
Les nanotubes de carbone et leurs composites

Introduction

Dans ce chapitre consacré à la bibliographie, les nanotubes de carbone et leurs propriétés intrinsèques seront présentés démontrant ainsi le potentiel de ces nano-objets au sein d'une matrice polymère. Les craintes suscitées par ces nanoparticules et la notion de risque seront également introduites et discutées dans la première partie de ce chapitre.

Le domaine d'application de cette étude est défini dans une seconde partie dédiée aux nanocomposites NTC/polymère. Leurs principales propriétés seront alors présentées, celles-ci ayant fait l'objet de nombreuses études scientifiques depuis ces dernières années.

La troisième partie s'intéresse à l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice polymère ainsi qu'aux différentes méthodes permettant de le caractériser. Les techniques scientifiques permettant d'identifier sous quelle forme les nanotubes sont présents au sein du polymère (isolés ou agglomérés) permettent d'obtenir des informations sur les interactions physico-chimiques qui lient un nanotube de carbone à la matrice polymère ainsi que sur celles qui lient entre eux les nanotubes, au sein d'un agglomérat.

La nature et l'intensité de ces différentes interactions, ainsi que les méthodes, théoriques et expérimentales permettant de les évaluer, seront présentées dans une quatrième et dernière partie.

A travers ce chapitre et au regard des précédents travaux sur les nanocomposites à base de nanotubes de carbone, une problématique concernant le comportement de ces nanomatériaux, en fonction de l'état de dispersion des nanotubes de carbone qui les renforcent, se dégage.

1.A

Les nanotubes de carbone - Opportunités et craintes

1.A.1 Généralités sur les nanotubes de carbone

1.A.1.1 Origine des nanotubes de carbone

Dans la nature, le carbone peut se trouver sous deux formes allotropiques : Le diamant et le graphite. Le premier présente une configuration très stable où chaque atome de carbone a quatre plus proches voisins (arrangement tétraédrique où les atomes de carbone sont en hybridation sp^3) tandis que le second est composé de plans de graphène superposés (arrangement hexagonal des atomes de carbone dans le plan avec une hybridation sp^2). Chaque atome de carbone ayant alors trois plus proches voisins. Les structures atomiques de ces deux formes sont représentées sur la Figure 1. Dans ces deux cas, les liaisons covalentes entre atomes voisins sont bien plus fortes (de l'ordre de 350 kJ.mol^{-1}) [1] que les interactions (Van der Waals) intervenant entre deux feuillets de graphène voisins (quelques kJ.mol^{-1} au maximum [2]).

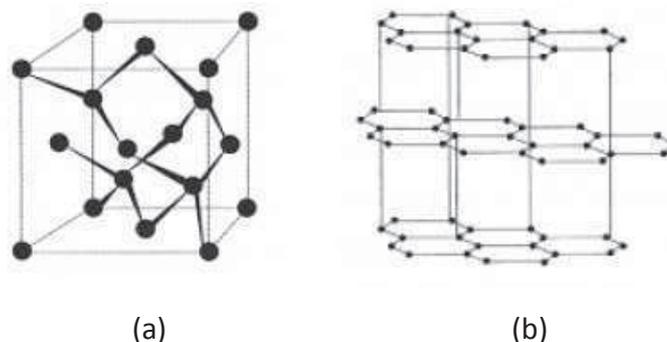


Figure 1- Structure atomique a- du carbone diamant et b- graphite

Les travaux d'Osawa en 1970 prédisaient l'existence d'une nouvelle forme allotropique de carbone, les fullerènes [3], molécules composées d'un feuillet d'atomes de carbone, liés entre eux sous forme d'anneaux hexagonaux (comme le graphite) mais aussi pentagonaux ou heptagonaux conférant à la feuille des courbes. Ces fullerènes peuvent alors prendre la forme de sphères, d'ellipsoïdes ou encore de tubes.

Leur existence fut démontrée en 1985 par Harold Kroto, Richard Smaley et Robert Curl [4] qui obtinrent pour cette découverte le prix Nobel de Chimie en 1996, en mettant en évidence une nouvelle forme carbonée alors qu'ils vaporisaient du graphite dans un plasma chaud puis l'analysaient par spectrométrie de masse une fois le plasma refroidi. Hormis des structures moléculaires contenant un très petit nombre d'atomes de carbone, ils observèrent une grande quantité de fragments de carbone composés de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes de carbone. Un amas correspondant à une composition de 60 atomes de carbone prédominait. Ils firent alors l'hypothèse d'une cage moléculaire constituée exclusivement d'atomes de carbone : C_{60} . Composée de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, cette figure plaçant tous ces atomes à la surface d'une sphère, était en accord avec le théorème de Descartes-Euler (formule mathématique qui relie le nombre de côtés, de sommets, et de faces dans un polyèdre).

L'étude de cette nouvelle structure va rapidement attiser la curiosité du milieu des matériaux nanostructurés (Figure 2).

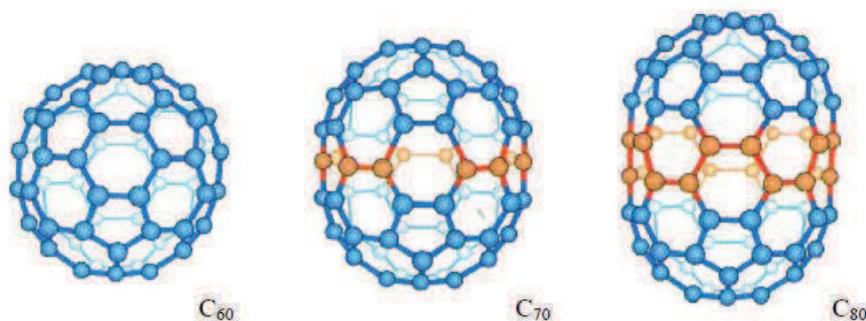


Figure 2 - Exemples de fullerènes composés de 60, 70 et 80 atomes de carbone [5]

C'est en synthétisant ces nouvelles structures par arc électrique que Sumio Iijima, spécialiste en microscopie chez NEC, observe en 1991, des tubes de carbone multifeuillets,

présentant un diamètre nanométrique [6]. Il effectuera la même observation sur des nanotubes monofeuillets en 1993 [7] parallèlement et simultanément aux travaux de Bethune *et al* [8].

Les nanotubes de carbone sont donc composés d'une ou plusieurs feuilles de graphène enroulées sur elles-mêmes, formant un tube. Un nanotube de carbone parfait voit généralement une demi-sphère de fullerène fermer chaque extrémité du tube (Figure 3).

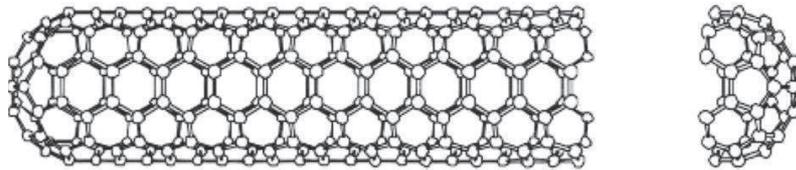


Figure 3 - Représentation d'un nanotube de carbone avec les extrémités fermées [5]

1.A.1.2 Structure des nanotubes de carbone

1.A.1.2.a Nanotubes de carbone monofeuillets, SWNT (Single Walled Nanotube)

Comme leur nom l'indique, ces nanotubes sont composés d'une seule feuille de graphène enroulée sur elle-même. Le diamètre d'un nanotube de carbone monofeuillet est typiquement entre 1 et 2 nm et sa longueur atteint facilement quelques micromètres. Comme la molécule de fullerène dont il dérive, le nanotube de carbone obéit au théorème de Descartes-Euler. Le tube parfait étant composé d'hexagones (en nombre non limité) et de deux demi-sphères aux extrémités qui correspondent à des demi-fullerènes.

Les nanotubes de carbone monofeuillets sont définis par trois paramètres : leur rayon r , leur longueur L et leur angle chiral θ . La structure atomique d'un SWNT, aussi appelée son hélicité, dépend de l'orientation des motifs hexagonaux par rapport à l'axe du tube. En déroulant le feuillet de graphène qui compose un nanotube de carbone monofeuillet, un

vecteur chiral \vec{C}_h ayant une norme égale à la circonférence du nanotube et perpendiculaire à l'axe du nanotube, est défini. Ce vecteur a pour indice (m, n) dans la base vectorielle (\vec{a}_1, \vec{a}_2) .

