

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Mentouri de Constantine

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département d'électronique



THESE

En vue de l'obtention du diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: **Électronique**

Option: Composants Electroniques

Présentée par

Dounia zed MEZDOUR

Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes.

Soutenue le: 18/ 01/2011

Devant le jury composé de:

Président:	F. Mansour	Prof. Université Mentouri (Constantine)
Rapporteurs:	S. Sahli	Prof. Université Mentouri (Constantine)
	M. Tabellout	M.C Université du Maine (Le Mans, France)
Examineurs:	A. Bellel	Prof. Université Mentouri (Constantine)
	N. Bouzit	Prof. Université Ferhat Abbes (Sétif)
	N. Boutaoui	MC. Université Seddik Benyahia (Jijel)

Thèse préparée à:

Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé
CNRS UMR 6087, Université du Maine,
Av. O. Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

Laboratoire des Microsystèmes et Instrumentation
Département d'électronique, Faculté des Sciences
de l'Ingénieur, Université Mentouri,
Route d'Ain el Bey, 25015 Constantine, Algérie

Ce travail a été effectué sous la direction de M. Salah Sahli, professeur à l'Université de Constantine, Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI) et de M. Mohamed Tabellout Maître de conférence et HDR à l'Université du Maine, Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé (LPEC). Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur clairvoyance, leurs conseils et leurs encouragements qui m'ont été d'une grande aide pour mener à bien ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame Farida Mansour, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Messieurs Azzedine Bellel, Professeur à l'Université Mentouri (Constantine), Nasreddine Bouzit, Professeur à l'Université de Sétif et Noureddine Boutaoui, Maître de conférence à l'Université de Jijel, pour avoir accepté de juger ce travail.

C'est avec une attention toute particulière que je remercie M. Jean-François Pilard, Jean Marc Grenèche, professeurs et M. Jean-François Bardeau, Maître de conférences à l'Université du Maine, pour leurs conseils, leur disponibilité et leur soutien.

Je remercie également Kateryna Fatyeyeva qui m'a initié à la synthèse chimique des matériaux composites et Christèle avec qui j'ai partagé le bureau pendant 2 ans, pour leur collaboration.

Je suis reconnaissante à Monsieur Alain Gibeaud, Professeur à l'Université du Maine pour m'avoir offert l'opportunité de m'initier à la technique des RX et SAXS. A ces remerciements, je souhaite associer Saffal Fall, doctorant au LPEC, et Thomas Beuvier, Post-doctorant, pour leur aide.

Je ne voudrais pas oublier de remercier l'ensemble du personnel des laboratoires LPEC (Mathieu Edely, Agnes Gourbil, Jeannette Le moine...) et LCOM (Université du Maine).

Mes remerciements s'adressent aussi à Nejmeddine Bounar, Farhat Ben Charif et M. Ben Abbas de l'Université de Jijel (pour les images MEB et les spectres de RX), Ahmed Kahlouche, enseignant à l'université de M'sila, Souad et Zahira.

A mes chers parents

Nomenclature

Introduction générale	p. 1
------------------------------	------

Chapitre I. Présentation des composites polymères

I- Introduction	p. 4
II- Définition d'un matériau composite	p. 4
III- Charges	p. 4
III- 1- Définition	p. 4
III- 2- Propriétés et caractéristiques des charges	p. 4
III- 3- Types de charges	p. 6
IV- Les matrices polymères	p. 7
IV- 1- Polymères semi-conducteurs et conducteurs	p. 8
IV- 2- Composites polymères conducteurs /polymères isolants	p. 13
IV- 3- Applications	p. 14
V- Cas de la polyaniline : propriétés, chimie, applications	p. 14
V- 1- Introduction à la chimie des polyanilines	p. 14
V- 2 Méthodes de synthèse de la polyaniline	p. 16
V- 3- Propriétés et Applications	p. 17
V- 4-Matériaux composites à base de polyaniline et polyamide- Procédés de fabrication	p. 19
Références bibliographiques	p. 20

Chapitre II : Modélisation des propriétés électriques dans les composites– état de l'art

I- Introduction	p. 24
II- Modélisation des mélanges composites	p. 24
III- Théorie du milieu effectif	p. 25
III- 1- Equations	p. 26
III- 2- Théorie du milieu effectif généralisé (GEM)	p. 28
IV- La percolation	p. 29
IV- 1- Définition	p. 29
IV- 2- Propriétés	p. 30

IV- 3- le concept de volume exclu	p. 30
IV- 4- Percolation et conduction	p. 31
IV- 5- Paramètres affectant le seuil de percolation dans les matériaux composites	p. 35
V- Conductivité électrique dans les composites et percolation : l'état de l'art	p. 42
V- 1 Modèles de percolation statistique	p. 42
V- 2- Modèles thermodynamiques	p. 43
V- 3- Modèles de percolation géométrique	p. 44
V- 4- Modèles orientés structure	p. 45
VI- Conclusion	p. 46
Références bibliographiques	p. 47
Chapitre III : Composites PA/PANI	
I- Introduction	p. 50
II- films composites PA-6/PANI conducteurs en surface	p. 50
II- 1- Elaboration de composites conducteurs en surface	p. 50
II- 2- Conditions de préparation des films de PA6	p. 51
II- 3- Propriétés électriques	p. 51
II- 4- Propriétés diélectriques	p. 53
II- 5- Morphologie des films composites PA6/PANI	p. 58
II- 6- Etat de surface des films	p. 63
III- Composites PA12/PANI conducteurs en volume	p. 65
III- 1- Elaboration de composites conducteurs en volume	p. 65
III- 2- Propriétés électriques	p. 66
III- 3- Propriétés thermiques	p. 82
IV- Films PA12/PANI-DBSA conducteurs en volume	p. 85
IV- 1- Elaboration de films PA12/PANI à partir de solutions	p. 85
IV- 2- Propriétés électriques	p. 86
IV- 3- Propriétés structurales	p. 87
V- Conclusions	p. 91
Références bibliographiques	p. 93

Chapitre IV : Simulation d'autres structures composites

I- Introduction	p. 97
II- Effet de la géométrie des inclusions sur le seuil de conduction	p. 97
III- Inclusions métalliques sphériques	p. 98
III-1- Modèle de <i>Mikhrajuddin</i>	p. 98
III-2- Détermination de la conductivité effective	p. 99
III-3- Effet de la pression sur la résistance effective	p.101
III-4- Effet de la taille des inclusions	p.102
III-5- Effet du type de la matrice	p.102
III-6- Permittivité relative	p.103
IV- Fibres de carbone	p.104
IV-1- Simulation- Principe	p.104
IV-2- Hypothèses de départ	p.105
IV-3- Algorithme	p.106
IV-4- Calcul de la résistance	p.107
IV-5- Validation du programme	p. 110
IV-6- Application aux composite Polycarbonate/fibres de carbone à base de PAN broyé	p. 124
V- Conclusions	p. 130
Références bibliographiques	p. 132
Conclusion générale	p.134

Annexe 1 : Rappels sur les méthodes de synthèse de la polyaniline

I- Méthodes de synthèse de la polyaniline	p.137
I- 1- Polymérisation chimique oxydative	p.137
I- 2- Polymérisation électrochimique	p.138
I- 3- Polycondensation	p.139
II- Mécanisme de polymérisation oxydative d'aniline	p.140
Références bibliographiques	p.144

Annexe 2 : Méthodes expérimentales

I- Matériaux	p.145
II- Techniques de caractérisation et d'analyse	p.146
II- 1- Techniques spectroscopiques	p.146
II- 2- Diffraction par rayons X	p.150
II- 3- Microscopie électronique à balayage (MEB)	p.151
II- 4- Technique de déclin de potentiel	p.151
II- 5- Analyses thermogravimétrique ATG	p.151
II- 6- Analyse enthalpique différentielle (DSC)	p.152
Références bibliographiques	p.153
Annexe 3: Liste des publications et communications de l'auteur	p.154

Symboles

C_0 : capacité d'air du condensateur de l'échantillon

D : dimension du système

d : diamètre des particules conductrices

d_c : diamètre du spot de contact

d_f : dimension fractale de l'amas infini

d_f' : dimension fractale du squelette

d_h : densité spécifiques du polyamide

d_i : diamètre des particules isolantes

d_m : densité spécifiques du composite

d_p : densité spécifiques de PANI

d_s : densité spécifique

d_w : dimension fractale d'une marche au hasard sur le réseau de percolation.

E : paramètre combinant les termes de structure et d'énergie de surface

E_0 : potentiel d'oxydo-réduction

el : nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant

f : fréquence

F : facteur de remplissage

k_r : rapport molaire monomère-oxydant

ℓ, ℓ_f : coefficients de dépolarisation

L : Longueur de la fibre

M : masse d'un amas

M_n : masse molaire en nombre

n : exposant de fréquence

n_{aniline} : nombre de moles d'aniline.

n_c : nombre de contacts,

n_{oxydant} : nombre de moles de l'oxydant

N : taille de l'échantillon

p : pourcentage volumique

p_c : seuil de percolation

p_{Mc} : seuil de percolation dans les 3 directions

P : pression

$P(p)$: fractions de sites appartenant à l'amas infini

$P'(p)$: fractions de sites appartenant au squelette
Pr: probabilité d'occurrence d'un réseau conducteur
R: résistance électrique
 R_b : résistance électrique du volume
 R_{bx} : résistance du volume dans la direction de l'axe X
 R_{by} : résistance du volume dans la direction de l'axe Y
 R_{bz} : résistance du volume dans la direction de l'axe Z
 R_c : résistance électrique de contact
 R_{cr} : résistance de constriction
 R_e : résistance électrique effective de l'échantillon
 R_{ff} : résistance électrique du contact fibre-fibre ρ : densité
 R_{ii} : résistance de contact isolant/isolant
 R_{pi} : résistance de contact isolant/particule
 R_{pop} : résistance de contact particule/oxyde/particule
 R_{pp} : résistance de contact particule/particule
 R_s : résistance électrique totale d'un chemin conducteur
s: exposant
S: section de la fibre
t: exposant critique morphologique
 t_m : durée de mélangeage
T: température
 T_g : température de transition vitreuse
u: exposant défini par les lois d'échelle
 V_g : tension électrique de la grille
 V_p : tension électrique de la pointe de décharge couronne
W: largeur de la distribution gaussienne
x: exposant
[x]: nombre de sous-couches d'épaisseur d totalement remplies
X: fonction du nombre de contacts,
 X_c : pourcentage de masse
y: exposant
Z: impédance
 Z' : partie réelle de l'impédance
 Z'' : partie imaginaire de l'impédance

- α : fraction de contacts propres (particule / particule)
- α_0 : degré de gonflement
- β : exposant de $P(p)$ (fractions de sites appartenant à l'amas infini)
- β' : exposant de $P'(p)$ (fractions de sites appartenant au squelette)
- β_0 : rapport
- β_1 : paramètre de forme
- χ : affinité électronique
- ε : permittivité diélectrique
- ε^* : permittivité complexe
- ε' : partie réelle de la permittivité complexe
- ε'' : partie imaginaire de la permittivité complexe
- ε_0 : permittivité du vide
- ε_∞ : limite haute fréquence de la permittivité (valeur minimale de ε')
- ε_{eff} : constante diélectrique effective.
- ε_s : permittivité statique
- $\Delta\varepsilon$: différence entre les limites haute et basse fréquence de ε'
- ϕ : travail de sortie d'une particule métallique
- ϕ_0 : travail de sortie d'une surface plane
- γ_i : énergie de surface totale de l'inclusion
- γ_i^d : énergie de surface dispersive de l'inclusion.
- γ_m : énergie de surface totale du polymère
- γ_m^d : énergie de surface dispersive du polymère
- η : rapport $d_{\text{particules matrice}}/d_{\text{charges}}$
- φ : facteur de poisson
- λ : longueur d'onde
- v : fraction volumique des particules conductrices.
- v_ℓ : fraction volumique de la phase de plus faible conductivité,
- v_c : fraction volumique critique (seuil de percolation)
- v_p : fraction volumique de fibres participant aux chaînes conductrices.
- v_t : valeur seuil à laquelle toutes les fibres participent aux chaînes.
- θ : angle
- ρ : résistivité électrique

ρ_f : résistivité électrique de la fibre
 ρ_i : résistivité intrinsèque de l'inclusion
 ρ_m : résistivité intrinsèque de la matrice
 σ : conductivité électrique
 σ^* : conductivité complexe
 σ' : partie réelle de la conductivité complexe
 σ'' : partie imaginaire de la conductivité complexe
 σ_0 : conductivité de la phase conductrice
 σ_{ac} : conductivité en courant alternative
 σ_c : Conductance spécifique du composite
 σ_{dc} : conductivité électrique en courant continu
 σ_F : conductivité à un facteur de remplissage maximal
 σ_h : conductivité de la phase de plus forte conductivité
 σ_i : conductivité de l'inclusion
 σ_l : conductivité de la phase de plus faible conductivité,
 σ_m : conductivité de la matrice
 σ_p : conductivité électrique au seuil de percolation
 τ : temps de relaxation.
 ν : exposant critique
 ω_c : fréquence de coupure
 ξ : module d'élasticité des particules métalliques

Abbreviations

APS: Ammonium PerSulfate
AR: facteur de forme
ASPF: antistatic polymer film
ATG: Analyse thermogravimétrique
CB: noir de carbone
CMP: Composite à matrice polymérique
DBSA: Dodecyl Benzene Sulfonic Acid
DLVO: *Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek*
DMA: N,Ndimethylacetamide

DRS: Dielectric Relaxation Spectroscopy
DSC: Analyse enthalpique différentielle
EMA: effective medium approximation
GEM: Théorie du milieu effectif généralisé
HOMO: highest occupied molecular orbital
ICP: Intrinsically Conducting Polymers
IRV: Inverse Random – Void
LDPE: polyéthylène de faible densité
LUMO: lowest unoccupied molecular orbital
M.E: milieux effectifs
MEB: Microscopie électronique à balayage
MWS: *Maxwell-Wagner-Sillars*
NI: nombre d'itérations
NLB: Nodes, Links and Blobs
NMP: N-méthyl pyrrolidinone
PA: polyamide
PANI: polyaniline
PE: polyéthylène
PM: matrice polymère
PMC: Polymer Matrix Composite
PMMA: poly(méthacrylate de méthyle)
PPV: polythiophène-vinylidène
PPY: polypyrrole
PS: polystyrène
PVA: poly(vinyl alcohol)
PVC: polychlorure de vinyle
PVDF: poly(vinylidene fluoride)
PY: pyrrole
RV: Random – Void
RX: rayons X
SSDG: *Skaal, Shklovskii, De Gennes*
TMU: Tetramethylurea

Introduction générale

L'utilisation des matériaux composites remonte à la nuit des temps. L'intégrité des premiers habitats construits était maintenue par des tiges de roseaux mélangées à l'argile, les égyptiens utilisaient le coton imprégné des résines naturelles comme bandages de leurs momies, les assemblages de lamelles collées de bois et de cornes animales composaient les meilleurs arcs... Si les premières générations de composites démontraient des propriétés qui étaient la somme des propriétés de leurs constituants, les composites modernes permettent des synergies intéressantes pour satisfaire aux nouvelles exigences de conception, de fabrication, de résistance, de sécurité et de confort [1].

L'étude des matériaux composites a commencé il y a plus d'un siècle et les efforts en vue de concevoir de nouveaux produits n'ont cessé d'être soutenus. Dans les années soixante dix du siècle dernier, suite à la crise pétrolière, un intérêt très particulier a été porté sur ces matériaux [2]. L'industrie des plastiques avait traversé à l'époque une crise profonde liée à l'embargo de 1973, qui avait provoqué un manque de matières premières et de résines sur le marché, et initié une série d'escalades dans les prix des polymères. Cette situation avait conduit à une croissance d'intérêt pour l'utilisation des charges (remplisseurs) et des renforcements comme moyen de réduction des prix des composés à moulage et d'extension de l'offre des résines.

Le succès des matériaux composites provient de la possibilité d'obtenir des propriétés très diverses en fonction des caractéristiques des phases constituantes. La caractéristique effective d'un matériau composite ne dépend pas seulement des propriétés physiques de ses constituants, mais elle est également déterminée par la microgéométrie d'un tel système hétérogène. Il s'agit principalement des formes d'inclusions, de leurs répartition dans la matrice, de leur orientation par rapport aux contraintes externes (forces électriques, forces mécaniques, ...), et de leur fraction volumique (concentration). Ainsi, la caractéristique effective du matériau est une fonction très complexe, dépendant de tous ces facteurs, et difficile à décrire.

L'application des composites s'étend de l'industrie du sport à l'aérospatiale. Dans le domaine du génie électrique et depuis trois décades, l'application de l'isolation composite dans les appareillages haute tension à base de polymères chargés avec des minéraux et renforcés avec des fibres avait connu une augmentation tout à fait spectaculaire. Aussi, les propriétés électriques des composites métal - isolant, comportant des particules métalliques ou des fibres conductrices (exemple : le noir de carbone) dispersées aléatoirement dans une matrice isolante, sont sujet à de

nombreuses études aussi bien de la part des physiciens travaillant dans le domaine de la physique du solide, pour des raisons théoriques, que de la part des ingénieurs des polymères pour les applications industrielles [3]. Ces composites, ayant une conductivité électrique plus importante que la plupart des polymères, sont largement répandus dans les applications du type écrans électromagnétiques pour les dispositifs électriques ou de l'élimination de la charge électrostatique dans les composants électroniques en vue de leur protection [4]. Grâce à la capacité d'absorption des ondes radio, ces matériaux sont aussi utilisés pour les couvertures radar [5]. Dans cette étude nous proposons une approche simple de simulation de la percolation dans ce type de matériaux.

