

# Optimisation et contrôle de la transition dynamique de percolation au sein de matériaux nanostructurés

Mathieu Badard<sup>1</sup>, Anthony Combessis<sup>2</sup>, Arnaud Allais<sup>2</sup>, Lionel Flandin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univ. Savoie Mont Blanc, LEPMI, F-73000 Chambéry, France & CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

<sup>2</sup>Nexans Research Center, 29 rue Pré Gaudry, 69007 Lyon cedex 07

30 Novembre 2015

**RESUME** – L'ajout de charges carbonées au sein de matrices polymères permet la mise en œuvre de composites aux propriétés électriques optimisées. La conductivité de ces matériaux dépend en grande partie de l'organisation des charges dans la matrice, notamment de la présence de réseaux percolants. L'objectif du présent travail est de comprendre les mécanismes de structuration des nanotubes de carbone au sein de différents milieux. L'architecture de ces réseaux de charges a principalement été révélée par le biais de mesures électriques et diélectriques. L'originalité de nos travaux réside dans l'utilisation de matrices liquides, notamment des huiles de silicone, afin de s'affranchir des contraintes présentes dans les plastiques d'une part, et de simplifier les processus de mise en œuvre d'autre part. Nos travaux révèlent une agrégation des charges au cours du temps, plus connue sous le nom de percolation dynamique. La conductivité de ces matériaux a ensuite été modélisée en fonction du temps et du taux de charge à partir de l'équation statique de Kirkpatrick. Une corrélation entre l'exposant critique et l'état de dispersion des charges a par ailleurs été établie. L'application d'un champ électrique a permis une augmentation de la conductivité ainsi qu'une diminution du seuil de percolation. Enfin, une étude des paramètres intrinsèques de la matrice a révélé une forte influence de la viscosité et de la tension de surface sur la dispersion et la vitesse d'agrégation des nanotubes de carbone.

*Nanotube de carbone, Effet d'échelle, Percolation dynamique*

## 1. INTRODUCTION

Le présent travail décrit une étude de matériaux composites à bases de matrices polymères et de charges carbonées. Très utilisé sur le plan industriel, le processus de percolation est généralement perçu de manière statique comme un résultat abouti lié à une formulation donnée[3, 7]. Nous avons observé, comme d'autres d'ailleurs[4, 9, 12, 5], que ce mécanisme est beaucoup plus complexe et relève en fait d'une organisation progressive des charges conductrices dans une matrice isolante, figure 1.

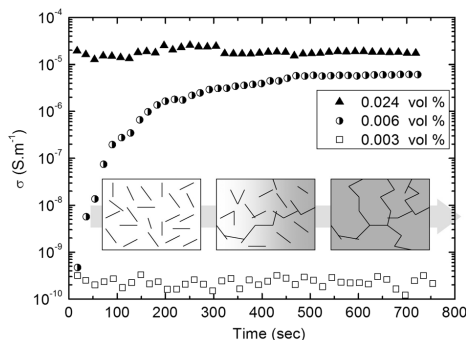


Fig. 1. Evolution de la conductivité en fonction du temps pour trois suspensions contenant des taux variables de nanotubes de carbone

L'objectif est de mettre à profit l'état métastable des nano-

particules qui se structurent dans les polymères fondus du fait de leur taille, pour développer de nouvelles voies de contrôle et d'optimisation des matériaux. Nous avons modifié la tension de surface de la matrice ou appliqué un champ électrique pour altérer la percolation dynamique. Ce travail repose sur une méthode originale de mesure des seuils de percolation consistant à diluer progressivement un fluide chargé de nanotubes de carbone dispersés[6]. A chaque dilution des mesures électriques sont réalisées. On peut ainsi mesurer la conductivité d'une infinité de taux de charge et donc déterminer les seuils de percolation avec une inégalable précision[1]. Le mécanisme est de percolation dynamique est d'autant marqué qu'il est réalisé avec des particules de petites tailles. Nous avons donc réalisé, pour en comprendre l'origine, de mesures avec un grand nombre de matrices hôtes variant de par leur tension de surface ou leur viscosité[2]. Nous proposons finalement une modélisation des résultats observés, en modifiant notamment le modèle de Kirkpatrick[7, 1, 2] afin de décrire la conductivité en fonction du taux de charge et du temps. L'exposant critique de percolation, caractérisant la dureté de la transition isolant conducteur, se révèle être un indicateur de l'état de dispersion des nanotubes à travers la matrice.

