



**Comportement rhéologique et cinétique d'une résine  
époxyde chargée de nanotubes de carbone double parois  
= Rheological and kinetic behavior of double-walled  
carbon nanotubes filled epoxy resin**

Ilhab Elsayi, Philippe Olivier, Philippe Demont, Christophe Laurent, Alain  
Peigney

► **To cite this version:**

Ilhab Elsayi, Philippe Olivier, Philippe Demont, Christophe Laurent, Alain Peigney. Comportement rhéologique et cinétique d'une résine époxyde chargée de nanotubes de carbone double parois = Rheological and kinetic behavior of double-walled carbon nanotubes filled epoxy resin. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 9 p. hal-00393946

**HAL Id: hal-00393946**

**<https://hal.science/hal-00393946>**

Submitted on 11 Jun 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Comportement rhéologique et cinétique d'une résine époxyde chargée de nanotubes de carbone double parois

## *Rheological and kinetic behavior of double-walled carbon nanotubes filled epoxy resin*

Ihab ELSAWI<sup>1,2</sup>, Philippe OLIVIER<sup>1</sup>, Philippe DEMONT<sup>2</sup>, Christophe LAURENT<sup>2</sup>,  
Alain PEIGNEY<sup>2</sup>

1 : ICA (Institut Clément Ader), IUT Paul Sabatier,  
Dépt. GMP, 133 C Avenue de Rangueil, BP 67701, 31077 Toulouse Cedex 04, France  
[ihab.el-sawi@iut-tlse3.fr](mailto:ihab.el-sawi@iut-tlse3.fr)  
[philippe.olivier@iut-tlse3.fr](mailto:philippe.olivier@iut-tlse3.fr)

2 : Institut CARNOT CIRIMAT, UMR CNRS-UPS-INPT 5085, Université Paul Sabatier  
31062 Toulouse Cedex 9, France  
[demont@cict.fr](mailto:demont@cict.fr)  
[laurent@chimie.ups-tlse.fr](mailto:laurent@chimie.ups-tlse.fr)  
[peigney@chimie.ups-tlse.fr](mailto:peigney@chimie.ups-tlse.fr)

### Résumé

Les nanotubes de carbones intégrés dans les polymères influent de façon considérable sur les propriétés physiques, mécaniques et électriques. Le polymère que nous étudions est une résine à base époxyde (RTM6) et les nanotubes de carbone sont à double paroi (DWCNTs). Ce travail divisé en deux parties. Dans La première partie on présente l'influence de la teneur en DWCNTs sur le comportement rhéologique en écoulement (plateaux parallèles) à des températures aux quelles la réaction de formation du réseau therm durcissable est négligée. La deuxième partie concerne l'étude de la cinétique de réaction de la résine RTM6 et du mélange RTM6/DWCNTs en cours de polymérisation et réticulation. Une un rhéomètre à plateau parallèle et utilisé pour le comportement rhéologique, et un calorimètre différentiel à balayage (DSC) est utilisé pour le de la température de transition vitreuse et de la rédaction. Enfin, un microscope électronique à balayage est utilisé pour l'analyse de la dispersion des DWCNTs dans la résine RTM6.

### Abstract

Carbon nanotubes as fillers into polymers materials affect significantly the physical, mechanical and the electrical properties of the polymers. The polymer that we studied here is an epoxy based resin (RTM6) and carbon nanotubes are double-walled (DWCNTs). This paper is divided into two parts. In the first part we present the dependency of the rheological behavior of the RTM6 epoxy resin on the DWCNTs content within a temperature range at which the reaction thermoset is neglected. The second part deals with the reaction kinetics of the RTM6 epoxy resin and the mixture RTM6/DWCNTs. We used a parallel-plate rheometer for the study of the rheological behavior, and a differential scanning calorimeter (DSC) was used for monitoring the cure kinetic of the epoxy resin. A scanning electron microscope is used for the analysis of the dispersion state of the DWCNTs in RTM6 epoxy resin.

**Mots Clés :** Rhéologie, Nanotbes de carbone, résine époxyde, DSC

**Keywords:** Rheology, Carbon nanotubes, Epoxy resin, DSC

## 1. Introduction

Lors de l'élaboration d'un composite polymère à renfort fibreux (R) la viscosité ( $\eta$ ) du polymère est influencée par plusieurs paramètres. Dans le cas général on peut écrire cette viscosité comme suit :

$$\eta = (T, \dot{\gamma}, \overline{M}_w, P, R, \Phi) \quad (\text{eq.1})$$

T : Température,

$\dot{\gamma}$  : Vitesse de cisaillement (pour un fluide non newtonien),

$\overline{M}_w$  : Masse molaire moyenne en poids du polymère,

$\Phi$  : Fraction volumique d'éventuelles charges (macro, micro ou nanométriques),

P : Pression hydrostatique,

R : Présence de renfort (Préforme...).