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

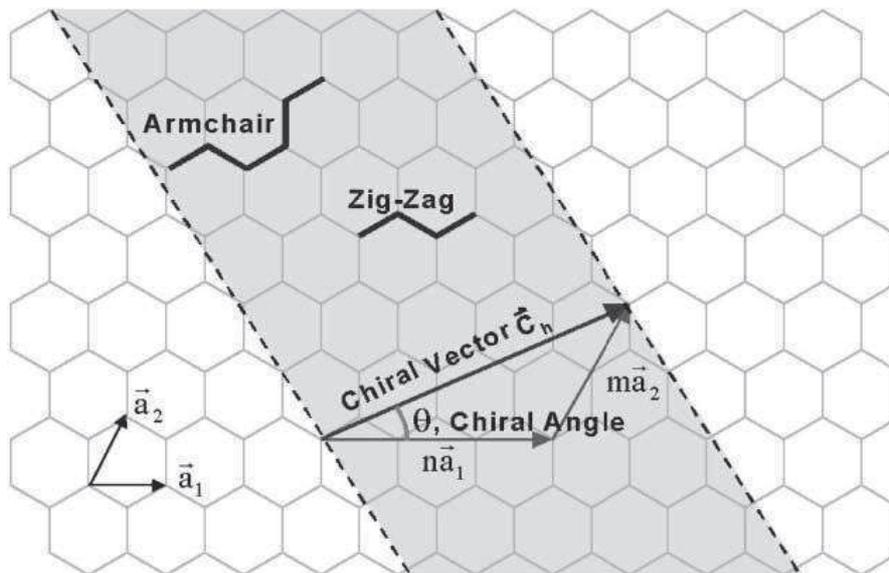


Figure 4 - Représentation de la structure de nanotubes de carbone [9]

Ces indices, explicités Figure 4, sont appelés indices de Hamada. Ils sont décrits dans les travaux du chercheur du même nom [10] ainsi que dans ceux de Dresselhaus *et al* [11].

L'angle formé entre le vecteur \vec{a}_1 et \vec{C}_h est appelé l'angle chiral et noté θ . Ainsi, on peut différencier les structures « armchair » qui présentent des indices (m, m) et un angle chiral de 30° , les structures « zig-zag » d'indices $(m, 0)$ et d'angle chiral 0° et enfin les structures « chiral » qui représentent tous les autres cas (Figure 5). Les propriétés électroniques des nanotubes dépendent de ces configurations.

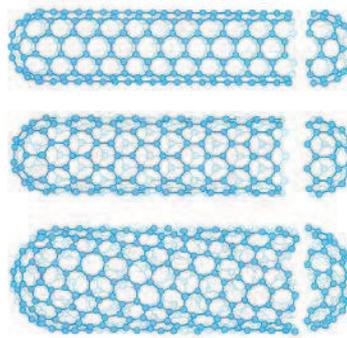


Figure 5 - Différentes configurations des nanotubes de carbone (de haut en bas : Armchair, Zig-zag et chiral)

Le vecteur chiral \vec{C}_h permet de connaître le diamètre du nanotube grâce à la valeur de la distance entre deux atomes de carbone reliés par une liaison covalente (0,142 nm) [12].

1.A.1.2.b Nanotubes de carbone multifeuillets, MWNT (Multi Walled Nanotubes)

Les MWNT correspondent à un agencement de plusieurs nanotubes disposés de manière concentrique. Le nanotube central détermine le diamètre interne du MWNT puis les nanotubes successifs s'arrangent les uns sur les autres, le dernier nanotube représentant le diamètre externe. Un MWNT à deux parois sera souvent différencié des autres MWNT par son appellation DWNT (double walled).

Dans un MWNT, les feuillets de graphite interagissent par les interactions de Van der Waals [13]. La distance inter-feuillets est légèrement supérieure à la distance entre deux plans de graphite ($d_{002} = 0,341$ nm [12]). Cet espace inter-feuillets croît légèrement à mesure que le diamètre du tube diminue via une combinaison de l'effet de courbure et des interactions de Van der Waals pour atteindre 0,36 nm pour les plus petits diamètres [14] (la différence de nombre d'atomes de carbone entre nanotubes concentriques successifs empêche de réaliser l'empilement ABAB du graphite). Le diamètre en question peut varier jusqu'à plusieurs dizaines de nanomètres. La longueur moyenne des tubes est de l'ordre du micromètre et peut cependant atteindre la centaine de micromètres, ce qui leur procure alors un facteur

de forme (rapport longueur/diamètre) exceptionnellement grand (de 100 à 100 000). Ces paramètres dépendent fortement des conditions de synthèse des nanotubes.

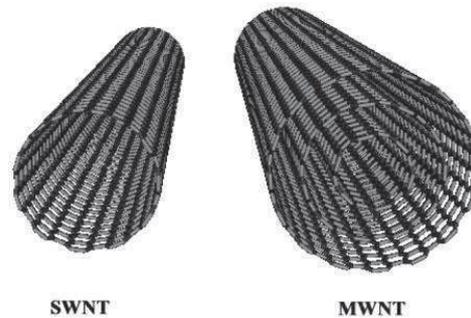


Figure 6 - Représentation des structures moléculaires d'un nanotube monofeuillet (SWNT) et d'un nanotube multifeuillet (MWNT)

1.A.1.3 Modes de synthèse des nanotubes de carbone

Les principales méthodes de synthèse des nanotubes de carbone peuvent être divisées en deux catégories : les voies hautes températures et catalytiques.

Voies hautes températures

Elles sont utilisées préférentiellement pour obtenir des SWNT. Le carbone (graphite) est alors vaporisé à haute température et à des pressions élevées sous une atmosphère de gaz rare (Hélium ou Argon dans la majorité des cas). Le carbone est par la suite recondensé dans une enceinte à fort gradient thermique.

Méthodes catalytiques

Ces méthodes impliquent des températures plus modérées (entre 200 et 1 200°C) et consistent à décomposer un flux gazeux contenant du monoxyde de carbone (CO) ou un hydrocarbure (typiquement le méthane CH_4 , l'acétylène C_2H_2 , l'éthylène C_2H_4 ou encore l'éthane C_2H_6), porté par un gaz inerte (azote ou argon) sur de petites particules de catalyseur métallique (métal de transition). Ces procédés autorisent la production de nanotubes de carbone à grande échelle et de manière bien maîtrisée.

Les techniques les plus répandues, permettant de synthétiser les nanotubes de carbone, en voies hautes températures comme par méthodes catalytiques, sont présentées et décrites en *Annexe A*.

1.A.2 Propriétés des nanotubes de carbone

Grâce à leur structure atomique unique, les nanotubes de carbone présentent des propriétés remarquables en de nombreux domaines.

1.A.2.1 Propriétés mécaniques

Il s'agit vraisemblablement du domaine présentant les propriétés les plus impressionnantes des nanotubes de carbone. Des calculs théoriques mais également des mesures expérimentales ont démontré que les nanotubes de carbone étaient des matériaux extrêmement rigides et résistants. Bien que de densité faible (autour de 2 g/cm^3), ceux-ci présentent un module d'Young ainsi qu'une résistance à la traction très élevés.

Leur module d'Young, déterminé théoriquement par Lu *et al* [15], est voisin de 1 TPa pour les SWNT comme pour les MWNT. Les premières mesures expérimentales réalisées à la fin des années 90 sont en accord avec la théorie en rapportant des valeurs de module allant de 0,4 à 3,7 TPa (moyenne de 1,8 TPa, supérieure au module du diamant de 1,2 TPa). Les mesures sont réalisées par microscopie à force atomique (AFM) [16], ainsi qu'en utilisant la fréquence de vibration thermique des nanotubes de carbone dans un microscope électronique à transmission (Treacy *et al* [17]).

Salvetat *et al* [18] ont démontré que ce module est indépendant du diamètre des nanotubes pour les MWNT mais que les défauts dans un nanotube affectaient et dégradait de manière considérable sa valeurs.

Malgré cette grande rigidité, les nanotubes peuvent, sous une certaine contrainte, se déformer de manière réversible en flexion en formant un angle pouvant atteindre jusqu'à 110° pour un SWNT [19, 20]. Les nanotubes présentent donc une grande aptitude à la déformation qui interviendra non seulement dans les propriétés des nanocomposites à l'état solide mais également pour expliquer le comportement de suspensions de NTC dans des pré-polymères (thermodurcissables) et des polymères fondus (thermoplastiques).