## 2. EFFET DE LA TENSION DE SURFACE

Nos travaux confirment des résultats relativement anciens[10] et qui suggéraient que la transition de percolation présente un caractère thermodynamique et notamment une dépendance de la tension de surface entre les particules et la matrice hôte. Nous montrons que cette affirmation est d'autant plus vraie que les matériaux sont éloignés de leur état d'équilibre. Une diminution prononcée de l'effet de tension de surface est observée au fur et à mesure de l'agglomération des charges, figure 2. En d'autres termes la différence de tension de surface entre les charges affecte de manière plus importante la cinétique d'agrégation que l'état d'équilibre finalement établi.

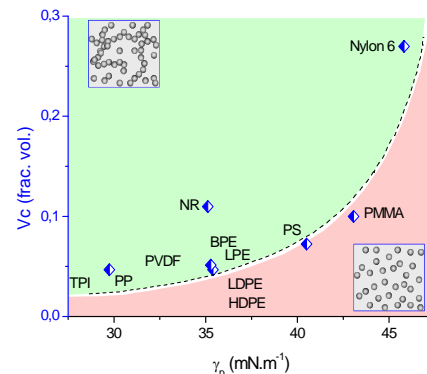


Fig. 2. Valeur de seuils de percolation en fonction de la tension de surface de la matrice hôte. Le trait continu correspond à l'équation dite de Sumita [10].

### 3. EFFET DU CHAMP ÉLECTRIQUE

Nous avons également mis en évidence la possibilité de contrôler l'organisation de ces charges en appliquant un champ électrique [11, 2]. Ce dernier confirme la mobilité des espèces nanoscopiques dans la matrice polymère et favorise la structuration des charges. Il induit donc une réduction de seuil de percolation et une augmentation de la conductivité électrique.

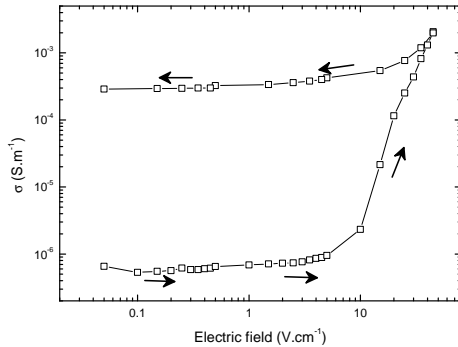


Fig. 3. Conductivité électrique d'une matrice silicone chargée avec 0.01 vol% de nanotube de carbone en fonction du champ électrique facilitant la percolation électrique (la boucle de tension révèle une hystérèse marquée)

Les valeurs de seuils de percolation peuvent être diminuées à des niveaux particulièrement faibles si ces champs élevés sont appliqués sur une longue période. Nous avons mesuré des seuils de percolation pouvant atteindre **22 ppm**, ce qui constitue à notre connaissance la plus faible valeur de seuil de percolation de la littérature.

### 4. CONCLUSIONS

Nos travaux s'inscrivent dans un processus d'optimisation de matériaux à propriétés électriques. Nous montrons qu'a priori les nanotubes de carbone sont enchevêtrés, ils ne révèlent pas leur caractère « nano » et conduisent à des seuils de percolation extrêmement élevés. Un traitement, par exemple ultrasonore, permet de distribuer et disperser [8] les charges et les prépare à montrer une forte réduction du seuil de percolation. Ce procédé d'auto assemblage a été observé et compris en fonction de :

**1- Du temps :** L'assemblage des nanotubes de carbone engendre la percolation des charges. Le seuil de percolation diminue donc progressivement de plusieurs ordres de grandeur. Nous montrons également une dépendance temporelle de l'exposant critique : au temps courts,  $\mu$  est proche de 2 et correspond à une distribution statistique des particules, cependant, cette valeur diminue progressivement avec l'agrégation des charges. Ainsi, l'exposant critique serait révélateur de l'état de distribution des charges. Ces observations nous ont ainsi permis d'adapter la loi de percolation de Kirkpatrick en tenant compte des dépendances temporelles du seuil et de l'exposant.

**2- Du champ électrique :** Le champ électrique entraîne, selon une loi à seuil également, une augmentation de la conductivité du réseau de plusieurs ordres de grandeur ainsi qu'une diminution du seuil de percolation. Cette diminution de  $V_c$  est d'autant plus importante si la tension est appliquée sur de longues périodes ; des seuils ont été mesurés pour 22 ppm de nanotubes.