Dans notre étude, nous nous intéressons à un polymère thermodurcissable chargé d'une fraction massique (m), volumique ( $\phi$ ), de nanotubes de carbone. Au cours de la réticulation l'évolution de la masse moléculaire moyenne est proportionnelle au degré d'avancement de la réaction ( $\alpha$ ). La pression hydrostatique est négligée ainsi que la présence de renfort n'est pas prise en compte. La viscosité peut alors s'écrire :

$$\eta = \eta(T, \alpha, \dot{\gamma}, \Phi) \quad (\text{eq.2})$$

Le Schémas de la (Fig. 1), illustre le travail que nous présentons dans cet article. Une première partie est consacrée à l'étude du comportement rhéologique en écoulement de la résine RTM6 en fonction de la teneur de nanotubes de carbone. Une deuxième partie est dédiée à la cinétique de réaction.

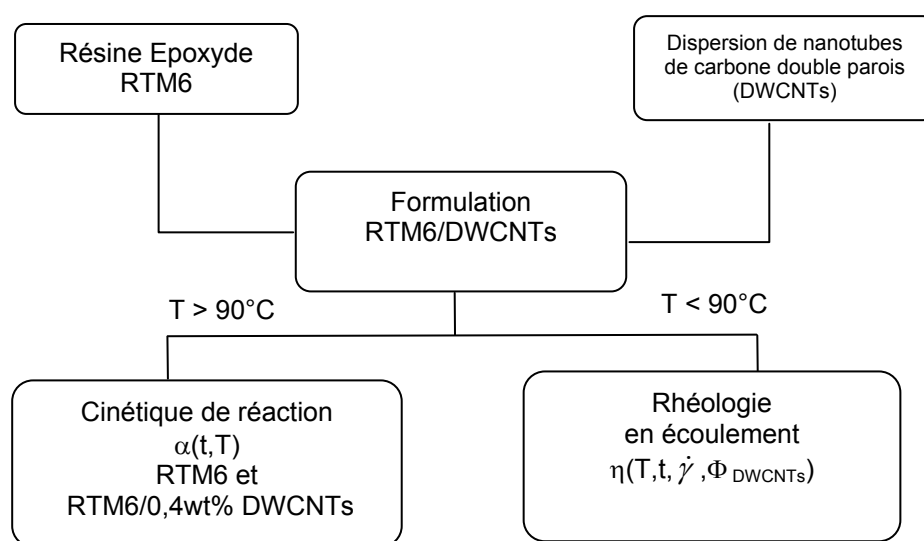


Fig.1 Schémas de l'étude de la rhéologie et de la cinétique de réaction de la résine RTM6 et le mélange RTM6 chargée de nanotubes de carbone.

## 2. Matériaux et Méthodes

### 2.1. Matériau

La résine Epoxyde RTM6, fournie par Hexcel-composites, dont les constituants de base (mélange stoechiométrique des époxydes et amines) sont préalablement mixés et dégazés.

Les nanotubes de carbone sont synthétisé au CIRIMAT par voie dépôt chimique en phase vapeur (CCVD). %80 des nanotubes synthétisés sont des nanotubes de carbone double paroi (DWCNTs). Une étude détaillée sur leur propriété est présentée dans les articles [1,2]. La purification des nanotubes est réalisée par l'acide HCl (37%) ensuite par dilution progressive et filtration nous obtenons une suspension de nanotubes de carbone dans l'eau.

Nous récapitulons les propriétés des DWCNTs dans le (Tab.1). La valeur de la densité est calculée théoriquement [2].

Tab. 1. Propriétés des Nanotubes de carbone Synthétisés au par CCVD CIRIMAT

| pureté       | Facteur de forme | Surface spécifique   | Diamètre extérieur | diamètre intérieur | Masse volumique       |
|--------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 98% atomique | 1000 à 10000     | 700 g/m <sup>2</sup> | 2.013 nm           | 1.42 nm            | 1.8 g/cm <sup>3</sup> |

## 2.2 Méthode de préparation du mélange RTM6/DWCNTs

Il s'agit d'un procédé de dispersion par voie solvant. Les nanotubes de carbone sont dispersés dans l'eau (agitation et sonde ultrason simultanément). Ce mélange est ajouté à une quantité de résine, puis l'eau est évaporée en utilisant un évaporateur rotatif avec l'assistance du vide. Ce procédé est contrôlé. Plusieurs tests non présentés ici sont effectués au cours et à la fin du procédé de dispersion. Des mélanges contenant 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4% et 0,7% en masse de nanotubes de carbone.

## 2.3 Méthodes de caractérisation:

Un rhéomètre CLS<sup>2</sup>500 est employé en mode écoulement continu. Nous travaillons en géométrie plateaux parallèles de diamètre 40 mm avec un entrefer de 1 mm. La régulation en température est contrôlée par un plan Peltier. Les mesures effectuées sont des balayages en vitesse de cisaillement de  $2 \cdot 10^{-1}$  à  $1,2 \cdot 10^2$  s<sup>-1</sup> à différentes isothermes (20°C, 28°C, 35°C, 45°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, et 87 °C).

