



HAL
open science

Filage et caractérisation de nanofilaments par voie électrostatique

Nabyl Khenoussi, Amir Houshang Hekmati, Emilie Drean, Laurence Schacher,
Dominique Adolphe

► **To cite this version:**

Nabyl Khenoussi, Amir Houshang Hekmati, Emilie Drean, Laurence Schacher, Dominique Adolphe. Filage et caractérisation de nanofilaments par voie électrostatique. CFM 2009 - 19ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2009, Marseille, France. <hal-03391254>

HAL Id: hal-03391254

<https://hal.science/hal-03391254v1>

Submitted on 21 Oct 2021

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.



HAL Authorization

Etude rhéologique de solutions de polymère destinées au filage de nanofibres par voie électrostatique

N. Khenoussi^a, A.H. Hekmati^{a,b}, E. Drean^a, L. Schacher^a, D. Adolphe^a

a. Laboratoire de Physique et Mécanique Textiles UMR 7189 CNRS – UHA Mulhouse, France

b Islamic Azad University-Science and research branch, Tehran, Iran

Le procédé de filage électrostatique est une technique de fabrication de nanofibres (de diamètre de l'ordre de 100 nm) applicable à de nombreux polymères. Le principe de cette technique consiste à dissoudre un polymère dans un solvant à concentration donnée et à introduire cette solution dans un champ électrique intense via une aiguille métallique. La présence de charges électriques transforme la goutte de solution en un cône de Taylor qui est étiré jusqu'à obtention de nanofilaments. L'obtention de nanofilaments de caractéristiques de structures et mécaniques données est complexe et dépend à la fois des paramètres de filage, mais aussi des propriétés de la solution. Une des propriétés les plus importantes de la solution étant la viscosité, il est nécessaire d'étudier son comportement rhéologique pour établir des relations avec les paramètres du procédé de filage et par la suite les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Les assemblages de nanofilaments (nanowebs) peuvent être utilisés dans de nombreuses applications notamment dans les domaines de la filtration et du médical.

Abstract:

Electrospinning process is a nanofiber formation technique that can be used for a wide variety of polymer. It consists of introducing a polymer solution into a high voltage field via a metallic needle. The solution is submitted to a high stretch effect which transforms droplet into nanofibers. To obtain nanofibers, it is important to control the process conditions and the solution properties; one of the most important parameter is the solution viscosity. To well define the electrospinnability of the polymer, the research is focused on evaluating the solution behaviors through rheological characterization.

Mots clefs : nanofibres ; nanofilaments ; viscosité ; filtration

1 Introduction

Il y a actuellement un intérêt très fort pour les nanomatériaux fibreux car leurs propriétés physiques, mécaniques ou chimiques sont améliorées par rapport aux matériaux massifs, ou même par rapport aux matériaux fibreux classiques. S'il est possible depuis quelques années d'obtenir des fibres synthétiques de diamètres compris entre 3 et 7 micromètres, la rupture ouvrant la voie à l'échelle nanométrique est apparue dans les années 90 avec le filage électrostatique à base de solutions de polymères. Les nanofilaments peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de polymères tels que le Polyamide, le Polyacrylonitrile, l'oxyde de polyéthylène, etc., [1], [2], [3]. Ils peuvent entrer dans la réalisation de structures de type nontissés et membranes à renforts nano-fibreux pour des applications de type filtration ou de type médicales. En effet, à cause de leurs diamètres extrêmement faibles, les nanofilaments présentent une surface volumique très importante ce qui permet une très grande efficacité de filtration puisque celle-ci est proportionnelle à la réduction de la grosseur de la fibre, et qu'elle augmente considérablement à l'échelle nanométrique [6]. L'influence des conditions de préparation et de fabrication, et en particulier l'influence des propriétés rhéologiques des solutions de polymère, sur les propriétés macroscopiques (diamètre de nanofilaments par exemple) des matériaux obtenus sont très empiriques et la connaissance de leur effet les propriétés mécaniques demeurent embryonnaires. Leur fonctionnalisation par co-filage avec des nanoparticules tels que des nanotubes de carbone peut également ouvrir de nouveaux champs d'application.