**3- De la viscosité :** Des essais ont été réalisés sur des huiles de silicone de différentes masses moléculaires. Les résultats obtenus sur les huiles de silicone sont en accord avec les données de la littérature sur les polymères :  $V_c$  augmente avec la viscosité.

**4- De la tension de surface.** La différence de tension de surface entre les nanotubes et la matrice liquide joue un rôle primordial sur la structuration des nanotubes de carbone. Une différence de tension de surface faible favorise les interactions charge-matrice et conduit à une isolation des tubes à travers la matrice ; les seuils de percolation correspondants sont par conséquent très élevés. En revanche, si la différence de tension de

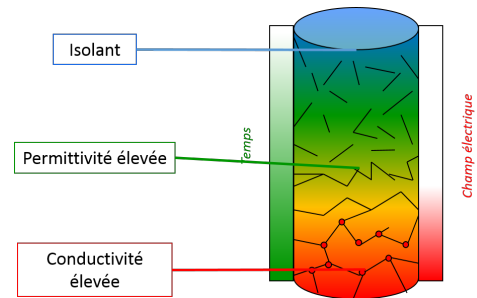


Fig. 4. Stratégie de développement de matériaux architecturés à formulation homogène et forts gradients de conductivité.

surface est importante, l'agrégation des nanotubes est favorisée conduisant à de faibles valeurs de  $V_c$ . D'un point de vue pratique nous montrerons que cet ensemble de résultat peut être compris avec une loi unique de percolation dont les paramètres varient en fonction du temps et des systèmes. Cette loi de percolation généralisée permet dorénavant de préparer des matériaux présentant des propriétés nouvelles en altérant peu la formulation. Les conductivités et permittivités finales des matériaux dépendent finalement plus de la mise en oeuvre que de la formulation ! Un exemple d'un tel matériau, effectivement réalisé, est proposé dans la figure 4

### 5. REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Assemblée des Pays de Savoie (APS) pour son support financier.

### 6. RÉFÉRENCES

- [1] Badard, M., Combessis, A., Allais, A., and Flandin, L. (2015). Cnt aggregation mechanisms probed by electrical and dielectric measurements. *J. Mater. Chem. C*, 3 :5769–5774.
- [2] Badard, M., Combessis, A., Allais, A., and Flandin, L. (2016). Electric field as a tuning key to process carbon nanotube suspensions with controlled conductivity. *Polymer*, In press :in press.
- [3] Carmona, F. (1989). Conducting filled polymers. *Physica A*, 157(1) :461 – 469.
- [4] Combessis, A., Bayon, L., and Flandin, L. (2013a). Effect of filler auto-assembly on percolation transition in carbon nanotube/polymer composites. *Appl. Phys. Lett.*, 102(1) :011907/1–4.
- [5] Combessis, A., Charvin, N., Allais, A., Fournier, J., and Flandin, L. (2014). Understanding dynamic percolation mechanisms in carbonaceous polymer nanocomposites through impedance spectroscopy : Experiments and modeling. *J. Appl. Phys.*, 116 (3) :034103.
- [6] Combessis, A., Mazel, C., Maugin, M., and Flandin, L. (2013b). Optical density as a probe of carbon nanotubes dispersion in polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 130-3 :1778–1786.
- [7] Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 45 :574–588.
- [8] Manas-Zloczower, I. (1997). Analysis of mixing in polymer processing equipment. *Rheology Bulletin*, 66(1) :5–8.
- [9] McClory, C., McNally, T., Baxendale, M., Petschke, P., Blau, W., and Ruether, M. (2010). Electrical and rheological percolation of pmma/mwcnt nanocomposites as a function of cnt geometry and functionality. *Eur. Polym. J.*, 46(5) :854 – 868.
- [10] Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M., and Ishikawa, K. (1982). Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J. Mater. Sci.*, 17 :1610–1616.
- [11] Prasse, T., Flandin, L., Schulte, K., and Bauhofer, W. (1998). In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin. *Appl. Phys. Lett.*, 72(22) :2903–2905.
- [12] Villmow, T., Poetschke, P., Pegel, S., Haussler, L., and Kretschmar, B. (2008). Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 49(16) :3500 – 3509.