Au-delà de leur raideur significative, les nanotubes de carbone présentent également une grande résistance à la traction. Yu *et al* [21] ont calculé cette résistance en sollicitant un MWNT entre deux pointes d'un AFM. Il est alors apparu que seul le feuillet extérieur intervient et supporte la sollicitation contrainte de rupture en traction comprise entre 11 et 63 GPa). Les travaux de Lourie *et al* [22] rapportent une contrainte de rupture en compression de MWNT comprise entre 110 et 150 GPa (en compression, tous les feuillets supportent la contrainte appliquée). Toujours grâce à un dispositif AFM, Walters *et al* [23] ont calculé une contrainte de rupture en traction moyenne de 45 (+/- 7) GPa. Wagner *et al* [24] ont utilisé une méthode de calcul indirecte considérant un nanocomposite (NTC dans une matrice polymère) et ont ainsi mesuré une contrainte de rupture en traction moyenne de 55 GPa pour des SWNT.

Les méthodes de calculs théoriques (notamment par modélisation numérique) ont également permis de rapporter des valeurs de contraintes à rupture en traction. Ainsi Yakobson [25] *et al* et Belytshko *et al* [26] mentionnent des contraintes à rupture des NTC de 150 GPa et comprises entre 93 et 112 GPa respectivement. Il est nécessaire de préciser que, dans ce type d'approches de modélisation, les structures des nanotubes sont considérées comme parfaites.

1.A.2.2 Propriétés électriques

Les différentes études réalisées sur les nanotubes de carbone montrent que les tubes armchair sont conducteurs électriques (type métallique). Il en est de même pour les tubes zig-zag pour lesquels l'indice n est un multiple de 3. Plus généralement tous les tubes pour

lesquels $\frac{m+2n}{3}$ prend une valeur entière sont des conducteurs de type métallique (il s'agit en fait de semi-conducteurs avec un très faible gap). Si cette formule ne donne pas un entier alors le nanotube de carbone est semi-conducteur [27] (Figure 7).

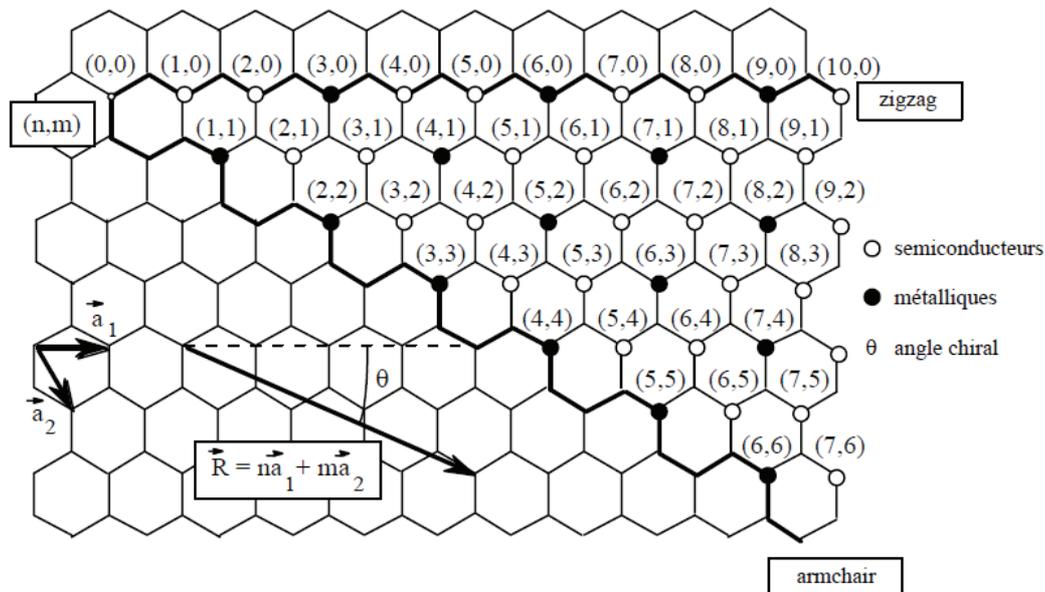


Figure 7 - Propriétés électroniques des nanotubes des SWNT en fonction de leur chiralité (indices n et m) [5]

Les différentes études théoriques sur la conductivité électrique des nanotubes de carbone [28-31] ont été validées par des approches expérimentales (valeurs pouvant aller de $1,5 \cdot 10^4$ à $2 \cdot 10^7$ S.m⁻¹) [32, 33]. La principale difficulté résidant dans le fait qu'il est très difficile d'effectuer ce type de mesure sur un nanotube unique (de la même façon que pour une caractérisation du comportement mécanique). Dohn *et al* [34] ont utilisé une méthode de mesure quatre pointes alors que les équipes de Wilder [35] et Odom [36] ont réalisé cette mesure par microscopie à effet tunnel (STM) et par spectroscopie sur des nanocomposites à base de nanotubes de carbone.

Des approches théoriques prédisent une densité de courant électrique de $4 \cdot 10^9$ A.cm⁻² pour un nanotubes de type SWNT métallique, c'est à dire supérieure à celle du cuivre de près de trois ordres de grandeur [37]. Wei *et al* [38] ont vérifié expérimentalement les valeurs des densités de courant dans les nanotubes de carbone ainsi que l'influence du

temps et de la température sur ce paramètre. Il apparaît qu'aucun changement majeur n'est relevé à ce niveau après deux semaines à 250°C ce qui en fait d'excellents candidats pour les applications électroniques et notamment pour des propriétés d'émetteurs d'électrons. En effet, leur grand facteur de forme va leur conférer, sous champ électrique, un fort effet de pointe. Ainsi, avec des tensions relativement faibles, de très grands champs électriques sont générés à leur extrémité. Ces champs vont arracher des électrons à la matière pour les émettre vers l'extérieur.

1.A.2.3 Propriétés thermiques

La conductivité thermique théorique des nanotubes de carbone a été calculée dans le sens longitudinal pour un SWNT armchair par Berber *et al* [39] à température ambiante. Une valeur voisine de $6\,600\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a été obtenue mais la structure des nanotubes était alors supposée sans défaut. Che *et al* [40] ont démontré que les défauts altéraient fortement cette grandeur qui peut alors chuter de plus de 50 % si les calculs les prennent alors en considération.

C'est avec ces valeurs théoriques « corrigées » que les valeurs expérimentales sont les plus cohérentes. Small *et al* [41] et Fujii *et al* [42] ont respectivement mesuré des conductivités de $3\,000$ et $2\,069\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour des MWNT de diamètres compris entre 14 et $9,8\text{ nm}$. Fujii *et al* ont d'ailleurs tiré la conclusion que cette conductivité augmentait à mesure que le diamètre du tube isolé diminuait.

Cependant, ces valeurs impressionnantes de conductivité thermique (égales voir supérieures à celle du diamant pur entre 2000 et $2500\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) chutent lorsque celles-ci ne sont pas calculées dans le sens longitudinal des nanotubes de carbone. Che *et al* [40] ont effectué la mesure théorique sur un fagot de SWNT de configuration chirale (10,10), dans le sens longitudinale et transversale (pour des valeurs respectives de 950 et $5,6\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Les valeurs obtenues sont donc fortement anisotropes et du même ordre que celles du graphite qui présentent le même type d'anisotropie.

1.A.2.4 Autres propriétés physiques des nanotubes de carbone

Propriétés de surface et aptitude au mouillage

Lorsque l'on souhaite associer les nanotubes de carbone à un polymère afin de réaliser des nanocomposites, il est important d'évaluer le potentiel d'interaction et d'affinité entre matrice polymère et NTC. Un bon mouillage des nanotubes par le polymère (sous la forme liquide) est constaté dans la mesure où l'énergie de surface du composé organique (prépolymère dans le cas de matrices thermodurcissables et polymère fondu dans le cas de matrices thermoplastiques) est inférieure à celle de la surface à mouiller (ici les parois externes des nanotubes).

L'évaluation de l'énergie de surface de polymères a été réalisée dans différents travaux pour des valeurs allant de 15 et 50 mJ/m² [43, 44].