Notre travail porte précisément sur les propriétés électriques des matériaux hétérogènes, et plus particulièrement sur leur conductivité effective.

La conductivité effective des hétérostructures, décrivant les relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques des composites, a été décrite par de nombreuses théories et formules analytiques, appelées « lois de mélanges ». Cependant, ces dernières ne peuvent prédire que les propriétés électriques de certains milieux composites particuliers, et seulement dans certains cas spécifiques. Les problèmes principaux qui se posent encore, concernent les grandes concentrations de la charge dans la matrice, les interactions multipolaires qui ne sont pas prises en considération, la forme des inclusions et la répartition des particules dans la matrice.

La modélisation des matériaux composites permet leur analyse d'une manière universelle et une économie de temps et de coût, ce qui est d'une immense importance des points de vue scientifique et industriel. Ceci permet avant tout une étude plus complète de leurs propriétés, comme par exemple la prédiction de leur conductivité effective en fonction des paramètres constituant les points faibles des lois des mélanges qui limitent leurs applications. De nombreuses méthodes numériques, rapides et efficaces, ont été élaborées. Les travaux portant sur ces méthodes sont centrés sur la création de nouvelles techniques de calculs et englobent l'analyse des erreurs et du coût de ces méthodes. Il en est de même de la modélisation des structures hétérogènes et des calculs de leurs conductivités effectives. L'exactitude de la méthode employée, le temps et la mémoire nécessaire pour les calculs sont autant de sujets de discussions relatés dans ces travaux.

Notre travail porte sur la conception et la prédiction des caractéristiques électriques de matériaux composites modèles à deux phases et plus particulièrement

sur leur conductivité effective complexe et ce, par la modélisation et la validation expérimentale.

Le premier chapitre est dédié à la présentation des matériaux composites polymères. Une grande partie traitera des polymères conducteurs et particulièrement la polyaniline. Dans le deuxième chapitre, nous exposerons les différentes théories et méthodes qui décrivent les propriétés électriques des matériaux composites ainsi que les résultats expérimentaux les plus pertinents dans ce domaine. Les techniques expérimentales utilisées tout au long de cette étude pour l'élaboration des échantillons seront décrites dans le troisième chapitre. Les résultats obtenus y seront aussi présentés. Ils porteront essentiellement sur la conductivité électrique des échantillons élaborés et la corrélation de ses variations avec la microstructure particulière des échantillons. Un quatrième chapitre est proposé pour simuler la conductivité électrique de matériaux composites fibreux qui constituent une autre microstructure très utilisée dans le domaine industriel. Techniques, résultats et discussion y sont rapportés. A l'issue de cette étude, plusieurs résultats ont été obtenus et seront résumés dans une conclusion orientée travail accompli et perspectives.

Références :

1. P. E. Bourban, L. Carlsson, J. P. Mercier, J. A. E. Manson, Matériaux composites à matrice organique: Constituants, procédés, propriétés, Presses polytechniques et universitaires romandes, 2004.
2. Handbook of fillers and reinforcements for plastics, Edited by Harry S. Katz and J.V. Milewski, Published by Van Nostrand Reinhold Company, New York 1978.
3. C. Calberg, S. Blacher, F. Gubbels, F. Brouers, R. Deltour, R. Jérôme, *J. Phys. D:Appl. Phys.* 32 (1999), 1517-1525.
4. In-Gann Chen, W.B. Johnson, *J. Mat. Sci.* 26 (1991), 1565-1567.
5. A.J. Stoyanov, B.F. Howell, E.C. Fischer, H. Überall, K. Chouffani, *J. Appl. Phys.* 86 (6) (1999), 3110-3119.

Chapitre I
Présentation des
composites polymères

I- Introduction :

Une classe de matériaux composites diélectriques se réfère à un système à deux phases hôte-inclusion, dans lequel l'inclusion est une phase discrète conductrice, dispersée aléatoirement ou texturée comme une charge ordonnée dans la matrice hôte diélectrique. De tels composites sont essentiellement des mélanges diélectriques – conducteur. Les Composites à Matrice Polymère (CMP's) sont les composites les plus communément utilisés. L'objectif d'une partie de la thèse étant d'étudier des composites à matrice polyamide (polymère isolant) chargée de polyaniline (polymère conducteur), nous allons, dans la partie qui va suivre, nous intéresser aux polymères sous toutes leurs formes (types, propriétés et applications). Une attention particulière sera accordée à la polyaniline (PANI), polymère conducteur de choix utilisé dans notre étude.

II- Définition d'un matériau composite

On peut définir un composite comme un matériau composé de différents éléments hétérogènes. Les composites sont, en général, constitués d'une matrice qui assure la rigidité, la texture du matériau, et d'une autre phase (appelée charge) qui a des propriétés spécifiques (électriques, mécaniques, thermiques) que l'on souhaite retrouver dans le matériau composite.

III- Charges [1]:

III- 1- Définition :

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui ajoutée à un polymère de base (matrice), permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, les propriétés rhéologiques (écoulement, thixotropie), l'apparence (opacité, couleur, texture), d'améliorer l'aspect de surface, de diminuer le fluage ou bien, simplement de réduire le prix de revient du matériau transformé.

III- 2- Propriétés et caractéristiques :

Pour un polymère donné, le choix d'une charge est déterminé en fonction des modifications recherchées pour l'objet fini. D'une manière générale, les substances utilisables comme charges de matières plastiques devront d'abord satisfaire à un certain nombre d'exigences énoncées ci après:

- 1 - Compatibilité avec la résine de base : non toxicité, absence de coloration ou d'impuretés gênantes, neutralité et inertie chimique, stabilité à la chaleur et à la lumière, faible absorption d'eau, aucune influence sur la stabilité du polymère ou sa couleur.
- 2 - Mouillabilité : bonne répartition des poudres dans la matrice polymérique ou adhérence des fibres à la résine de base.
- 3 - Uniformité de qualité et de granulométrie.
- 4 - Faible action abrasive sur l'outillage de mise en œuvre.
- 5 - Bas prix de revient (sauf pour des applications bien spécifiques de haute performance: industrie aéronautique, par exemple).

Les charges réunissant l'ensemble de ces qualités sont rares mais on peut toutefois pallier certains défauts par traitement spécial de la charge ou utilisation d'agents de couplage appropriés.

Les charges se distinguent des autres adjuvants par :

- 1 - un taux d'incorporation beaucoup plus élevé, allant de quelques pourcents à plus de 100% (dans certains plastisols par exemple).
- 2 - par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique, au sein de la résine.

Généralement les charges sphériques ou sphéroïdales ont une faible action interfaciale avec la matrice polymérique et se comportent comme des agents d'extension inertes, qui remplacent par effet de masse un certain volume de polymère dans le matériau plastique. Ainsi, les poudres et les farines bon marché ont un intérêt économique. Ces charges réduisent le coût de l'opération de moulage, diminuent le retrait et améliorent quelquefois la résistance mécanique du matériau (en particulier en compression).

Au contraire, les charges fibreuses donnent lieu à une interaction importante entre leur surface et la matrice polymérique et jouent donc (à l'exception des fibres végétales) le rôle de renfort de la matière plastique. Elles améliorent la résistance à la rupture, augmentent la rigidité et assurent une meilleure conservation de ces propriétés à température élevée. On les appelle souvent charges renforçantes ou charges de renforcements.

Les charges minérales permettent souvent l'amélioration des propriétés diélectriques, l'augmentation de la résistance à la chaleur et à l'humidité, l'augmentation de la densité de la matière à mouler et la diminution du retrait.

III- 3- Types de charges:

On distingue plusieurs familles de charges :

III- 3- 1 Carbone :

a- Noir de carbone:

Le noir de carbone est utilisé depuis très longtemps dans l'industrie des plastiques, à la fois comme colorant, pigment, barrière anti-UV et antioxydant. La conductivité électrique des matériaux chargés augmente avec le taux de carbone et avec la finesse des particules.

b- Fibres de carbone et de graphite :

Ce sont des renforts dits à haute performance. La première utilisation connue de la fibre de carbone date de la fin du 19^{ème} siècle lorsque *Thomas Edison* utilisa une mince baguette de bambou carbonisée comme filament pour la première lampe à incandescence. Depuis lors, la fibre de carbone est devenue l'agent de renfort utilisé dans un grand nombre de matériaux composites modernes notamment en aéronautique et dans certains articles de sport. La structure de base de la fibre de carbone découle de celle du graphite. Celle-ci est formée par la superposition de plans où les atomes de carbone sont disposés au sommet d'hexagones réguliers.

La fibre de carbone est constituée en majeure partie de graphite qui est la forme cristalline stable et peu dense du carbone ($d_s=2.25 \text{ g. cm}^{-3}$). Dans le sens parallèle aux plans hexagonaux, le graphite possède des propriétés mécaniques aussi élevées que celles du diamant ($\xi=1015 \text{ GPa}$) [2].

III- 3- 2- Oxydes et hydrates métalliques :

Parmi les oxydes et hydrates métalliques nous citons par exemple:

a- L'oxyde de zinc : c'est un pigment blanc qui forme une barrière anti-UV et qui confère aux résines une bonne conductivité électrique ainsi qu'une haute résistance à la chaleur et aux intempéries.

b- L'oxyde de béryllium : il est utilisé sous forme de microsphères dans les résines époxydes, il augmente les conductivité électrique et thermique. Ces carbosphères sont également utilisés

dans les mousses structurelles à densité contrôlée, ainsi que pour la fabrication de pièces polyesters.

III- 3- 3- Charges métalliques :

L'addition de poudres ou de paillettes métalliques (aluminium, cuivre, nickel, fer, etc...) est effectuée pour rendre conducteurs de l'électricité ou de la chaleur les matériaux plastiques employés en aérospatiale, en électronique (capotage) et en particulier pour la protection électromagnétiques de divers dispositifs.

II- 3- 4- Charges organiques :

- a- Charges organiques naturelles : telles que les charges cellulosiques, farines de bois, farines d'écorces de fruits et de noyaux, fibres végétales, pâtes de cellulose, amidons.
- b- Charges organiques synthétiques : on constate souvent une amélioration des caractéristiques des résines contenant des charges synthétiques sous forme de poudres de polymères.

III- 3- 5- Charges minérales : telles que craies et carbonates, silices, talcs, wollastonites, argiles et aluminosilicates.

III- 3- 6- Verres : utilisés sous forme de fibres, poudre, billes creuses ou microsphères.

IV- Les matrices polymères

Les nombreux polymères disponibles sur le marché sont principalement utilisés sans renforts, seuls quelques-uns sont utilisés comme matrices pour des matériaux composites. Les aspects principaux dictant le choix de la matrice sont par exemple sa compatibilité avec les renforts, ses propriétés mécaniques mais surtout son comportement en situation de mise en œuvre. En effet, les polymères possèdent des propriétés chimiques, physiques et thermiques variées qui vont influencer les mécanismes liés à la mise en œuvre des composites, comme par exemple l'écoulement de la matrice, l'imprégnation des fibres de renforts ou les transferts de chaleur lors de la solidification.

IV- 1- Polymères semi-conducteurs et conducteurs :

Dans beaucoup de polymères il est difficile d'observer une quelconque conductivité. Quand celle-ci se produit, elle est due à des impuretés, en général ioniques et reste très faible (de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-20} S/cm). Cependant, des polymères spéciaux à haute conductivité électronique sont apparus parallèlement aux complexes donneurs –accepteurs dits « petites molécules ». Ces polymères contiennent des structures organiques comportant des doubles liaisons conjuguées telles que les polyacéthylènes.

Il est également possible d'obtenir des conductivités élevées en ajoutant des charges conductrices telles que le carbone ou un métal, ou encore en ajoutant des molécules ioniques (sels d'ammonium organique par exemple). Ces composites sont importants industriellement. Ils sont utilisés non seulement pour résoudre les problèmes d'électricité statique, mais aussi comme contacts ou même comme résistance de chauffe.

On traitera successivement ces deux types de polymères conducteurs :

- les polymères conducteurs composites
- les polymères conducteurs intrinsèques

IV- 1- 1- Polymères conducteurs composites

Dans ces produits, la conduction électrique est assurée par des additifs conducteurs incorporés dans les polymères isolants. Les additifs sont des charges conductrices de différentes formes (sphères, paillettes, fibres...) et de différentes natures (carbone, métaux, semi-conducteurs...).

a- Composites avec métaux :

La qualité d'un conducteur composite plastique/ métal dépend beaucoup des qualités des particules conductrices utilisées, en particulier de la nature du métal, de la forme et de la taille des particules.

L'oxydation de la surface des particules métalliques diminue notablement la qualité des contacts ; une forme lamellaire allongée est essentielle au bon contact de ces particules entre elles dans la matrice polymère. La conductivité de ces composites est bien sur fonction de la concentration des particules conductrices dans le polymère :

- à faible concentration, au dessous d'un certain seuil (de l'ordre de 20% de métal, en volume),

le matériau ne conduit pas (c'est le seuil de percolation).

- à plus forte concentration, le matériau perd ses propriétés mécaniques ; il devient cassant.

La concentration limite de 20% en volume de métal correspond à une concentration de 70% en masse [3]. Les laques conductrices à l'argent fonctionnent à des concentrations de cet ordre. Elles sont utilisées pour la confection d'électrodes de test ou de contact dans l'industrie électronique.

b- Composites avec noir de carbone

Le noir de carbone est l'adjuvant le plus utilisé pour rendre les plastiques conducteurs [4]. Le noir de carbone a été utilisé depuis longtemps dans les polymères, à l'origine pour augmenter les propriétés mécaniques ; il ne change pas beaucoup la densité du mélange et il est bon marché. Certains noirs de carbone conduisent à des propriétés de conductivité appréciables. Les conductivités atteintes pour certains polymères sont de l'ordre de 10 à 100 S/cm, c'est-à-dire 10000 fois inférieures à la conductivité du cuivre.

Les polymères conducteurs présentent un intérêt par rapport aux matériaux céramiques : leur résistivité est plus facilement ajustable, leur rapport ρ_m/ρ_0 est plus élevé (ρ_m et ρ_0 représentent respectivement les résistivités maximale et minimale avant la commutation semiconducteur-isolant), ils ont une meilleure processabilité (mise en œuvre) et un coût plus bas.

Plusieurs propriétés complémentaires rendent ces polymères particulièrement intéressants dans différentes applications :

- la thermorésistance et la piezorésistance.

- l'élimination de l'électricité statique (emballage de composants électroniques, de produits explosifs) ;

- la réalisation d'éléments chauffants autorégulants ;

- la fabrication d'encre et de peintures conductrices pour la réalisation de différents contacts et même de circuits imprimés.

- dans le créneau de la connectique basse tension, les polymères conducteurs sont de plus employés pour les faibles puissances en raison de leur souplesse, de leur coût relativement faible, de leur facilité de fabrication et de leur résistance à la corrosion. Citons le

développement des contacts polymères dans le domaine des écrans à cristaux liquides par exemple.

IV- 1- 2- Polymères conducteurs intrinsèques :

Depuis la découverte de la conductivité dans les polymères en 1961 par *Hatano* et al [5], ces matériaux appelés ICPs (Intrinsically Conducting Polymers) ont été étudiés intensivement. *Hatano* et al ont découvert qu'un échantillon de polyacétylène avait une conductivité de l'ordre de 10^{-5} S/cm. En 1977, un résultat très intéressant a été obtenu par *Shirakawa* et al qui rapportèrent [6-8] que la conductivité de films de polyacétylène augmentait jusqu'à 12 ordres de grandeur après leur exposition à des vapeurs halogènes. Ce comportement a été attribué à la formation de porteurs de charges libres dans la chaîne polymère lors de la réduction ou l'oxydation de l'ICP. Ce processus est appelé dopage. Les ions chargés négativement et qui sont incorporés afin de compenser les charges positives dans la chaîne polymère, sont appelés « counter anions » ou dopants.

Dès le départ, l'applicabilité du polyacétylène s'est avérée très limitée à cause de la difficulté de sa processabilité et la diminution rapide de sa conductivité lorsqu'il est exposé à l'air. C'est pourquoi d'autres ICPs ayant une meilleure stabilité environnementale et pouvant être polymérisés par synthèse (électro) chimique ont été développés tels que le polypyrrole (PPY) [9], la polyaniline (PANI) [10], le polythiophène [11] et le polyphénylène vinylène [12] (Figure I. 1).

Dans ces matériaux, la conductivité résulte de l'introduction de dopants et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne organique.

