "Nanotoxicology: Hazard and risk," Helsinki, Finland, 2007, p. 1.
- [114] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, "Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 45, pp. 8863-8870, 2004.
- [115] W. P. Cox and E. H. Merz, "Correlation of dynamic and steady viscosities," *Journal of Polymer Sciences*, vol. 28, pp. 169-622, 1958.
- [116] G. M. Loudon, "Organic Chemistry," Third edition ed: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc. 352, 1995.
- [117] E. Ruiz and C. Billotte, "Predicting the Cure of Thermosetting Polymers: the Isoconversion Map. ," *Polymer Composites in Press.*, 2008.

- [118] P. V. Lakshminarayanan, H. Toghiani, and C. U. Pittman Jr, "Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers," *Carbon*, vol. 42, pp. 2433-2442, 2004.
- [119] W. Zhang, K. Guérin, M. Dubois, Z. E. Fawal, D. A. Ivanov, L. Vidal, and A. Hamwi, "Carbon nanofibres fluorinated using TbF₄ as fluorinating agent. Part I: Structural properties," *Carbon*, vol. 46, pp. 1010-1016, 2008.
- [120] S. Kumar, T. Rath, R. N. Mahaling, C. S. Reddy, C. K. Das, K. N. Pandey, R. B. Srivastava, and S. B. Yadaw, "Study on mechanical, morphological and electrical properties of carbon nanofiber/polyetherimide composites," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 141, pp. 61-70, 2007.
- [121] Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, and S. Jeelani, "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 426, pp. 221-228, 2006.
- [122] P. Guo, X. Chen, X. Gao, H. Song, and H. Shen, "Fabrication and mechanical properties of well-dispersed multiwalled carbon nanotubes/epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 3331-3337, 2007.
- [123] L. Flandin, Y. Brechet, and J. Y. Cavaille, "Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors," *Composites Science and Technology*, vol. 61, pp. 895-901, 2001.
- [124] 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.
- [125] R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, and H. P. Wentzel, "Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 63, pp. 1741-1746, Mar 1997.
- [126] J.-M. Park, D.-S. Kim, S.-J. Kim, P.-G. Kim, D.-J. Yoon, and K. L. DeVries, "Inherent sensing and interfacial evaluation of carbon nanofiber and nanotube/epoxy composites using electrical resistance measurement and micromechanical technique," *Composites Part B: Engineering*, vol. 38, pp. 847-861, 2007.

- [127] M. E. Celzard A, Deleuze C, Dufort M, Furdin G, Marêché JF, "Critical concentration in percolating systems containing a high aspect-ratio filler," *Phys Rev B*, vol. 53, pp. 6209–14, 1996.
- [128] C. S. Choi, B. J. Park, and H. J. Choi, "Electrical and rheological characteristics of poly(vinyl acetate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites," *Diamond and Related Materials*, vol. 16, pp. 1170-1173, 2007.
- [129] J. Z. Kovacs, B. S. Velagala, K. Schulte, and W. Bauhofer, "Two percolation thresholds in carbon nanotube epoxy composites," *Composites Science and Technology*, vol. 67, pp. 922-928, 2007.
- [130] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, "Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5893-5899, 2003.
- [131] P. J. Schüler R, Schulte K, Wentzel H-P, " Percolation in carbon black filled epoxy resin," *Macromol Symp* vol. 104, pp. 261-8, 1996.
- [132] P. Potschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate--multiwalled carbon nanotube composites," *Polymer*, vol. 44, pp. 5023-5030, 2003.
- [133] A. C. Clark, S. P. Ho, and M. LaBerge, "Conductive composite of UHMWPE and CB as a dynamic contact analysis sensor," *Tribology International*, vol. 39, pp. 1327-1335, 2006.
- [134] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, "Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites," *Carbon*, vol. 44, pp. 1898-1905, 2006.
- [135] L.-Y. Lin, J.-H. Lee, C.-E. Hong, G.-H. Yoo, and S. G. Advani, "Preparation and characterization of layered silicate/glass fiber/epoxy hybrid nanocomposites via vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)," *Composites Science and Technology*, vol. 66, pp. 2116-2125, 2006.
- [136] A. Yasmin, L. A. Abot, and I. M. Daniel, "Characterization of Structure and Mechanical Behavior of Clay Epoxy Nanocomposites."
- [137] Chaire sur les Composites Hautes Performances (CCHP), "Rheological Characterization of GM Epoxy Resin and Characterization of the Stress at Break

and the Elastic Modulus near End of Cure to Identify Earliest Time to Demold. , " École Polytechnique de Montréal, Montréal 2006.

- [138] P. L. Ajayan, *Nanocomposite Science and Technologies*, 2003.
- [139] D. Z. Chen, P. S. He, and L. J. Pan, "Cure kinetics of epoxy-based nanocomposites analyzed by Avrami theory of phase change," *Polymer Testing*, vol. 22, pp. 689-697, 2003.
- [140] F. Roman, S. Montserrat, and J. M. Hutchinson, "On the effect of montmorillonite in the curing reaction of epoxy nanocomposites," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 87, pp. 113-118, 2007.
- [141] C. J. T. Landry, B. K. Coltrain, M. R. Landry, J. J. Fitzgerald, and V. K. Long, "Poly(vinyl acetate)/silica filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles," *Macromolecules*, vol. 26, pp. 3702-3712, 1993.
- [142] Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong, "Study on mono-dispersed nano-size silica by surface modification for underfill applications," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 292, pp. 436-444, 2005.
- [143] A. J. Kinloch, R. D. Mohammed, A. C. Taylor, C. Eger, S. Sprenger, and D. Egan, "The effect of silica nano particles and rubber particles on the toughness of multiphase thermosetting epoxy polymers," *Journal of Materials Science*, vol. 40, pp. 5083-5086, 2005.
- [144] A. K. Manna, P. P. De, and D. K. Tripathy, "Dynamic mechanical properties and hysteresis loss of epoxidized natural rubber chemically bonded to the silica surface," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 84, pp. 2171-2177, 2002.
- [145] M. Arai, Y. Noro, K.-i. Sugimoto, and M. Endo, "Mode I And mode II interlaminar fracture toughness of CFRP laminates toughened by carbon nanofiber interlayer," *Composites Science and Technology*, vol. In Press, Accepted Manuscript.
- [146] M. C. Saha, M. E. Kabir, and S. Jeelani, "Enhancement in Thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticles," *Materials Science and Engineering: A*, vol. In Press, Accepted Manuscript.

- [147] I. J. Kim, O. S. Kwon, J. B. Park, and H. Joo, "Synthesis and characterization of ABS/silica hybrid nanocomposites," *Current Applied Physics*, vol. 6, pp. e43-e47, 2006.
- [148] HanseChemie, "Siliciumdioxiddispersion," C08K3/36, C01B33/145 ed, 2002.
- [149] P. Rosso and L. Ye, "Epoxy/Silica Nanocomposites: Nanoparticle-Induced Cure Kinetics and Microstructure," *Macromolecular Journal*, vol. 28, pp. 121-126, 2007.
- [150] G. Ragosta, M. Abbate, P. Musto, G. Scarinzi, and L. Mascia, "Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness," *Polymer*, vol. 46, pp. 10506-10516, 2005.
- [151] H. Zhang, Z. Zhang, K. Friedrich, and C. Eger, "Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content," *Acta Materialia*, vol. 54, pp. 1833-1842, 2006.
- [152] B. Abramoff and J. Covino, "Transmittance and Mechanical-Properties of Pmma-Fumed Silica Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 46, pp. 1785-1791, Dec 1992.
- [153] "<http://www accuratus.com/fused.html>," 2007.
- [154] J. H. Koo, "AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference (46th :Austin, Texas)
" in *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, 2005, pp. 1564-1580.
- [155] Y. Sun, Z. Zhang, and C. P. Wong, "Influence of Nanosilica on Composite Underfill Properties in Flip Chip Packaging," in *9th Int'l Symposium on Advanced Packaging Materials*, Atlanta, Georgia USA 2004.
- [156] P. Amarélis, "Nanocomposites polyméthacrylate de méthyle - silicates lamellaires," Université Paris 6, 2005.
- [157] Nanoledge, "Design of industrial standard nanotube-based materials for the following markets: aeronautics, automobile, sports, telecom's, plastics processing", 2008.

- [158] F. Li, J. J. Ge, P. S. Honigfort, S. Fang, J.-C. Chen, F. W. Harris, and Z. D. Cheng Stephen, "Dianhydride architectural effects on the relaxation behaviors and thermal and optical properties of organo-soluble aromatic polyimide films," *Polymer*, vol. 40, pp. 4987-5002, 1999.

Annexe 1 : Description de la cloisite

La cloisite est une argile naturelle de type montmorillonite, fournie par Southern Clay Products, appartenant à la famille des smectites dioctaédriques. La structure cristallographique de la cloisite est aussi celle d'un phyllosilicate où tous les sites tétraédriques sont occupés par des atomes de silicium. Quelques substitutions isomorphiques sont présentes à l'intérieur de ces feuillets : les atomes d'aluminium trivalents sont remplacés par des atomes de magnésium divalents [156]. Le Tableau A.1.1 donne les propriétés spécifiques de montmorillonites commerciales.

Physical properties	Closite [®] 30B	Nanomer 1.28E
Color	Off white	White
Density (g/cm ³)	1.98	1.90
D-spacing (D_{001}), Å	18.5	>20
Aspect ratio	200–1000	200–500
Surface area (m ² /g)	750	750
Mean particle size (µm)	6	8–10

Figure A.1. 1: Propriétés des nanosilicates feuilletés [12]

Annexe 2 : Description des types de charges microniques et avantages de leur incorporation dans les polymères [30]

Types	Charges	Avantages apportés
Charges organiques	- Farines de bois, d'écorces de fruit et de noyaux - Fibres végétales - Pâtes de cellulose - Amidons	Coût peu élevé et faible densité
Charges minérales	Craies et carbonates	Retard de flamme, ajouté à du trioxyde d'antimoine
	Talcs	Amélioration de l'isolation thermique Résistance à l'eau Facilitation de l'opération de moulage Amélioration de la résistance au fluage et de la rigidité Facilitation de l'usinage des produits finis
	Silices	Amélioration des propriétés diélectriques Résistance à la chaleur et à l'humidité des objets moulés, par exemple ceux en poly(méthacrylate de méthyle) Augmentation de la température de transition vitreuse Augmentation du module d'Young et de la résistance en compression Réduction du gonflement dans les solvants
	Wollastonite	Amélioration de la résistance au rayonnement ultraviolet et à l'hydrolyse Bonne stabilité dimensionnelle Isolation thermique et électrique Contrôle du retrait au moulage
	Argiles et aluminosilicates	Kaolin : meilleure résistance chimique et électrique, et diminution de l'absorption d'eau Kaolin calciné : isolation de câbles et dans les isolants et résistance aux acides Vermiculite : faible densité (2,4) dans les plastiques renforcés de fibres de verre Mica : stabilité dimensionnelle, amélioration des propriétés électriques et thermiques, de la résistance aux acides et aux bases, diminution de la reprise d'eau et

		réduction des coûts
Oxydes et hydrates métalliques	Poudres et microsphères	Diminution du prix de revient Augmentation de la densité de la matière plastique
	Alumine et trihydrate d'aluminium	Alumine : meilleure résistivité électrique et bonne conductivité thermique, diminution du coefficient de dilatation thermique linéique, augmentation de la rigidité, résistance à l'abrasion et au feu Hydrate d'aluminium : charge ignifugeante, prix concurrentiel, réduction de l'inflammabilité et de l'émission des fumées de combustion
	Trioxyde d'antimoine	Ignifugation Coloration blanche
	Oxyde de béryllium	Augmentation des conductivités électrique et thermique Densité contrôlable (par mousse)
	Céramiques	Réduction de masse de 15 à 25 % Amélioration des résistances à la compression et au choc
Verre	Poudres de verre	Meilleures résistances à l'abrasion et à la compression Retrait plus faible et plus homogène des pièces moulées
	Billes de verre creuses	Résistances à l'eau et au vieillissement du PMMA Diminution de la friabilité des pièces phénoliques Applications nombreuses
	Microsphères de verre	Réduction de la masse de 25 à 35 % des pièces Réduction du temps de cycle de moulage de 20 à 30 %
Carbone	Noir de carbone	Colorant, pigment, barrière anti-UV, antioxydant Améliore la résistance à la chaleur Augmentation de la conductivité thermique avec le taux de charges, indépendamment de la taille des particules Augmentation de la conductivité électrique des matériaux chargés avec le taux de carbone et avec la finesse des particules

**Annexe 3 : Applications des nanocomposites et composites époxy /
nanotubes de carbone, d'après la compagnie Nanoleedge [157]**