2 But du travail

Le but du travail a été, à partir d'un dispositif de filage entièrement conçu au Laboratoire, de préparer différentes solutions définies de polymère, le Poly acrylonitrile (PAN) et le Polyamide-6 (PA-6), puis d'étudier leurs propriétés rhéologiques. Après avoir filé ces polymères, la structure fibreuse obtenue, un

nontissé composé de nanofilaments enchevêtrés, ou *nanoweb*, a été analysée au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Le diamètre moyen et l'orientation des nanofilaments ont été déterminés et des relations entre le comportement rhéologique de la solution de polymère et la structure fibreuse obtenue ont été établies.

3 Matériel et méthode

3.1 Filage par voie électrostatique

Le polymère à filer, qui se trouve sous forme de solution, est conduit sous pression à travers une buse d'un diamètre de 400 à 700 micromètres (aiguille métallique). Une tension élevée, de l'ordre de plusieurs milliers de Volts est appliquée entre la buse de filage et une contre-électrode (plaque métallique). Une fois le fluide en mouvement, une goutte de polymère perle à la pointe de la buse. Cette goutte est déformée par le champ électrostatique et forme un cône nommé *cône de Taylor* [4]. Le fluide est soumis principalement à deux forces : la force exercée par le champ électrostatique et la force de résistance à la déformation liée à la tension de surface du fluide. Lorsque le champ électrique est assez élevé pour surmonter la tension superficielle, le fluide s'étire pour former un très mince filament qui est fortement étiré [5]. A la contre-électrode, les filaments d'une finesse nanométrique se déposent à une vitesse atteignant jusqu'à 100 mètres par seconde (Cf. FIG. 1). Le solvant du polymère utilisé doit être suffisamment volatil pour qu'il se soit évaporé à l'impact sur la plaque réceptrice. La distance entre le lieu du cône de Taylor et le collecteur est primordiale. Elle est définie en fonction de nombreux paramètres covariants, liés principalement au polymère utilisé [7].