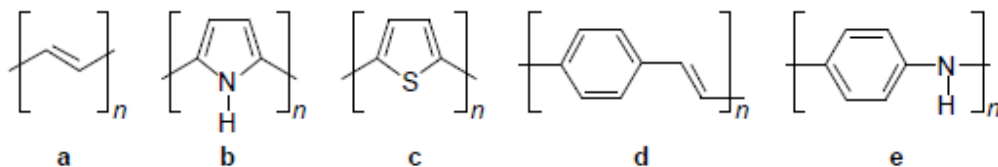


Figure I- 1: Polymères conducteurs intrinsèques: (a) polyacétylène, (b) polypyrrole, (c) polythiophène, (d) polyphénylène vinylène, et (e) polyaniline.

a- Synthèse et dopage

Les polymères conducteurs intrinsèques présentent tous une alternance de liaisons doubles et simples. Cette structure électronique particulière est responsable de leurs propriétés conductrices.

On peut classer les polymères conducteurs en deux groupes, selon leur mode de préparation :

- dans le premier groupe, le dopage est réalisé dans une étape distincte de la synthèse de la macromolécule. C'est le cas du $(CH)_x$, du poly(p-phénylène), etc...

- pour le second groupe, synthèse et dopage sont réalisés simultanément. Ce groupe comprend le polypyrrole (PPY), le polythiophène, etc...

Le dopage des matériaux du premier groupe peut être effectué par des accepteurs (halogènes, acides de Lewis, acides) ou des donneurs d'électrons (alcalins). Des procédés chimiques ou électrochimiques permettent d'incorporer le dopant dans le matériau. Le polymère neutre est alors oxydé ou réduit selon le type de dopant. Du fait de la structure électronique conjuguée, les espèces chargées ainsi créées peuvent se déplacer le long des chaînes carbonées et donner naissance à la conductivité du matériau.

Des conductivités σ de l'ordre de 10 à 10^3 S/cm sont ainsi typiquement atteintes (pour $(CH)_x$ neutre $\sigma \sim 10^{-9}$ à 10^{-8} S/cm). Notons que le fait d'effectuer le dopage après synthèse empêche une bonne diffusion du dopant dans le matériau et entraîne un dédopage spontané assez rapide (quelques heures à quelques jours).

Les matériaux du second groupe peuvent être synthétisés par une voie chimique ou électrochimique. Dans les deux cas, l'oxydation du monomère amorce la polymérisation.

Le ou les anions présents dans le milieu sont alors incorporés dans le matériau en formation pour assurer la neutralité électrique. Ce sont ces anions qui sont abusivement nommés dopants. En effet, ceux-ci sont incorporés en quantité importante, pouvant atteindre des valeurs d'une molécule de dopant pour trois motifs monomères. C'est le cas du polypyrrole dopé par des ions chlorure qui présente la formule suivante $[(-PY-)Cl_{0,33}]_n$. Des conductivités de $\sim 10^2$ S/cm sont typiquement obtenues avec ces matériaux (PY= pyrrole).

L'électropolymérisation fournit des films de quelques micromètres d'épaisseur, fragiles et friables. La polymérisation chimique produit des poudres dont le diamètre des grains est de quelques centaines de nanomètres.

b - Mise en œuvre

Les ICPs sont conducteurs parce que les électrons sont délocalisés dans la structure conjuguée. Ceci implique l'insolubilité et l'infusibilité des polymères entraînant une faible processabilité. Nombre de techniques générales ont été développées dans le but d'améliorer la mise en œuvre des polymères conducteurs. Ces techniques incluent la copolymérisation block [13], l'augmentation de la flexibilité des chaînes par l'incorporation de centres flexibles dans la chaîne principale [14], la substitution d'extrémité de chaîne [15], l'utilisation de polymères précurseurs de synthèse facile [16], l'utilisation de dispersions ou d'émulsions aqueuses et la formation de mélanges polymères [17].

c- Applications :

Les applications des polymères conducteurs peuvent être réparties en deux groupes :

- utilisation en tant que conducteur ou semi-conducteur.
- utilisation de propriétés spécifiques.

- Utilisation en tant que conducteurs (ou semi-conducteur) :

Quatre domaines sont concernés : les condensateurs électrolytiques, la protection antistatique (10^{-6} à 10^{-9} S/cm), le blindage électromagnétique (σ élevées) et la furtivité radar (à adapter en fonction des objectifs). Une couche de $0,05 \mu\text{m}$ à base de polyaniline est utilisée comme antistatique sur la disquette 4 MB de Maxell, en remplacement du noir de carbone.

Divers matériaux sont utilisables pour le blindage électromagnétique. Citons les textiles imprégnés (Milliken) qui permettent d'obtenir une atténuation de -10 à -20 dB de 1 à 18 GHz. L'utilisation de matériaux absorbant les micro-ondes, jointe à l'optimisation des formes, permet de réduire considérablement la signature radar d'un avion (ou autre).

- Applications spécifiques :

- Electrochromes :

Ce sont des substances caméléon grâce à leur propriété redox, c'est-à-dire la faculté de s'oxyder et de réduire réversiblement, par exemple par voie électrochimique.

La forme oxydée possède généralement une couleur différente et plus foncée que la forme réduite. Par exemple, le polythiophène passe du rouge (forme réduite) au bleu (forme oxydée)

alors que le polypyrrole (PPY) passe du jaune au noir (forme oxydée).

- Piles et accumulateurs:

C'est peut-être dans ce domaine que les propriétés redox de ces polymères sont les plus prometteuses. En effet, on cherche de plus en plus, spécialement pour la traction des véhicules, à stocker de grandes densités d'énergie. On connaît bien les inconvénients de prix et de poids des batteries au plomb ou des batteries cadmium-nickel. Les condensateurs double couche ou super condensateurs sont également susceptibles d'utiliser ces polymères conducteurs et les conducteurs organiques.

IV- 2- Composites: polymères conducteurs /polymères isolants

L'une des premières tentatives pour obtenir des systèmes composites d'ICPs avec d'autres polymères fut celle de *Galvin et Wnek* [18]. Ils imprégnèrent un film de polyéthylène de faible densité (LDPE) par un catalyseur *Ziegler-Natta* puis exposèrent ce film au gaz acétylène à 100–110 °C. Des conductivités de l'ordre de 10 S/cm furent mesurées après le dopage du film flexible avec l'iode. Cette méthode a été améliorée permettant la préparation de composites conducteurs plus stables tels que le PPY/polystyrène en utilisant la polymérisation chimique [17]. Des films composites avec environ 10 wt.% en PPY furent préparés ayant une conductivité de l'ordre de 50 S/cm et des propriétés mécaniques similaires à celle du polystyrène pur. Puisque une forte dilution de l'ICP a été possible sans détériorer significativement la conductivité électrique, cette méthode est prometteuse pour la production de films d'ICP transparents et conducteurs.

Les polypyrroles, polythiophènes, polyanilines peuvent être utilisés pour préparer des matériaux composites polymère/polymère ayant des propriétés intéressantes. Là encore des méthodes chimiques ou électrochimiques sont employées. Le principe de préparation consiste à inclure le matériau conducteur dans une matrice qui assure les propriétés mécaniques.

Une poudre ou un latex de polymère conducteur peut également être mélangé à un latex de polymère isolant ; après séchage, un film d'épaisseur supérieure à 100 µm est obtenu.

La polymérisation du polymère conducteur sur le matériau isolant solide est également possible. La polyaniline peut être ainsi directement préparée à la surface de grains de polychlorure de vinyle (PVC) en poudre, ou le polypyrrole enrobant des sphères de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou de polyéthylène (PE) de quelques micromètres à

quelques dizaines de micromètres de diamètre . La conductivité peut être contrôlée par le rapport sphères enrobées /sphères nues et la percolation est obtenue pour des taux de polypyrrole de 0.1 % environ.

IV- 3- Applications

Les applications des matériaux composites polymères sont nombreuses et les développements actuels s'accompagnent de nouveaux efforts de mise sur le marché de plus en plus sensibles aux coûts et aux effets sur notre environnement.

Les applications des ICPs et leurs composites permettant d'avoir une conductivité électrique élevée de ces polymères à l'état dopé ont été largement étudiées par de nombreux chercheurs [19-26]. Ces matériaux combinent une conductivité plus élevée que celle des carbones, une facilité de mise en œuvre, une faible densité (les densités de polyaniline (PANI) et polypyrrole (PPY) sont de 1.1–1.3 g/cm³ [27] et 1.2 g/cm³ [28] respectivement, largement au dessous de celles des métaux (8.9 g/cm³ pour le cuivre)) et une résistance à la corrosion plus grande que celle des métaux. Par ailleurs, ils présentent un mécanisme d'absorption unique pour le blindage différent de celui par réflexion rencontré dans les métaux et les carbones [29]) et recherché dans les applications militaires telles la technologie de camouflage [30].

Nous présentons ci-dessous certaines des propriétés physiques et chimiques de la polyaniline utilisée dans cette étude.

V- Cas de la polyaniline : propriétés, chimie et applications

V- 1- Introduction à la chimie des polyanilines

La Polyaniline (PANI) était connue depuis le début du 19^{ème} siècle sous le nom « noir d'aniline » (aniline black) [31]. Elle était utilisée pour teindre en noir les tissus en coton. Au début du 20^{ème} siècle, de nombreux travaux furent réalisés dans le but de déterminer la structure de la PANI [32, 33, 34].

Initialement, le noir d'aniline était considéré comme un octamère d'aniline dans différents états d'oxydation. Plus tard, il a été montré que l'oxydation de l'aniline sous certaines conditions donne un polymère. Ce fut *Woodhead* et *Green* [33] qui nommèrent les trois formes basiques de la polyaniline (décrites ci-après), ces noms sont utilisés communément jusqu'à aujourd'hui.

Depuis que la polyaniline a été classée membre d'un nouveau groupe de composés macromoléculaires dans les années 1980, appelés polymères conducteurs [10,34], elle est devenue le polymère le plus étudié dans ce groupe. En réalité, "polyaniline" est le nom d'une famille de polymères qui peuvent être décrits par la formule représentée sur la Fig. I- 2. Cette formule a été vérifiée, entre autres, par les études spectroscopiques de *Wudl* et al [35, 36].

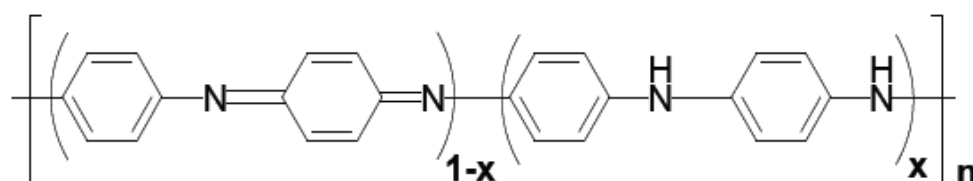


Figure I- 2: Formule générale des différentes formes de polyaniline base.

Trois formes principales de polyaniline peuvent être distinguées (fig. I- 3). Toutes ces formes montrent des propriétés spectroscopiques intéressantes, mais deux d'entre elles (une totalement réduite (a) et l'autre totalement oxydée (c) (fig. I- 3)) sont environnementalement instables.

La leucoéméraldine (a) (poudre blanche) est un agent fortement réducteur qui réagit facilement avec l'oxygène de l'air donnant l'éméraldine (b) comme produit [37]. La pernigraniline (c) (rouge-pourpre), poudre partiellement cristalline composée d'unités oxydées, subit facilement une dégradation de type hydrolytique à travers des scissions de chaîne [38]. L'éméraldine base (poudre bleue foncé d'une brillance métallique) qui est une forme semi-oxydée de la PANI, est stable dans l'air et peut être stockée pendant de longues périodes sans changements chimiques. L'éméraldine est la forme la plus étudiée de la polyaniline. C'est pourquoi dans la majorité des publications, les noms "polyaniline" et "éméraldine" sont utilisés de façon interchangeable.

Dans le cas de la PANI – contrairement aux autres systèmes conjugués – la contribution à la conjugaison est non seulement donnée par les électrons π des anneaux aromatiques (interaction π - π), mais aussi par les interactions entre les paires d'électrons isolées des atomes d'azote et les électrons π (interactions p - π). Il existe également, dans l'éméraldine base, des interactions relativement fortes entre les groupes amine et imine des chaînes voisines à travers

les liaisons hydrogènes [39, 40]. Ces phénomènes sont responsables de la difficulté de mise en oeuvre de la polyaniline dans sa forme base.

La dissolution partielle de la PANI base est possible seulement quand les interactions des liaisons hydrogène solvant – polymère remplacent les interactions interchaînes. Peu de solvants dissolvent l'émeraldine base. Citons par exemple le NMP (N-méthyl pyrrolidinone), le TMU (tetraméthylurea) et le DMA (N, Ndiméthylacetamide). La conjugaison aussi bien que la présence de liaisons hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans la majorité des solvants, mais sont aussi la raison de l'infusibilité de la PANI. Aux températures élevées (au-dessus de 400 °C) le polymère se décompose graduellement sans fondre.

La polyaniline dans sa forme base présente une conductivité électrique inférieure à 10^{-6} S/cm. La faible conductivité est limitée par la bande interdite (3.8 eV) entre les niveaux HOMO et LUMO. Il est possible de convertir par dopage la PANI en une forme conductrice.

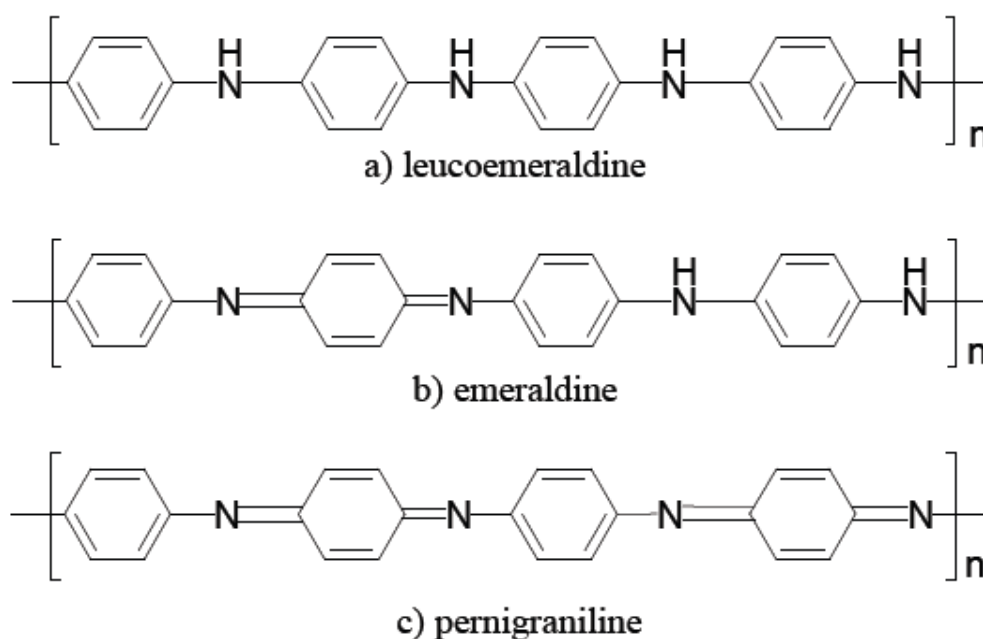


Figure I- 3: Formes principales de la polyaniline base.

V- 2- Méthodes de synthèse de la polyaniline

Les procédés de polymérisation de l'aniline et ses dérivées ont été étudiés pendant plus d'un siècle et plusieurs méthodes de synthèse ont été proposées (Annexe 1). Du fait que seule l'émeraldine base est stable dans les conditions ambiantes, les procédures de polymérisation

les plus connues visent la préparation de cette forme. L'oxydation ou la réduction de l'émeraldine donnera la pernigraniline ou la leucoéméraldine respectivement.

V- 3- Propriétés et applications :

La polyaniline est l'un des polymères conducteurs les plus importants et constitue un matériau très prometteur pour les batteries rechargeables [41,42], l'électrocatalyse [43–46], les dispositifs électrochromes [47,48], la conversion de la lumière en électricité [49] et l'immobilisation des enzymes [50]. Ceci est dû au fait que la polyaniline possède une bonne réversibilité redox, une bonne conductivité et stabilité dans les solutions aqueuses et l'air. Cependant, la conductivité et l'activité électrochimique de la polyaniline sont fortement affectées par la valeur du pH, qui limite ses applications. En effet, la polyaniline a une faible conductivité et activité électrochimique à un pH >4 [10,51] et son domaine potentiel d'utilisation diminue avec l'augmentation de la valeur du pH. Les méthodes de préparation de la polyaniline impliquent deux techniques principales (chimique et électrochimique) utilisant des milieux de protonation appropriés. La forme conductrice de la polyaniline (PANI) est protonée avec un acide. Le choix d'un acide particulier influence le matériau et les propriétés électriques de la PANI. Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique [52], les acides organiques tels que l'acide camphorsulfonique [53,54], l'acide dodecylbenzenesulfonique [55,56], l'acide naphthalenesulfonique [57] ou l'acide dinonylnaphthalenesulfonique [58]. Ces acides servent à la protonation de la PANI pour améliorer sa mise en œuvre et sa miscibilité avec d'autres polymères ou pour produire de nouvelles morphologies de PANI. En plus, certains milieux protonateurs (acides boriques et acétiques) peuvent entraîner des changements morphologiques intéressants [59]. Dans ce qui suit, nous détaillons quelques applications de la PANI.