Domaines d'application	Produits	Propriétés requises et améliorations apportées par l'ajout de NTC
Produits récréatifs	• Raquette de badminton • Flèches • Batte de baseball	• Résistance à la propagation de fissure +30% • Résistance à la fatigue +250% • Résistance en flexion +50% • Résistance à l'impact +25% • Résistance à la compression +25%
Haute technologie	• Adhésifs mécaniques et/ou électriques	• Résistance à la compression +25% • Résistance à la propagation de fissure +30% • Propriétés électriques améliorées
Energie éolienne	• Carénage (« <i>fairing</i> » d'éolienne) • Mat d'éolienne • Pale d'éolienne	• Résistance à l'impact +25% • Résistance à la compression +25% • Résistance à la propagation de fissure +30% • Résistance à la fatigue +250%
Aéronautique	• Pièces d'aéronef à propriétés mécanique et/ou électrique	• Résistance à la compression après impact +25% • Résistance à l'impact +25% • Résistance à la compression +25% • Résistance à la propagation de fissure +30% • Résistance à la fatigue +250% • Résistance en flexion +50% • Propriétés électriques améliorées

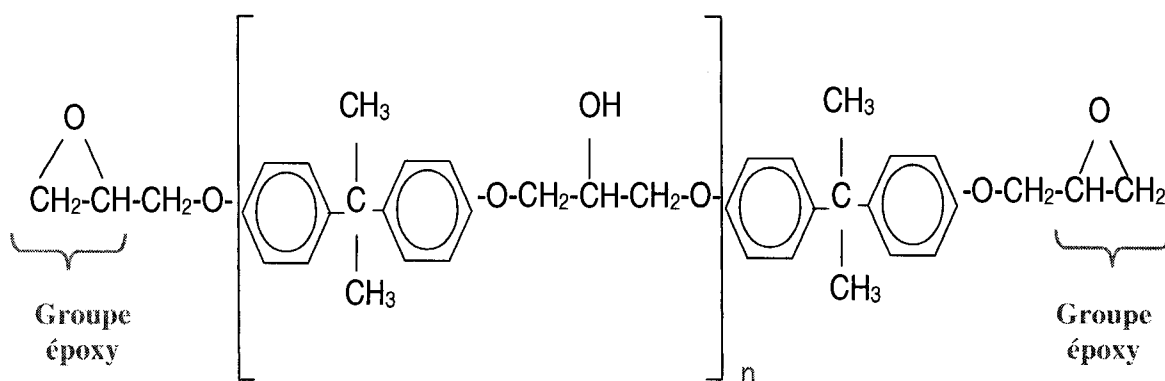
Annexe 4 : Application des nanocomposites polymères à base de nanoparticules d'argile

Applications	Propriétés requises
Plastiques et fibres	Barrière aux gaz et résistant aux UVs pour les emballages Résistance à l'usure et à la chaleur pour les matériaux fonctionnels Matériau isolant électrique Vêtements infrarouges à longue distance « <i>far infrared</i> » pour chaleur supplémentaire Vêtements résistants aux taches et aux flammes
Peintures et revêtement	Antibactérien et « <i>mould resistance</i> » pour des peintures Résistance à l'usure et aux produits chimiques pour des couches fonctionnelles. Résistance aux UVs pour des applications en extérieur Rend hydrophile les peintures qui sont 'autonettoyantes'
Céramiques et vitres	Céramique infrarouge à longue distance pour des objets domestiques (des tasses de café, etc.) Taille de pore réduite dans vitre pour une meilleure résistance aux taches Expansion thermique réduite dans les vitres (moins de risque de se fissurer) Céramique antibactérienne pour des applications sanitaires Renforce la céramique, y compris la porcelaine
Cosmétiques	Crèmes infrarouges à longue distance pour la peau plus propre, plus saine Cosmétique antibactérienne pour la meilleure hygiène Cosmétique résistante aux UVs qui aide à protéger la peau

Annexe 5 : Calcul de formulation de système époxy

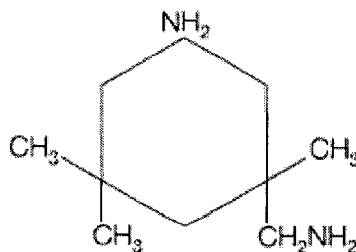
Afin de faire réagir une résine époxy et un durcisseur, il faut calculer les proportions de chacun des deux composants. Il est nécessaire de connaître au préalable les formules chimiques de ces composants.

Dans le cadre de ce projet, la résine époxy DER383 a pour formule chimique ($n = 0.20$) :



Les groupements époxyes sont au nombre de deux.

Et prenons l'exemple du durcisseur amine cycloaliphatique Epikure3300, qui a pour formule chimique :



Les groupements d'amine actifs N-H sont au nombre de quatre.

Les masses molaires moléculaires de chacun des composants du système sont calculées :

$$M(\text{DER383}) = 360 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Epikure3300}) = 170 \text{ g/mol}$$

Les poids équivalents d'époxy sont calculés à partir des masses moléculaires et des groupements fonctionnels :

$$\text{EEW}(\text{DER383}) = 360/2 = 180 \text{ g/mol}$$

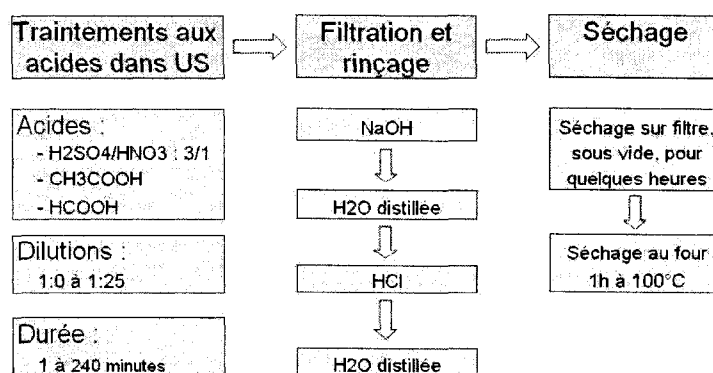
$$\text{EEW}(\text{Epikure3300}) = 170/4 = 43 \text{ g/mol}$$

Ainsi, afin de réticuler 100 g de résine DER383, il faut :

$$100/180 \times 43 = 23,9 \text{ g de durcisseur Epikure3300.}$$

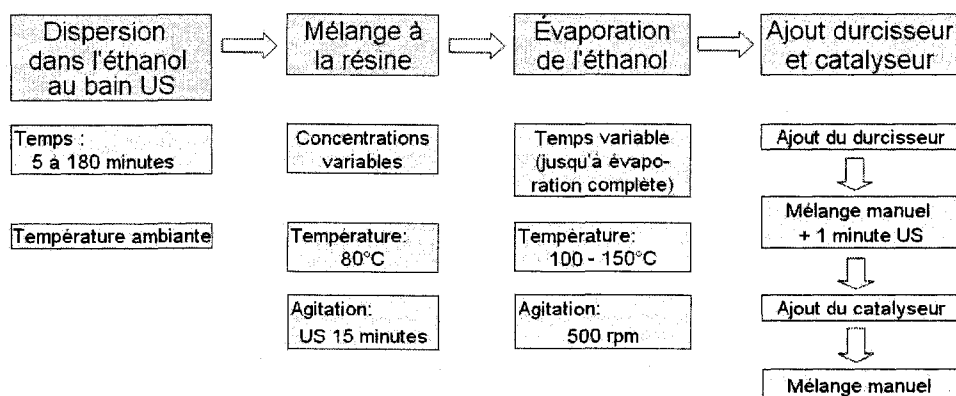
Annexe 6 : Procédures de fonctionnalisation, dispersion et cuisson des nanocomposites

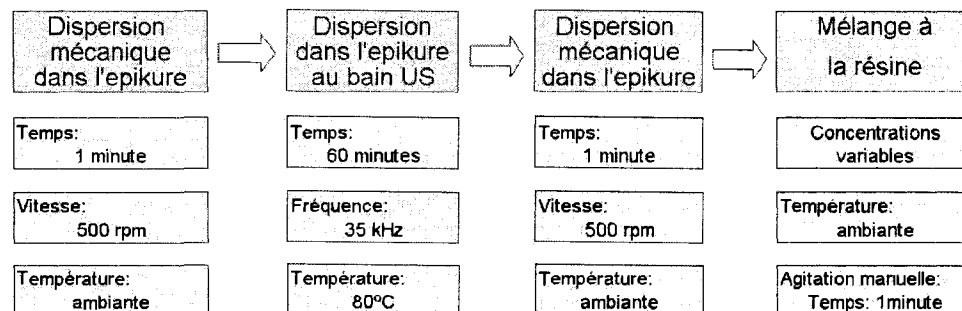
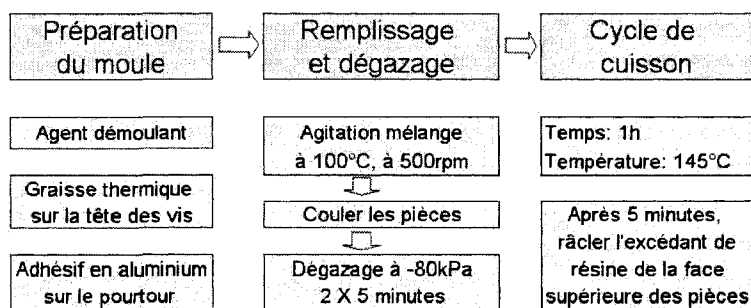
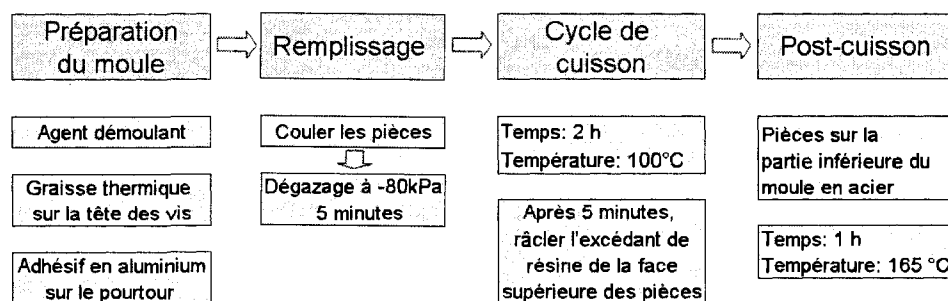
Fonctionnalisation :



Dispersion :

MTHPA :



Epikure :Cuisson :*MTHPA :**Epikure :*

Annexe 7 : Procédure de polissage pour observations au MEB du CM2

Les étapes de polissage suivantes ont été développées spécialement pour les échantillons de résine époxy polymérisés contenant des nanoparticules de carbone, en vérifiant l'absence de rayures en surface au microscope optique.

Avec le papier à polir gris clair doux :

- Étape 1 : 5 minutes de polissage avec une petite quantité de poudre d'alumine à 14.5 μm ;
- Étape 2 : 5 minutes de polissage avec une petite quantité de poudre d'alumine à 5 μm .

Avec le papier à polir rose :

- Étape 3 : 5 minutes de polissage avec une petite quantité de poudre d'alumine à 1 μm ;
- Étape 4 : 10 minutes de polissage avec une petite quantité de poudre d'alumine à 0.05 μm .

Entre chaque étape de polissage, l'échantillon doit être lavé à l'éthanol et séché à l'aide d'un pistolet à air comprimé. Le papier de polissage doit être changé pour chaque taille de particules d'alumine.

Annexe 8 : Analyse de la réponse diélectrique

On parle de réponse diélectrique du fait du double comportement capacitif / résistif du matériau. On représente d'ailleurs schématiquement le matériau mis sous tension par une résistance en parallèle avec un condensateur (Figure A.8.1).

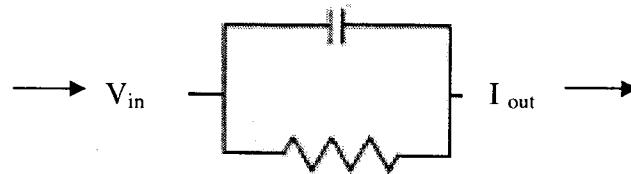


Figure A.8. 1 : Schéma du comportement de matériaux diélectriques.

Calculs numériques :

Le gain et le déphasage entre tension d'entrée et courant de sortie sont utilisés pour calculer la valeur de l'impédance complexe du circuit ci-dessus. Les réponses capacitive et conductive, exprimées par la permittivité relative ou constante diélectrique ϵ' et le facteur de perte ϵ'' , sont toutes les deux des valeurs issues de l'impédance complexe, soit :

$$\text{Impédance complexe} = j\omega C. = j\omega C_0 (\epsilon' - j \epsilon'') = j\omega C_0 \epsilon' + \omega C_0 \epsilon''$$

Où $C.$ = capacitance complexe et C_0 = capacité des électrodes dans l'air. Après simplification des équations, on obtient finalement :

$$\epsilon' = \epsilon_u + (\epsilon_r - \epsilon_u) / (1 + (\omega\tau)^2)$$

$$\epsilon'' = \sigma / \omega\epsilon_0 + ((\epsilon_r - \epsilon_u) / \omega\tau) / (1 + (\omega\tau)^2)$$

où ϵ_r et ϵ_u sont les valeurs de constantes diélectriques basse et haute fréquence et ϵ_0 celle du vide ($8,85E-14$), $\omega = 2\pi f$ (f étant la fréquence de mesure), τ la constante de temps (ou temps de relaxation d'un dipôle), et σ la conductivité ionique. Le facteur de perte ϵ'' est donc la valeur qui nous permet de remonter à la conductivité ionique.