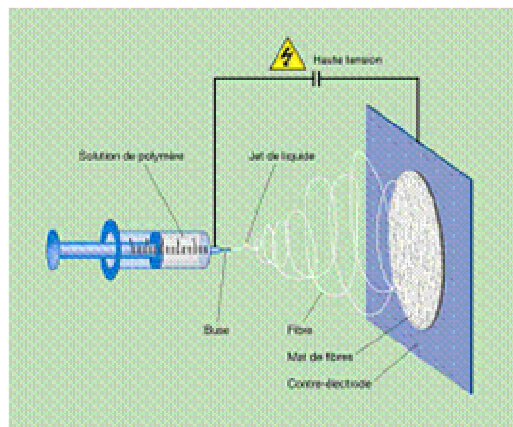


FIG. 1 – Principe d'électrofilage

3.2 Caractéristiques du dispositif expérimental de filage

Le système de filage électrostatique a été conçu et réalisé au Laboratoire. Il est composé d'une seringue munie d'une aiguille métallique contenant le polymère en solution et d'un poussoir de seringue (pompe) à débit réglable extérieur au dispositif de filage proprement dit. Le système de filage est vertical (prise en compte des forces de gravité) et il est isolé par des plaques de PVC. La valeur du champ électrique est réglable entre 0 et 20 KV. L'ensemble des éléments assurant la fixation de la seringue a été entièrement réalisé en PVC et la jonction entre les différentes parties du système est également assurée par des vis en PVC afin de ne pas introduire des champs parasites. La plaque réceptrice est mise à la terre. Cette conception permet également qu'aucun courant d'air ne perturbe le déplacement des nano filaments au cours de leur trajet entre l'émetteur et le collecteur. Un ajustement très précis de la distance entre la filière et l'écran collecteur est rendu possible par un système de commande piloté par ordinateur (module linéaire équipé d'entraînement par courroie). La plage de variation est comprise entre 2 et 50 cm. La densité de distribution des nanofilaments sur la plaque réceptrice sera définie, non seulement par le temps de production, mais aussi par la manière dont les filaments viennent se déposer sur le support. En outre, bien que le débit de la solution soit extrêmement faible (0,01 à 0,04 ml/min), un dispositif d'extraction d'air a été ajouté afin d'évacuer la vapeur du solvant. Enfin, la température et l'humidité de l'atmosphère dans laquelle est placé le dispositif sont mesurées car elles influent sur la structure des nanofilaments obtenus, donc sur leurs propriétés. La figure 2 présente une photo de la cabine de filage réalisée.

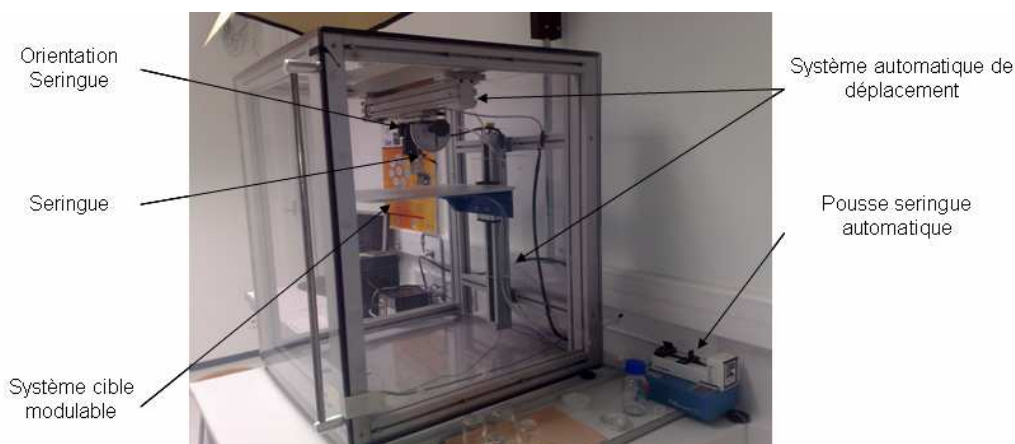


FIG. 2 Dispositif expérimental de filage électrostatique

3.3 Caractéristiques rhéologiques des produits utilisés

3.3.1 Produits utilisés

Les deux polymères utilisés dans cette étude sont un Polyacrylonitrile (PAN) vierge d'oxyde de titane sous forme de poudre blanche, et un polyamide-6 sous forme de granulés. Ces deux polymères ont été obtenus chez Sigma-Aldrich (France). Le PAN a une masse molaire moléculaire de $1,5 \times 10^6$ gr.mol⁻¹. Le N,N-diméthylformamide (DMF) extra sec (eau < 50 ppm) est utilisé pour dissoudre le PAN et l'Acide Formique (pureté 90%) pour dissoudre le PA-6. Le DMF ainsi que l'acide formique ont été fournis par Fisher Scientific (France).

3.3.2 Appareillage

Pour la mesure des propriétés rhéologiques, un rhéomètre à contrainte imposée a été utilisé (BOHLIN CS 10). Cet instrument est équipé de différents corps de mesure. Toute notre étude est effectuée avec une géométrie « cône-plan 4°/40 » ou « cylindre coaxial C25 ». La solution de polymère étudiée a été placée entre le plateau et le cône dont l'axe est perpendiculaire au plan du plateau. La distance entre le plateau et la partie inférieure du cône est de 150 µm. L'angle Φ entre la génératrice du cône et le plateau est de 4°. Le diamètre du cône est de 40 mm, celui du plateau est de 60 mm. La gamme de contraintes disponible dans le cas du rhéomètre utilisé varie de 0,06 Pa à 600 Pa. Tous les essais ont été réalisés à température ambiante.