Nous avons réalisés des observations des composites RTM6/DWCNTs grâce à un Microscope Electronique à Balayage (MEB) à effet de champ (JEOL JSM-6700 F). Les images sont réalisées sous basse tension (0.7 kV). Les échantillons, une fois polymérisés, sont cryofracturés (taille inférieure au millimètre) puis déposés sur un support enduit de laque d'argent.

Un analyseur calorimétrique différentiel (ACD) DSC-Q100 de chez TA instrument est utilisé dans cette étude. Nous avons effectué des mesures en balayage en température pour la détermination des enthalpies de réaction et des températures de transition vitreuse  $T_g$  de la résine RTM6 et du mélange RTM6/DWCNTs à l'état initial. Cet appareil nous a permis de suivre l'évolution de la  $T_g$  avec le degré d'avancement  $\alpha$  pour la RTM6 et le mélange RTM6/DWCNTs. Egalement, des expériences en isothermes à 100°C, 110°C, 120°C, 160°C pour le suivi du degré d'avancement  $\alpha$  avec le temps  $\alpha(t, T)$ .

## 3. Comportement rhéologique à $T < 90^\circ\text{C}$

Dans ce domaine le degré de conversion  $\frac{d\alpha}{dt} \approx 0 \Rightarrow \eta = \eta(T, \dot{\gamma}, \phi)$ . Dans un premier paragraphe nous étudierons l'effet de la vitesse de cisaillement sur la viscosité de nos matériaux dans un second paragraphe nous traitons l'influence de la température sur l'écoulement de la résine, et enfin, nous présentons une analyse structurale des matériaux grâce aux images par microscopie électronique à balayage.

### 3.1 influence de la vitesse de la vitesse de cisaillement

Nous avons effectué des essais de balayage en vitesse de cisaillement sur la résine RTM6 et le mélange RTM6 chargée de différents pourcentages en DWCNTs et à différentes isothermes 20°C, 28°C, 35°C, 45°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C et 87°C. La résine RTM6 présente un comportement en écoulement newtonien voir (Fig. 2). L'ajout de DWCNTs dans la résine époxy change le comportement de cette dernière en un liquide pseudoplastique qui peut être décrit par l'équation du modèle de Carreau (eq.3).

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \quad (\text{eq.3})$$

$\eta$  Viscosité apparente (Pa.s).

$\eta_0$  en et  $\eta_\infty$  en (Pa.s) sont la viscosité à faible taux de cisaillement et la viscosité à taux de cisaillement infini respectivement,  $n$  : est l'indice de pseudoplasticité du matériau. Le paramètre  $\lambda$  est un facteur de temps.

L'inverse de  $\lambda$  représente la vitesse de cisaillement à laquelle le matériau transite de la partie newtonienne (faible vitesse de cisaillement) à la partie pseudoplastique. Les paramètres de (eq.3) sont ajustés pour tous les mélanges RTM6/DWCNTs dans le domaine de température étudié.

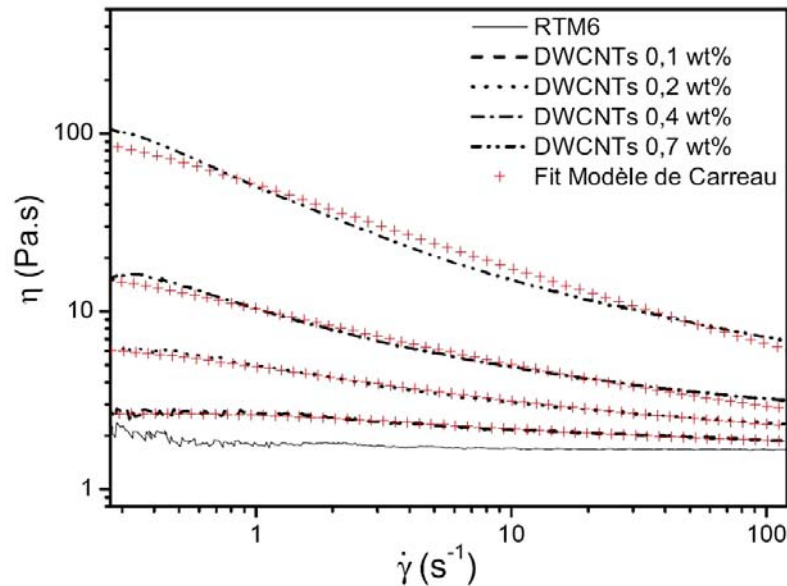


Fig. 2. Graphe typique de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement à  $T = 60^{\circ}\text{C}$  de la résine RTM6 et le mélange RTM6 DWCNTs. Les symboles en croix représentent le modèle de Carreau ajusté pour chaque concentration en DWCNTs

Les paramètres  $\eta_0$ ,  $\eta_{\infty}$  et  $n$  dépendent de la température et de la concentration en de nanotubes de carbone. Le facteur  $\lambda$  dépend principalement de la température [3].