Annexe 9 : Mesure de la chaleur spécifique des nanofibres de carbone

La chaleur spécifique des nanofibres de carbone sèches a été mesurée par DSC, par paliers d'isotherme de 10 minutes. Les résultats de ces mesures sont reportés à la Figure A.9.1.

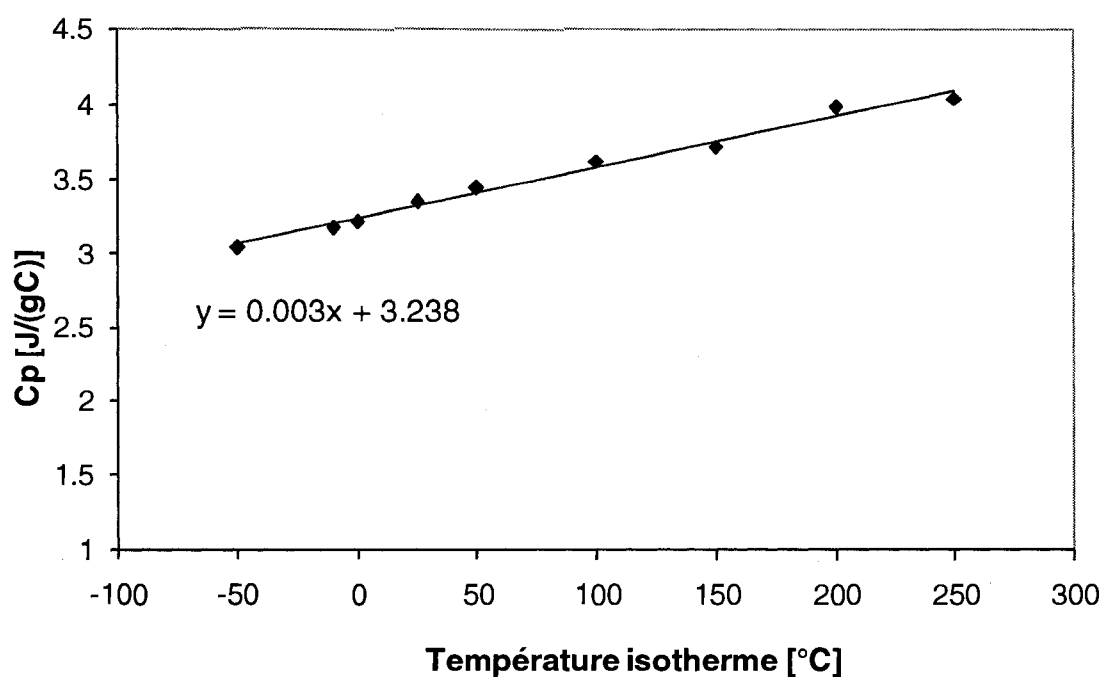


Figure A.9 1: Chaleur spécifique des nanofibres seules en fonction de la température.

Le C_p du système époxy varie de 1.10 J/(g.°C) entre 25 et 250 °C [137]. L'ajout de nanoparticules au système se traduit par une augmentation du C_p dues aux particules de 0.69 J/g.°C.

Annexe 10 : Chaleur spécifique des nanocomposites époxy-anhydride/CNF

Lors d'un second cycle de chauffage après polymérisation et refroidissement, la variation de la chaleur spécifique (ΔC_p) et la température de transition vitreuse (T_g) des nanocomposites époxy/NFC ont été comparés à ceux du système époxy pur. Le ΔC_p a été calculé entre 50 et 180°C. Le T_g a été mesuré à partir du point d'inflexion de la courbe (Figure A.10.1) .

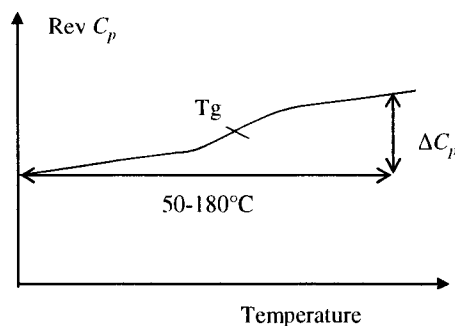


Figure A.10. 1 : Schéma de la méthode de calcul de ΔC_p et de T_g .

D'après les résultats présentés à la Figure A.10.2 et au Tableau A.10.1, une influence claire des nanoparticules sur ces deux paramètres n'a pas pu être vérifiée à la concentration étudiée de 0.5%pds.

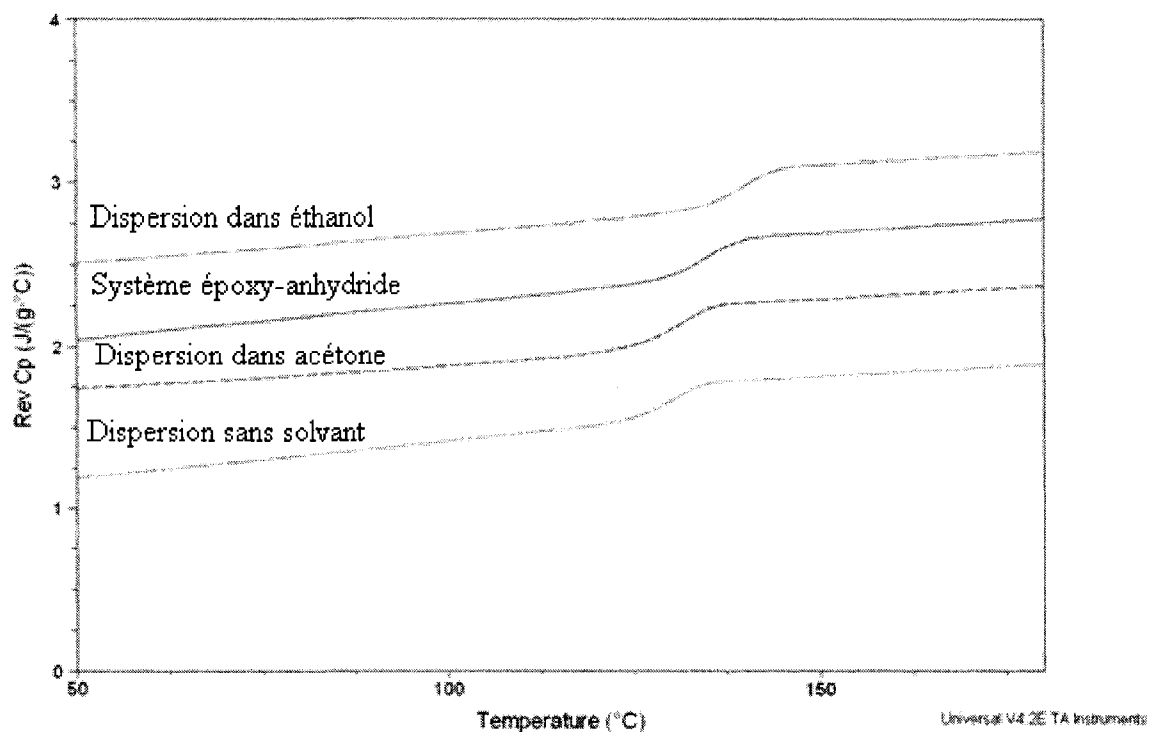


Figure A.10. 2 : Évolution de la chaleur spécifique des mélanges contenant 0.5 % pds de NFC.

Tableau A.10.1 1: Chaleurs spécifiques des mélanges contenant 0.5 % pds de NFC.

	T_g [°C]	ΔC_p [J/gK] (50-180°C)
Système époxy pur	134.98 ± 3	$0.7599 \pm 3\%$
Dispersion sans solvant	135.16 ± 7	$0.7801 \pm 19\%$
Dispersion avec acétone	129.06 ± 9	$0.6738 \pm 8\%$
Dispersion avec éthanol	136.31 ± 4	$0.8135 \pm 18\%$

Annexe 11 : Essai de chauffage du durcisseur pour le système époxy-amine pur

Afin de découvrir si le chauffage du durcisseur affecte les propriétés du système époxy, des essais sur le système époxy pur ont été réalisés en suivant le protocole de dispersion, qui consiste à chauffer le durcisseur seul durant 1h à 80°C, puis l'ajouter à la résine et polymériser selon la procédure habituelle. Pour fins de comparaison, un échantillon de résine pure préparé avec de l'Epikure3300 n'ayant subi aucun chauffage (système époxy classique), et un échantillon contenant 0.5 %pds de NTC ont également été testés par DMA (Figure A.11.1). Trois essais ont été réalisés sur chaque type d'échantillons, et les courbes correspondantes se superposent quasiment parfaitement, donc seule le résultat le plus représentatif est illustré.

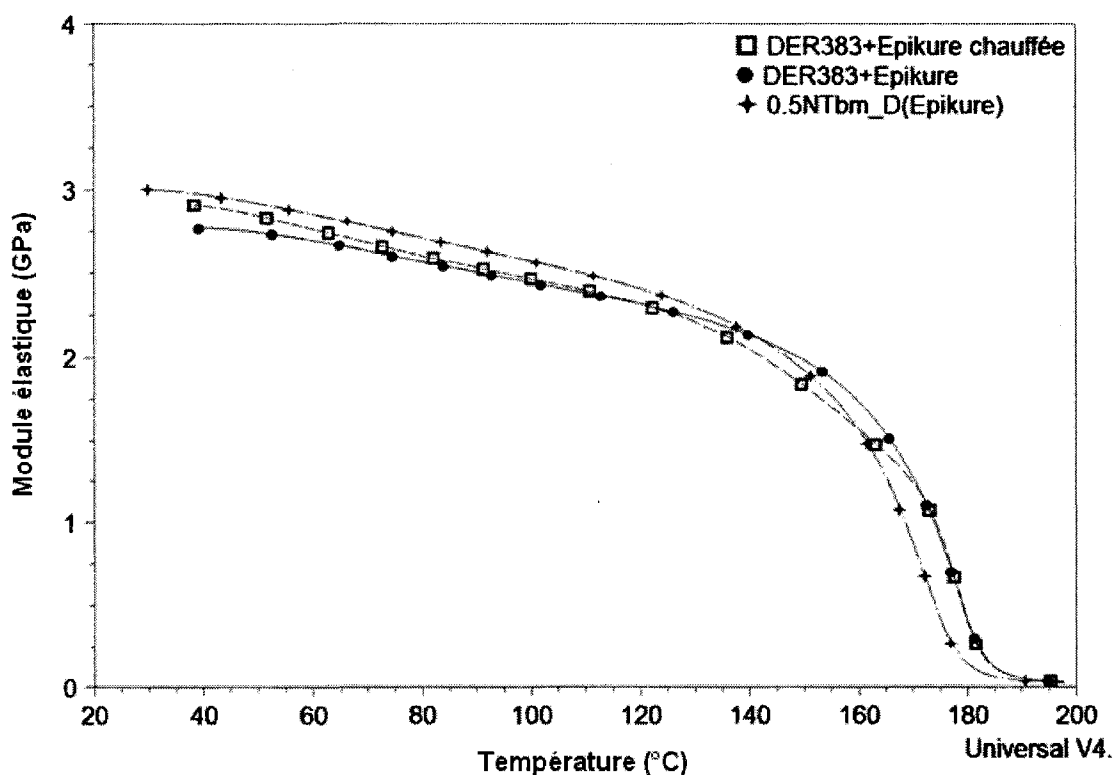


Figure A.11. 1 : Évolution du module élastique en fonction de la température pour des échantillons de résine époxy préparés avec ou sans chauffage préalable du durcisseur amine Epikure3300.

On remarque en premier lieu que le module E ne varie pas de façon importante selon le chauffage préalable du durcisseur. On constate cependant une légère augmentation de la valeur du module à 40°C pour l'échantillon dont le durcisseur a été chauffé, et une baisse prématurée de celui-ci autour de 130°C, rejoignant le module du système époxy classique vers 170°C. La courbe E-T de l'échantillon contenant des NTC dispersés dans le durcisseur montre une augmentation supplémentaire du module sous le T_g , et une transition vitreuse à plus faible température, mais suivant l'évolution de l'échantillon du système époxy classique.

Annexe 12 : Courbes d'isoconversion de l'époxy-amine

Afin de déterminer le cycle de cuisson optimal du système époxy (100 phr) / amine (24 phr), le logiciel PolyKinetic [117] a été utilisé. Ce logiciel, développé en 2004 à l'École Polytechnique de Montréal, est utilisé afin d'approximer les données de DSC aux modèles cinétiques, grâce au modèle semi-empirique de Kamal-Sourour. Plusieurs rampes de chauffage ont été testées pour les essais DSC (Tableau A.12.1). Les résultats de ces expériences sont présentés en Figures A.12.1 et A.12.2 sous forme de courbes d'isoconversion.