Barber *et al* [45] ont mesuré une énergie de surface de 28 mJ/m² pour des nanotubes de carbone présentant un diamètre de 20 nm. Les valeurs sont issues de l'angle de contact polymère/nanotube avec divers liquides organiques. Dujardin *et al* [46] ont procédé de même avec des SWNT de 2,5 nm de diamètre et rapportent une énergie de surface comprise entre 40 et 80 mJ/m² et observent en conséquence un excellent mouillage des nanotubes par différents types de matrice. Nuriel *et al* [47] rapportent une énergie de surface de 45,3 mJ/m² à partir des angles de contact formés par le PP et un PEG avec des MWNT. Enfin Pötschke *et al* [48] en prenant en compte l'énergie de surface de polymère comme le PE, PC et PA observent également un excellent mouillage des MWNT par ces polymères.

Cependant, certains travaux mettent en avant une dépendance de l'énergie de surface au diamètre des nanotubes. En effet, Neimark *et al* [49], Werder *et al* [50] ainsi que McHale *et al* [51] rapportent qu'à mesure que le diamètre des nanotubes décroît, l'angle de contact formé par le liquide sur le nanotube augmente, signifiant que l'énergie de surface des fibres décroît.

Il arrive néanmoins fréquemment en comparant les valeurs des énergies de surface entre nanotubes de carbone et fibres de carbone microniques, que peu de différences soient observées entre les valeurs obtenues pour différents diamètres [45, 47]. Cet effet peut être attribué au fait que les parois des nanotubes de carbone de faible diamètre présentent moins d'impuretés que les parois des fibres de plus gros diamètre et par conséquent, favorisent la formation de bonnes interactions avec un polymère venant les mouiller. Les deux effets ainsi cités (diamètre des nanotubes et impuretés des surfaces) s'annihilent alors pour atténuer l'effet du diamètre sur l'énergie de surface des nanotubes.

Propriétés optiques

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés de limitation optique dans une très large gamme de longueurs d'onde (du visible au proche infra-rouge). Des densités optiques égales voire supérieures à celles d'autres bon limiteurs optiques (C_{60} ou noir de carbone) ont été obtenues avec des SWNT en suspension dans des solutions aqueuses [52]. Ce type de dispersion s'avère donc être un excellent système de limitation optique à bande large. Il faut noter que ce phénomène peut aussi s'observer dans un film polymère [53].

1.A.3 Exposition aux nanotubes de carbone

Malgré leurs propriétés et leurs caractéristiques très prometteuses, les nanotubes de carbone suscitent, cependant, certaines inquiétudes vis-à-vis de leur biocompatibilité [54] et de leur potentielle toxicité pour l'homme et son environnement. De plus leur dimension nanométrique favorise leur potentielle absorption par différents organismes ou milieux. Si cette toxicité en question n'est toujours pas avérée, il n'en demeure pas moins que le principe de précaution doit être appliqué et que les fournisseurs de nanotubes de carbone doivent se préparer à de futures normes et autres législations sur ces produits.

1.A.3.1 Risque représenté par les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été au cœur de nombreuses études toxicologiques ces dernières années. Le risque représenté par ces nanoparticules est en cours d'évaluation. La définition « mathématique » du *risque* est la valeur moyenne des conséquences d'évènements affectés de leur probabilité (Bernoulli, 1738). D'un point de vue industriel, le risque est défini comme l'existence d'une probabilité de voir un danger se concrétiser, dans un ou plusieurs scénarii, associée à des conséquences dommageables sur des biens ou des personnes. En d'autres termes, le risque est la multiplication de l'intensité du danger potentiel par la probabilité que celui-ci intervienne, à savoir l'exposition à celui-ci.

Risque = Danger x Exposition

Le danger est la propriété par laquelle une substance, un objet, une activité, etc., présente un potentiel d'effets néfastes ou nuisibles.

L'exposition est une mesure quantitative de la portée d'un danger donné. C'est la probabilité d'occurrence de ce danger. Pour qu'une personne soit exposée, il faut que le danger soit présent dans une certaine quantité (même très faible).

Illustration des termes à travers un exemple :

Le risque de se blesser en tombant d'une falaise peut être mesuré en prenant en compte le danger (la hauteur de la falaise) ainsi que l'exposition (représentée dans ce cas par la distance à laquelle on marche du bord de la falaise). Si l'un de ces deux facteurs tend vers zéro (si on marche au bord d'un muret de très faible hauteur ou si on est très éloigné du bord d'une falaise, même très haute) alors le risque de se blesser est quasi nul (Figure 8).

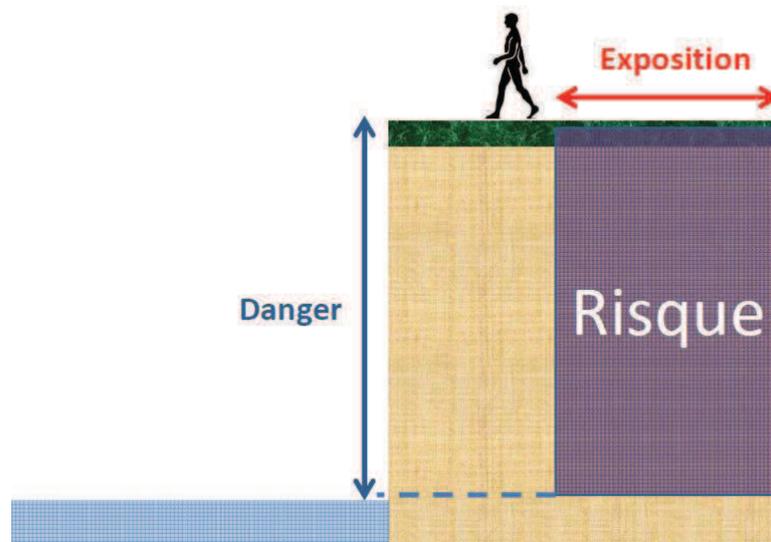


Figure 8 – Représentation schématique des notions de « danger » et d' « exposition »

Dans notre cas d'étude, le danger est représenté par la potentielle toxicologie des nanotubes de carbone, et l'exposition représente celle de l'être humain ou de son environnement à ces nanotubes.

Si les nanotubes de carbone suscitent l'inquiétude des chercheurs, c'est principalement à cause de leur grand facteur de forme qui conduit entre autre au parallèle avec le comportement des fibres d'amiante. Lorsqu'elles pénètrent le corps humain, les fibres d'amiante peuvent causer l'apparition de pathologies affectant les poumons, la cavité abdominale ou encore l'enveloppe du cœur. Ceci résulte d'une part, de la toxicité directe des fibres longues et d'autre part, de la toxicité indirecte d'oxydants et d'enzymes produits par les macrophages de l'organisme, suite à une phagocytose incomplète de ces mêmes fibres. La cancérogénicité des fibres longues avait été mise en avant dès 1977 par Stanton *et al* [55] avec un effet de plus en plus prononcé à mesure que le diamètre des fibres décroît.

Quoi qu'il en soit, la toxicité des nanotubes de carbone ne sera pas ici au centre des différents travaux. Elle sera brièvement présentée dans ce premier chapitre bibliographique et *c'est plutôt l'exposition à ces nanoparticules qui sera étudiée par la suite au travers de mesures expérimentales combinées à des données théoriques. Si l'exposition aux nanotubes tend vers zéro, alors le risque, même en cas de danger non négligeable, est fortement limité.*

1.A.3.2 Toxicité potentielle et voies d'exposition aux nanotubes de carbone

Les principales raisons qui poussent les scientifiques à s'interroger sur la toxicité potentielle des nanotubes de carbone proviennent de la taille, de la morphologie et de la nature de ces nanoparticules.

- Ce sont des nanoparticules, elles présentent donc une grande surface spécifique et sont par conséquent plus réactives que les particules de même nature mais de taille supérieure (toxicité potentielle multipliée) [56].
- Elles présentent une morphologie unidimensionnelle et par conséquent peuvent avoir un comportement similaire à celui des fibres d'amiante dont la toxicité est directement liée à leur morphologie [57].
- Ce sont des particules formées de feuilles de graphène, elles sont donc supposées être bio-persistantes [58].

Les nanoparticules peuvent pénétrer les organismes vivants via deux voies principales :

- les voies respiratoires (l'inhalation)
- les voies cutanées (l'absorption dermale)

Différentes études toxicologiques réalisées suite à l'exposition aux nanotubes de carbone sont brièvement présentées en *Annexe B*.