### 3.2 influence de la température

L'indice  $n$  représente la "pseudoplasticité" il indique aussi l'écart au régime newtonien ( $n=1$ ). Cet indice diminue avec la température pour une concentration de DWCNTs (Fig. 3). Autrement dit, le comportement du milieu devient de plus en plus rheofluidifiant lorsque la température augmente.

L'étude du  $\lambda$  en fonction de la température est en cours. Nous supposons que ce paramètre, qui est ajustable, augmente avec la température.

L'influence de la température sur  $\eta_0$  et  $\eta_{\infty}$  est étudiée. La viscosité  $\eta_0$  à très faible vitesse de cisaillement présente deux comportements (Fig. 4.a) :

- Pour des températures  $T < 50^{\circ}\text{C}$  le comportement peut être décrit par la loi de type Williams, Landel et Ferry dite WLF [4], basée sur la théorie du volume libre. Ce domaine de température ne sera pas traité dans cet article.
- Pour des températures  $T : 50^{\circ}\text{C} < T < 90^{\circ}\text{C}$ , La résine RTM6 ainsi que le mélange RTM6/DWCNTs présentent un comportement en écoulement qui peut être décrit par l'équation type Andrade-Eyring ou Arrhenius qui s'exprime sous la forme suivante :

$$\eta_0 = \eta_0(T_s) \cdot \exp \left[ \frac{\Delta E_a}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_s} \right) \right] \quad (\text{eq.4})$$

$T$  : Température en (K),

$T_s$  : Température de référence choisie en  $(60 + 273,15)$  en (K),

$\eta_0(T_s)$  : Viscosité à  $T_s$  en (Pa.s),

$\Delta E_a$  en  $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$  représente l'énergie d'activation de caractérisant l'écoulement et  $R$  en  $(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$  : la constante des gaz parfait.

Les valeurs de  $\Delta E_a$  sont reportées dans le (Tab. 2). La plus grande est la valeur de  $\Delta E_a$ , la plus sensible est la viscosité à la variation de température.

|                       | RTM6 | DWCNTs 0,1wt% | DWCNTs 0,2wt% | DWCNTs 0,4wt% | DWCNTs 0,7wt% |
|-----------------------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\Delta E_a$ (kJ/mol) | 80   | 66            | 57            | 45            | 23            |

Tab. 2. Valeurs des énergies d'activation pour  $\eta_0$  déterminées à partir de (Fig. 4).

D'après les images de la (Fig. 5), le réseau formé par les nanotubes de carbone gêne le mobilité de constituants de la résine lors d'un écoulement simple, d'où la diminution de l'énergie  $\Delta E_a$  avec la teneur en DWCNTs.

La viscosité à vitesse de cisaillement infini pour un mélange RTM6/DWCNTs et à une température donnée  $\eta_\infty(\Phi_{\text{DWCNTs}}, T)$ , peut être considérée comme égale à la viscosité de la résine RTM6 à cette température  $T$ . Pour des températures supérieures à 50°C cette viscosité suit un comportement de type Arrhenius. La viscosité  $\eta_\infty$  est représentée sur la (Fig.4.b).

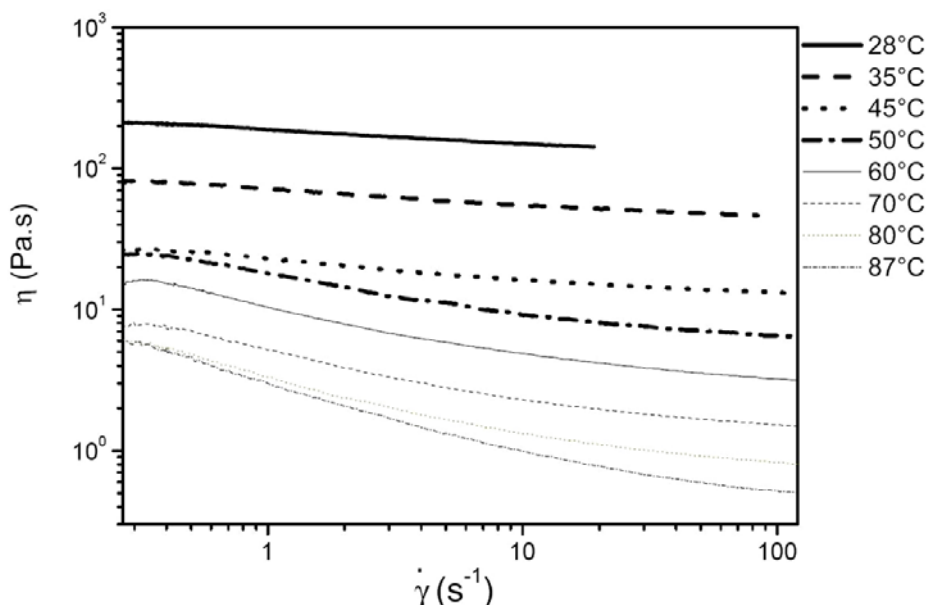


Fig. 3. Résultats expérimentaux des tests de balayage en vitesse de cisaillement sur un mélange RTM6/DWCNTs 0,4wt% à différentes températures.