4 Résultats

4.1 Etude Rhéologique en régime permanent

L'étude rhéologique porte sur deux couples polymère/solvant : PAN/DMF et PA-6/Acide formique, à différentes concentrations en masse de polymère. L'étude de l'écoulement en régime permanent a été effectuée sur un rhéomètre à géométrie cône-plan et avec le dispositif des cylindres coaxiaux dans le cas de viscosités faibles. Lors des essais, toutes les solutions de polymère ont présenté un comportement de type newtonien. La figure 3 montre les courbes d'écoulement pour le couple PAN/DMF ;

On constate clairement que, quelle que soit la concentration en polymère, toutes les courbes marquent une viscosité constante en fonction du gradient de cisaillement, mettant en avant un comportement newtonien de toutes les solutions. De plus, on remarquera l'augmentation prévisible de la viscosité avec l'augmentation de la concentration en polymère.

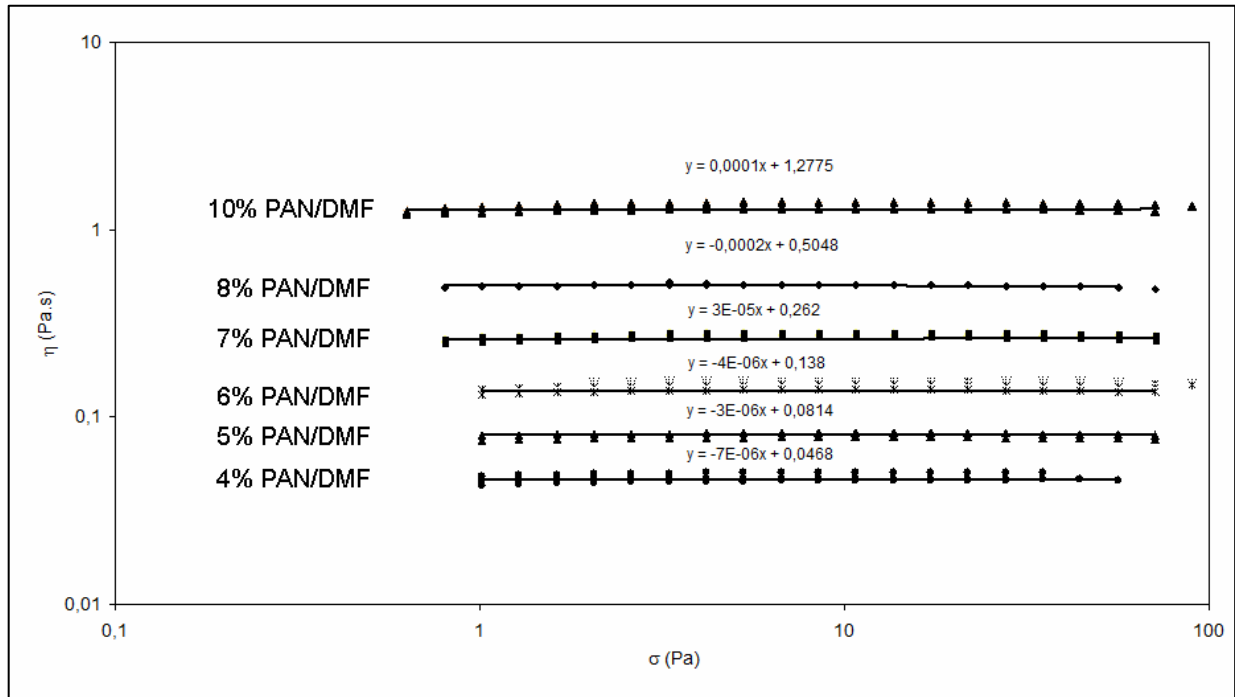


FIG. 3 – Courbes d’écoulement de solutions de PAN/DMF pour différentes concentrations

4.2 Influence de la concentration

Pour comprendre le rôle de la concentration sur la viscosité et ainsi pouvoir lier ces deux paramètres, la figure 4 reporte les valeurs des viscosités obtenues pour le PAN et PA-6 en fonction de leurs concentrations massique en solution, [8].