1.A.3.3 Législations

Dès lors que les études visant à étudier leur nocivité pour les êtres humains sont toujours en cours, il n'y a pas encore de loi ou norme s'appliquant directement aux nanotubes de carbone, ni en France, ni au niveau international. C'est alors le principe de précaution qui s'impose. De ce fait des mesures de prévention, qui ne sont pas exclusivement applicables aux nanotubes de carbone, doivent être mises en place.

Les différentes mesure s'appliquant ou étant en passe d'être appliquées au niveau national, européen ainsi qu'aux USA sont présentées en *Annexe C*.

A l'heure actuelle, faute de législations strictes, ce sont des recommandations et guides de bonnes pratiques qui restreignent l'exposition aux nanotubes de carbone, en attendant de futures normes et réglementations.

1.B

Nanocomposites à base de nanotubes de carbone et influence de l'état de dispersion

Le domaine d'application des nanotubes de carbone sur lequel est menée cette étude est celui des nanocomposites. Les nanocomposites représentent l'application la plus répandue des nanotubes de carbone (cf. *Annexe D*). Les nanotubes y sont alors utilisés en tant que charge dans différents polymères. Leurs propriétés intrinsèques (comme le renforcement mécanique ou encore la conduction électrique) sont alors recherchées au sein du nanocomposite final. Néanmoins, si l'on désire bénéficier de ces différentes propriétés de façon optimale, certains paramètres doivent être contrôlés.

Un de ces paramètres est l'état de dispersion. En effet, comme pour la majorité des particules de dimensions nanométriques, les nanotubes présentent une tendance très prononcée à se trouver en agglomérats sous l'action des interactions de Van der Waals agissant entre nano-objets. Il a été montré théoriquement et expérimentalement que l'état de dispersion de nanoparticules au sein de nombreux types de matrices polymères, a une influence prépondérante sur les propriétés finales du nanocomposite. Il est alors primordial de le contrôler.

Dans cette partie, les principaux avantages procurés par les nanotubes de carbone lorsqu'ils sont incorporés dans une matrice polymère ainsi que les effets de l'état de dispersion de ces nanotubes sur les propriétés physiques des nanocomposites, vont être à l'étude.

1.B.1 Propriétés mécaniques des nanocomposites NTC/polymère

Les nanotubes de carbone sont des particules présentant d'excellentes propriétés mécaniques ainsi qu'un facteur de forme très élevé. Ils semblent donc être, par définition, de bons candidats au renfort de matrices polymères car ces deux caractéristiques sont déterminantes quant à la qualité des propriétés mécaniques finales de matériaux composites [59]. Différents travaux se sont donc intéressés à la pertinence de ces nanoparticules en tant que renforts dans une matrice.

Il a été démontré théoriquement (grâce à des modèles analytiques [60-62] ou encore des simulations numériques [63]) ainsi qu'expérimentalement [64, 65], que des particules à grand facteur de forme permettent d'améliorer certaines propriétés mécaniques de matériaux composites (tels que le module d'élasticité ou encore la contrainte à rupture) de manière bien plus prononcée que des particules isométriques.

Cet effet initialement observé pour des matériaux composites classiques a également été mis en lumière pour des nanocomposites. On peut citer quelques adaptations à l'échelle nanométrique du modèle de Halpin-Tsai [66-68] ou encore du modèle de Cox [69]. Ces modèles prédisent respectivement que le module élastique du nanocomposite final et le transfert de charge entre la nanocharge et la matrice, sont améliorés lorsque le facteur de forme des nanocharges augmente.

Des mesures expérimentales valident ces modèles et montrent que des nanoparticules à grand facteur de forme permettent effectivement, d'améliorer le module d'élasticité de ces nanocomposites, leur contrainte à rupture ainsi que leur ténacité (résistance à la propagation d'une fracture) [70-72].

Si l'on considère leur très grand facteur de forme couplé à leurs propriétés mécaniques impressionnantes (leur contrainte à rupture notamment ainsi que leur rigidité), les nanotubes de carbone permettent, en les incorporant à une matrice polymère, de développer des nanocomposites de fort module avec de faibles taux de charge, autant de propriétés pouvant répondre au cahier des charges de matériaux de structure.

Plusieurs travaux se sont d'ailleurs concentrés sur le rôle joué par les nanotubes de carbone, à différentes fractions volumiques ou massiques, sur les propriétés mécaniques de nanocomposites chargés avec des NTC.

Les valeurs des propriétés mécaniques des nanocomposites à base de nanotubes de carbone, issues de différents travaux, sont répertoriées dans le

Tableau 1. Plusieurs types de matrices y ont été considérées : réseaux polyépoxyde, polyamide (PA6), polyacrylonitrile (PAN), polycarbonate (PC), polyoléfine (HDPE et PP), polyimide (PI), polymétacrylate de méthyle (PMMA), polystyrène (PS), polyuréthane (PU) et styrène butadiène rubber (SBR). Les nanotubes peuvent contribuer à une augmentation importante du module d'Young (E_c), de la contrainte à la rupture en traction (σ_c) et de la ténacité (K_{IC}). Ces comportements sont liés à ceux de la matrice polymère seule.

Type NTC	Matrice polymère	Taux NTC (% en masse)	E_c/E_m	σ_c/σ_m	K_{ICc}/K_{ICm}	Observations	Ref.
MWNT	Polyépoxyde	2	0,95	1,18		MWNT fonctionnalisés (acide)	Guo [73]
		4	0,88	1,39			
		6	0,81	1,41			
		8	0,71	1,57			
MWNT	PA6	2	1,15				Meinke [74]
		6	1,45				
		12	1,61				
SWNT	PA6	0,1	1,23	2,10		Matériaux sous forme de fibres	Gao [75]
		0,2	1,48	2,28			
		0,5	1,90	2,05			
		1	2,52	2,03			
		1,5	2,73	1,84			
SWNT	PAN	5	1,74	1,37	2,40	Matériaux sous forme de fibres	Chae [76]
DWNT			1,24	1,30	2,09		
MWNT			1,38	1,69	3,29		
SWNT	PC	1	1,21	1,26		Matériaux sous forme de fibres	Fornes [77]
		3	1,32	1,26			
5		1,52	1,31				
MWNT		1	1,21	1,23			
		3	1,40	1,40			
	5	1,71	1,49				
MWNT	HDPE	0,11	1,16	1,00	1,17	MWNT fonctionnalisés (acide nitrique)	Kanagaraj [78]
		0,22	1,22	1,01	1,19		
		0,33	1,28	1,00	1,22		
		0,44	1,33	1,04	1,33		
SWNT	PI	0,3	1,90	0,99	2,00	Matériaux sous forme de films	Siochi [79]
		1	1,90	1,01	2,05		
MWNT	PI	3,3	1,08	0,86			Ogasawara [80]
		7,7	1,15	0,84			
		14,3	1,37	0,82			
MWNT	PMMA	1		1,1	1,08	MWNT fonctionnalisés (acide nitrique)	Jia [81]
		3		1,22	1,10		
		5		1,30	1,11		
		7		1,30	1,11		
		10		0,86	0,64		
MWNT	PS	1	1,37	1,26		Matériaux sous forme de films	Safadi [82]
		2	1,78	1,31			
		5	2,22	1,57			
SWNT	PP	0,5	1,48	1,18		Matériaux sous forme de fibres	Kearns [83]
		1	1,55	1,46			
MWNT	PU	0,1	1,05	1,10		MWNT fonctionnalisés (agents de couplage)	Xu [84]
		0,3	2,08	1,18			
		0,5	3,75	1,59			
MWNT	SBR	1	1,11	1,21			Girun [85]
		10	2,94	1,70			

Tableau 1 - Propriétés mécaniques des nanocomposites renforcés avec des nanotubes de carbone (valeurs issues de la littérature). Comparaison avec les propriétés de la matrice polymère non chargée (E_c : module d'Young du nanocomposite, E_m : module d'Young de la matrice polymère, σ_c : résistance à la rupture du nanocomposite, σ_m : résistance à la rupture de la matrice polymère, K_{ICc} : ténacité du nanocomposite, K_{ICm} : ténacité de la matrice polymère)

Si, à travers les valeurs rapportées dans ce tableau, on constate que les nanotubes peuvent en effet, améliorer certaines propriétés mécaniques des nanocomposites de façon non négligeable, il apparaît aussi que dans la plupart de ces travaux, la qualité de l'état de dispersion n'est que peu ou pas abordée et encore moins quantifiée. Lorsque c'est le cas, on constate que s'ils peuvent faire bénéficier de certaines de leurs excellentes propriétés mécaniques au nanocomposite final lorsqu'ils sont « bien » dispersés, les nanotubes de carbone peuvent conduire à l'effet inverse et à la dégradation de ces mêmes propriétés (pouvant être inférieures à celles de la matrice polymère) lorsqu'ils sont agglomérés au sein du matériau (microcomposites vs. nanocomposites). C'est entre autres, si des fractions massiques trop importantes sont incorporées que les valeurs de résistance mécanique peuvent alors fortement chuter [86, 87]. Ce phénomène peut s'expliquer par les interactions intervenant entre NTC (Van der Waals). Plus la fraction massique est élevée, plus les nanotubes sont proches les uns des autres et plus ces interactions sont intenses ce qui tendra à former des agglomérats de nanotubes.