Tableau A.12. 1 : Description des essais DSC pour l'époxy-amine.

Type de mesure	Chaleur de réaction (J/g)	Température maximale (°C)	Taux de chauffe (°C/min)	Catalyseur (%)	Degré de cuisson (%)
Dynamique	350	260	1	0	100
Dynamique	350	260	2	0	100
Dynamique	350	260	3	0	100
Dynamique	350	260	4	0	100
Dynamique	350	260	5	0	100

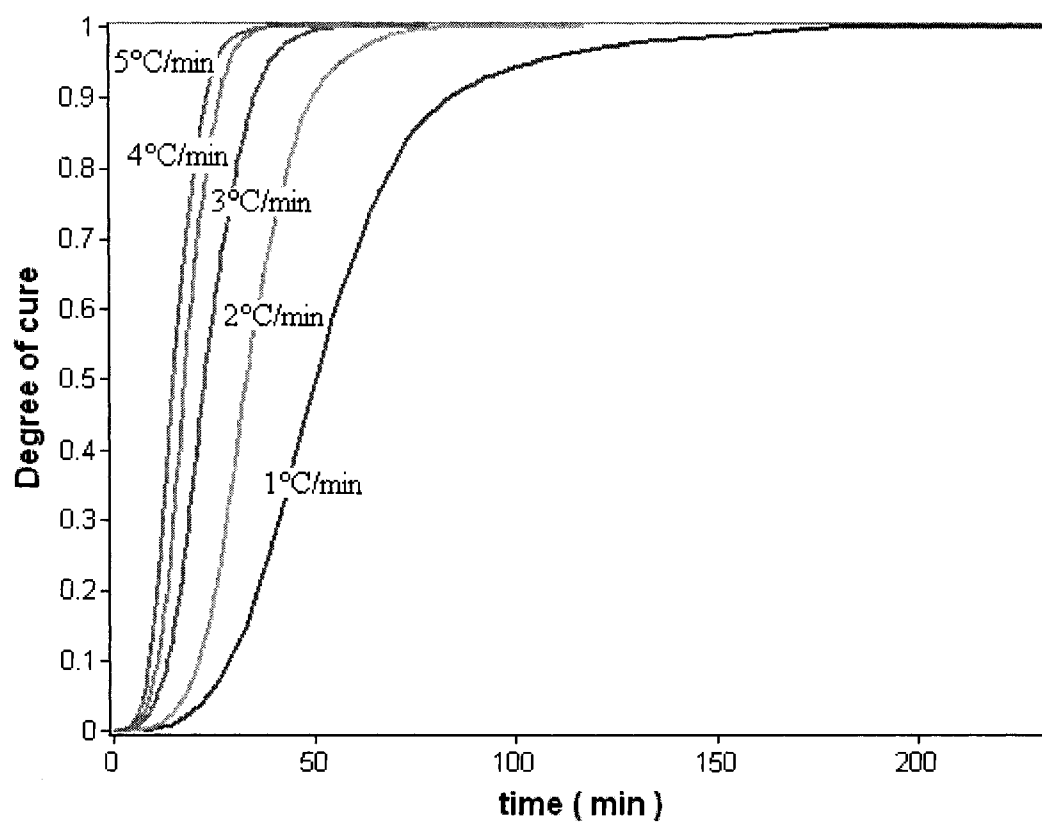


Figure A.12. 1 : Analyses des données DSC.

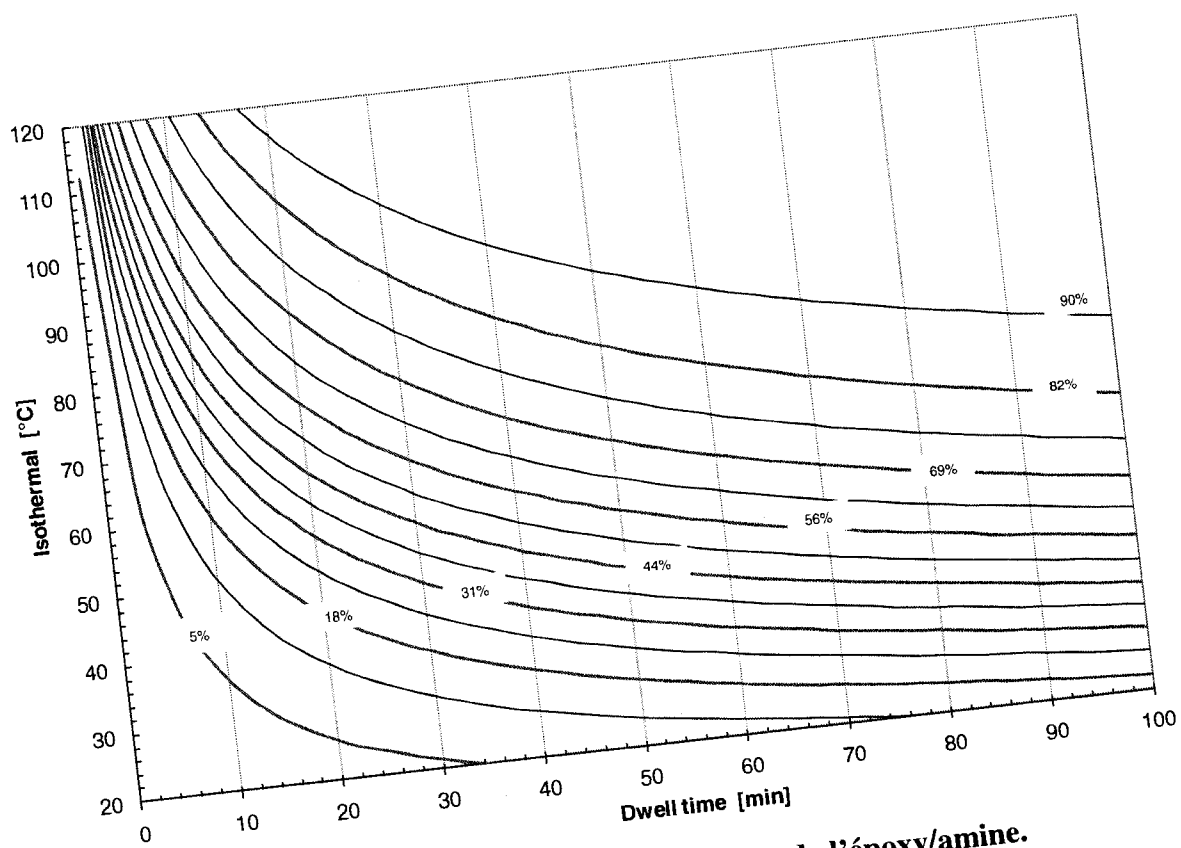


Figure A.12. 2 : Courbes d'isoconversion de l'époxy/amine.

Annexe 13 : Essai de cuisson sous vide de l'époxy-amine

Description de la méthode de test

Sur les deux pièces contenant du diluant, l'une d'elles a été polie sur les faces présentant des bulles, afin de conserver seulement la partie sans bulle. De la même manière, sur les deux pièces contenant le mélange DER383+Epikure3300 pure sans diluant, l'une d'elles a également été polie pour ne tester en DMA que la zone sans bulle. Comme échantillon témoin, une barrette du mélange DER383-Epikure sans dégazage a été testée.

Ainsi, les échantillons suivant ont été testés en DMA, comme le récapitule le Tableau A.13.1 :

- 1 : dégazage et cuisson sous vide - système époxy pure – non polie (bulles sur 3 faces)
- 2 : dégazage et cuisson sous vide - système époxy pure – polie
- 3 : dégazage et cuisson sous vide - système époxy+diluant – non polie (bulles présentes sur 3 faces)
- 4 : dégazage et cuisson sous vide - système époxy pure+diluant – polie
- 5 : pas de dégazage sous vide et cuisson à P atmosphérique - système époxy pure

Tableau A.13. 1: Description de la méthode de préparation des échantillons avant les tests en DMA.

Échantillons	Dégazage (cuisson sous vide)	Ajout du diluant GE21	Polissage (retrait des bulles en surface)
1	X	0	0
2	X	0	X
3	X	X	0
4	X	X	X
5	0	0	0

Morphologie et propriétés thermo-mécaniques des pièces obtenues

Toutes les pièces cuites sous vide contenaient des bulles sur les faces situées contre le moule, c'est-à-dire au fond et sur les parois. Cependant les pièces contenant du diluant présentent une densité de bulles légèrement inférieure. Les bulles ont étrangement toutes un diamètre très semblable. Les pièces cuites sans dégazage préalable ne contenaient pas de bulle. Les résultats en DMA des échantillons produits sont montrés en Figure A.13.1. Il est clair que l'échantillon témoin n'ayant pas subi le dégazage donne la courbe avec le T_g le plus élevé, d'une valeur de 176.4°C, quasiment 20°C de plus globalement que pour les autres échantillons. De surcroît, le module se situe dans la moyenne des autres échantillons, avec une valeur autour de 2.6 GPa.

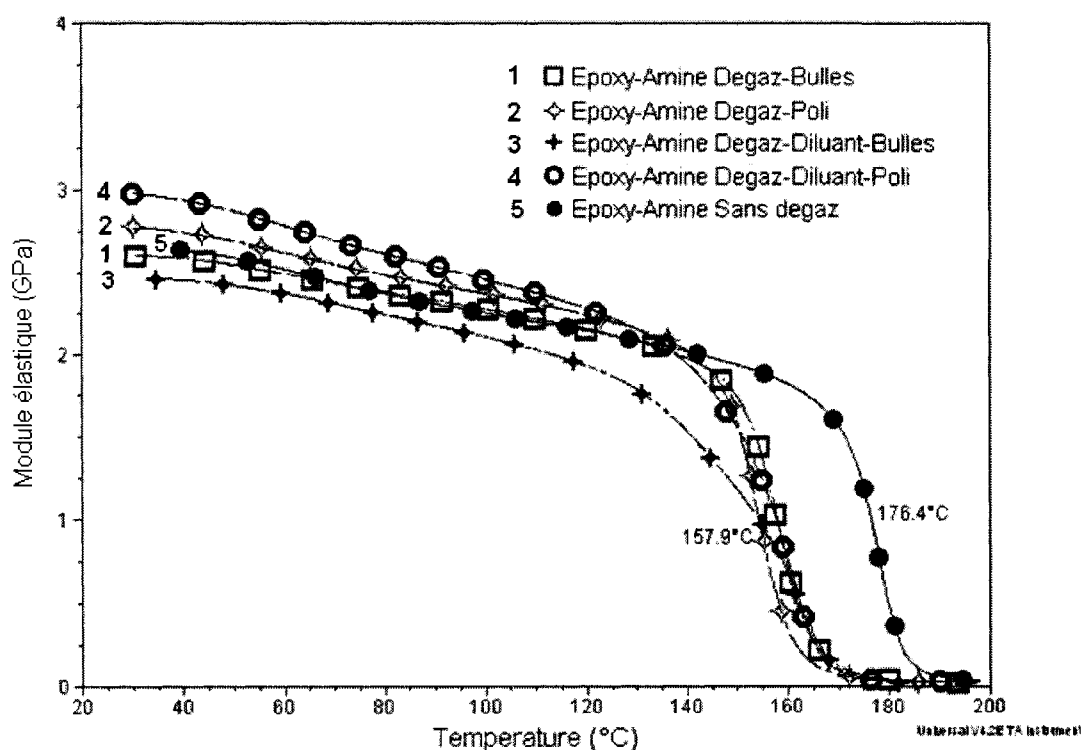
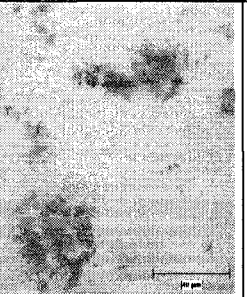
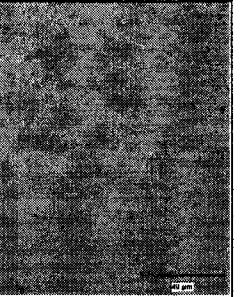
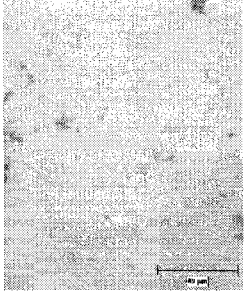
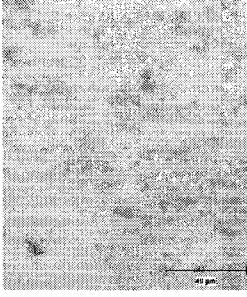
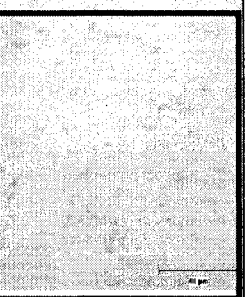
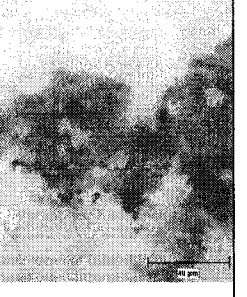


Figure A.13. 1 : Évolution du module en fonction de la température pour divers échantillons d'époxy pure, avec ou sans dégazage, et avec et sans diluant pour l'évacuation des bulles.