V- 3- 1-Capteurs de détection de pollution dans l'air

En utilisant la polyaniline comme matériau conducteur à la surface des particules, des capteurs de détection de pollution ont été fabriqués. En effet, en présence d'ammoniac, la polyaniline passe d'un état conducteur à un état isolant et cette variation de la conductivité est traitée pour mesurer la concentration d'ammoniac dans l'atmosphère. Les essais ont montré que ce type de capteurs avait une grande sensibilité et était réversible (plusieurs utilisations

sans réétalonnage ni entretien). Des capteurs de CO, HCl, SO₂, Cl₂, NO₂, glucose et hémoglobine [60, 61, 62- 64] existent également. Ils ne sont pas chers et opèrent à température ambiante avec une sélectivité satisfaisante pour ces gaz.

V- 3- 2- Revêtements chauffants

A partir du même procédé que celui décrit dans l'application précédente, des revêtements chauffants peuvent être réalisés par l'utilisation de particules de polymères dont la surface est constituée de polyaniline. Quand un film de composite de polyaniline est soumis à un potentiel, sa température augmente. Inversement, celle-ci diminue quand le potentiel revient à zéro. L'uniformité de température à la surface du film a permis de démontrer la répartition homogène du polymère conducteur dans la matrice.

V- 3- 3- Matériaux pour les technologies énergétiques

La conductivité électronique de la PANI rend possible son utilisation en tant que cathode dans les batteries rechargeables. Ce matériau présente plusieurs avantages tels que: une facilité de fabrication, un faible coût, une légèreté de poids... Les propriétés redox de la PANI ont conditionné son application dans les batteries rechargeables en lithium mais la faible charge – décharge a entravé son succès dans ce domaine.

V- 3- 4- Dépôts de films minces

En microélectronique la PANI peut être utilisée comme dissipateur de charges pour la lithographie par faisceau électronique qui est une méthode d'écriture directe de haute résolution à l'échelle submicronique. Le chargement de la résistance d'isolation du faisceau d'électrons peut entraîner une déflexion du faisceau et donc une distorsion d'image. Pour palier à ce problème, des résistances ou couches conductrices doivent être utilisées. La PANI soluble dans l'eau a été utilisée par IBM comme solution de décharge [21].

V- 3- 5- Systèmes optoélectroniques et électrochromes :

La variation de l'absorbance de la PANI, rend cette dernière très attrayante pour fabriquer des systèmes d'affichage électro-optiques [65, 66]. La PANI présente toutes les couleurs du fait de ses différents états de protonation et d'oxydation. Les propriétés électrochromiques de ce matériau peuvent être exploitées facilement pour produire différents

dispositifs électrochromiques tels que afficheurs et fenêtres thermiques intelligentes (smart windows). Ces dernières absorbent les rayons de soleil et changent de couleur sous l'effet des rayons ou de la variation de température ce qui permet de se passer de l'utilisation d'un équipement d'air conditionné.

V- 3- 6- Utilisation en tant que membrane :

A cause de sa porosité, la PANI peut être vue comme une membrane et peut servir à séparer les gaz et liquides. Des films préparés chimiquement (sur substrats) sont perméables de façon sélective aux gaz [67]. Plus la molécule de gaz est grosse, plus la perméabilité à travers le film est faible.

V- 4- Matériaux composites à base de polyaniline et polyamide- Procédés de fabrication:

Différents systèmes composites ont été étudiés constitués de polymères usuels tels le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA), poly(vinyl alcohol) (PVA), poly(vinylidène fluoride)(PVDF), etc... [68,69]. De nos jours, de bonnes valeurs de conductivité sont obtenues avec ces systèmes. Cependant, les matériaux composites utilisant des polymères de nature basique (spécialement les polyamides) ne sont pas suffisamment étudiés. Les quelques études trouvées dans la littérature sur ce sujet montrent des résultats prometteurs [70-75]. Il est connu que la méthode de mise en œuvre détermine les propriétés des matériaux composites produits. Les méthodes les plus connues pour la production de composites contenant la PANI peuvent être réduites aux groupes suivants [72] :

- polymérisation chimique *in situ* de l'aniline dans la couche subsurfacique de la matrice ou en solution avec la matrice polymère.
- polymérisation de dispersion d'aniline en présence d'une matrice polymère dans une phase dispersée ou continue d'une dispersion.
- polymérisation électrochimique d'aniline dans la matrice couvrant l'anode.
- solution mélangeant des matrices polymères solubles et des polyanilines substituées.
- mélange sec suivi d'un procédé de fusion (mixage mécanique de PANI dopée avec des polymères thermoplastiques, puis fusion dans une presse à chaud ou une extrudeuse). Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses limitations. Le choix de la méthode dépendra des propriétés requises aux matériaux composites obtenus.

Références bibliographiques

- [1] Naudin C.-A., Clozza C., Charges, *Techniques de l'ingénieur*, A3220 (1987), 1.
- [2] Bourban P.E., Carlsson L., Mercier J.P., Manson J.A.E., Matériaux composites à matrice organique: Constituants, procédés, propriétés, Chapitre 2: Fibres de renfort p. 37, Presses polytechniques et universitaires romandes, (2004).
- [3] Dubois J.-C., Propriétés diélectriques des plastiques, *Techniques d'ingénieur*, AM3140 (2001), 1.
- [4] Norman R.H., Conductive rubbers and plastics their production, application and test methods, Published by Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York, (1970).
- [5] Hatano M., Kambara S., Okamoto S., *J. Polym. Sci.*, 51 (1961), S26.
- [6] Shirakawa H., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Chiang C.K., Heeger A.J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977), 578.
- [7] Chiang C.K., Fincher C.R., Park Y.W., Heeger A.J., Shirakawa H., Louis E.J., Gau S.C., MacDiarmid A.G., *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), 1098.
- [8] Chiang C.K., Druy M.A., Gau S.C., Heeger A.J., Louis E.J., MacDiarmid A.G., Park Y.W., Shirakawa H., *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978), 1013.
- [9] Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardini G.P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979), 635.
- [10] Diaz A.F., Logan J.A., *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980), 111.
- [11] Tourillon G., Garnier F., *J. Electroanal. Chem.* 135 (1982), 173.
- [12] Capistran J.D., Gagnon D.R., Antoun S., Lenz R.W., Karasz F.E., *Polym. Prepr.* 25 (1984), 282.
- [13] Aldissi M., Hou M., Farrell J., *Synth. Met.* 17 (1987), 229.
- [14] Aldissi M., *Polym. Plast. Technol. Eng.* 26 (1987), 45.
- [15] Bryce M.R., Chissel A., Kathirgamanathan P., Parker D., Smith N.R.M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987), 586.
- [16] Edwards J.H., Feast W.J., Bott D.C., *Polymer* 25 (1984), 395.
- [17] De-Paoli M.A., Waltman R.J., Diaz A.F., Bargon J., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 23 (1985), 1687.
- [18] Galvin M.E., Wnek G.E., *Polym. Commun.* 23 (1982), 795.
- [19] Mäkelä T., Pienimaa S., Taka T., Jussila S., Isotalo H., *Synth. Met.* 85 (1997), 1335.

- [20] Courric S., Tran V.H., *Polymer* 39 (1998), 2399.
- [21] Cottevieille D., Le Méhauté A., Challioui C., Mirebeau P., Demay J.N., *Synth. Met.* 101 (1999), 703.
- [22] Pomposo J.A., Rodriguez J., Grande H., *Synth. Met.* 104 (1999), 107.
- [23] Wojkiewicz J. L., Fauveaux S., Miane J. L. , Dielectric behavior and shielding properties of polyaniline composites, *IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics* (2001), 58.
- [24] Desai K., Sung C., Electrospinning nanofibers of PANI/PMMA blends, *Materials Research Society Symposium—Proceedings* 736 (2002), 121.
- [25] Paligova M., Vilcakova J., Saha P., Kresalek V., Quadrat O., Stejskal J., Electromagnetic shielding of epoxy resin composites containing carbon fibers coated with polyaniline base, *Annual Technical Conference—ANTEC, Conference Proceedings* 2 (2003), 2074.
- [26] Koul S., Chandra R., Newer compatible conducting polymeric composites for elimination of electromagnetic radiations, *Annual Technical Conference—ANTEC, Conference Proceedings* 3 (2004), 3139.
- [27] Barra G. M. O., Leyva M. E., Soares B. G., Sens M., *Synth. Met.* 131 (2002), 239.
- [28] Hong Y. K., Lee C. Y., Jeong C. K., Sim J. H., Kim K., Joo J., Kim M. S., Lee J.Y., Jeong S. H., Byun S. W., *Curr. Appl. Phys.* 1 (2001), 439.
- [29] Cao J., Chung D. D.L., *Carbon* 41 (2003), 2433.
- [30] Kuhn H. H., *Textile Chemist and Colorist* 29 (1997), 17.
- [31] Latheby H., B. M., A. M, D. Ph., *J. Chem. Soc.* 15 (1862), 161.
- [32] Krzysztof Bienkowski, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2006.
- [33] Green A.G., Woodhead A.E., *J.Chem. Soc.* 97 (1910), 2388.
- [34] MacDiarmid A.G., Chiang J. C., Halpern M., Huang W.S., Krawczyk J.R., Mammone R.J., Mu S.L., Somarisi N.L.D., Wu W., *Polym. Prepr.* 24 (1984), 248.
- [35] Lu F.L., Wudl F., Nowak M., Heeger A.J., *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986), 8311.
- [36] Vachon D.J., Angus R.O., Lu F.L., Nowak M., Liu Z.X., Schaffer H., Wudl F., Heeger A.J., *Synth. Met.* 17-19 (1987), 297.
- [37] Ray A., Asturias G.E., Kershner D.L., Richter A.F., MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Synth. Met.* 29 (1989), E141.
- [38] MacDiarmid A.G., Epstein A.J., *Fraraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989), 317.

- [39] Zheng W., Angelopoulos M., Epstein A.J., MacDiarmid A.G., *Macromolecules* 31 (1997), 2953.
- [40] Liao Y-H., Kwei T.K., Lewon K., *Macromol. Chem. Phys.* 96 (1995), 3107.
- [41] MacDiarmid A. G., Mu S. L., Somasiri N. L.D., Wu W., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1985), 187.
- [42] Oyama N., Tatsuma T., Sato T., Sotomura T., *Nature* 373 (1995), 598.
- [43] Oyama N., Ohnuki Y., Chiba K., Ohsaka T., *Chem. Lett.* 11 (1983), 1759.
- [44] Yano Y., Ogura K., Kitani A., Sasaki K., *Synth. Met.* 52 (1992), 21.
- [45] L. Duic, Z.Mandic, *J. Electroanal. Chem.* 335 (1996), 207.
- [46] Mu S.L., *Synth. Met.* 139 (2003), 287.
- [47] Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H., *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984), 293.
- [48] Batich C. D., Laitinen H. A., Zhou H.C., *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990), 883.
- [49] Dong Y.H., Mu S. L., *Electrochim.Acta* 36 (1991), 2015.
- [50] Mu S. L., Xue H.G., Qian B. D., *J. Electroanal. Chem.* 314 (1991), 7.
- [51] Huang W.S., Humphrey B. D., MacDiarmid A. G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 182 (1986), 2385.
- [52] Stejskal J., Gilbert R. G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 7474 (2002), 857.
- [53] Cao Y., Qiu J. J., Smith P., *Synth. Met.* 69 (1995), 187.
- [54] Long Y., Zhang L., Ma Y., Chen Z., Wang N., Zhang Z., Wan M. *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 24 (2003), 938.
- [55] Jia W., Segal E., Narkis M., Siegmann A., *Polym. Adv. Technol.* 13 (2002), 16.
- [56] Moulton S.E., Innis P. C., Kane-Maguire L. A. P., Ngamna O., Wallace G. G., *Curr. Appl. Phys.* 4 (2004), 402.
- [57] Zhang Z., Wei Z., Zhang L., Wan M., *Acta Mater.* 53 (2005), 1373.
- [58] Dominis A. J., Spinks G. M., Wallace G. G., *Prog. Org. Coat.* 48 (2003), 43.
- [59] Patil R. C., Patil S. F., Mulla I., Vijayamohanan K., *Polym. Int.* 49 (2000), 189.
- [60] Agbor N.E, Petty M.C., Monkman A.P., *Sens. Actuators, B* 28 (1995), 173.
- [61] Li X., Ju M., Li X., *Sens. Actuators, B* 97 (2004), 144.
- [62] Muhammed-tahir Z., Alocilja E. C., *Biosens. Bioelectron.* 18 (2003), 813.
- [63] Nicholas- Debarnot D., Poncin-Epaillard F., *Anal. Chim. Acta* 475 (2003), 1.

- [64] Pandey P.C., Singh G., *Talanta* 55 (2001), 773.
- [65] Norris I.D, Kane-Maguire L.A.P, Wallace G.G., *Macromolecules* 33 (2000), 3237.
- [66] Pron A., Osterholm J. E., Smith P., Heeger A. J., Laska J., Zagorska M., *Synth. Met.* 57(1) (1993), 3520.
- [67] Lindfords T., Kvarnstrom C., Ivaska A., *Electroanal. Chem.* 518 (2002), 131.
- [68] Anand J., Palaniappan S., Sathyanarayana D.N., *Prog. Polym. Sci.* 23 (1998), 993.
- [69] Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval S., *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003), 1701.
- [70] Neoh K.G., Tay B.K., Kang E.T., *Polymer* 41 (2000), 9.
- [71] Byun S.W., Im S. S. *Polymer* 39(2) (1998), 485.
- [72] Byun S.W., Im S.S., *Synth. Met.* 57 (1993), 3501.
- [73] Hong K. H., Oh K.W., Kang T. J., *J. Appl. Pol. Sci.* 92 (2004), 37.
- [74] Toppare L., *Tr. J. Chemistry* 21 (1997), 31.
- [75] Basheer R.A., Hopkins A. R., Rasmussen P. G., *Macromolecules*, 32 (1999), 4706.

Chapitre II
**Modélisation des propriétés
électriques dans les composites**
État de l'art

I- Introduction

On exige des matériaux de plus en plus de polyvalence dans des applications industrielles spécifiques telles que celles faisant intervenir des caractéristiques d'isolation thermique, sonore ou de tenue mécanique. Les matériaux plastiques sont largement employés dans ces applications industrielles du fait de leur facilité de mise en forme, de leur faible densité et de leur coût modéré. Une restriction à leur utilisation est leur faible conductivité électrique. L'idée de mélanger plusieurs matériaux permettrait de réunir en un seul matériau les caractéristiques des différents constituants. La conductivité électrique des composites est généralement caractérisée par sa dépendance de la fraction volumique de la charge. Ce deuxième chapitre a pour but d'introduire les notions de conductivité électrique et de percolation. Un des buts de notre travail étant d'élaborer des composites conducteurs à faible taux de charges, nous exposerons les différents paramètres pouvant aider à minimiser le seuil de percolation. Nous passerons également en revue les différentes théories et modèles permettant de décrire les propriétés électriques de mélanges réalisés avec deux types de matériaux.

II- Modélisation des mélanges composites

La prédiction de la permittivité effective et/ou de la conductivité des milieux composites n'est pas évidente. Néanmoins, depuis que la loi de *Maxwell-Garnett* a été établie, de nombreuses tentatives ont été faites pour évaluer les caractéristiques diélectriques effectives de tels systèmes [1].

En modélisation des mélanges conducteur-isolant, deux approches principales ont été poursuivies. La première approche implique le traitement du comportement diélectrique des mélanges sans prendre en considération les effets de la conduction des inclusions. La deuxième approche utilise les expressions décrivant les propriétés diélectriques complexes des mélanges diélectrique-diélectrique où la phase conductrice est traitée comme un matériau diélectrique avec de très fortes pertes. Dans ce deuxième cas, les théories de mélange concernant les composites diélectrique- diélectrique ont été étendues aux matériaux à fortes pertes, pour tenir compte des inclusions conductrices ; la permittivité complexe du mélange est calculée en supposant que la permittivité des inclusions conductrices est infinie. C'est ainsi qu'a été formulé mathématiquement le découplage de l'aspect diélectrique du phénomène de conduction. Dans la plupart des cas, il apparaît que seul les comportements statique ou

quasi statique (à basses fréquences) de tels mélanges diélectrique- conducteur ont été étudiés pour déduire la permittivité (sans pertes) statique ϵ_s et/ou la conductivité en courant continu (dc) σ_{dc} du mélange.

Dans la partie qui va suivre, nous allons nous intéresser à deux théories susceptibles de décrire le comportement de tels composites en fonction du champ électrique et de la composition :

- la théorie du milieu effectif introduite par *Bruggeman en 1935* [2], puis reprise par *Landauer en 1952* [3].
- la théorie de la percolation introduite par *Broadbent et Hammersley en 1956*, inspirée par le passage d'un fluide dans un milieu poreux [4].