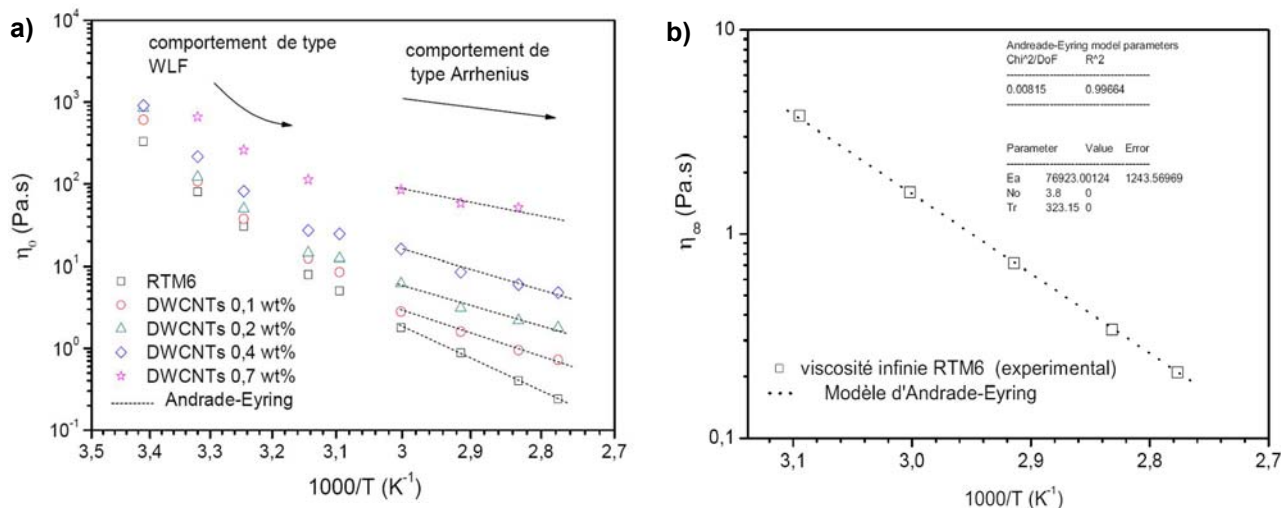


Fig. 4 : Représentation des paramètres a)  $\eta_0$  et b)  $\eta_\infty$  en fonction de l'inverse de la température pour différents pourcentages en DWCNTs.

A vitesse de cisaillement infini l'énergie d'activation  $\Delta E_a$  est d'environ 77 kJ/mol elle est moins importante que celle de la résine RTM6 mais plus élevée que les mélanges RTM6/DWCNTs.