Étant donné que les deux échantillons qui ont été polis jusqu'à suppression de la couche de bulle présentent également une T_g faible, la perte de cette propriété n'est pas due à la présence de bulles, mais à l'étape de dégazage en elle-même. Ceci pourrait s'expliquer par la pression de vide qui serait inférieure à la pression de dégagement des bulles. D'autre part, ces bulles se formeraient par une réaction thermodynamique entraînant une perte des propriétés de cuisson de la résine. L'évaporation d'un des composants du durcisseur peut également être la cause de cette perte de propriété. Un conseiller technique du fabricant a été consulté pour éclaircir la question, mais aucune information supplémentaire n'a été renseignée.

**Annexe 14 : Images au microscope optique de la dispersion des NFC et
des NTC dans le durcisseur amine (Epikure3300)**

(Grossissement : 500X, échelle : 40 μ m)

Type de renfort / Température de dispersion	Durée US			Durée de repos après US
	15 min	30 min	60 min	16 h
Nanofibres T ambiante				
Nanofibres T = 80°C				
Nanotubes T = 80°C	<u>Aucune dispersion</u> (quelques gros agrégats dans l'Epikure)			

Annexe 15 : Essais de séchage des nanofibres de carbone après fonctionnalisation aux acides

Pour valider la méthode de séchage après la fonctionnalisation aux acides, des NFC pures ont été rincées à l'eau distillée, asséchées au four à 80°C durant 1 h [NF_F(0min,H2Od)_S(80°C,1h)], puis testées à la TGA pour vérifier si une perte de masse était observable en-dessous de 100°C.

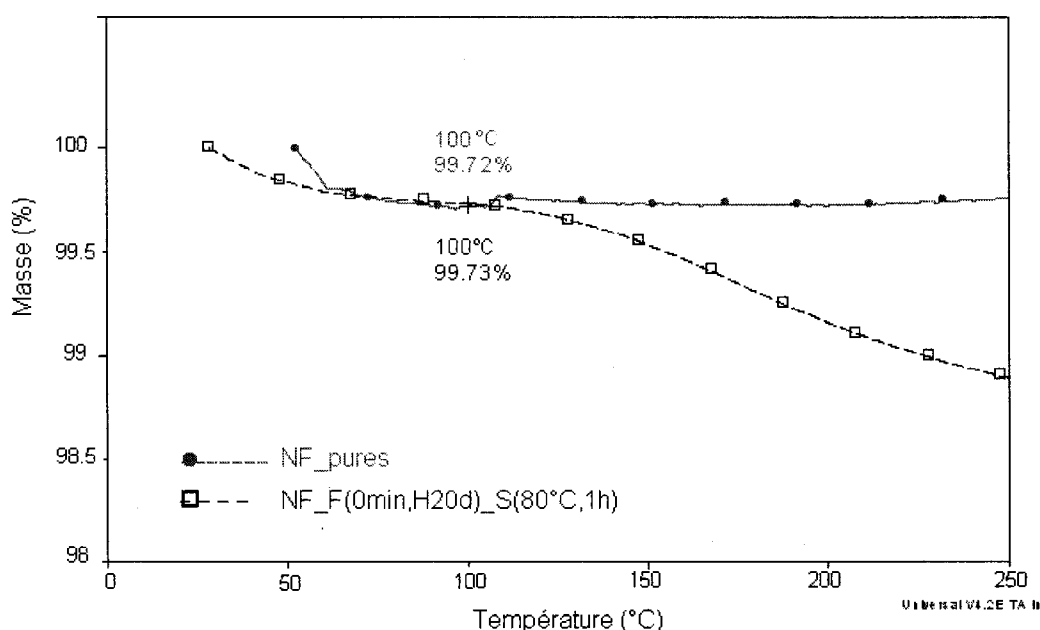


Figure A.15. 1 : Efficacité du séchage des nanofibres.

De la Figure A.15.1, la perte de masse enregistrée pour les nanofibres séchées est similaire à celle des nanofibres pures (à 0,01% de variation près). Ceci permet donc de conclure qu'aucune trace d'eau ne subsiste dans les nanofibres séchées. Toutefois, une perte de masse de 2% est observée pour la totalité du test, laissant entrevoir une légère contamination des nanofibres au cours du procédé de filtration et de séchage. Finalement, malgré la validité du séchage à 80°C, cette température a été revue à la hausse, soit 100°C, pour assurer l'efficacité de la procédure.

Annexe 16 : Essais de fonctionnalisation des nanofibres de carbone par différents acides

La première variante à la fonctionnalisation discutée précédemment a été l'utilisation d'une solution d'acide nitrique (HNO_3) à 70% de pureté, cet acide ayant une constante d'acidité (pK_a) de -2, alors que l'acide sulfurique (H_2SO_4), hors le fait qu'il ait une constante d'acidité de -3, est pur à 98%. Ainsi, ce traitement est moins sujet à détériorer les nanofibres, la pureté étant moindre et la constante d'acidité plus grande. Deux autres acides connus pour leur groupement carboxylique, soit l'acide formique ($\text{pK}_a = 3,74$) et l'acide acétique ($\text{pK}_a = 4,76$), ont été utilisés pour tenté une fonctionnalisation moins agressive des fibres. Les courbes en TGA des nanofibres ainsi fonctionnalisées sont illustrées dans la Figure A.16. 1. Tel que prévu, la perte de masse pour les structure traitées avec les solutions moins agressives mentionnées plus haut est beaucoup moins marquée, soit entre 1 et 2% de perte à 450°C , comparativement à une perte de masse de près de 10% pour la solution $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

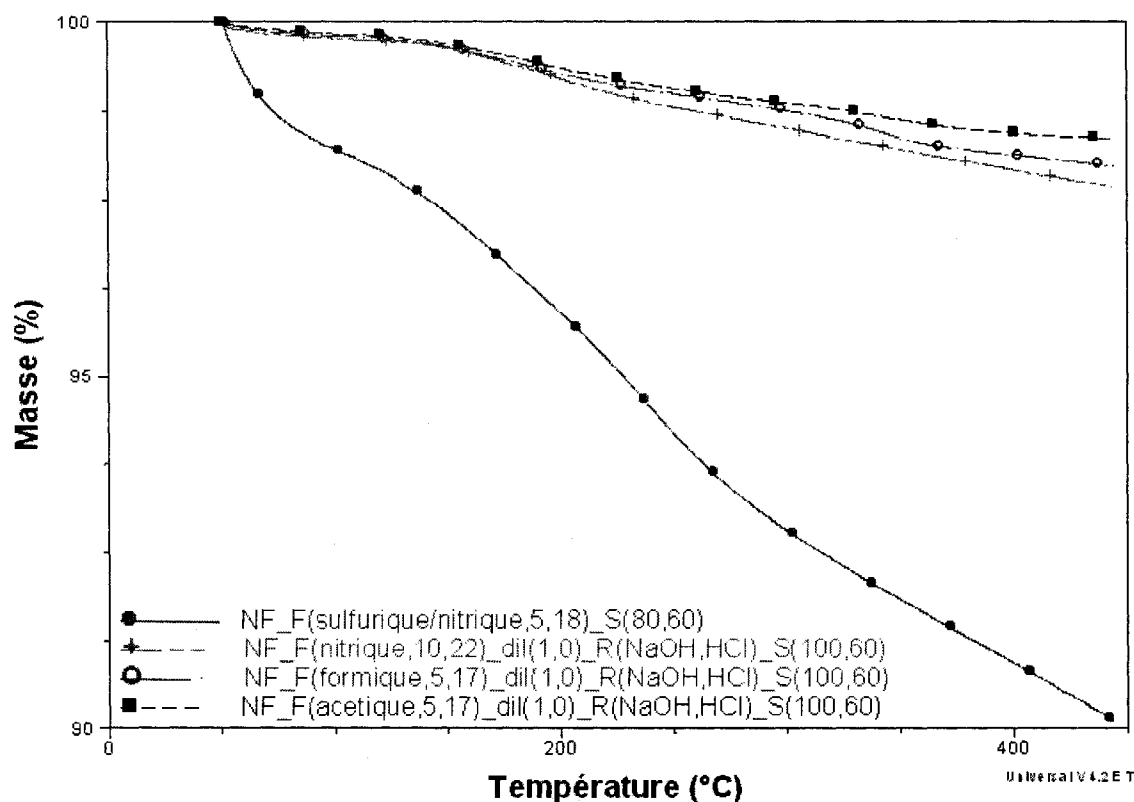


Figure A.16. 1 : Dégradation des nanofibres fonctionnalisées avec divers acides.

Une problématique survient toutefois dans l'analyse des résultats obtenus en TGA. C'est-à-dire qu'il est complexe de déterminer si les pertes de masse sont dues à un pourcentage de fonctionnalisation moindre ou à une dégradation moins sévère des fibres. Les mesures au FTIR n'ont pas été convaincantes.

Les fonctionnalisations impliquant les dilutions 1:5 et 1:25 de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, ainsi que celles réalisées avec le HNO_3 seul, l'acide formique et l'acide acétique, semblent moins endommager les nanofibres pendant le traitement. Dans le but de confirmer que cette diminution de perte de masse n'était pas due à une fonctionnalisation moins efficace des fibres, des mesures au FTIR ont été réalisées sur ces mêmes nanofibres fonctionnalisées, illustrées en Figure A.16.2.

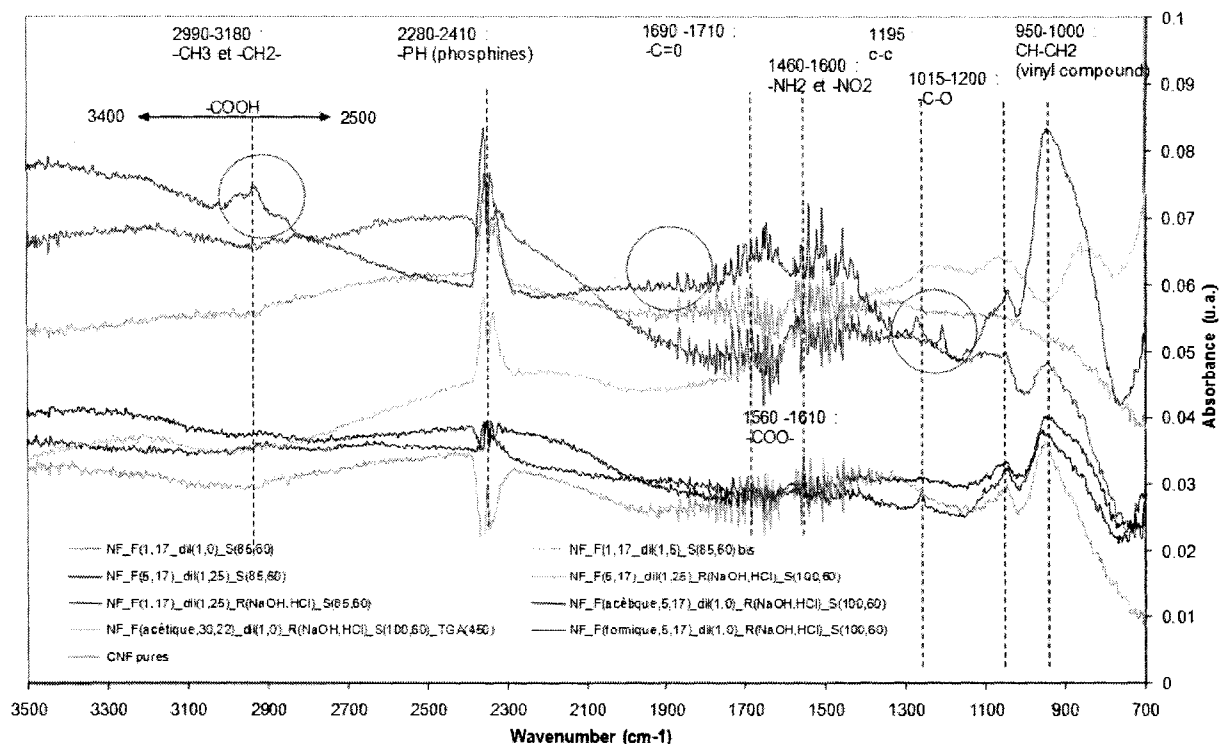


Figure A.16. 2 : Spectres FTIR des poudres de nanofibres de carbone fonctionnalisées avec divers acides.