III- Théorie du milieu effectif

Afin de prévoir et de calculer les propriétés des matériaux composites, différentes approches théoriques ont été développées. Les premières études quantitatives menées sur les matériaux hétérogènes sont très anciennes [5] et sont reliées au développement du concept de champ moléculaire de Lorentz [6]. Elles avaient pour objet le calcul de la constante diélectrique de milieux diélectriques hétérogènes. Pour cela, le milieu hétérogène est remplacé par un milieu homogène effectif ou équivalent de constante diélectrique effective ϵ_{eff} .

La théorie du milieu effectif de mélanges binaires ou d'ordre supérieur est basée sur le fait que chaque grain ellipsoïdal est, en moyenne, entouré par un mélange qui a la conductivité effective du milieu composite. Toutes les théories du milieu effectif utilisent les équations de Maxwell et se réduisent à une équation aux limites pour les très faibles fractions volumiques d'inclusion.

L'approche la plus simple consiste à remplacer un mélange hétérogène de deux constituants par un milieu modèle constitué d'empilements de couches alternées de matériaux purs [7] pour lequel on sait calculer les propriétés physiques (loi de mélange). L'encadrement de la propriété physique par ces deux bornes (couches en série ou en parallèle) est suffisant lorsque les propriétés des matériaux sont voisines. *Bruggeman* (1935) et *Landauer* (1952) [8] ont étudié le cas d'un mélange de particules sphériques de constantes diélectriques ϵ_1 , de concentration volumique p et de particules de constante diélectrique ϵ_2 et de concentration $(1-p)$. En faisant jouer un

rôle symétrique aux deux phases, ils ont calculé la constante diélectrique ϵ_{eff} du milieu effectif associé par la relation:

$$p \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_{eff})}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_{eff})} + (1-p) \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_{eff})}{(\epsilon_2 + 2\epsilon_{eff})} = 0 \quad (II-1)$$

L'équation (II-1) peut être étendue à la conductivité σ_c d'un milieu formé de sphères de conductivité σ_i et d'une matrice de conductivité σ_m :

$$p \frac{(\sigma_i - \sigma_c)}{(\sigma_i + 2\sigma_c)} + (1-p) \frac{(\sigma_m - \sigma_c)}{(\sigma_m + 2\sigma_c)} = 0 \quad (II-2)$$

Quand le contraste entre phases est très grand, cette modélisation devient inadaptée.

Lorsque σ_i est très supérieure à σ_m , cette théorie prévoit un « pseudo seuil de conduction » à la concentration volumique critique de particules sphériques conductrices p_c égale à 1/3 (au-delà de laquelle σ_c est non nulle lorsque σ_m est égale à zéro). Cette première approche permet de prévoir l'évolution des propriétés des composites lorsque la concentration en matériau conducteur varie. Par contre, on notera que les valeurs expérimentales de la concentration critique sont en général différentes de 1/3. Par ailleurs, la relation (II-2) est établie en supposant un comportement ohmique pour les particules. Le modèle est donc en principe inadapté aux comportements non linéaires.

III- 1- Equations

En utilisant les équations de *Maxwell*, la conductivité d'un milieu composite, où des grains isolants sont enfermés dans une matrice conductrice, est donnée par les relations suivantes [9]:

- pour une sphère :

$$\sigma_c(v) = \sigma_h \left(1 - \frac{3}{2} \cdot v\right) \quad (II-3)$$

- pour un ellipsoïde orienté :

$$\sigma_c(v) = \sigma_h \left(1 - \frac{v}{1 - \ell_f}\right) \quad (II-4)$$

- pour des ellipsoïdes orientés aléatoirement :

$$\sigma_c(v) = \sigma_h (1 - m_f v) \quad (II-5)$$

avec $\sigma_c(v)$ conductivité du milieu composite,

σ_h conductivité de la phase de plus forte conductivité

v fraction volumique de la phase de plus faible conductivité,

ℓ_f coefficient de dépolarisation pour les ellipsoïdes orientés dans le sens du courant,

m_f coefficient pouvant être calculé dans le cas où la phase de plus faible conductivité est parfaitement dispersée.

Ces expressions sont valables quand $v < 0.1$.

Beaucoup d'autres expressions existent dans la littérature spécialisée telle que l'équation de la conductivité d'un milieu symétrique (expression de *Bruggeman*), dans sa forme générale, pour les ellipsoïdes orientés, donnée par la relation [10]:

$$v \frac{\sigma_i - \sigma_c}{\sigma_i + \left(\frac{1-\ell}{\ell}\right)\sigma_c} + (1-v) \frac{\sigma_h - \sigma_c}{\sigma_h + \left(\frac{1-\ell}{\ell}\right)\sigma_c} = 0 \quad (\text{II-6})$$

Dans ce cas:

$$\ell_f = \ell,$$

où ℓ_f est le coefficient de dépolarisation des ellipsoïdes de forte conductivité.

σ_i : conductivité électrique de l'inclusion

Le terme $(1-\ell)/\ell$ est souvent écrit $v_c/(1-v_c)$, v_c étant la fraction volumique critique (seuil de percolation) où la phase conductrice (σ_h) forme, dès le départ, un chemin continu à travers le milieu $(1-v_c)$.

Le milieu asymétrique, envisagé par *Bruggeman*, peut être vu comme composé d'un nombre infini (en tailles), d'ellipsoïdes de tailles différentes encapsulées par le milieu. Le revêtement constitue une phase hôte ou une matrice hôte et l'intérieur de la particule correspond à une phase dispersée.

Quand la conductivité de la phase dispersée est nulle ($\sigma_i=0$), les expressions de *Bruggeman* (II-3), (II-4) et (II-5) deviennent, avec la relation (II-6), les suivantes :

- pour un ellipsoïde orienté :

$$\sigma_c = \sigma_h (1-v)^{1/\ell_f} \quad (\text{II-7})$$

- pour des ellipsoïdes orientés aléatoirement :

$$\sigma_c = \sigma_h (1 - v)^{m_f} \quad (\text{II-8})$$

Ici v est la fraction volumique de la phase dispersée isolante.

La théorie de *Bruggeman* asymétrique est largement utilisée dans le cas des émulsions (eau dans l'huile), des mousses et dans les phénomènes de percolation de l'eau enfermée dans le sol [2].

Ces équations et l'équation de *Bruggeman* symétrique vont constituer la base de la théorie du milieu généralisé développée par *Mclachlan* [11] dans le domaine des milieux composites conducteur -isolant fonctionnant dans le domaine des basses fréquences.

III- 2- Théorie du milieu effectif généralisé (GEM)

Mclachlan [11] a proposé une formule d'interpolation basée sur les équations de *Bruggeman* adaptée au cas où il y a des revêtements incomplets de la dispersion. Une forme généralisée des expressions précédentes a été proposée et constitue l'équation du milieu effectif généralisé (GEM). Elle s'écrit :

$$v \frac{(\sigma_i^{1/t} - \sigma_c^{1/t})}{(\sigma_i^{1/t} + A \sigma_c^{1/t})} + (1 - v) \frac{(\sigma_m^{1/t} - \sigma_c^{1/t})}{(\sigma_m^{1/t} + A \sigma_c^{1/t})} = 0 \quad (\text{II-9})$$

$$\text{où} \quad t = \frac{v_c}{1 - \ell_f} \quad (\text{II-10})$$

$$\text{où} \quad t = m_f \cdot v_c \quad (\text{II-11})$$

La constante A étant donnée par :

$$A = \frac{v_c}{1 - v_c} = \frac{1 - \ell_f}{\ell_f} \quad (\text{II-12})$$

A dépend du composite particulier ou du milieu. Cette équation n'est pas obtenue mathématiquement, mais déduite à partir d'observations expérimentales et doit être confirmée dans ses formes limites et validée sur divers types de milieux composites.

Si l'on est capable de calculer les coefficients de dépolarisation dans toutes les situations, la GEM devient une loi prédictive du comportement d'un mélange. C'est le cas des sphères diélectriques ou conductrices noyées dans une résine. Dans les autres cas, les paramètres inconnus sont déduits par un processus d'optimisation en

prenant comme valeur d'entrée les valeurs mesurées et en utilisant la GEM pour déduire les paramètres A et t associés, puis à partir des diverses relations, on remonte au terme de dépolarisation et de fraction volumique critique.

IV- La percolation :

La théorie de la percolation a été initialement introduite par *Broadbent* et *Hammersley* en 1956 [4] pour rechercher les conditions d'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux, d'où son nom qui rappelle le fameux percolateur du cafetier ! Elle permet une description statistique de systèmes constitués d'un très grand nombre d'objets occupant des positions aléatoires qui peuvent être connectés entre eux. Dans ces systèmes, la communication à grande distance est soit possible soit impossible, suivant le nombre d'objets connectés. Cette théorie couvre de nombreux domaines d'applications tels que, par exemple la propagation d'une épidémie, des feux de forêts ou des fissures, la conduction électrique dans un réseau aléatoire de résistances ou le transport de matière dans un milieu poreux, les transitions sol/gel dans les polymères, métal/supraconducteur ou isolant/conducteur dans les composites...

IV- 1- Définition:

La théorie de percolation donne une équation phénoménologique de la conductivité (ou la résistivité) d'un milieu composite près de la transition métal – isolant (ou conducteur parfait -conducteur).

Dans un milieu continu ou un continuum, la théorie de la percolation prédit que près d'une transition de phase métal -isolant ou autres, la conductivité (ou la résistivité) est proportionnelle à une loi de puissance décrite par $(1 - v/v_c)^t$ c à d :

$$\sigma_c \propto (1 - v/v_c)^t \quad (\text{II-13})$$

où v_c représente la fraction volumique au seuil de percolation, valeur critique qui est la caractéristique essentielle du phénomène de percolation, et t l'exposant critique qui dépend de la dimension D du système. La variation de la conductivité avec le taux de poudres conductrices n'est donc pas linéaire et dépend de la connectivité du système.

IV- 2- Propriétés :

Le caractère original de la percolation réside dans le fait que le passage de l'état isolant à l'état conducteur de l'ensemble s'effectue brusquement pour une valeur critique de la phase conductrice dans le mélange : c'est le seuil de percolation p_c . Ce phénomène, en fait, correspond à une transition de phase du second ordre pour laquelle il y a universalité des phénomènes critiques.

Dans le cas d'une répartition aléatoire à trois dimensions de sphères identiques, on montre que le seuil de percolation est de 35% en volume de sphères conductrices [12]. Ayant à faire à un problème de connectivité, on voit bien que c'est le volume des objets considérés qui est important. Quand à l'exposant critique, dans ce cas précis de sphères aléatoirement dispersées, il vaut 1.94 [13]. Le fait que cet exposant soit supérieur à 1, traduit bien le comportement critique de la percolation (dépendance non linéaire de la conductivité en fonction de la fraction volumique). Bien que la valeur de l'exposant t des composites soit souvent comprise entre 1.65 et 2, il est quelquefois possible de trouver des valeurs supérieures à 2.

De très fortes valeurs de t sont obtenues quand les particules conductrices ont des géométries extrêmes. Des valeurs de 1.95 sont obtenues avec des particules de carbone et des valeurs de 3.1 avec des cylindres fins de graphite enfermés dans une matrice de polymères [9].

La théorie de percolation donne des indications sur ce qui peut se passer lorsqu'on augmente la fraction volumique de la charge conductrice pour s'approcher de la fraction volumique critique, mais ne traduit pas toujours la réalité en donnant des valeurs précises de conductivité lorsque l'on s'approche du seuil de percolation (v_c).

IV- 3- Le concept de volume exclu

Si dans le cas d'objets isotropes, seule la fraction volumique joue un rôle pour la percolation, ce n'est plus le cas pour les objets anisotropes. En effet, pour ceux-ci, on comprend facilement qu'il ne suffit pas d'examiner le volume qu'ils occupent mais qu'il faut envisager le volume autour duquel on peut mettre un objet de même forme sans que les objets ne se touchent. Cette notion conduit à celle du volume exclu. Le volume exclu d'un objet est le volume autour de ce dernier dans lequel on ne peut pas trouver le centre d'un même objet identique sans que ceux-ci ne s'interpénètrent.

Balberg a utilisé le concept de volume exclu pour établir un critère de percolation valable pour les objets anisotropes [14]. La notion de volume exclu est alors plus utile

que celle de volume vrai. Le critère introduit par *Balberg* est le suivant : c'est le volume exclu qui atteint une valeur critique et non le volume vrai des objets constituant la phase conductrice.

Le critère de percolation pour des objets anisotropes de type bâton est :

$$AR \cdot v_c = 3 \quad (\text{II-14})$$

où AR est le facteur de forme des objets conducteurs et v_c la fraction volumique critique au seuil de percolation.

Ce critère de percolation permet, grâce à la fraction volumique critique au seuil de percolation, d'accéder à une bonne approximation du facteur de forme des objets conducteurs.

IV- 4- Percolation et conduction

La détermination de la conductivité électrique de systèmes désordonnés occupe une place centrale dans l'étude des phénomènes de percolation : son apparition dans un mélange isolant/conducteur est un critère direct d'existence d'une connectivité à grande échelle.

Les premières études traitant de la conductivité de ces matériaux avec la théorie de la percolation sont dues à *Last* et *Thouless* [15]. La conductivité d'un mélange isolant/conducteur n'étant possible qu'au dessus de p_c . *Kirkpatrick* a montré [16] qu'au voisinage du seuil, σ_c suit la loi de puissance s'écrivant :

$$\sigma_c \propto \sigma_0 |p - p_c|^t \quad \text{pour } p > p_c \quad (\text{II-15})$$

où σ_0 représente la conductivité de la phase conductrice.

t est l'exposant critique de conductivité au dessus du seuil.

Les valeurs admises pour t à 3D et 2D sont respectivement de 2 et 1.3 [16].

Dans le cas où les entités percolantes ne sont plus strictement conductrices ou isolantes mais bonnes ou mauvaises conductrices, la conductivité à $p < p_c$ est différentes de 0 [17]. Si on considère alors un milieu binaire aléatoire formé localement de zones de conductivités σ_h et σ_l il existe en fait trois régimes possibles (figure II-1) :

$$\sigma \propto \sigma_h |p - p_c|^t \quad \text{pour } p > p_c \quad (\text{II-16})$$

$$\sigma \propto \sigma_h (\sigma_l / \sigma_h)^u \quad \text{pour } p = p_c \quad (\text{II-17})$$

$$\sigma \propto \sigma_i |p - p_c|^{-s} \quad \text{pour } p < p_c \quad (\text{II-18})$$

avec σ_h et σ_l respectivement les conductivités du bon et du mauvais conducteur ($\sigma_l \ll \sigma_h$), et u est donné par la loi d'échelle de *Straley* [17] :

$$u = \frac{t}{s+t} \quad (\text{II-19})$$

s est un nouvel exposant de valeur voisine de 0.7 pour un système tridimensionnel et de 1.2 en dimension 2 [16].

Au dessous de la transition, le milieu est isolant et sa constante diélectrique diverge au seuil comme [18, 19] :

$$\varepsilon \propto |p - p_c|^{-s} \quad (\text{II-20})$$

En courant alternatif, la conductivité et la constante diélectrique sont fonctions à la fois de p et de la fréquence ω : $\sigma(p, \omega)$ et $\varepsilon(p, \omega)$.

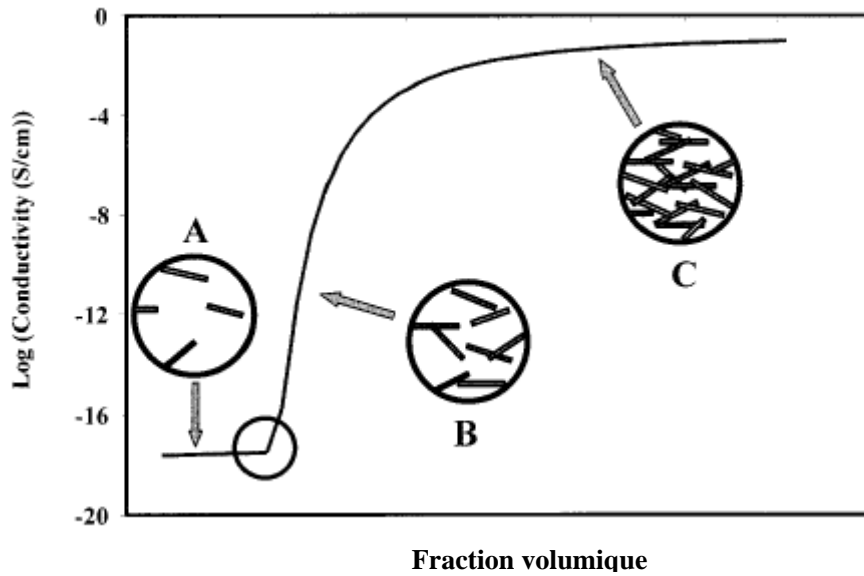


Figure II- 1 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fraction volumique des inclusions

Au seuil $p = p_c$, ces deux fonctions varient comme

$$\sigma(p_c, \omega) \propto \omega^x \quad (\text{II-21})$$

$$\varepsilon(p_c, \omega) \propto \omega^y \quad (\text{II-22})$$

avec
$$x = \frac{t}{s+t} \quad (\text{II-23})$$

et
$$y = \frac{s}{s+t} \quad (\text{II-24})$$

et
$$x+y=1 \quad [20] \quad (\text{II-25})$$

pour $p > p_c$ ou $p < p_c$, $\sigma(p, \omega)$ et $\varepsilon(p, \omega)$ sont constantes jusqu'à une fréquence ω_ξ au-delà de laquelle les comportements précédents doivent être observés asymptotiquement. ω_ξ varie avec $|p-p_c|$ et tend vers 0 avec $|p-p_c|$.