Zhou *et al* [88] ont montré une tendance à l'agglomération des nanotubes de carbone lorsque le pourcentage de MWNT atteignait 0,4 % en masse dans un polymère polyépoxyde. La contrainte à la rupture en traction diminue de 121 MPa pour des nanocomposites à base de 0,3 % en masse de nanotubes de carbone où un bon état de dispersion était constaté, à 113 MPa avec 0,4 % en masse d'agglomérats de nanotubes. Song *et al* [89] ont également étudié des nanocomposites MWNT/polyépoxyde préparés avec deux états de dispersion extrêmes (très bonne vs. très mauvaise dispersion) pour chaque fraction massique considérée (0,5, 1 et 1,5 % en masse). Ils constatent alors que quelle que soit la fraction massique, la résistance en traction (Figure 9) ainsi que la déformation à rupture sont nettement inférieures en cas de mauvais état de dispersion. Cet effet est d'ailleurs de plus en plus marqué avec l'augmentation de la fraction massique (diminution de 25 % pour la contrainte à rupture et de 20 % pour la déformation à la rupture avec 1,5 % en masse de MWNT). Des valeurs inférieures à celles de la matrice polymère elle-même sont quasiment systématiquement obtenues dans le cas de la mauvaise dispersion.

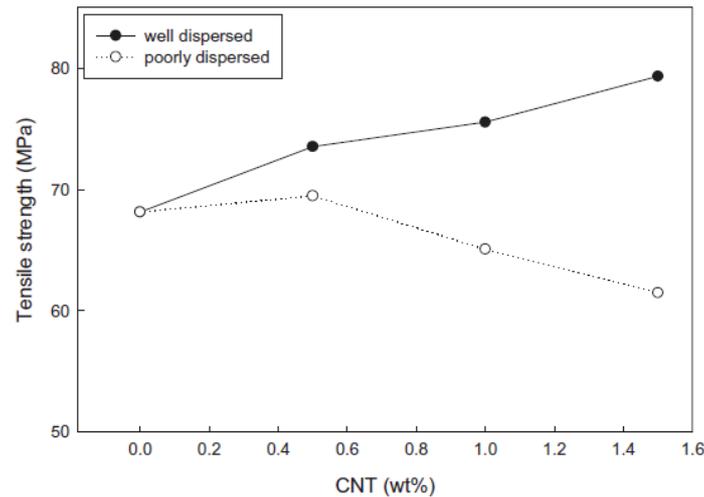


Figure 9 – Résistance à la traction de nanocomposites MWNT/polyépoxyde à différentes fractions massiques dans le cas d'une « bonne » et d'une « mauvaise » dispersion [89]

Dans les travaux de Bai *et al* [90] il apparaît clairement que la contrainte de rupture en traction de nanocomposites MWNT/polyépoxyde est influencée par la présence d'agglomérats de nanotubes (50 μm de diamètre) qui confère au nanocomposite une résistance à la rupture en traction égale voire inférieure à celle de la matrice polymère pour des fractions massiques de 0,5 et 1 %, alors que les nanotubes « mieux dispersés » permettent d'augmenter cette résistance de près de 25 %. Dans ces différents travaux, les valeurs du module d'Young restent difficiles à corréliser avec l'état de dispersion des nanotubes.

Les travaux de Goyni *et al* [70] comparent quant à eux les caractéristiques mécaniques de différents nanocomposites à matrice polyépoxyde associée à des SWNT, DWNT ou MWNT. Différents états de dispersion sont alors générés par la fonctionnalisation chimique ou non des DWNT et MWNT (les nanotubes de carbone sont fonctionnalisés amine et présentent un état de dispersion final bien meilleur que les nanotubes originaux qui sont sous la forme d'agglomérats dans la matrice pour des fractions massiques de 0,1 à 0,5 %. Le module d'Young, la contrainte à la rupture en traction ainsi que la ténacité (K_{IC}) y sont étudiés. Il apparaît alors que ces trois paramètres sont améliorés lorsque l'état de dispersion est plus abouti pour un même type de nanotubes de carbone. L'effet de l'état de dispersion est plus marqué pour la ténacité qui est augmentée de près de 10 % (augmentation très significative pour des matériaux fragiles) dans le cas des nanocomposites à base de DWNT à 0,5 % en masse.

On peut enfin citer les résultats de Paiva *et al* [91], où grâce à la fonctionnalisation de nanotubes de carbone (SWNT) afin d'en améliorer la dispersion au sein d'une matrice polymère PVA, la contrainte limite d'élasticité subit des changements très prononcés. Cette contrainte de 83 MPa pour le PVA seul chute à 79 MPa lorsque les SWNT non fonctionnalisés forment des agglomérats dans le polymère alors qu'en cas de bon état de dispersion, cette contrainte est de 97 MPa.

Concernant le module d'élasticité dans le cas où l'on se trouve au-dessus de la température de transition vitreuse de la matrice polymère, on observe l'effet du seuil de percolation pour un taux de nanocharge donné. Girun *et al* [85] ont notamment constaté une augmentation de 0,8 à 1,5 MPa du module d'Young (+ 100 %) lorsque le taux de charge passe de 7 % à 10 % de MWNT en masse à une matrice styrène butadiène rubber (SBR). Ce n'est alors pas forcément pour un état de dispersion optimal que ce phénomène de percolation est observé mais plutôt dans le cas de la formation d'un réseau de nanoparticules tridimensionnel comme l'ont constaté Ljungberg *et al* [92] dans des travaux réalisés sur des whiskers de cellulose dispersés dans du polypropylène atactique. C'est notamment un état de dispersion agrégé qui permet alors une amélioration maximale du module d'Young de ces nanocomposites (de 8 à 18 MPa entre deux nanocomposites avec 6 % en masse de whiskers cellulose respectivement bien dispersés et agrégés). Il est à noter que plus le facteur de forme des nanoparticules est élevé, plus le seuil de percolation procurant un réseau tridimensionnel intervient à une faible fraction volumique [93].

C'est donc sous ces conditions (mesure réalisée au-dessus de la T_g de la matrice polymère et nanotubes de carbone formant un réseau percolant) que l'on peut donc observer les améliorations les plus significatives du module d'élasticité sous l'effet des NTC et la notion de fraction volumique seuil. Le module est alors dépendant du réseau tridimensionnel formé par les nanotubes de carbone, qui peut être sollicité grâce au caractère élastomère du polymère. Il est assez intuitif que dans le cas d'une matrice vitreuse, l'influence des propriétés physiques d'un tel squelette de nanotubes emprisonné dans le polymère est moindre.

A l'exception donc, du module d'élasticité des nanocomposites, c'est avec un état de dispersion optimal des nanotubes de carbone que l'on peut tirer le meilleur profit des propriétés mécaniques intrinsèques des nanotubes de carbone. Dans le cas contraire, une mauvaise dispersion composée d'agglomérats de nanotubes dans le polymère, peut avoir pour conséquence d'altérer les propriétés initiales du polymère seul.

1.B.2 Propriétés électriques des nanocomposites NTC/polymère

Les matrices polymères sont généralement des matériaux diélectriques (leur conductivité moyenne est proche de 10^{-7} S.m⁻¹). L'ajout de charges électriquement conductrices donne la possibilité d'obtenir un matériau alliant les propriétés structurales du polymère et de bénéficier partiellement de la conductivité électrique des particules. Ainsi, il est possible d'obtenir des composites et nanocomposites permettant la dissipation de charges électrostatiques. Ce comportement est très prisé dans les domaines de l'aéronautique et de l'électronique entre autres. Des matrices électriquement isolantes peuvent par exemple atteindre des valeurs de conductivités électriques dépassant 1 S.m⁻¹ grâce à l'incorporation de très faibles fractions massiques de nanotubes de carbone [94].