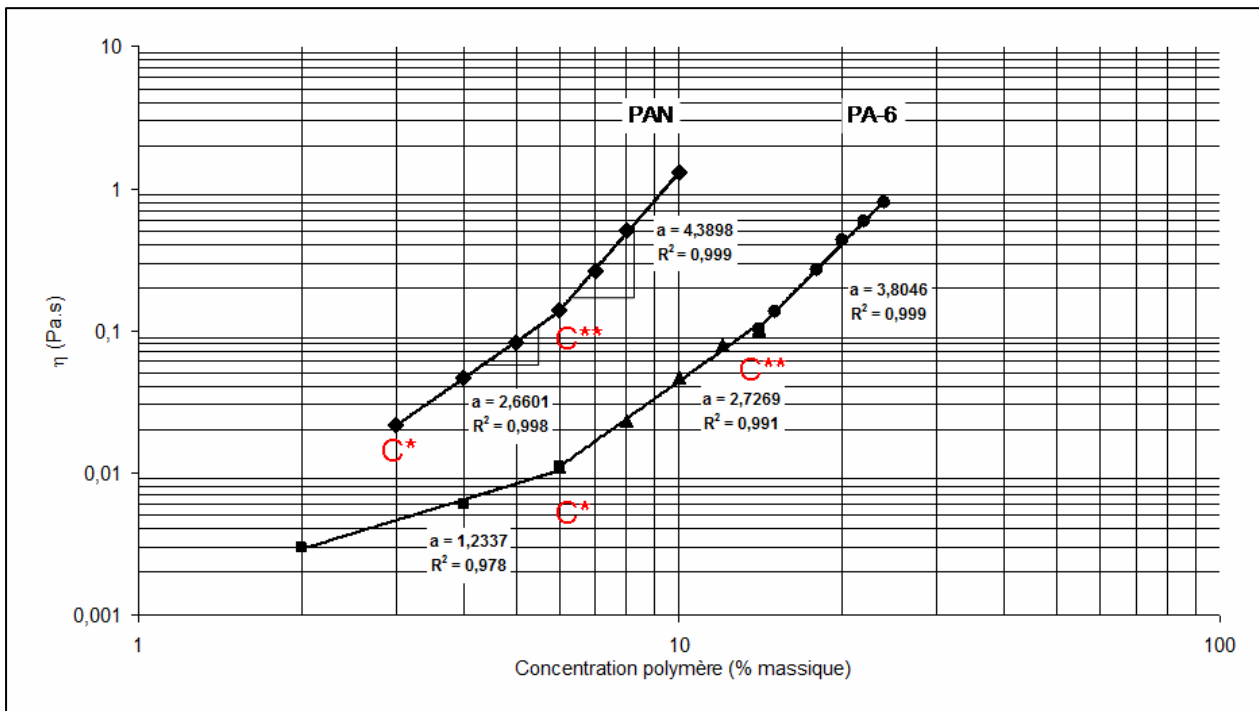


FIG. 4 – Viscosité de solution PAN/DMF et PA-6/Acide formique en fonction de la concentration en polymère