L'amas infini est constitué d'un squelette comprenant des liens doublement connectés – responsables de la percolation sur le réseau – et de liens connectés par une seule extrémité qui sont appelés bras morts et qui ne participent pas à la conduction en courant continu.

Ainsi, la conductivité fait apparaître une notion de géométrie liée à la connexité dans l'amas infini qui doit être prise en compte dans la théorie. Nous présentons donc ici quelques modèles qui ont été proposés pour décrire la géométrie de cet amas infini.

IV- 4- a - Modèle *Skal-Shklovskii-De Gennes* (SSDG) ou super réseau :

Le modèle du super réseau (SSDG) fut introduit indépendamment par *Skal et Shklovskii* en 1975 [21] puis par *De Gennes* en 1976 [22]. Le squelette de l'amas infini est décrit comme un ensemble de macroliens unidirectionnels reliant des « supers » nœuds.

IV- 4- b - Le modèle de nœuds, de chaînes et de boucles :

Ce modèle est surnommé NLB (nodes, links and blobs) dans la littérature et il a été introduit par *Stanley* en 1977 [23] et *Coniglio* en 1981 [24].

L'amas infini est constitué de liens simples reliant des boucles (blobs) elles mêmes composées de liens (links) et de boucles internes avec une structure auto similaire (invariance de la structure d'un amas par dilatation) . Sur les boucles et macroliens se trouvent de nombreux bras morts.

IV- 4- c - Le modèle fractal

Le modèle fractal a été introduit par *Kirkpatrick* [25] pour palier aux insuffisances des modèles précédents puis il a été complété par *Aharoni et al* [26]. Il

considère que le squelette de l'amas infini est constitué uniquement de boucles régulières interconnectées. La contribution des macroliens étant négligée.

On peut caractériser les objets ayant une telle géométrie par une dimension fractale qui n'est plus un entier : la masse M d'un amas contenu dans un volume N^D est telle que :

$$M = N^{d_f} \quad (\text{II-26})$$

où d_f est la dimension fractale [27].

Dans ce modèle, la dimension fractale de l'amas infini est liée aux exposants critiques par la relation [28] :

$$d_f = D - \beta/\nu \quad (\text{II-27})$$

et celle du squelette par :

$$d'_f = D - \beta'/\nu \quad (\text{II-28})$$

où β et β' sont respectivement les exposants de $P(p)$ et $P'(p)$, fractions de sites appartenant à l'amas infini ou au squelette.

Au seuil de percolation, on a : $d_f=1.9$ en 2D et 2.5 en 3D.

Le modèle fractal a permis d'établir un lien entre t et les autres exposants de la percolation par la relation suivante [25], [29], [30] :

$$t = \nu[(D-2) + (d_w - d_f)] \quad (\text{II-29})$$

où d_w est la dimension fractale d'une marche au hasard sur le réseau de percolation ($d_w=1.85$ en 2D et 2.75 en 3D [25]).

IV- 4- d - Les modèles de percolation sur un continuum

Afin de mieux tenir compte de la réalité, il est nécessaire de considérer que les « objets » appartenant au « bon conducteur » n'ont pas tous des résistances égales mais ont plutôt une distribution $f(R)$ de ces résistances. *Kogut* et *Straley* ont montré [31] en 1979 que certaines formes de distributions divergeant aux hautes résistances pouvaient donner lieu à des comportements apparents non universels analogues à ceux rencontrés expérimentalement ($t > 2$) et que l'exposant t est alors directement relié aux paramètres caractérisant la distribution. En 1985, *Halperin*, *Feng* et *Sen* ont montré [32] que de telles distributions peuvent exister dans un système où une phase conductrice est incluse dans une phase isolante. Ce modèle de « gruyère », appelé ensuite modèle RV(Random - Void), a été conçu pour mieux décrire aussi bien la circulation de l'eau dans les roches sédimentaires que la conductivité électrique dans

des composites dans lesquels de petites particules conductrices sont dispersées dans une matrice pouvant être représentée par un ensemble de particules isolantes beaucoup plus grosses [33].

Dans ce modèle où un désordre de position (le réseau n'est plus régulier) existe également, les liens conducteurs sont les interstices entre les grosses particules isolantes.

Le modèle RV a ensuite été généralisé [34] pour inclure le cas inverse (IRV) où les particules conductrices sont beaucoup plus grosses que les particules constituant la matrice isolante [35]. Celles-ci pouvant s'interpénétrer à des degrés divers, la distribution des résistances est alors due à la distribution des tailles des intersections.

Balberg a suggéré un troisième modèle [36], dans lequel il n'existe pas de réseau géométrique percolant continu alors qu'il existe un réseau électrique de percolation. Cette situation est possible quand la conduction se fait par l'intermédiaire de connexions par effet tunnel entre les particules [37, 38]

Prenant en compte les améliorations apportées aux premiers modèles de percolation, *Balberg* a repris des résultats expérimentaux de mesures de conductivité sur des milieux réels pour lesquels le comportement critique ne donne pas la valeur de l'exposant universel t (les valeurs trouvées sont généralement supérieures [39]) ; il a montré [40, 41] que cette non universalité peut s'expliquer dans tous les cas par une combinaison de ces modèles et d'une distribution non aléatoire des tailles des « vides » ou des particules dispersées dans la matrice.

IV- 5- Paramètres affectant le seuil de percolation dans les matériaux composites

La formation d'un réseau de percolation dans les mélanges matrice isolante/charges conductrices peut être influencée par des facteurs tels que la forme de la charge (bille, fibres, etc..), l'arrangement des inclusions au sein de la matrice (hétérogénéité du système) ou l'interaction énergétique entre les charges et la matrice. Aucun de ces facteurs n'est prépondérant l'un par rapport à l'autre. Leur importance est équivalente et leurs effets sont interdépendants. D'autres facteurs ont été étudiés dans la littérature et nous essayerons de dresser dans ce qui suit une liste aussi complète que possible sans pour autant prétendre donner une liste exhaustive.

IV- 5- a- Influence de la nature des charges

Le seuil de percolation dépend, en premier lieu, de la nature même des charges. En effet, le seuil de percolation d'un polymère de type PVC (polyvinyle chloride) chargé avec du noir de carbone est de 2 % en volume de ce dernier. Dans le cas du même polymère mélangé à du graphite, le seuil de percolation n'est atteint par contre qu'à environ 10 %. D'après *Agari et Uno* [42], cela est dû à la capacité du noir de carbone à former plus facilement une chaîne conductrice, que du graphite.

IV- 5- b- Influence de la nature de la matrice

Les différentes études réalisées ont montré que plusieurs propriétés de la matrice sont susceptibles d'influencer la conductivité électrique des mélanges :

1°) La viscosité de la matrice pendant le brassage:

Le comportement rhéologique d'un mélange lié à la consistance (viscosité) de la matrice dans laquelle sont introduites les charges, peut influencer la valeur du seuil de percolation. En effet, on comprend bien que, lors du mélange, suivant que la matrice se comporte comme une pâte caoutchouteuse ou comme un polymère peu visqueux, la répartition spatiale des charges s'en trouvera modifiée. Une évolution de la valeur du seuil de conductivité avec la viscosité est ainsi observée. Elle dépend cependant du système étudié: *Sumita et al* [43] ont trouvé une augmentation ou diminution du seuil de percolation selon les cas. De plus, dans le cas des charges présentant un certain degré de porosité, il sera plus ou moins facile, selon la valeur de la viscosité du polymère, de faire pénétrer dans les porosités des agrégats formés par les particules de charges.

2°) La cristallinité de la matrice dans le produit final:

On peut observer des effets liés à la structure de la matrice polymère dans l'état solide. Lorsque le polymère est semi cristallin, les charges sont essentiellement confinées dans les zones amorphes.

IV- 5- c- Influence de la taille des particules de charges

Pour un taux de charges donné, plus la taille des particules est faible, plus l'aire de la surface totale des particules est grande ; cela contribue à l'accroissement de la résistance totale de contact entre inclusion et matrice.

IV- 5- d- Influence de la forme de la charge

La formation d'un chemin conducteur dépend en premier lieu du taux volumique de charges introduites dans la matrice. Pour une répartition aléatoire de particules sphériques totalement impénétrables dans un milieu continu tridimensionnel, *Sher et al* [44] ont montré que la fraction volumique critique théorique avoisine les 0.15. *Gurland* [45] a montré qu'un réseau continu constitué de charges sphériques pouvant s'interpénétrer se développe dans le matériau polymère à partir d'une concentration volumique critique de 30 %. Cela se traduit expérimentalement par une brusque discontinuité de la valeur de la conductivité électrique d'un mélange composite dont les charges sont des sphères métalliques.

Pour des fibres aléatoirement dispersées, il est communément admis que la fraction volumique critique de charges décroît avec l'augmentation du facteur de forme *AR* défini comme le rapport de la longueur de la fibre sur son diamètre [46]. La raison est que pour une fibre d'un volume donné, la surface apparente de la fibre augmente avec l'accroissement du facteur de forme. Il existe donc une probabilité plus importante pour avoir des contacts physiques entre les fibres avec l'augmentation du rapport de forme. Ce qui revient à dire que plus le rapport de forme est grand, plus l'obtention d'un chemin conducteur est facilitée. Pour un rapport de forme de l'ordre de 100, la fraction volumique critique est inférieure à 0.2 selon *Bridge et al* [46].

IV- 5- e- Influence de l'orientation des charges

L'arrangement de charges dans la matrice est un facteur clé qui contrôle les performances du matériau composite abouti. Ce facteur n'est pas seulement lié à la technique particulière de mise en œuvre du matériau, mais aussi aux caractéristiques géométriques des charges, à la nature des charges et de la matrice et aux effets interfaciaux charges/matrice.

Il est évident que l'on ne peut pas parler d'orientation pour des charges de type sphérique. En revanche, pour des charges en forme de plaques ou de fibres, le caractère anisotropique de l'orientation peut s'avérer important. *Ueda et Taya* [47] ont trouvé que plus les fibres sont orientées aléatoirement, plus la fraction volumique critique est faible.

IV- 5- f- Rôle de l'adhérence sur la conductivité électrique des composites

Il est important de faire la part des différentes interactions qui existent au sein d'un matériau composite. Notamment durant l'étape de fabrication, c'est-à-dire lorsque le polymère est à l'état fondu. On peut considérer d'abord les interactions entre particules de charges, qui induisent la formation d'agrégats de ces particules. L'envergure du phénomène d'agrégation est gouvernée par l'amplitude des forces d'interaction qui agissent entre particules. Ces forces sont d'ailleurs aussi bien de nature répulsive (force hydrodynamique, forces électrostatiques pour des particules chargées) qu'attractive (*Van der Waals*). On notera pourtant que les forces de *Van der Waals* agissent à plus faible portée que les forces répulsives. En effectuant le bilan des forces agissant entre particules, on peut montrer qu'une augmentation du diamètre des charges (dans le cas de particules sphériques) ainsi qu'un taux de cisaillement élevé (durant l'étape de mélangeage) tend à réduire l'agrégation et donc la probabilité de formation d'un réseau de percolation.

L'autre type d'interaction concerne l'interaction adhésive entre les particules de charges et la matrice qui les entoure. Cette interaction résulte non seulement des interactions moléculaires, mais aussi des propriétés mécaniques des deux matériaux, de la forme et de la taille des charges. L'intensité de l'adhésion qui résulte de cette interaction peut être caractérisée d'un point de vue thermodynamique par l'énergie d'adhésion, qui est définie comme l'énergie nécessaire à la séparation de deux phases en contact.

Idéalement, la condition pour que l'énergie d'adhésion soit élevée est que le mouillage des charges par la matrice soit de qualité. En d'autres termes, cela revient à dire que les tensions de surfaces des deux matériaux en contact doivent être égales ou que l'énergie de surface de l'adhésif (polymère) soit plus basse que l'énergie de surface de l'adhérent (fibres d'aluminium par exemple). Néanmoins, cette condition n'est pas suffisante. Par exemple, on peut montrer qu'en dépit d'un excellent mouillage, la valeur de l'énergie d'adhésion entre des fibres de verre et du polypropylène est très faible [48].

En pratique, la valeur du seuil de percolation dépend de l'énergie d'adhésion matrice/charges. Plusieurs travaux font état de l'augmentation du seuil de percolation avec l'augmentation de la tension superficielle du polymère à l'état fondu. Cette énergie est caractérisée par l'interaction de la matrice avec les particules et l'accrochage éventuel des chaînes du polymère sur les surfaces solides ; elle dépend

par conséquent de la formulation des polymères et des réactions chimiques mises en jeu. Si l'énergie d'adhésion est trop faible les particules vont avoir tendance à s'agglutiner en formant des groupes d'amas indépendants. Au contraire, si elle est trop élevée, les particules ne parviennent pas à se regrouper pour former des amas. Elles sont alors isolées les unes des autres sans aucune possibilité de créer des chemins conducteurs. Il existe donc une certaine valeur de l'énergie d'adhésion pour laquelle l'agrégation des charges entre elles forment un réseau conducteur [49]. *Miyazaka* et al [49] proposent une relation dans le cas de particules sphériques, liant la fraction volumique critique aux tensions de surface des différents constituants et à l'énergie interfaciale d'adhésion.

L'apparition d'un chemin conducteur de particules de charges est associée à un mécanisme d'agrégation entre ces particules se produisant lorsque l'énergie interfaciale d'excès atteint une valeur critique. Cette valeur critique dépend de la tension superficielle du polymère, de l'énergie de surface et de la taille des particules.

Il doit être possible d'accroître l'interaction matrice/ particule, par l'ajout d'un agent de liaison qui va renforcer les liaisons chimiques entre les deux constituants. On peut citer les travaux de Lee [50,51], qui portent sur les mesures de résistivité électrique des mélanges constitués de poly- ϵ -caprolactone et de noir de carbone. Ces travaux ont montré une augmentation de la résistivité électrique de trois ordres de grandeurs avec la présence d'un agent de liaison dans le mélange.

Nishi [52] a conclu non pas au renforcement des interactions, mais à l'altération de la structure cristalline du poly- ϵ -caprolactone (par l'action de l'agent de liaison) ce qui a engendré cette baisse de conductivité électrique.

IV- 5- g- Influence du mode de préparation

1°) Le mélangeage:

Dans tous les cas, une étape dont dépendent beaucoup les propriétés ultérieures du composite est l'étape du mélangeage ou compoundage, au cours de laquelle les particules de charges sont introduites et dispersées dans la matrice organique [53].

La répartition des charges par rapport à la matrice dépend essentiellement de la taille des deux types de particules: dans le cas où elles ont des tailles similaires, la distribution se fait de manière aléatoire, dans le cas où les charges ont des tailles beaucoup plus faibles, il y a ségrégation des particules de tailles différentes (Figure II-

2). Donc, plus le rapport $d_{\text{particules matrice}}/d_{\text{charges}}$, noté η , est plus grand, plus le seuil de percolation est abaissé [54]. *Kuzy* [55] a également travaillé sur un mélange de particules de PVC et de poudre de cuivre. Le diamètre moyen des particules de cuivre est inférieur à $5\mu\text{m}$, tandis que celui des particules de PVC est compris entre 75 et $150\mu\text{m}$. L'étude de la conductivité électrique en fonction du taux de charges a permis d'établir un seuil de percolation avoisinant les 3% . Ainsi, la technique qui consiste à mélanger des matériaux poudreux dont le rapport des diamètres moyens est grand, permet d'atteindre un très faible seuil de percolation d'un ordre de grandeur inférieur à celui obtenu pour $\eta=1$.

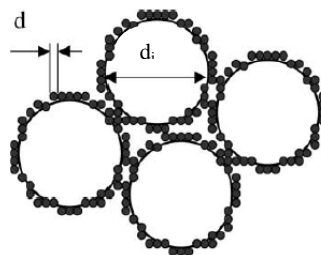


Figure II- 2: Représentation de la distribution supposée (phénomène de ségrégation) des particules de polymère et de métal (ayant des tailles d_i et d respectivement) pour un mélangeage mécanique de PVC/Ni.

2°) L'intensité du mélangeage: Il y a peu d'informations disponibles dans la littérature, on peut citer néanmoins les travaux de *Schuler* et al [56] qui ont permis de montrer l'influence du mode de préparation pour des échantillons composites constitués de noir de carbone et de résine époxy. Le pourcentage volumique de noir de carbone introduit dans la résine est de 0.3% et il ne fut constaté aucune augmentation de la conductivité du mélange. Ceci suppose qu'il n'y a pas eu formation d'un chemin conducteur de particules de noir de carbone. L'explication donnée par *Schuler* est que les particules chargées électriquement génèrent une barrière de potentiel qui les empêche de s'agglomérer. La solution préconisée est de surpasser cette énergie potentielle répulsive par l'application de contraintes de cisaillement suffisamment importantes dans le mélange. *Schuler* et al ont réussi de cette manière à abaisser le seuil de percolation à 0.06% . Mais si l'intensité du mélangeage est trop forte, deux autres effets peuvent au contraire provoquer une diminution de la conductivité électrique du mélange: tout d'abord, chaque particule de charge va tendre à être enrobée de polymère, ce qui ne va pas faciliter la formation de contacts entre elles; de

plus, il peut y avoir des ruptures de fibres, donc diminution de leur rapport de forme, ou désagrégation des structures dans le cas de noir de carbone. L'intensité du mélangeage peut donc mener à des effets inverses sur la répartition spatiale des charges dans la matrice: soit elle facilite, soit elle empêche la formation d'une chaîne conductrice.