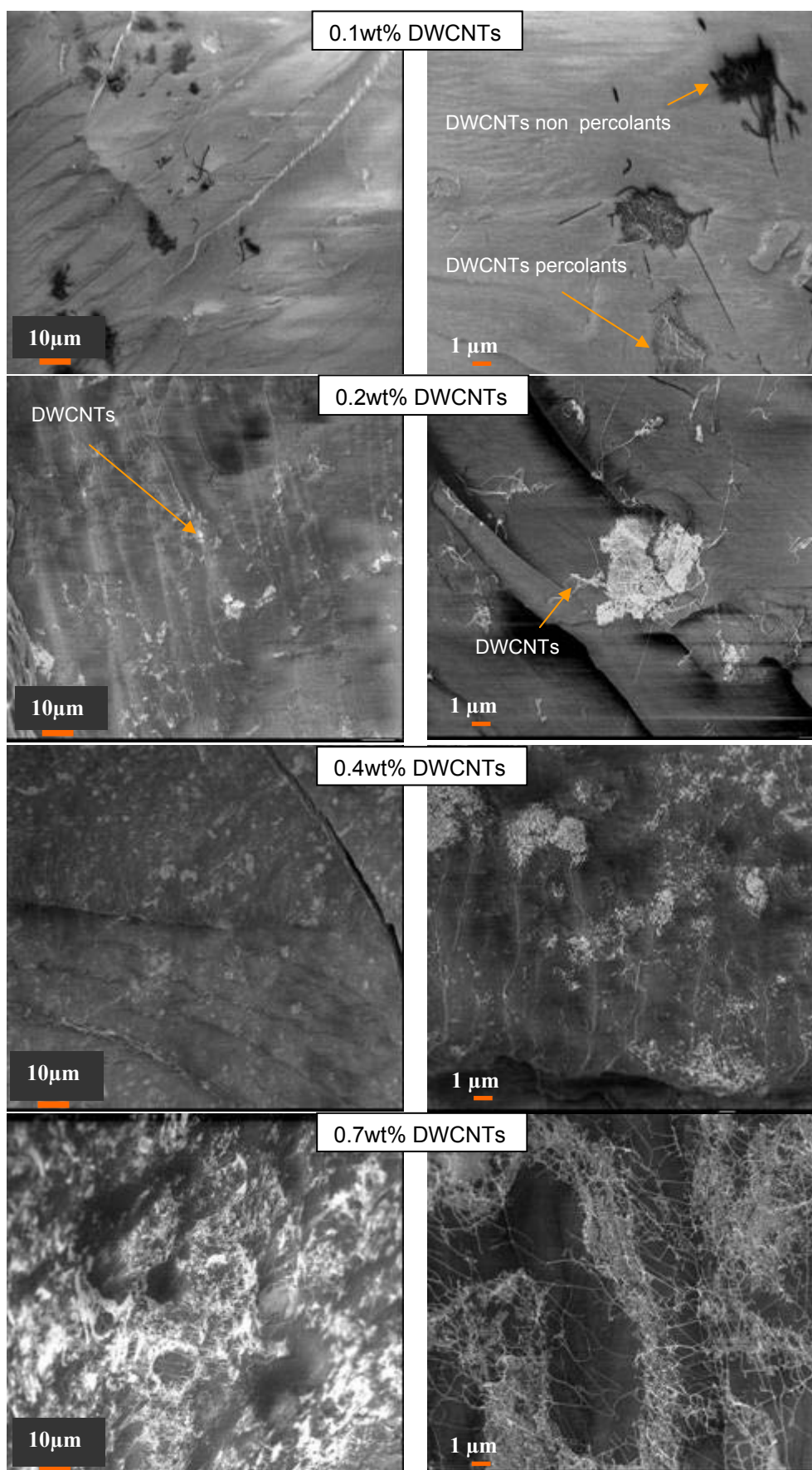


Fig. 5. Images MEB des dispersions de DWCNTs dans la résine RTM6. Les contrastes blancs et gris clair représentent les DWCNTs sauf dans l'image du composite 0,1wt% DWCNTs.

#### 4. Cinétique de réaction de la résine RTM6 et d'un mélange RTM6/DWCNTs

A des températures  $T > 90^{\circ}\text{C}$  La réaction de la résine RTM6 ne peut pas être négligée. La viscosité est donc fonction du degré d'avancement de la réaction  $\alpha(t, T)$ . Dans ce paragraphe on se propose d'étudier la cinétique de réaction de la résine RTM6 et celle de la résine RTM6 chargée de 0,4%wt DWCNTs.

Plusieurs modèles (mécanistiques et phénoménologiques) de cinétique de réaction dédiés aux résines à base époxyde sont présente dans la littérature [5]. Le modèle phénoménologique le plus classique et celui développé par Kamal et Sourour décrivant un phénomène autocatalytique. Ne connaissant pas les constituants de base de la résine RTM6, nous nous sommes basé sur ce type de modèle phénoménologique pour décrire la réactivité de la résine. Le modèle décrit ici prend on compte deux réactions autocatalytique (eq.5).

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_1(T) \cdot \alpha^{m_1} \cdot (\alpha_{\max} - \alpha)^{n_1} + K_2(T) \cdot \alpha^{m_2} \cdot (\alpha_{\max} - \alpha)^{n_2} \quad (\text{eq.5})$$

Avec  $\alpha_{\max}$  degré de conversion maximum atteint par le matériau. Il est fonction de la température.

$m_1+n_1$  ordre de la réaction (1) et  $m_2+n_2$  ordre de la réaction (2).

$K_1$  et  $K_2$  sont les constantes des réactions qui s'écrivent sous la forme :

$$K_i(T) = A_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad i=1,2 \quad (\text{eq.6})$$

$E_i$  représente l'énergie d'activation de la réaction  $i$  en (J/mol),

$R$  est la constante des gaz parfait en ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $T$  : température en (K).

Pour la détermination des paramètres de (eq.5) nous avons enregistré les thermogrammes en mode isotherme à différentes températures  $100^{\circ}\text{C}$ ,  $110^{\circ}\text{C}$  et  $120^{\circ}\text{C}$  et  $160^{\circ}\text{C}$ . (Fig 6.a).