Sur cette figure, les deux courbes obtenues, respectivement à gauche pour le PAN et à droite pour le PA-6, décrivent des comportements différents en fonction de la concentration en polymère. Concernant la courbe du PAN, elle peut se fragmenter en deux au niveau de la rupture de pente apparaissant à une concentration de 6%. La courbe du PA-6 se découpe en trois fragments de droite intervenant eux à 6% et 14%. Le premier fragment de courbe avec un coefficient directeur de 1,23, est un régime de concentration diluée où l'on considère que les liaisons via les nœuds entre chaînes macromoléculaires sont faibles. A partir de la concentration critique à l'enchevêtrement (C^*), commencent à apparaître les nœuds entre chaînes macromoléculaires ce qui décrit le début d'un changement de régime de concentration. A partir d'une concentration de 3% pour le PAN et de 6% pour le PA-6, les solutions de polymère se trouvent en régime semi-dilué. Un second changement de pente intervenant à une concentration supérieure (C^{**}) traduira cette fois-ci le passage vers un troisième régime de concentration, traduisant un changement de conformation moléculaire au sein des solutions. Le coefficient directeur pour ce régime de concentration étant supérieur au précédent, le réseau formé par les macromolécules peut être considéré comme plus solide.

4.3 Filage par voie électrostatique des solutions de polymère

L'étude a été menée jusqu'au procédé de filage pour les deux types de polymères. Cette partie ne traitera cependant que des résultats obtenus pour le PA-6.

4.3.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour étudier la morphologie des nano filaments obtenus, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi de type S-2360N. Avec cette technique d'imagerie, il est possible d'analyser de façon qualitative et quantitative les nanofilaments obtenus : homogénéité, orientation et diamètre moyen des filaments obtenus. La présence ou l'absence de *beads* (perles), ou de fibres ramifiées peut également être notée.

4.3.2 Filage du PA-6

Différentes solutions de concentrations (5, 10, 15, 20, 25 wt%) ont été préparées pour le filage par dissolution de PA-6 dans l'Acide Formique (90%). Les figures 5(a) et 5(b) sont des clichés MEB de nanofilaments obtenus pour deux concentrations de polymère dans des conditions de filage électrostatique identiques.

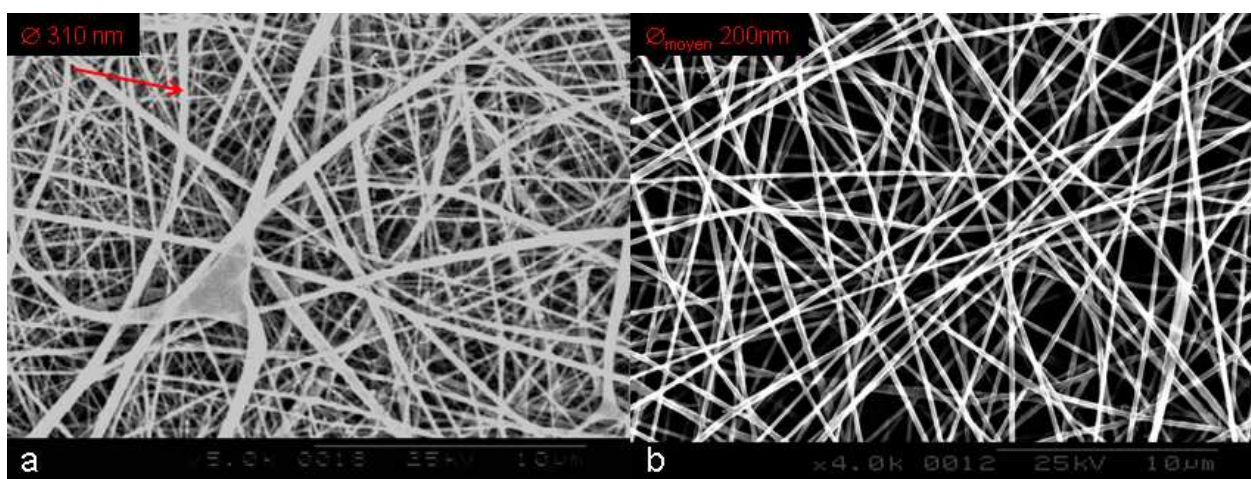


FIG. 5 – Clichés MEB de nanofilaments obtenus à partir d'une solution a) 15% PA-6 et b) 25% PA-6