3°) La durée du mélangeage: ce troisième facteur, non moins essentiel que les deux premiers, conduit aussi à une alternative sur la conductivité des matériaux composites [57]. Le tableau II-1 montre l'influence de la durée de mélangeage sur la conductivité électrique d'un polypropylène chargé de noir de carbone très structuré [58]. Pour une valeur critique de la durée du mélangeage, il apparaît un saut de conductivité électrique. Au-delà de ce seuil, le mélangeage conduit à une homogénéisation des charges dans la matrice donc à une augmentation de la résistivité du composite. Il est évident qu'une faible durée de mélangeage n'est pas suffisante pour permettre aux charges de se disperser dans la matrice pour former des chaînes conductrices.

$t_m(\text{min})$	5	10	15
Polypropylène+5 % de noir de carbone à haute structure	0.013	0.556	0.059
Polycarbonate+10 % de noir de carbone faiblement structuré	$<10^{-10}$	0.019	$<10^{-10}$

Tableau II- 1 : Conductivité électrique en fonction de la durée de mélangeage t_m (min) [58].

IV- 5- h- Autres moyens permettant de réduire le seuil de percolation

La plupart des facteurs influençant la conductivité électrique des composites sont inhérents à la composition même de ce mélange. Nous pouvons citer néanmoins des méthodes quelques peu différentes permettant d'abaisser le seuil de percolation d'un composite:

- Récemment une attention toute particulière a été portée sur l'idée d'incorporer des particules de charges dans un mélange de deux polymères immiscibles. L'idée sous-jacente consiste à permettre la répartition spatiale des charges dans un seul des deux

polymères, voire à l'interface de leurs phases [59]. Le mécanisme de la première distribution hétérogène est expliqué par une affinité préférentielle de la charge envers l'un des deux polymères. Zhang et al [60] ont ainsi effectué un mélange de polyéthylène haute densité avec du polypropylène isotactique dans lequel ils ont introduit des fibres de carbone. Ils ont montré que les fibres de carbone se répartissaient préférentiellement dans le polyéthylène haute densité. La conductivité électrique dans ce type de composite ne dépend pas seulement du mécanisme de percolation des fibres dans l'une des phases de polymères, mais aussi de la continuité de cette phase dans le mélange qui apparaît pour un taux volumique critique de polyéthylène (PE). En résumé, elle dépend d'un double mécanisme de percolation.

- Une autre manière de favoriser la création d'un chemin conducteur, à l'inverse de la première, consiste non pas à mélanger deux matrices immiscibles, mais deux types de charges bien distincts dans une seule et même matrice. L'idée est d'assurer l'interconnexion des particules de charges originelles, par l'intermédiaire d'un autre type de particules présentant un rapport de forme élevé [61].
- Enfin, nous pouvons citer les travaux de *Griffin* [62] qui, par l'application d'un champ magnétique externe, a permis de modifier - pendant l'étape de mise en œuvre du composite (moulage par injection)- l'orientation de particules ferromagnétiques dans un polyéthylène basse densité.

V- Conductivité électrique dans les composites et percolation : l'état de l'art

On trouve dans la littérature quatre classes principales de modèles de conductivité qui incluent les modèles statistiques, thermodynamiques, géométriques et les modèles orientés structure, décrits en détail par *Lux* [63]. Une brève description de chaque classe de modèles est donnée ci-après [64].

V- 1- Modèles de percolation statistique

La plupart des modèles trouvés dans la littérature sont de type percolation statistique. Ces modèles prédisent typiquement la conductivité selon la probabilité de contacts des particules dans le composite. Deux des premiers modèles de percolation souvent référencés étaient à l'origine proposés par *Kirkpatrick* [16] et *Zallen* [65]. Une matrice finie et régulière de points (tels que cubiques à faces centrées ou cubiques centrés) et de liens (entre les points) a été utilisée pour déterminer la concentration permettant d'avoir le phénomène de percolation.

Par simulation, il était possible de prédire les points et les liens qui appartenaient à un amas et de déterminer si cet amas joignait les frontières du système. Il était alors possible de prédire le seuil de percolation, mais des calculs supplémentaires étaient nécessaires pour convertir les valeurs prédites en fractions volumiques.

Le modèle proposé suit une loi de puissance de la forme suivante :

$$\sigma_c = \sigma_i (v - v_c)^t \quad (\text{II-30})$$

où σ_c est la conductivité électrique du composite, σ_i la conductivité électrique de la charge, v la fraction volumique des inclusions (charge), v_c la fraction volumique du seuil de percolation et t dépend des dimensions du réseau.

Ce modèle particulier n'était pas complètement précis dans le calcul de la conductivité électrique. Cependant, il est devenu la base pour beaucoup de modèles de conductivité apparus ultérieurement.

V- 2- Modèles thermodynamiques

Mamunya et al [66,67] ont étudié la conductivité d'un composite en fonction de la fraction volumique des inclusions pour différents polymères d'une manière qui leur a permis d'évaluer l'influence d'autres facteurs sur la conductivité. Ces facteurs incluent, entre autres, les énergies de surface de la charge et du polymère ainsi que la viscosité du polymère fondu. Le modèle résultant a montré que le comportement de percolation dépendait de l'interaction inclusion-polymère, en plus de la taille et de la quantité des inclusions.

Pour tous les points au-dessus du seuil de percolation, la conductivité du composite s'exprime par :

$$\log \sigma_c = \log \sigma_p + (\log \sigma_F - \log \sigma_p) \left(\frac{v - v_c}{F - v_c} \right)^k \quad (\text{II-31})$$

$$k = \frac{K \cdot v_c}{(v - v_c)^c} \quad (\text{II-32})$$

$$K = A - B\gamma_{mi} \quad (\text{II-33})$$

où σ_p est la conductivité électrique au seuil de percolation, σ_F la conductivité électrique du composite quand $v = F$ où F est la fraction volumique maximum de remplissage; γ_{mi} est la tension de surface interfaciale; A , B et c sont des constantes.

La valeur de k dépend de la fraction volumique des inclusions, du seuil de percolation et de la tension interfaciale calculée par l'équation de *Fowkes* [68] qui s'écrit sous la forme :

$$\gamma_{mi} = \gamma_m + \gamma_i - 2(\gamma_m^d \gamma_i^d)^{0.5} \quad (\text{II-34})$$

où γ_m est l'énergie de surface totale du polymère, (égale à la somme des énergies de surface dispersive et polaire du polymère); γ_i est l'énergie de surface totale de l'inclusion, qui est la somme des énergies de surface dispersive et polaire; γ_m^d est l'énergie de surface dispersive du polymère et γ_i^d est l'énergie de surface dispersive de l'inclusion.

Mamunya et al [66,67] ont utilisé une forme modifiée de l'équation de *Fowkes* pour déterminer γ_{mi} de leur système:

$$\gamma_{mi} = \gamma_m + \gamma_i - 2(\gamma_m \gamma_i)^{0.5} \quad (\text{II-35})$$

Ce modèle présente un bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales pour différents polymères chargés de noir de carbone.

V- 3- Modèles de percolation géométrique

Selon *Lux* [63], cette classe de modèles de percolation était destinée à l'origine pour prédire la conductivité des mélanges frittés de poudres conductrices et isolantes. L'hypothèse majeure est que pendant le processus de frittage, le matériau isolant forme des particules cubiques régulières, tandis que les particules conductrices s'arrangent de façon régulière sur la surface des particules isolantes. Les principaux paramètres utilisés pour déterminer la conductivité sont le diamètre des particules non frittées ou les longueurs de côté des particules isolantes frittées.

Un modèle bien connu dans cette classe est celui proposé par *Malliaris* et *Turner* [54]. Deux équations sont utilisées pour prédire deux fractions volumiques : une pour calculer le seuil de percolation et l'autre pour la fraction volumique à la fin de l'augmentation de la conductivité. Ces équations utilisent le diamètre des particules, la probabilité d'occurrence de longues chaînes de particules conductrices à la surface des particules isolantes et l'arrangement des particules conductrices à la surface des particules isolantes.

La comparaison avec des résultats expérimentaux a montré que ces équations n'étaient pas capables de prédire avec précision les fractions volumiques

V- 4- Modèles orientés structure

Les modèles orientés structure sont basés sur la construction physique du composite final. La conductivité électrique des matériaux composites est souvent affectée par les propriétés structurelles telles que le facteur de forme et l'orientation des inclusions. Ces propriétés sont typiquement un résultat des techniques de traitement employées pour élaborer le composite. Par exemple, le moulage par injection d'un composite causera un alignement des inclusions dans un polymère en raison du flux à travers le bec (nozzle) et le moule. L'alignement des inclusions peut donner différents résultats de conductivité, selon la direction de la mesure. Les procédés d'extrusion et moulage par injection peuvent aussi dégrader les inclusions, raccourcissant les longueurs.

Weber et Kamal [69] ont proposé deux modèles (contact bout à bout et contact entre fibres) tenant compte de la concentration des inclusions, dimensions, facteur de forme et orientation. Le système étudié consistait en des fibres de graphite couvertes de nickel dans le polypropylène. Le modèle bout à bout considère que l'échantillon consiste en des chaînes conductrices de fibres connectées de bout en bout dans une matrice polymérique et que les fibres sont alignées dans la direction du test de la conductivité électrique.

Un autre modèle proposé tient compte des contacts de fibre à fibre, de la longueur de fibre et de l'alignement des fibres à un angle θ de la direction du test de la conductivité électrique. L'équation résultante pour le contact peut être exprimée comme suit :

$$\rho_{c,long} = \frac{\pi d^2 \rho_f X}{4v_p d_c L \cos^2 \theta} \quad (\text{II-36})$$

$$X = \frac{1}{0.59 + 0.15n_c} \quad (\text{II-37})$$

$$v_p = \beta_0 v \quad (\text{II-38})$$

$$\beta_0 = \frac{v - v_c}{v_f - v_c} \quad (\text{II-39})$$

où $\rho_{c, long}$ est la résistivité longitudinale du composite, ρ_f la résistivité électrique de la fibre, X la fonction du nombre de contacts, d_c le diamètre du cercle de contact, d le diamètre de la fibre, L la longueur des fibres, n_c le nombre de contacts, v_p la fraction

volumique de fibres participant aux chaînes conductrices, θ l'angle d'orientation et v_i la valeur seuil à laquelle toutes les fibres participent aux chaînes.

Bien que certains modèles orientés structure puissent prédire avec précision la conductivité, une limitation majeure à tous les modèles de cette classe est qu'ils ne tiennent compte ni prédisent les interactions d'énergie de surface qui sont connues pour avoir un effet significatif sur la conductivité du composite. Le modèle thermodynamique de *Mamunya et al* [66] montre que la conductivité est reliée aux interactions de surface du polymère et des inclusions. Le modèle de *Mamunya et al* [66] donne le meilleur ajustement des données expérimentales parce qu'il tient compte du facteur de forme et de l'énergie de surface dans les calculs de conductivité. Cependant, il y a des limitations dans chaque modèle qui peut affecter de façon significative les calculs. Par exemple, dans le modèle de *Mamunya et al*, la structure du composite n'est pas considérée.

Le modèle de structure de *Weber et Kamal* [69] s'appuie sur des paramètres qui seraient très difficiles à mesurer expérimentalement et doivent être considérés ou calculés à partir de résultats expérimentaux. Les limitations de chaque modèle doivent être prises en compte puisqu'elles sont examinées pour des types de systèmes différents.

VI- Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de présenter les théories susceptibles de modéliser le comportement électrique des composites. Il apparaît au vu des recherches bibliographiques que deux théories permettent cette modélisation :

- la théorie du milieu effectif qui est adaptée dans le cas où les propriétés de la charge et de la matrice ne sont pas trop éloignées.
- la théorie de la percolation utilisable lorsque ce contraste de propriétés tend vers l'infini.

Références bibliographiques

- [1] Neelakanta P.S., Handbook of Electromagnetic Materials. Monolithic and Composite Versions and their Applications, Chapitre 6: composite dielectric materials with a discrete conducting phase, p. 163- 174, Florida Atlantic University, Boca Raton, Florida, 1995.
- [2] Mdarhri A., Thèse de doctorat, N° d'ordre : 3372, Université Bordeaux I, 2007.
- [3] Landauer R., *J. Appl. Phys.*, 23 (7) (1952), 779.
- [4] Aïssa A., thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures, Ecole centrale Paris, Paris, 2005.
- [5] Clerc J. G. G., Troussenoq J., *C. R. Acad. SC. Paris*, T 281 (13) (1975), 227.
- [6] Lorentz H.A., *Annalen der Physik und Chemie* 9 (1880), 641.
- [7] Hale D. K., *J. Mat. Sci.* 11 (1976), 2105.
- [8] Landauer R., *AIP conf. Proc.* 40(2) (1978), 1.
- [9] Priou A., *Techniques d'Ingénieur* AF3371 (1999),1.
- [10] Pecharromain C., Iglesias J. E., *Phys. Rev. B* 49 (11) (1994), 7137.
- [11] Mclachlan D. S., *J. Phys. C: Solid State Phys.* C21 (1988), 1521.
- [12] Mikhrajuddin A, Shi F. G., Chungpaiboonpatana S., Okuyama K., Davidson C., Adams J. M., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999), 309.
- [13] Bethune D. S, Kiang C. H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., *Nature* 363 (1993), 605.
- [14] Balberg I., Anderson C. H., Alexander S., *Phys. Rev. B* 30 (7) (1984), 3933.
- [15] Last B. J., Thouless D. J., *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), 1719.
- [16] Kirkpatrick S., *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973), 574.
- [17] Straley J., *J. phys. C: Solids State Phys.* 12 (1979), 3711.
- [18] Grannan D. M., Garland. C. J, Tanner D. B., *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981), 375.
- [19] Bergman D. J., Imry Y., *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977), 1222.
- [20] Gefen Y., Aharony A., S. Alexander, *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), 77.
- [21] Skal A. S., Shklovskii B. I., *Fiz. Tekh. Poluprov.* 8 (1974), 1586 – English transl.: *Sov. Phys. Semicond.* 8 (1975), 1029.
- [22] De Gennes P. G., *J. Physique Lett.* 37(1) (1976), L1.
- [23] Stanley H. E., *J. Phys. A.* 10 (1977), 1211.
- [24] Coniglio A., *Phys. Rev. Lett.* 46 (1981), 250.
- [25] Kirkpatrick S., *La matière mal condensée*, (1978), Ecole des Houches: North Holland publishing company, Amsterdam.

- [26] Aharony A., *Conf. Int. Systèmes désordonnés et localisation* (1981), Rome.
- [27] Mandelbrot B., *The fractal geometry of nature*, Freeman (1982), San Francisco.
- [28] Stauffer D., *Physics Reports* 54 (1) (1979), 1.
- [29] Stanley H. E., Coniglio A., *Phys. Rev. B.* 29 (1984), 522.
- [30] Hong D. C., Stanley H. E., Coniglio A., Bunde A., *Phys. Rev. B.* 33 (1986), 4564.
- [31] Kogut P. M., Straley J. P., *J. Phys. C: Solid State Phys.* 12 (1979), 2151.
- [32] Halperin B. I., Feng S., Sen P. N., *Phys. Rev. Lett.* 54 (1985), 2391.
- [33] Pike G. E., in *Electrical transport and optical properties of inhomogeneous Media*, *AIP Conf. Proc.*, American Institute of Physics 40 (1978), New York, 366.
- [34] Feng S., Halperin B. I., Sen P. N., *Phys. Rev. B.* 35 (1987), 197.
- [35] Mantese J. V., Webb W. W., *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), 2212.
- [36] Balberg I., *Phys. Rev. Lett.* 59 (1987), 1305.
- [37] Heaney M. B., *Phys. Rev. B.* 52 (1995), 12477.
- [38] Carmona F., Valot E., Servant L., Ricci M., *J. Phys. I France* 2 (1992), 503.
- [39] Carmona F., Mouney C., *J. Matter Sci.* 27 (1992), 1322.
- [40] Balberg I., *Phys. Rev. B* 57 (1998), 13351.
- [41] Balberg I., *Trends in Statistical Physics* 2 (1998), 39.
- [42] Agari, Y., Uno T., *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985), 2225.
- [43] Sumita M., Abe H., KayaKi H., Miyazaka K., *J. Macromol. Sci. Phys.* B25 (1986), 171.
- [44] Sher H., Zallen R., *J. chem. Phys.* 53 (1970), 3759.
- [45] Gurland J., *Trans. Metall. Soc.*, AIME 236 (1966), 642.
- [46] Bridge B., Tee H., *Int. J. Electronics*, 69 (6) (1990), 785.
- [47] Ueda N., Taya M., *J. Appl. Phys.* 60 (1986), 459.
- [48] Ott H. J., *Plastics and rubber processing and applications* 1 (1981), 9.
- [49] Miyazaka K., Watanabe K., Jojima E., Sumita M., Ishikawa K., *J. Matter. Sci.* 17 (6) (1982), 1610.
- [50] Lee J. C., Nakajima K., Ikihara T., Nishi T. J., *J. Appl. Polym. Sci.* 64 (4), 797.
- [51] Lee J. C., Nakajima K., Ikihara T., Nishi T. J., *J. Appl. Polymer Sci.* 65 (2) (1997), 409.
- [52] Nishi T., *Int. Polym. Sci. Technol.* 26 (3) (1999), 26.
- [53] Bujard P., *Inter. Society Conf. Thermal Phenom. Fabrication and operational electronics Components*, May (1988), Los Angeles, CA, 41.
- [54] Malliaris A., Turner D. T., *J. Appl. Phys.* 42 (2) (1971), 614.