L'enthalpie totale de la réaction pour la RTM6 est d'environ  $H_t = 430 \text{ kJ/g}$  déterminé par ACD en mode balayage en température. La vitesse de la réaction s'écrit alors:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_t} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (\text{eq.7})$$

En intégrant le thermogramme et en normalisant par  $H_t$  on obtient le degré d'avancement de la réaction  $\alpha$  en fonction du temps. La représentation graphique de  $d\alpha/dt$  en fonction de  $\alpha$  nous permet déterminer les paramètres  $K_1(T)$ ,  $K_2(T)$  ainsi que  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $m_1$  et  $m_2$  par régression non linéaire avec le logiciel OriginLab. Nous les avons listé dans (Tab.3)

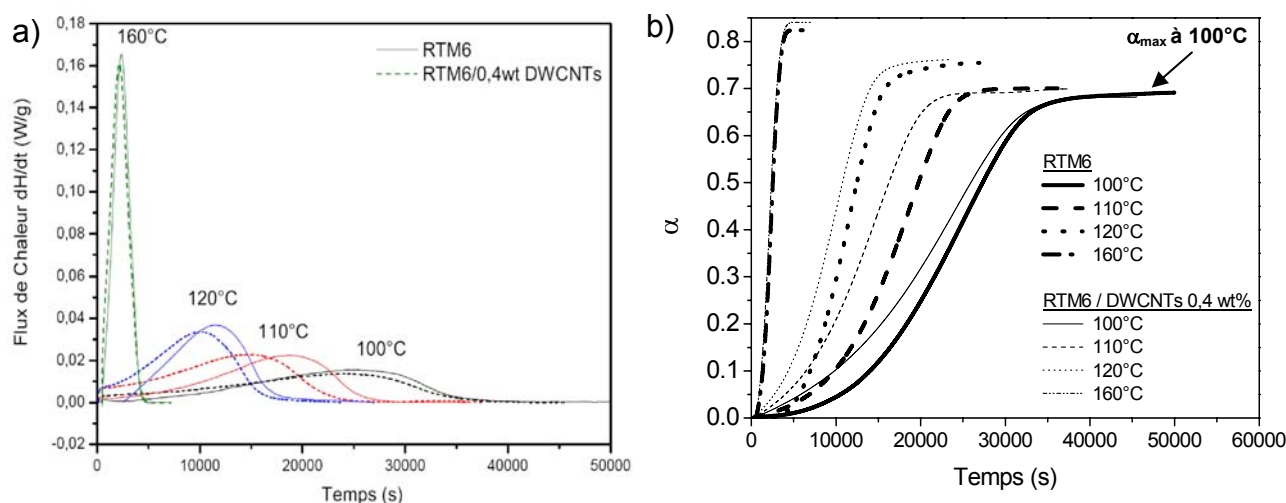


Fig. 6 : résultats expérimentaux a) thermogrammes isothermes ACD flux de chaleurs en fonction du temps b) résultat de l'intégration numérique des thermogrammes et la normalisation par rapport à l'enthalpie totale.



La détermination des constantes  $K_1$  et  $K_2$  pour chaque isotherme nous prédire l'évolution de ces constantes par une loi de type Arrhenius (Fig.7).