La conductivité électrique dans ces composites et nanocomposites intervient lorsqu'on obtient un réseau percolant de charges conductrices. Cette percolation apparaît pour une fraction volumique donnée à partir de laquelle on va observer une augmentation brutale de la conductivité électrique au sein du matériau. Les particules conductrices forment alors un réseau de charges fonctionnelles très proches les unes des autres. En effet, pour qu'il y ait conductivité électrique, il est nécessaire que la distance entre celles-ci soit inférieure à une dizaine de nanomètres [93] afin qu'il puisse y avoir « saut d'électrons » via l'effet tunnel [95] d'un nanotube à l'autre et ainsi formation d'un chemin conducteur électriquement au travers du nanocomposite.

La transition de l'état isolant vers un état conducteur de courant électrique pour une fraction volumique critique (ϕ_c) (ou seuil de percolation électrique) est représentée sur la Figure 10.

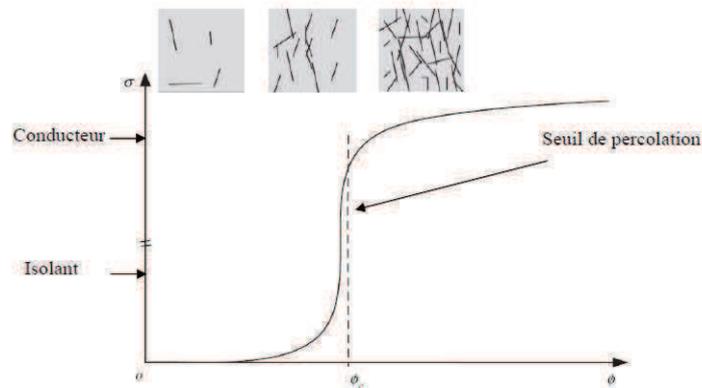


Figure 10 - Schéma représentant la transition isolant/conducteur d'un matériau composite à matrice isolante chargé à un taux volumique ϕ de particules conductrices

La fraction volumique à laquelle intervient cette percolation électrique est très variable selon les travaux expérimentaux rapportés et dépend de plusieurs paramètres qui ont été étudiés par le biais **d'études théoriques**. Cette fraction dépend, bien sûr, du type de charge et de ses propriétés intrinsèques.

Différentes études ont notamment mis en avant l'influence du facteur de forme des charges. Ainsi plusieurs modèles théoriques se sont penchés sur l'influence de ce paramètre pour des feuillets [96], des cylindres [97], des microfibrilles [98, 99] ou encore des nanotubes de carbone [93, 100]. Ces études ont notamment permis de conclure que l'épaisseur et le diamètre des charges étaient des paramètres prépondérants et que l'augmentation du facteur de forme des charges fait diminuer la valeur du seuil de percolation électrique. Dans les travaux de Li *et al* [93], pour une dispersion définie, lorsque le facteur de forme augmente de deux ordres de grandeur (de 20 à 2000) le seuil de percolation électrique passe de près de 10 % à moins de 10^{-2} %.

L'orientation des particules (particulièrement lorsqu'elles présentent un grand facteur de forme) joue également un rôle prépondérant et impacte la fraction volumique à laquelle la percolation électrique interviendra. Les travaux de Balberg *et al* [97] ou encore ceux de

Munson-McGee [101] montrent que le seuil de percolation de particules alignées, reste élevé quel que soit le facteur de forme des particules concernées alors qu'une orientation aléatoire permet de faire nettement diminuer cette concentration critique (Figure 11).

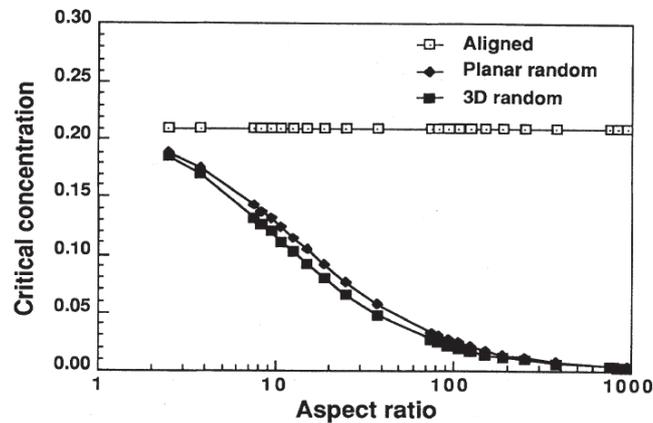


Figure 11 - Evolution du seuil de percolation électrique (en volume) en fonction du facteur de forme des charges conductrices (utilisation d'une formule statistique) [101]

Mais, toujours au regard d'études théoriques, le seuil de percolation électrique dépend aussi fortement de l'état de dispersion de ces particules. Ce paramètre est d'autant plus important dans le cas où les composites sont chargés par des particules à grand facteur de forme qui présentent une forte tendance à être enchevêtrés et agglomérés (comme les nanotubes de carbone). Plusieurs études ont simulé théoriquement l'évolution du seuil de percolation électrique en fonction de la présence de charges sous la forme d'agglomérats ou individuellement dispersées [102, 103]. On peut en fait considérer que l'agglomération de ces particules va conduire à la formation de plus grosses particules, moins nombreuses et présentant des facteurs de forme moins élevés. Pour un taux de charge donné, la théorie veut qu'il soit donc possible de passer d'un nanocomposite isolant à un nanocomposite conducteur électriquement en améliorant son état de dispersion.

De nombreuses études expérimentales ont mesuré la conductivité électrique capable d'être conférée à une matrice polymère isolante grâce à l'ajout de nanotubes de carbone ou autres charges carbonées. Les valeurs des seuils de percolation alors données peuvent effectivement varier de manière drastique allant de 0,001 % à quelques pourcents en

volume [88, 94, 104-106]. L'influence des paramètres de ces charges (morphologie et dispersion) a été étudiée.

En effet, plusieurs travaux ont montré que l'augmentation du facteur de forme permet de diminuer considérablement le seuil de percolation électrique [94, 105]. Les nanotubes de carbone sont donc des nanocharges fonctionnelles qui s'imposent naturellement pour cette application.

L'influence de l'orientation des particules à grand facteur de forme a également été démontrée dans plusieurs travaux mais il apparaît alors qu'une orientation aléatoire ne permet pas d'obtenir la meilleure conductivité et l'alignement de MWNT réalisé sous l'influence d'un champ électrique par Zhu *et al* [107] dans une matrice polyépoxyde procure une meilleure conductivité électrique lorsque celle-ci est mesurée parallèlement mais également perpendiculairement au sens de l'alignement des nanotubes. Ceci s'explique par la formation de « bâtonnets » de nanotubes formant alors un réseau à plus grande échelle. Cependant une étude de Du *et al* [108] montre que si un certain alignement aide à la formation d'un réseau percolant, une orientation unidirectionnelle trop poussée fait décroître la conductivité électrique du nanocomposite et l'on rejoint alors les premières estimations théoriques. Les travaux de Miaudet *et al* [109] parviennent d'ailleurs aux mêmes conclusions en démontrant que des nanotubes trop alignés ne favorisent pas la formation d'un chemin de nanotubes interconnectés.

L'état de dispersion de ces particules est également un facteur ayant une forte influence sur la valeur du seuil de percolation électrique. Dans le cas des nanoparticules tout particulièrement, l'état de dispersion représente un critère prépondérant. Dans les travaux de Song *et al* [89], même si les différences de conductivités électriques ne sont pas très prononcées, un bon état de dispersion de MWNT permet d'obtenir une conductivité électrique supérieure à celle obtenue avec une mauvaise qualité dispersion, quelle que soit la fraction volumique de nanotubes. Sandler *et al* [94] ont également remarqué que le seuil de percolation électrique d'un nanocomposite à matrice polyépoxyde diminue de près d'un ordre de grandeur entre des MWNT agglomérés et des MWNT bien dispersés (et alignés).