Pour une faible concentration en polymère (5%), il a été impossible d'obtenir des nanofilaments. On observe uniquement des gouttes de polymère. C'est à partir de concentrations supérieures (10 et 15%) que le filage est possible et que l'on obtient des structures nontissées. Les nanofilaments obtenus ont un

diamètre moyen d'environ 150nm. On constatera que l'augmentation de concentration induit une diminution de la présence de fibres branchées, ainsi qu'une diminution du diamètre des filaments. Ces différences peuvent être étroitement liées aux différences des propriétés rhéologiques et plus notamment au régime de dilution.

5 Conclusion

A partir d'un dispositif expérimental de filage électrostatique, plusieurs nontissés composés de nanofilaments de Polyacrylonitrile et de polyamide-6 ont pu être obtenus. Les résultats expérimentaux montrent que la concentration des solutions de polymères destinées à être électrofilées a une influence notable sur leur comportement rhéologique. Ces résultats démontrent également que le diamètre des filaments électrofilés, dépend en grande partie de la viscosité de la solution. En effet, en fonction du régime de dilution, il est possible d'obtenir des structures de nontissés différentes du point de vue des diamètres et de l'homogénéité, ceci pouvant être expliqué par une conformation macromoléculaire différente au sein des solutions. En effet la conformation macromoléculaire et le réseau formé par les chaînes polymères en régime concentré sont plus rigides, ce qui se traduit par un meilleur comportement mécanique durant le procédé de filage. Ces solutions de polymère conduiront à l'obtention de nontissés plus homogènes ayant un diamètre de filament plus faible. Il est donc important de raisonner en fonction du régime de dilution de la solution et de ne pas uniquement considérer la concentration qui ne révèle pas toutes les informations. Il apparaît que cette caractéristique macromoléculaire est essentielle et gouverne de façon très directe les phénomènes physiques lors de l'électrofilage. Ainsi le contrôle des propriétés physiques telles que le diamètre peut permettre l'adaptation des structures nano nontissées à des gammes d'applications spécifiques visant, notamment la filtration, l'immobilisation de catalyseurs, le secteur médical, etc.

References

- [1] J. Bai , Y.X. Li, S.T. Yang, J.S. Du, S.G. Wang, C.Q. Zhang, Q.B. Yang, X. S. Chen, *Nanotechnology* 18 (2007) 305601.
- [2] N. Kattamuri, C. Sung, Uniform polycarbonate nanofibres produced by electrospinning. *Macromolecules* 2004; 3:425.
- [3] Z. M. Huang, Y. Z. Zhang, M. Kotaki and S. Ramakrishna, A review on Polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites *Comp. Sci. Tech* 63 (2003) pp 2223-2253
- [4] A.L. Yarin, S. Kooimbhongse (2001). Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics* 10.
- [5] S.B. Warner, A. Buer, M. Grimler, et M.Y. Shin (1999). A fundamental investigation of the formation and properties of electropun fibers. National Textile Center Annual report, article M 98-D01, November 1999.
- [6] M. Jaffe, S. Shanmukasundaram, A. Patlolla et J. Mantilla (2004). The benefits of nanofibers in Biomedical Applications. Fiber Society 2004 Fall Technical Conference, a Symposium on Advanced Materials and Processes (Ithaca, NY-USA) Editions Cornell octobre 2004.
- [7] T. Grafe et K. Graham (2002). Polymeric nanofibers and nanofibers webs: a new class of nonwovens. Présenté à l'INTC 2002 (INDA et TAPPI), Donaldson Company
- [8] N. Khenoussi, E. Drean, L. Schacher, D. Adolphe, and H. Balard, Preparation and Morphology Study of Carbon Nanotube reinforced Polyacrylonitrile Nanofibers, *Materials Technology*- 29 (2009) pp 36-40