En fait, les fonctions carboxyles n'ont été détectées sur aucun d'entre eux, ce qui pourrait invalider ces méthodes de fonctionnalisation. Toutefois, des groupements chimiques inattendus, tel le phosphate, ont aussi été détectés par l'appareil dans les échantillons, ce qui porte à croire que les échantillons de poudre auraient pu être contaminés.

Annexe 17 : Effet des traitements sur la cristallinité des nanoparticules de carbone par XRD

Effets des traitements sur la cristallinité des nanotubes de carbone

La caractérisation est réalisée sur des nanotubes de BayerMaterials (NTbm) ayant subi les traitements respectifs suivants :

- ultrasonication durant 3h dans un bain d'éthanol
- fonctionnalisation 30 minutes à 20°C dans un mélange d'acides forts (3:1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) dans le bain d'ultrason (rincées et séchées)

Un échantillon de NTbm pur est utilisé comme échantillon témoin. Les nanotubes de Bayer Materials sont vendus avec une pureté de 95%, cependant la pureté des nanoparticules commerciales est souvent contestée, c'est-à-dire que la concentration en partie amorphe et impureté est certainement supérieure à 5%. La Figure A.17.1 montre les spectres XRD obtenus pour les nanotubes.

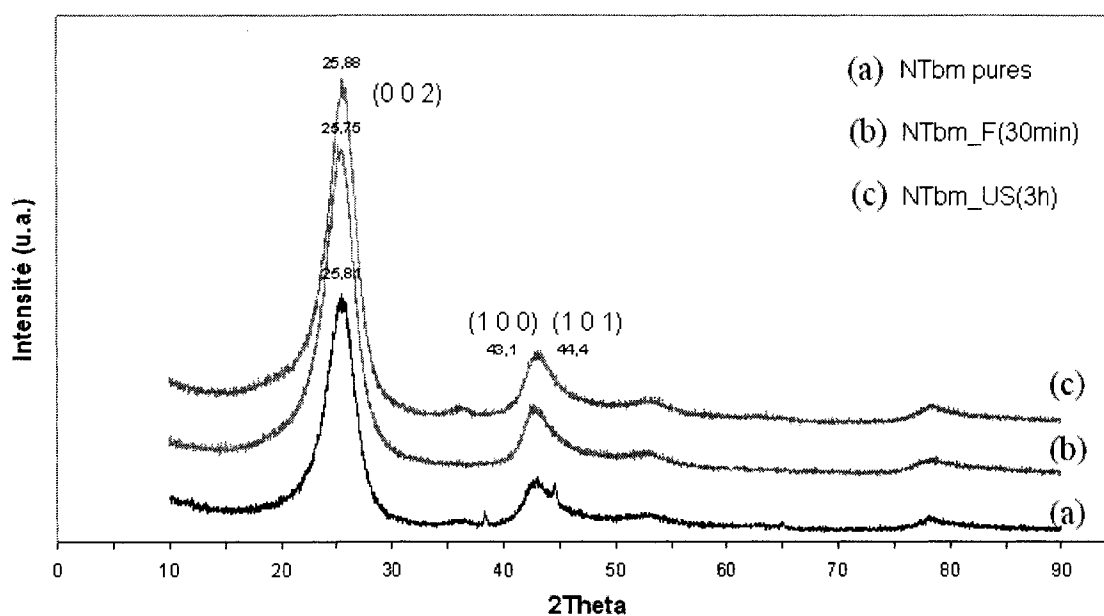


Figure A.17. 1 : Spectres XRD de NTC traités par ultrasons et aux acides.

Sur les spectres des nanotubes traités aux US, les pics à 2θ de 38° et 45° ont disparu par rapport aux nanotubes purs. Ces pics doivent être des produits du catalyseur. Le pic principal (002) est plus haut et plus fin. Les pics (100) et (101) paraissent également plus allongés. Les ultrasons ont probablement donné assez d'énergie aux NTC pour dégrader les parties amorphes.

Des observations similaires au traitement aux US sont faites sur les NTC fonctionnalisés. Cependant, pour la fonctionnalisation, les zones amorphes sont éliminées durant le rinçage. Ce traitement aux acides forts est non seulement utilisé pour la fonctionnalisation des nanoparticules de carbone afin d'assurer une meilleure adhésion avec la matrice, mais aussi pour la purification des nanotubes de carbone, c'est-à-dire l'élimination de carbone résiduel et autres formes amorphes.

Effets des traitements sur la cristallinité des nanofibres de carbone

La caractérisation est réalisée sur des NFC après les traitements respectifs suivants :

- traitement thermique de graphitisation de 15 min à 425°C ;
- fonctionnalisation 30 min à 20°C dans un mélange d'acides forts (3 :1 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) dans le bain d'ultrason (rincées et séchées).

Un échantillon de NFC pur est utilisé comme échantillon témoin. Les nanofibres fournies par le fabricant contiennent 2% de catalyseur de carbure de fer (FeC). La Figure A.17. 2 montre les spectres obtenus pour les nanofibres.

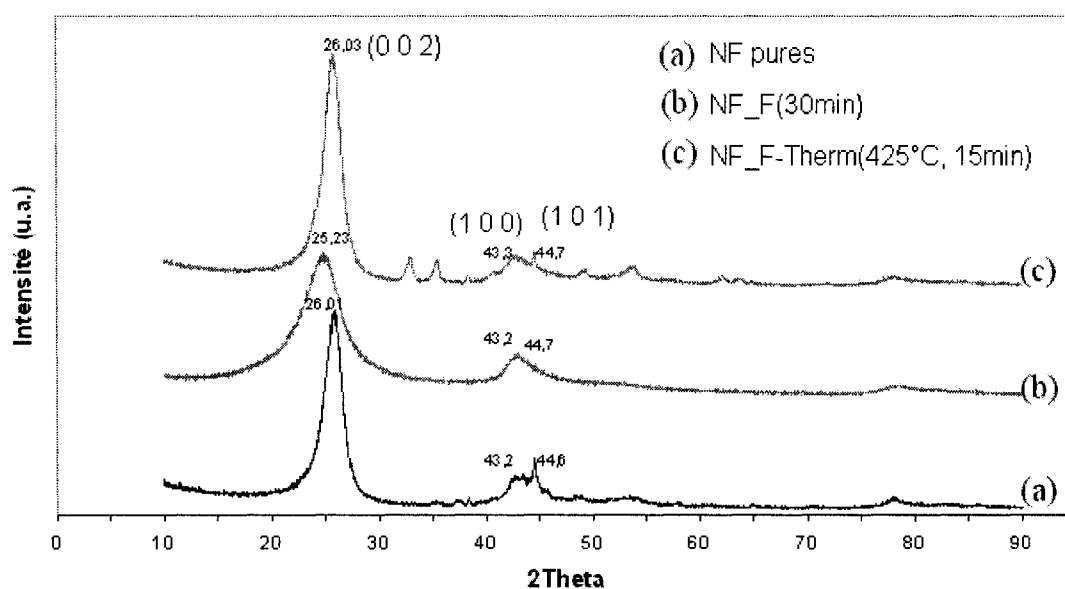


Figure A.17. 2 : Spectres XRD de NFC traitées thermiquement et aux acides.

Les pics déjà présents dans le spectre des NFC pures sont plus allongés dans le spectre des NFC traitées. On constate l'apparition de deux pics vers 32° - 35°, et 55°. Ces pics sont certainement présents dans la poudre de NF pures, mais ils sont amplifiés après le traitement thermique.

Contrairement aux NTbm, l'effet du traitement aux acides paraît plutôt les décomposer. En effet, le pic principal (002) est clairement amoindrit, « tassé » par rapport à celui de la poudre d'origine. La même remarque s'applique pour les pics secondaires (100) et (101). La fonctionnalisation aux acides provoque une augmentation de la phase amorphe et une diminution de la phase cristalline. Afin de réellement évaluer les modifications cristallines des phases du graphite lors des traitements par voir chimique ou thermique des nanoparticules de carbone, la méthode la plus fiable et la plus complète reste malgré tout la spectroscopie Raman [119].

Annexe 18- Composites à base de nanoparticules de carbone : tests complémentaires

Cinétique de polymérisation des nanocomposites à base de NFC

Les valeurs des constantes de cinétique de polymérisation ont été vérifiées pour s'assurer que l'ajout des nanoparticules ne perturbe pas le comportement en polymérisation du système époxy-anhydride. La Figure A.18.1 reporte les valeurs de chaleur de polymérisation après correction par rapport à la masse spécifique de résine, et retrait de la masse inerte de nanoparticules, en suivant l'équation A18.1 :

$$\Delta H_{\text{corrigée}} = \Delta H_{\text{brute}} \times \frac{1}{(100 - x\% \text{ pds})\%} \quad (\text{Eq. A.18.1})$$

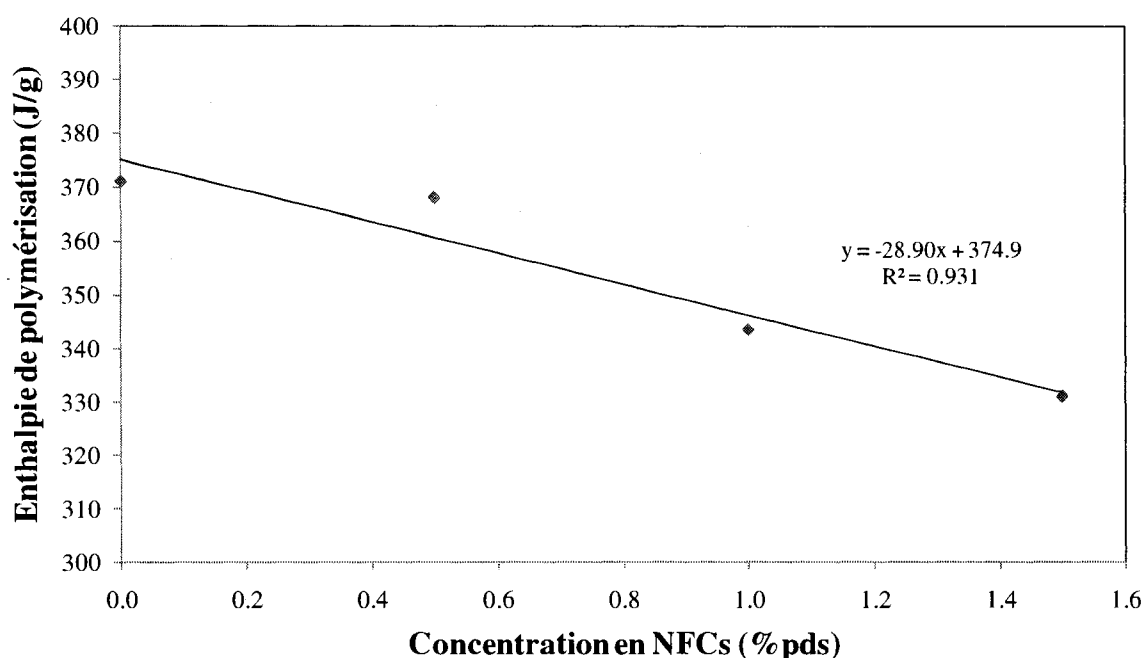


Figure A.18. 1 : Évolution de la chaleur de réaction avec la concentration en NFC.

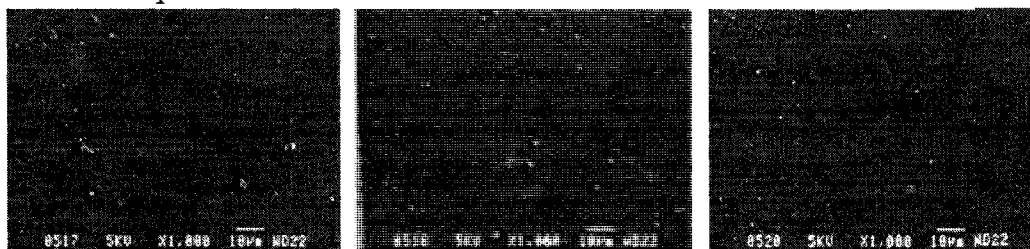
Avec l'ajout d'un faible pourcentage en NFC, la diminution de la chaleur d'enthalpie est si faible qu'elle paraît négligeable et non-significative, mais l'ajout de concentrations plus élevées en NFC entraîne une baisse marquée de la chaleur d'enthalpie. Cela montre

que la présence des nanoparticules gêne le processus de polymérisation, et leur ajout en quantité supérieure à 0.5-1 %pds requiert une optimisation de la cuisson tel qu'une post-cuisson permettant de compléter la réaction de polymérisation.