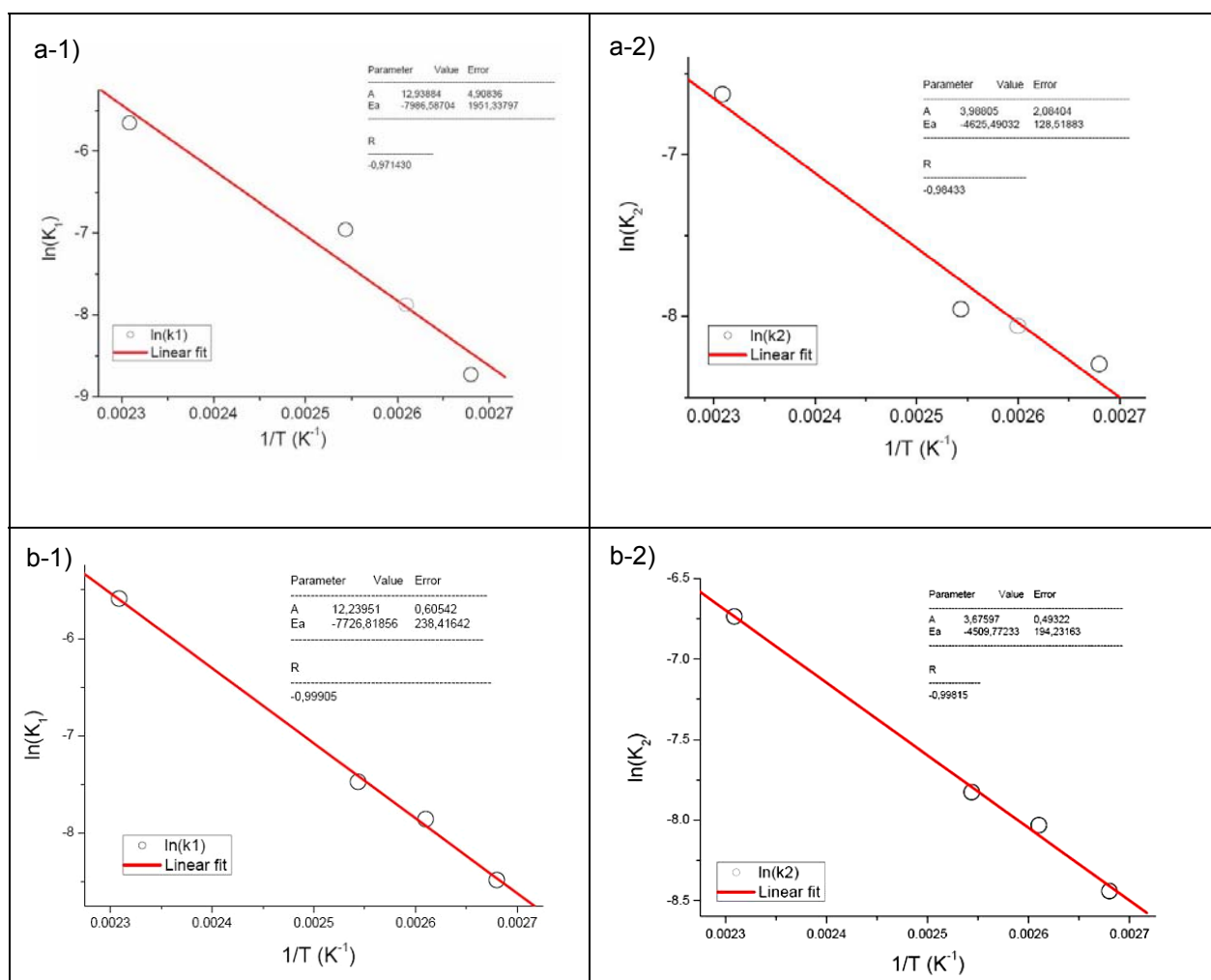


Fig. 7. Représentation en fonction de  $1/T$  en (K<sup>-1</sup>) des paramètres a-1)  $K_1$ , a-2)  $K_2$  pour la RTM6 et b-1)  $K_1$ , b-2)  $K_2$  pour le mélange RTM6/0,4wt DWCNTs.

L'ajout de DWCNTs dans la résine RTM6 diminue légèrement les énergies d'activation des réactions et la réaction semble initiée plus tôt. Des auteurs ont montré que la conductivité thermique du milieu (polymer) augmente avec la concentration en nanotubes de carbone [6-7]. Ce-ci qui permet d'expliquer la diminution des énergies d'activation.

|                | n1   | m1   | n2   | n2   | A1<br>(s <sup>-1</sup> ) | E1<br>(kJ/mol) | A2<br>(s <sup>-1</sup> ) | E2<br>(kJ/mol) |
|----------------|------|------|------|------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|
| RTM6           | 2,13 | 1,52 | 0,68 | 1,68 | 2,49 E7                  | 66             | 3,23 E3                  | 39             |
| RTM6<br>DWCNTs | 2,13 | 1,52 | 0,68 | 1,68 | 1,25 E7                  | 64             | 2,37 E3                  | 38             |

Tab.3. Paramètres du modèle de cinétique de la réaction (eq.7).

## 5. Conclusion

L'écoulement de la résine à des température relativement basse 20°C  $T < 90^\circ\text{C}$  est considérablement influencé par la concentration en nanotubes de carbone. Le mélange de DWCNTs est modélisé avec une loi de type Carreau. Les paramètres sont ajustés pour chaque concentration en DWCNTs et pour chaque température.

La comparaison de la cinétique de réaction de la résine RTM6 et du mélange RTM6/0,4% DWCNTs montre la faible influence des DWCNTs sur la cinétique de réaction. Néanmoins, la variation des paramètres cinétiques (eq.5) tend à montrer que la résine chargée de DWCNTs réagit plus rapidement à la sollicitation thermique, c'est à dire, la diminution de l'énergie d'activation et l'initiation de la polymérisation plus rapide.

## Références

- [1] E. Flahaut, A. Peigney, Ch. Laurent and A. Rousset, "Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co±MgO composite powders and extraction of the nanotubes". J. Mater. Chem. , vol. 10 pp 249-252, 2000.
- [2] E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, "Catalytic CVD synthesis of double and triple-walled carbon nanotubes by the control of the catalyst preparation". Carbon, Vol. 43 pp 375–383, 2005.
- [3] R. K. GUPTA, "Polymer and composite rheology". 2<sup>nd</sup> Edition publié par Marcel Dekker, 2000, ISBN: 0-8247-9922-4.
- [4] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids" . J. Am. Chem. Soc., 77 (14), pp 3701-3707 1955.
- [5] A. Yousefi and P. G. Lafleur, "Kinetic Studies of Thermoset Cure Reactions - A Review" . Polymer Composites, Vol. 18, No. 2, pp 157-168, 1997.
- [6] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, and A. T. Johnson, "Carbon nanotube composites for thermal management" . Appl. Phys. Lett., Vol. 80, No. 15, 2002.
- [7] A. Moisala, Q. Li, I.A. Kinloch, A.H. Windle, "Thermal and electrical conductivity of single- and multi-walled carbon nanotube-epoxy composites" . Composites Science and Technology, Vol 66, 1285–1288, 2006.