Cependant si la présence de nanoparticules sous forme de gros agglomérats ne procure pas la meilleure conductivité, il a également été démontré expérimentalement qu'une dispersion trop poussée de ces nanoparticules n'aura pas cet effet non plus. Pour une fraction volumique donnée, il s'agit alors de rechercher l'état de dispersion intermédiaire qui procurera la dispersion optimale. La formation d'un réseau de nanoparticules quasi en contact (10 nm d'éloignement maximum pour permettre le saut d'électrons) nécessite donc un agencement spatial des charges bien particulier et non une dispersion de nanotubes isolés. Qu'il s'agisse de noir de carbone [110] ou de nanotubes de carbone [90, 93, 111-113], de nombreuses études ont démontré qu'un certain état d'agglomération était bénéfique à la formation du réseau conducteur de nanoparticules avec de faibles fractions massiques. On peut citer entre autres les travaux de Vigolo *et al* [113] où il a clairement été démontré que lorsque l'attraction entre les nanotubes est favorisée, le seuil de percolation diminue significativement.

Les seuils de percolation peuvent ainsi varier (théoriquement à l'aide de modèle de calculs ou expérimentalement) ***de plusieurs ordres de grandeur lorsque ces paramètres varient (facteur de forme, orientation et état de dispersion)***. C'est la raison pour laquelle des disparités significatives sont constatables dans les différentes études traitant de la conductivité électrique des nanocomposites chargés avec des nanotubes de carbone.

1.B.3 Propriétés thermiques des nanocomposites NTC/polymère

La plupart des polymères présentent une conductivité thermique très faible (entre 0,1 et 0,4 W.m⁻¹.K⁻¹ [114]). En effet, le principal mécanisme de conduction thermique au sein des polymères est dû au transfert de phonons et l'intensité énergétique de ces derniers est fortement atténuée par un effet de diffraction dû aux impuretés présentes dans les polymères (amorphes et semi-cristallins notamment [115]).

Différentes charges présentant une bonne conductivité thermique peuvent alors être ajoutées à ces matériaux organiques afin de conférer au composite final la capacité de conduire la chaleur. Des charges céramiques [116], métalliques [117, 118] et carbonées (graphite [119], fibres de carbone [120], noir de carbone [121]) ont notamment été utilisées à ces fins. Le problème rencontré avec la plupart de ces charges est que de grandes fractions volumiques sont nécessaires afin d'augmenter la conductivité thermique de façon significative (parfois bien au-delà de 10 % en volume pour atteindre quelques $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Ces forts taux de particules ont alors souvent pour effet d'affecter les propriétés mécaniques des composites.

Grâce à leur conductivité thermique intrinsèque exceptionnelle et à leur grand facteur de forme qui leur permet de former un réseau à de faibles fractions volumiques, les nanotubes de carbones apparaissent comme des candidats tout à fait pertinents [122-125]. Biercuk *et al* [124] ont comparé la conductivité thermique d'un réseau polyépoxyde avec celle de ce même polymère chargé avec respectivement 1 % en masse de fibres de carbone puis 1 % en masse de SWNT. Il a été montré que l'ajout de 1 % en masse nanotubes de carbone conduit à une augmentation de 125 % de la conductivité thermique à température ambiante. Des fibres de carbone, en même proportion, n'augmentent celle-ci que de 45 %.

Les valeurs de conductivité thermique peuvent cependant fortement différer les unes des autres dans ces études et certains auteurs rapportent une amélioration de la conductivité thermique bien en dessous des estimations théoriques [126]. De tels modèles sont délicats à réaliser dans la mesure où de nombreux paramètres influencent la conductivité thermique.

Les conductions thermiques aux interfaces NTC/polymère et NTC/NTC ont été évaluées. S'il apparaît que l'interface entre les nanotubes et le polymère n'est pas bonne (le transfert de phonons entre ces deux phases n'est pas assuré [127]), la conduction entre deux nanotubes en contact n'est également pas parfaite. On peut notamment constater dans les travaux de Zhong *et al* [128] que la résistance NTC/NTC est significative et que la conductivité décroît de manière non négligeable à cette interface. Cette résistance est toutefois diminuée lorsque les deux nanotubes se chevauchent, comme illustré sur la Figure 12 (plus la longueur de chevauchement est grande plus la résistance décroît).

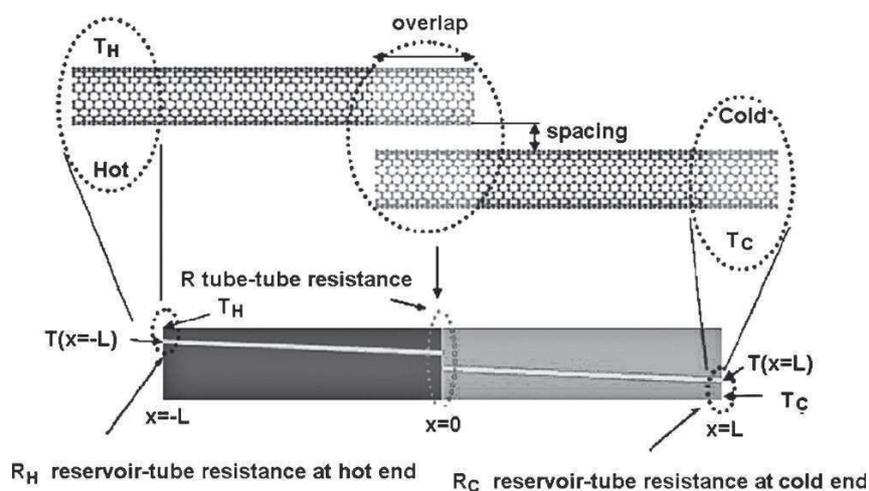


Figure 12 – Contact NTC/NTC et profil de la température le long de ces nanotubes de carbone [128]

D'autres études ont confirmé expérimentalement que l'alignement des nanotubes est bénéfique au transfert de chaleur dans le nanocomposite. Le chevauchement des nanotubes est alors accentué et le nombre de contacts NTC/NTC est réduit par rapport à une orientation aléatoire en 3 dimensions [129].

Malgré la résistance non négligeable intervenant entre deux nanotubes, le transfert de phonons y est tout de même plus efficace qu'au travers du polymère. Par conséquent, il est important que les nanotubes soit suffisamment désagglomérés pour pouvoir former un réseau dans la matrice et conduire la chaleur. Au même titre que pour la conductivité électrique, un état de dispersion trop poussé n'est cependant pas souhaitable si cela revient à ce que les nanotubes soient isolés les uns des autres.

Les travaux de Song *et al* [89] se sont penchés sur l'influence de la dispersion des nanotubes. En comparant les résultats de conductivité thermique avec 1 % en masse de MWNT dans un réseau polyépoxyde, des améliorations, par rapport au polymère non chargé, de 25 % et de 100 % sont constatées respectivement pour un mauvais et un bon état de dispersion. Inversement, une dispersion optimale n'est pas souhaitable pour Du *et al* [130] qui ont démontré que la formation d'un réseau de nanotubes percolants (1 % en masse) où les phonons circulent au travers du nanocomposite permet alors d'augmenter la conductivité thermique de 220 % par rapport à la matrice polyépoxyde, là où une dispersion trop poussée ne permet une amélioration de cette conductivité que de 20 %.

C'est donc un état de dispersion intermédiaire qui est nécessaire avec des nanotubes de carbone au contact les uns des autres, formant un réseau au sein du polymère. On peut alors obtenir une conductivité thermique optimale avec un seuil de percolation aussi bas que possible.

En conférant une bonne conductivité thermique à ces nanocomposites on leur permet :

- Un transfert de phonons efficace qui évacuera la chaleur du nanocomposite comme dans certains transistors [131].
- D'améliorer la tenue thermique de ces matériaux et faisant croître leur température de dégradation (Kim *et al* [132] ont relevé une augmentation de la température de dégradation de plus de 20°C entre une matrice PLLA et la même matrice polymère chargée de MWNT avec 2 % en masse).
- D'améliorer leur tenue au feu [133].

Comme avec les propriétés électriques précédemment étudiées, une dispersion optimale n'est pas l'assurance d'une conductivité thermique maximale et si l'ajout de nanotubes de carbone améliore la conductivité thermique quel que soit l'état de dispersion, ***c'est avec un réseau de nanotubes connectés les uns aux autres et alignés de préférence, que l'augmentation de la conductivité thermique des nanocomposites est la plus significative.***

Pour conclure sur ce paragraphe, lorsque l'on observe l'influence considérable de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur les propriétés finales des nanocomposites chargés par ces particules, il apparaît primordial de contrôler parfaitement les paramètres du procédé de mise en œuvre des nanocomposites, paramètres gouvernant la qualité de la dispersion des nanocharges, afin de pouvoir réaliser des études rigoureuses, reproductibles et comparables.