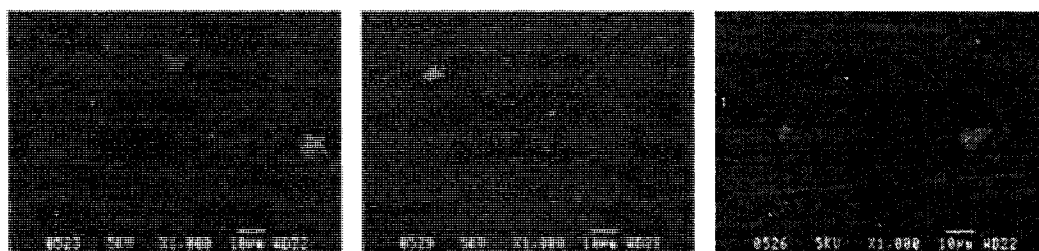
Sédimentation des agglomérats de NTC

La présence d'agglomérats peut mener à une sédimentation dans la suspension de résine liquide, et engendrer un matériau de distribution hétérogène en nanoparticules. En effet, pour les diverses préparations étudiées, l'étape de dispersion aux ultrasons précède l'ajout des composants complémentaires du système époxy, puis la cuisson. Entre temps, les particules en suspension sont soumises aux forces d'interaction et également à la gravité. Une fois polymérisés, les échantillons de nanocomposites ont figé la distribution des particules et agglomérats. Afin de vérifier un effet de sédimentation potentiel des particules, des observations au MEB ont été réalisées sur un profil d'échantillon. La Figure A.18.2 présente quelques images prises en bordure de la face supérieure, au centre, et en bordure de la face inférieure d'un échantillon contenant 0.5 %pds de NTC fonctionnalisés 5 minutes dans un mélange d'acides purs et pré-dispersés dans de l'éthanol avant l'ajout de l'époxy et du durcisseur amine.

Bordure supérieure



Centre



Bordure inférieure

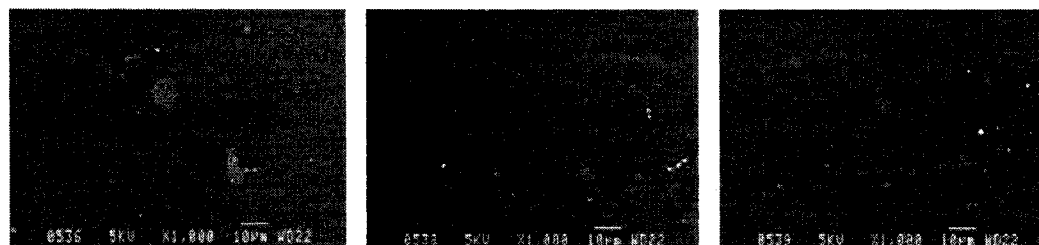


Figure A.18. 2 : Images MEB d'un profil d'échantillon contenant 0.5 %pds de NTbm.

Ces images montrent que la distribution des agglomérats dans le profil d'épaisseur de l'échantillon est relativement homogène, étant donné que les particules sont présentes dans toute l'épaisseur. Cependant, on peut noter que la taille des amas de NTC est différente selon la profondeur d'observation. Par exemple, les agglomérats proches de la surface sont de petites tailles (inférieures à 10 μm), alors que ceux situés au centre et au fond sont essentiellement supérieures à 10 μm . On peut alors conclure que la distribution de particules est homogène dans l'épaisseur de l'échantillon, mais que les agglomérats supérieurs à 10 μm sont soit soumis à une force de sédimentation qui les déplacent vers le fond, soit ils se forment préférentiellement dans ces zones durant la cuisson.

Annexe 19- Comparaisons avec une résine époxy industrielle de la société Nanoledge chargée de nanotubes de carbone

Les effets de différents types de durcisseurs sur les propriétés thermo-mécaniques de la résine Nanoledge sont étudiés par des essais DMA et des observations au microscope, puis les échantillons obtenus au laboratoire sont comparés avec ceux fabriqués à partir de la résine industrielle chargée.

Des essais ont été réalisés sur une résine « *masterbatch* » appelée NanoIn1 de la compagnie Nanoledge. Cette résine est composée de 3 %pds de nanotubes multi-parois incorporée par une technique confidentielle dans une résine époxy de la marque commerciale Epon828 de type DGEBA. Dans un premier temps, la résine concentrée à 3 %pds a été diluée dans la résine pure de la même marque pour atteindre la concentration voulue de 0.5 %pds après ajout du durcisseur. L'homogénéisation après la dilution de la résine chargée s'est faite manuellement pendant 1 min, puis la dispersion a été faite aux US durant 1 h à 80°C. Pour chaque mélange, le durcisseur a été ajouté et homogénéisé manuellement puis dégazé 5 min aux ultrasons. Plus précisément pour chaque durcisseur :

- Le durcisseur amine (Epikure3300) a été ajouté après refroidissement du mélange, car le système se fige en moins de 20 minutes à 80°C et la cuisson a consisté en un chauffage à 120°C suivi d'une post-cuisson à 165°C pendant 1 h.
- le durcisseur anhydride (MTHPA) a été ajouté en même temps que le catalyseur et la cuisson a consisté en un chauffage à 145°C durant 1 h suivi d'une post-cuisson à 165°C durant 1 h (comme le justifie la fiche technique du produit).

Chaque échantillon contenant 0.5 %pds de nanotubes polymérisés avec l'un des deux types de durcisseur été comparé à un échantillon de résine pure Epon828 cuit avec ce durcisseur, servant d'échantillon témoin.

Analyses thermo-mécaniques

La Figure A.19.1 présente l'évolution du module en fonction de la température. Les valeurs de E et de T_g sont reportées dans le Tableau A.19.1. Le système époxy-anhydride pur accuse un module 11.3% supérieur au système époxy-amine avec l'Epikure3300 (amine). Cependant le T_g du système époxy-amine pur est de 12°C plus élevé que celui du système époxy-anhydride.

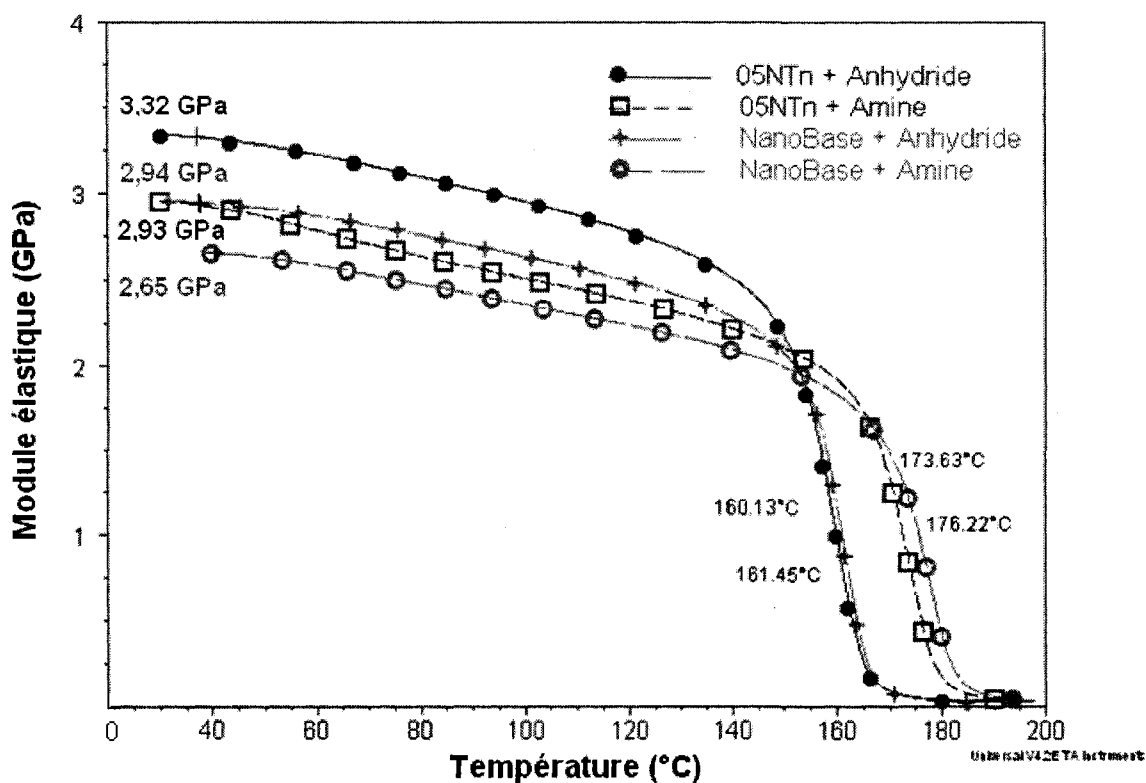


Figure A.19. 1 : Évolution du module élastique en fonction de la température de nanocomposites préparés avec une résine industrielle Epon828 contenant 0.5 % pds de nanotubes de carbone.

Tableau A.19. 1 : Valeurs du module élastique et du T_g selon le durcisseur utilisé

Type d'échantillons	Module élastique (GPa)	T_g (°C)
NanoBase + Anhydride	3.32	160.1
NanoBase + Amine	2.93	161.4
0.5%NTn + Anhydride	2.94	173.6
0.5%NTn + Amine	2.65	176.2

L'incorporation de 0.5 %pds de nanotubes augmente considérablement la valeur du module élastique : de 12.9% pour le système à base d'anhydride et de 10.2% pour le système à base d'amine. Cependant, la valeur du T_g est diminuée de 1 à 2°C dans les deux cas.

Caractérisation au MEB

Des observations au MEB ont été réalisées afin d'évaluer l'impact du type de durcisseur sur la dispersion du nanocomposite final. La Figure A.19.2 montre plusieurs grossissements des nanocomposites à bases amine (Figure A.19.2 (a)) et anhydride (Figure A.19.2 (b)). De ces figures, on note que les nanocomposites à base de durcisseur anhydride contiennent des agglomérats plus larges (2-3 μm) que ceux à base de durcisseur amine (<1 μm). Ces résultats vont de paire avec ceux obtenus par le système époxy-anhydride de l'article du présent chapitre, montrant l'importance du choix du durcisseur sur la dispersion des particules. Le durcisseur est un paramètre clé gouvernant la mobilité des particules dans le mélange, ainsi que le cycle de polymérisation lequel est intimement lié au processus de ré-agglomération.

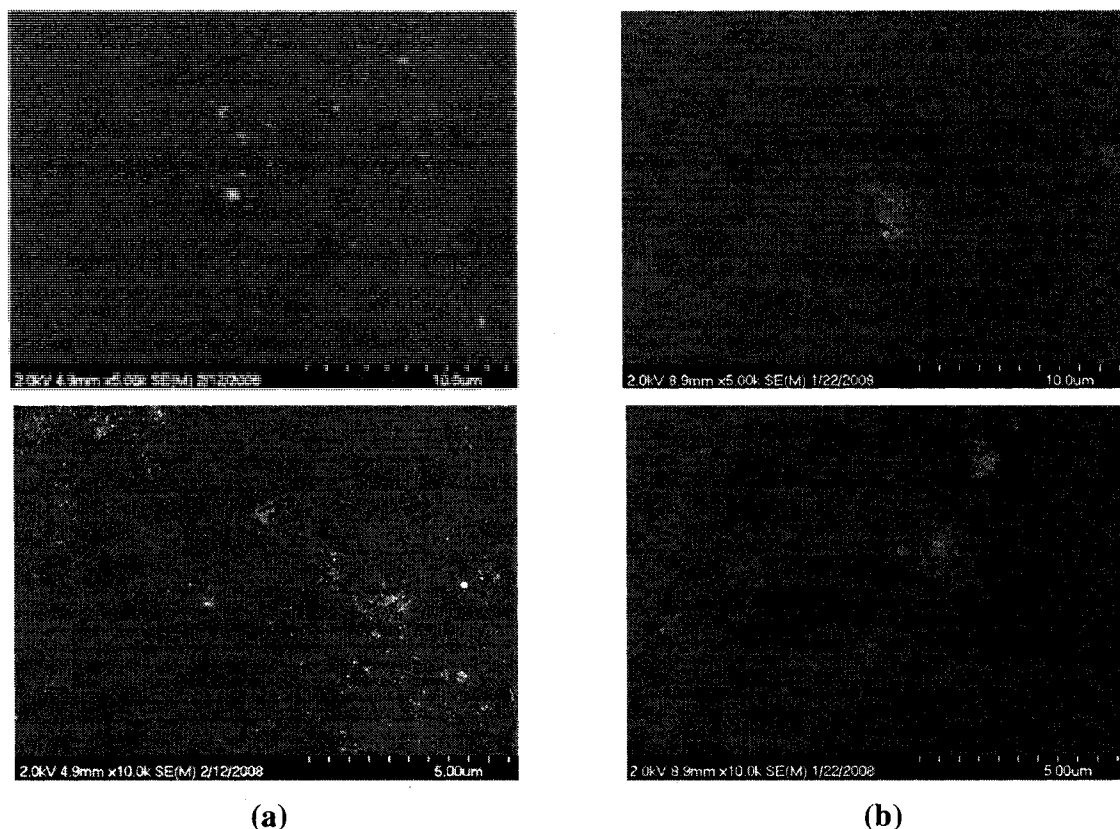


Figure A.19. 2 : Micrographies MEB haute résolution de nanocomposites préparés à partir de résines industrielles chargées en NTC : 0,5 %NTn+amine (a); 0,5 %NTn+anhydride (b).

Caractérisation au MET

La Figure A.19.3 expose des micrographies obtenues au MET pour divers nanocomposites contenant 0.5 %pds de NTC. La colonne de gauche (a) présente un nanocomposite fabriqué au laboratoire, contenant 0.5%pds de NTC dans un système époxy-amine, préparé par fonctionnalisation aux acides fort 5 min et pré-dispersion dans l'éthanol. Les colonnes (b) et (c) montrent des nanocomposites provenant de résines époxy industrielles de la compagnie Nanoleedge chargée à 3 %pds de NTC. Le nanocomposite présenté en colonne (b) a été polymérisé à l'aide d'un durcisseur de type amine, et le nanocomposite présenté en colonne (c) a été polymérisé à l'aide d'un durcisseur de type anhydride. Cependant, la résine époxy n'est pas la même dans les

nanocomposites faits au laboratoire (époxy DER383) et ceux produits industriellement (époxy EPON828). Elles sont cependant toutes deux de type DGEBA.

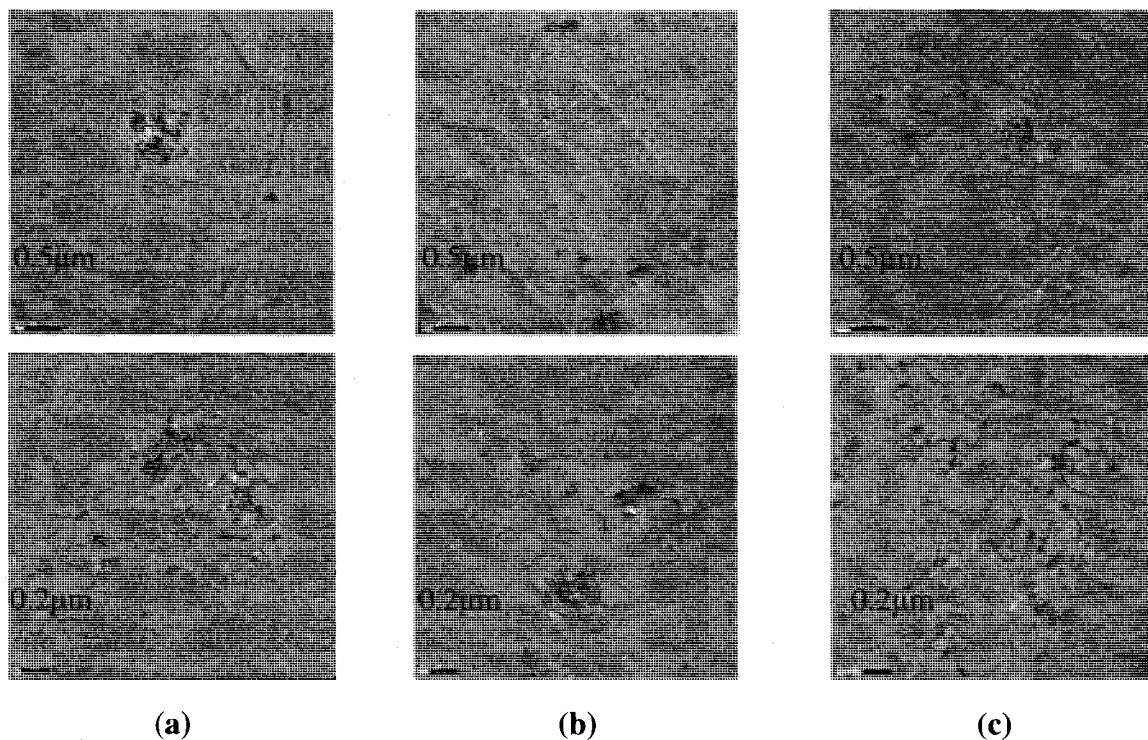


Figure A.19. 3 : Micrographies MET de nanocomposites faits au laboratoire (05NTbm_F(5min)-_D(solvent)+Amine) (a), et industriels (05NT Nanoledge+Amine) (b), (05NT Nanoledge+Anhydride) (c).

La dispersion observée sur ces images MET des échantillons préparés au laboratoire (Figure A.19.3(a)) est légèrement moins bonne comparée à celle des échantillons provenant de la résine industrielle chargée en NTC (Figure A.19.3 (b) et (c)). Il est à noter que l'échelle à laquelle les particules sont observées au MET n'informe que sur la conformation des agglomérats : leur aspect dense ou exfolié, et non sur leur distribution et dispersion générale, lesquels sont visibles au MEB ou au microscope optique. Les agglomérats paraissent ainsi plus denses et plus larges dans le nanocomposite fait au laboratoire, tandis que les nanocomposites de provenance industrielle présentent des formes d'agglomérats plus réduites et plus exfoliés.

Au sein des nanocomposites provenant de la résine industrielle, on peut encore distinguer les structures différentes dépendamment du choix du durcisseur amine (b) ou anhydride (c). Les nanocomposites polymérisés à l'aide d'amine contiennent des agglomérats marqués par des zones de NTC clairement plus denses, alors que ceux polymérisés à l'aide d'anhydride possèdent des NTC distribuées de façon éparse et individuelle. En comparant aux résultats obtenus par MEB à une échelle plus large, la tendance est inversée, puisqu'on observait des agglomérats plus larges dans les nanocomposites cuits à l'anhydride que dans ceux cuits à l'amine. On peut avancer qu'il existe deux niveaux d'agglomération correspondant aux deux niveaux d'échelle d'observation micrométrique (MEB) et nanométrique (MET). Les nanocomposites cuits à l'anhydride contiennent des agglomérats de 2-3 μm , mais dont la densité de compaction est faible, contrairement aux nanocomposites cuits à l'amine dont les agglomérats sont inférieurs à 1 μm mais dont la densité de compaction à petite échelle est plus importante.

La préparation de nanocomposite avec un durcisseur amine ou anhydride n'implique pas le même procédé de mélange ni de cuisson, si l'on tient compte de la part de durcisseur dans le système époxy et le cycle de cuisson de chacun des systèmes. Le durcisseur anhydride est ajouté à 80 phr (+1.5phr de catalyseur), et le durcisseur amine est ajouté à 24 phr à l'époxy. De cette manière, la masse de résine prélevée à 3%pds en NTC est différente dans les deux cas, puisqu'elle doit être diluée par la suite avec le durcisseur pour atteindre la même fraction massique de 0.5%pds. L'anhydride, ajouté en plus grande proportion (80 phr), agit comme un diluant dans la résine concentrée en NTC. L'amine quand à lui est ajouté en plus faible proportion (24 phr) dans la résine concentrée en NTC préalablement diluée dans une plus grande quantité de résine pure pour atteindre la composition finale de 0.5 %pds. Puisque la viscosité du système époxy-anhydride est plus faible que celle du système époxy-amine, les NTC y ont une plus grande mobilité, ce qui expliquerait la présence plus marquée de larges agglomérats dans le nanocomposite à l'anhydride comparée au nanocomposite à l'amine.

D'autre part, le système époxy-anhydride est cuit en 1 h à 145°C, alors que le système époxy-amine est d'abord cuit 2 h à 100°C puis post-cuit 1 h à 165°C. La cuisson plus rapide entraîne certainement une fixation de la microstructure en début de cuisson, alors qu'une cuisson lente peut laisser le temps aux nanoparticules de migrer et créer ainsi des petits agglomérats.

Voilà comment le choix du durcisseur peut affecter la microstructure du matériau final : l'anhydride en grande proportion permet aux larges agglomérats de se former par la mobilité accrue des particules, mais la cuisson rapide fige la structure en conservant des agglomérats peu dense. En revanche, l'amine en faible proportion permet de limiter la mobilité des particules avant la cuisson, mais la cuisson lente favorise les mouvements dus aux forces d'attraction des particules. Afin de réduire l'effet de la cuisson et de l'exothermie sur la mobilité des particules et leur agglomération, une optimisation du cycle de cuisson peut être faite.

Si on relie la microstructure des nanocomposites de Nanoledge avec leurs propriétés thermo-mécaniques (Figure A.19.1), on remarque que l'amélioration du module est légèrement supérieure dans le système époxy-anhydride (12.9%) que dans le système époxy-amine (10%). La présence d'agglomérats larges mais peu denses permet ainsi d'améliorer la rigidité. Cette observation a également été faite dans l'article de ce chapitre pour la dispersion des nanoparticules de carbone dans un système époxy anhydride.

Annexe 20 : Compositions des échantillons à base de nano-argile

Masse de mélange résine+nano		60 g	Masse de résin		
Masse de nano-argile 1%		0.6 g	59.4 g		
Masse de nano-argile 4%		2.4 g	57.6 g		

Désignation de l'échantillon	%NA	m(DER383)	m(MTHPA)	m(nano-argile)	m(EMI-DMI)	m(acetone)
Mélange medium		55.10 %wt	44.08 %wt		0.826 %wt	
Echantillon type 1%NA	1	32.73 g	26.18 g	0.6 g	0.49 g	6 g
Echantillon type 4%NA	4	31.74 g	25.39 g	2.4 g	0.48 g	24 g
Rhéologie de 24 g avant l'ajout du catalyseur			DER383+MTHPA		m(EMI-DMI)	
Réajustement du pourcentage de catalyseur			34.91 g	99.17 %wt	0.29 g	
			33.12 g	99.17 %wt	0.28 g	

DISPERSION MTHPA						
1NA D(MTHPA,60minUS) 05FE08	1	32.74 g	26.2 g	0.59877 g	0.29 g	/
Erreur relative des quantités pesées		0.04 %	0.07 %	0.20 %	0.19 %	/

4NA D(MTHPA,60minUS) 07FE08	4	31.84 g	25.39 g	2.4001 g	0.31 g	/
Erreur relative des quantités pesées		0.33 %	0.01 %	0.00 %	7.14 %	/

DISPERSION ACETONE						
1NA D(acetone,60minUS) 11FE08	1	32.74 g	26.25 g	0.6017 g	0.35 g	6 g
Erreur relative des quantités pesées		0.04 %	0.26 %	0.28 %	12.04 %	0.00 %

4NA D(acetone,60minUS) 15FE08	4	31.75 g	25.38 g	2.39915 g	0.28 g	24.95 g
Erreur relative des quantités pesées		0.05 %	0.03 %	0.04 %	0.83 %	3.96 %

Annexe 21 : Procédure de dispersion des nanoparticules d'argile

Dispersion des nanoparticules d'argile dans le durcisseur

- Mélanger les nano-argiles dans le MTHPA ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm pendant 2 min sans chauffer ;
- Laisser 60 min dans le bain à ultrasons sans chauffer ;
- Mélanger les nano-argiles et le durcisseur dans la résine ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm pendant 2 min sans chauffer ;
- Laisser 20 min dans le bain à ultrasons sans chauffer ;
- Ajouter le catalyseur ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm pendant 2 min sans chauffer ;
- Couler dans le moule ;
- Dégazer 5 min sous une cloche à vide ;
- Cuire 1 h à 145°C.

Dispersion des nanoparticules d'argile dans l'acétone et évaporation par chauffage

- Mélanger les nano-argiles dans l'acétone à ratio de volume constant pour des pourcentages massiques de 1 et 4 %pds ;
- Peser l'acétone ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm pendant 2 min sans chauffer (mélange couvert) ;
- Laisser 60 min dans le bain à ultrasons sans chauffer (mélange couvert) ;
- Mélanger les nano-argiles et l'acétone dans la résine ;
- Laisser 20 min dans le bain à ultrasons sans chauffer ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm à 60°C et mesurer la température de la plaque (mélange non couvert) ;
- Peser l'acétone jusqu'à évaporation totale (pas de variation de poids après une heure) ;
- Ajouter le durcisseur et le catalyseur ;
- Agiter magnétiquement à 500 rpm pendant 2 min sans chauffer ;
- Couler dans le moule ;
- Dégazer 5 min sous une cloche à vide ;
- Cuire 1h à 145°C.

Annexe 22 : Formation de mousse lors de la préparation de nanocomposites époxy/nano-argile

La fabrication de pièces contenant 4 ou 5 %pds de nanoparticules d'argile dispersés dans l'acétone ont présenté des problèmes de bulle d'air (voir Figure A.22.1).



Figure A.22. 1 : Échantillons d'époxy mousseux contenant 5 %pds (à gauche) et 4 %pds (à droite) de nanoparticules d'argile après cuisson

Après l'ajout de la résine et l'étape d'évaporation de l'acétone, une forme de mousse impossible à évacuer est formée. L'utilisation de la cloche à vide avec un chauffage pour diminuer la viscosité n'est pas venue à bout de leur évacuation. Un agent de débullage a également été utilisé afin de retirer les bulles d'air emprisonnées dans l'échantillon. Cependant, ces tentatives n'ont pas été concluantes.