- [55] Kuzy R. P., Corneliussen R. D., *Polym. Eng. Sci.* 15 (2) (1975), 107.
- [56] Schuler R., Petermann J., Schulte K., Wentzel H. P., *J. Appl. Polym. Sci.* 63 (13) (1997), 1741.
- [57] Cembrolla R. J., *Rubber Chem. Technol.* 56 (1983), 233.
- [58] Bigg D., *J. Rheol.* 38 (1984), 501.
- [59] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyazaka K., Nagakawa H., *Polym. Bull.* 25 (1991), 265.
- [60] Zhang C., Yi X. S., Yui H., Asai S., Sumita M., *Mater. Lett.* 36 (1998), 186.
- [61] Taipalus R., Harmia T., Zhang M. Q., Friedrich K., *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001), 801.
- [62] Griffin G. J. L., *Amer. Chem. Soc, Div. Org. Coatings Plast. Chem.* 34 (1) (1974), 4.
- [63] Lux, F., *J. Mater. Sci.* 28 (1993), 285.
- [64] Clingerman M. L., King J. A., Schulz K. H., Meyers J. D., *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002), 1341.
- [65] Zallen R., *The Physics of Amorphous Solids*, Chapter 4, Wiley (1983), New York.
- [66] Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V., *Compos. Interfaces* 4 (1997), 169.
- [67] Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V., *Dopov Akad Nauk Ukr* 5 (1991), 124.
- [68] Fowkes F. M., *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964), 40.
- [69] Weber M. E., Kamal M. R., *Polym. Compos.* 18 (1997), 711.

Chapitre III
Composites PA/PANI

I- Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les résultats que nous avons obtenus en utilisant différentes techniques de caractérisation (voir Annexe 2) tout en donnant les interprétations les plus pertinentes possibles des phénomènes observés. Dans une première partie nous traiterons les données relatives aux films PA6/ PANI puis nous aborderons dans une seconde partie les composites conducteurs en volumes sous forme de poudres et de films.

II- Films composites PA6/PANI conducteurs en surface

II- 1- Elaboration de composites conducteurs en surface

Pour obtenir des films polymères composites conducteurs, le film matrice est d'abord immergé dans l'aniline distillée. Les mesures gravimétriques du changement de masse durant cette 1^{ère} phase sont effectuées avec une balance hermétique Mettler AE100. Les films pesés au préalable sont plongés dans l'aniline pour une durée bien déterminée. Ils sont ensuite retirés de la solution, lavés avec le *n*-Hexane pour éliminer le surplus d'aniline à la surface des films puis séchés entre deux papiers filtres. Après exposition à l'air ambiant, la masse des films est mesurée puis ces derniers sont replongés dans la solution d'aniline et laissés pendant un temps bien déterminé dépendant du contenu d'aniline désiré.

Le degré de gonflement α_0 est calculé en tenant compte des changements de la masse du film:

$$\alpha_0 = \frac{(m - m_0)}{m_0} \cdot 100\% \quad (\text{III-1})$$

où m_0 et m sont la masse initiale du film et la masse du film gonflé respectivement.

Le procédé de gonflement dans la matrice, décrit par les étapes ci-dessus est poursuivi jusqu'à obtention du pourcentage en masse d'aniline fixé selon les buts de la recherche.

Les films polymères gonflés sont ensuite soumis à la polymérisation de l'aniline dans une solution oxydante d'APS (Ammonium persulfate). Afin d'obtenir la polymérisation sur une seule surface du film, la construction de la cellule (Fig. III- 1) a été faite de façon à isoler une surface du film de la solution oxydante. Le film est placé dans la cellule qu'on remplit de solution oxydante. A la fin du processus, le film vert transparent obtenu est retiré de la solution. Il est lavé avec de l'eau distillée et placé dans un appareil Soxhlet pendant 24 heures pour extraire (en utilisant du *n*-Hexane) les restes d'aniline n'ayant pas réagi et les résidus de la réaction. Cette procédure est suivie par un séchage du film pendant 24 heures sous vide dynamique dans un four Bioblock Scientific 45002 jusqu'à obtenir une masse stable.

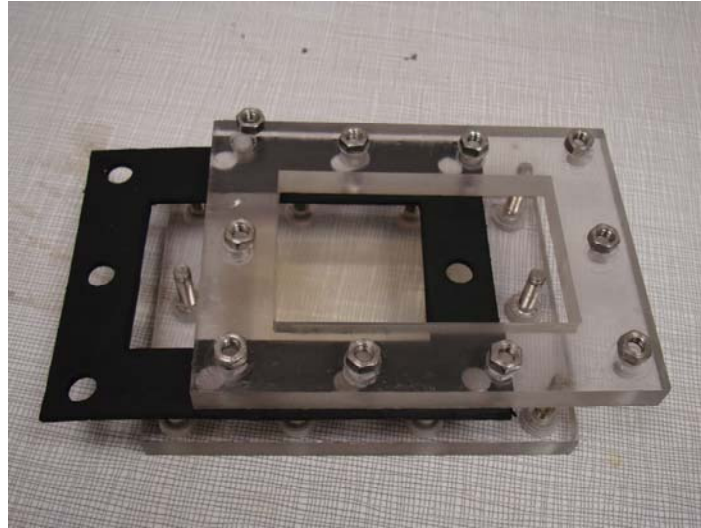


Figure III- 1 : Cellule utilisée pour polymériser l’aniline sur une seule surface du film.

II- 2- Conditions de préparation des films de PA6

Les conditions de préparations des films de PA6 conducteurs en surface sont regroupées dans le tableau III- 1.

<i>aniline (%)</i>	<i>Durée</i>			
	<i>Imprégnation</i>	<i>Polymérisation</i>	<i>Extraction</i>	<i>Séchage</i>
1	1 h	4 h. 45 mn	-	-
1.24	20 mn	13 h	24 h. 15 mn	22 h. 40 mn
1.63	1 h	13 h. 20 mn	24 h. 15 mn	24 h. 02 mn
2.48	64 h. 55mn	1 h	-	-
3	2 h. 15 mn	1 h. 10 mn	-	-
4.23	4 h. 58 mn	1 h. 05 mn	23 h. 35 mn	24 h
4	5 h. 15 mn	1 h. 30 mn	-	-
5	-	-	-	-
8	15 h	20 mn	24 h	24 h
9	15 h. 30 mn	20 mn	24 h	24 h
10	-	20 mn	24 h	24 h
15	24 h	20 mn	24 h	24 h

Tableau III- 1: Conditions de préparation des films PA6/PANI-HCl conducteurs en surface.

II- 3- Propriétés électriques

La conductivité de surface des films a été vérifiée par la technique de déclin de potentiel après chargement de la surface des échantillons par décharge couronne sous une tension de pointe de 5 kV (Fig. III- 2- a) et 6 kV (Fig. III- 2- b).

La Figure III- 2 montre l'évolution du potentiel de surface en fonction du temps écoulé depuis la fin du chargement électrostatique pour des films de PA6/PANI. Pour le film avec une concentration de 1% d'aniline, on remarque une courbe de déclin classique (Figure III- 2- a). Il existe des charges résiduelles à la surface indiquant que le film présente une résistance électrique au mouvement des porteurs de charges à la surface. L'augmentation de la concentration d'aniline jusqu'à 4 wt. % améliore le déclin de charges qui devient plus rapide comparé à l'échantillon précédent.

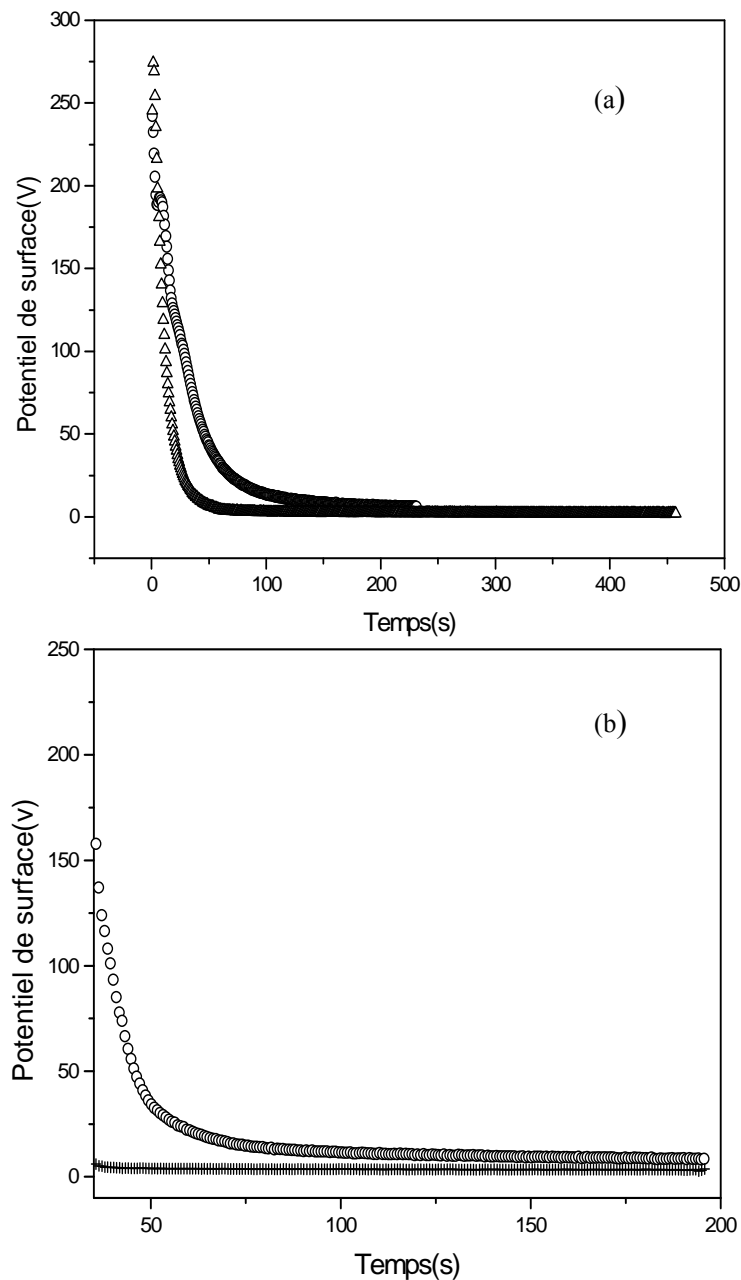


Figure III- 2: Courbes de déclin de potentiel à la surface de films composites contenant différentes concentrations d'aniline (a) $V_p = 5$ kV (○: 1 wt.%, △: 4 wt. %), (b) $V_p = 6$ kV (○: 1 wt. %, +: 9 wt. %)

Les charges sont dissipées en un plus court laps de temps, signifiant ainsi que la conductivité de surface a été améliorée.

Le film avec une concentration de 9 % en masse d'aniline montre un potentiel de surface nul (Figure III- 2- b). Ceci peut s'expliquer par la dissipation des charges électrostatiques dans un temps très court en raison d'une amélioration de la conductivité de la surface suite à l'augmentation de la concentration d'aniline et donc de la polyaniline. L'intervalle de temps entre la fin de chargement et le début de mesure a été estimé à environ 30 s, cette durée est suffisante pour dissiper toutes les charges électrostatiques implantées en surface par la décharge couronne. La technique de déclin de potentiel a été aussi utilisée par *Gornicka et al* [1] qui ont montré que l'ajout d'une faible quantité de nanoparticules d'argent améliorerait les propriétés antistatiques des revêtements polymères.

En conclusion, la formation de chemins conducteurs serpentant la couche superficielle des films peut se produire pour une quantité suffisante de PANI et amènerait à un écoulement plus rapide des charges électrostatiques implantées. Ces résultats suggèrent que ces films contenant seulement une faible concentration d'aniline peuvent être utilisés avec succès comme films antistatiques avec une faible concentration d'aniline.

II- 4- Propriétés diélectriques :

L'existence d'une couche conductrice de PANI à la surface des films de PA6, suggère l'existence d'une polarisation due à l'accumulation des charges de conduction dans les amas conducteurs en plus des dipôles de la matrice et de la PANI (N-H). En effet, sous l'effet d'un champ électrique, les charges s'accumulent à l'interface couche conductrice/couche isolante ainsi qu'à l'interface des inclusions conductrices et de la matrice isolante. Ce phénomène est connu sous le nom de polarisation interfaciale Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [2]. La polarisation MWS est une conséquence de la différence entre la constante diélectrique et la conductivité des inclusions (PANI) et celles de la matrice polymère et peut induire des phénomènes de relaxation.

Les propriétés diélectriques des films de PA6/PANI ont été explorées [3] en utilisant le spectromètre diélectrique. Les films ont été pliés et placés entre deux électrodes en contact avec le côté isolant des films.

La figure III- 3 montre l'évolution en fonction de la fréquence de la partie réelle ϵ' de la permittivité de films obtenus pour différentes concentrations d'aniline. La figure révèle une dispersion diélectrique: une diminution rapide de ϵ' est observée aux basses fréquences suivie d'une évolution constante aux hautes fréquences. Une diminution de la permittivité

diélectrique en fonction de la fréquence est observée pour tous les échantillons quand la fréquence du champ appliqué augmente. Ceci peut s'expliquer par la difficulté des dipôles présents dans le système à se réorienter assez rapidement et à suivre la fréquence du champ électrique appliqué [4].

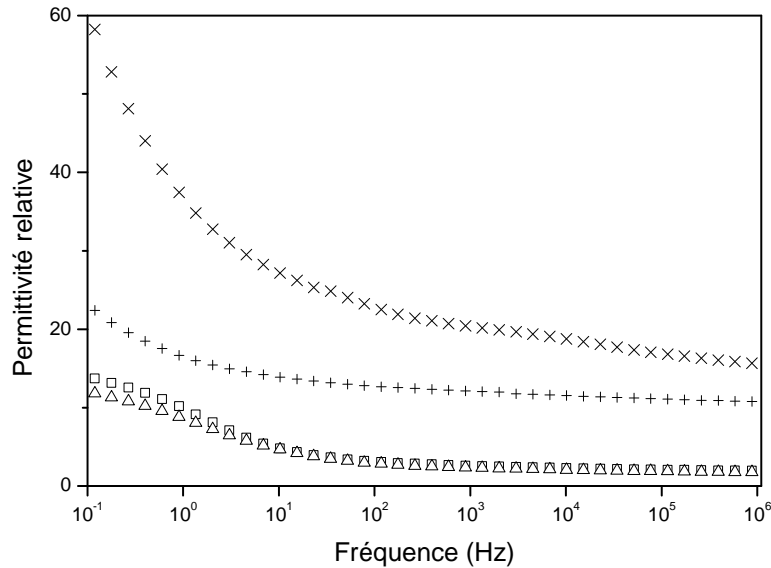


Figure III- 3 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour des films de PA6 contenant différentes concentrations en masse d'aniline: □: 3 wt. %, △: 4wt. %, +: 5 wt. %, x: 10 wt. %.

Le taux de changement de ϵ' à une fréquence donnée n'est pas uniforme. On remarque par ailleurs une brusque augmentation de la constante diélectrique quand la fraction volumique des inclusions dépasse 4 % en masse. Une relation non linéaire entre les valeurs de ϵ' et la fraction volumique des inclusions est observée. En effet, quand les inclusions conductrices sont dispersées dans le polymère isolant, la constante diélectrique des composites augmente avec l'augmentation de la fraction volumique des inclusions comme prévu par la théorie [5].

Ce comportement est confirmé par la figure III- 4 représentant la dépendance fréquentielle de la permittivité des films pour différentes concentrations d'aniline à $T = -110$ °C. Au contraire du PA6 pur, avec des composites chargés avec des inclusions conductrices, la quantité de charges accumulées va augmenter à cause de l'apparition d'une polarisation aux interfaces PA6/inclusions. De ce point de vue, la constante diélectrique des composites sera plus élevée que celle du PA6 pur et augmentera avec l'augmentation de la concentration des inclusions. En effet, la constante diélectrique des composites est fonction de sa capacitance, qui à son tour est proportionnelle à la quantité de charges stockées sur les deux surfaces de l'échantillon soumis au champ électrique [6].

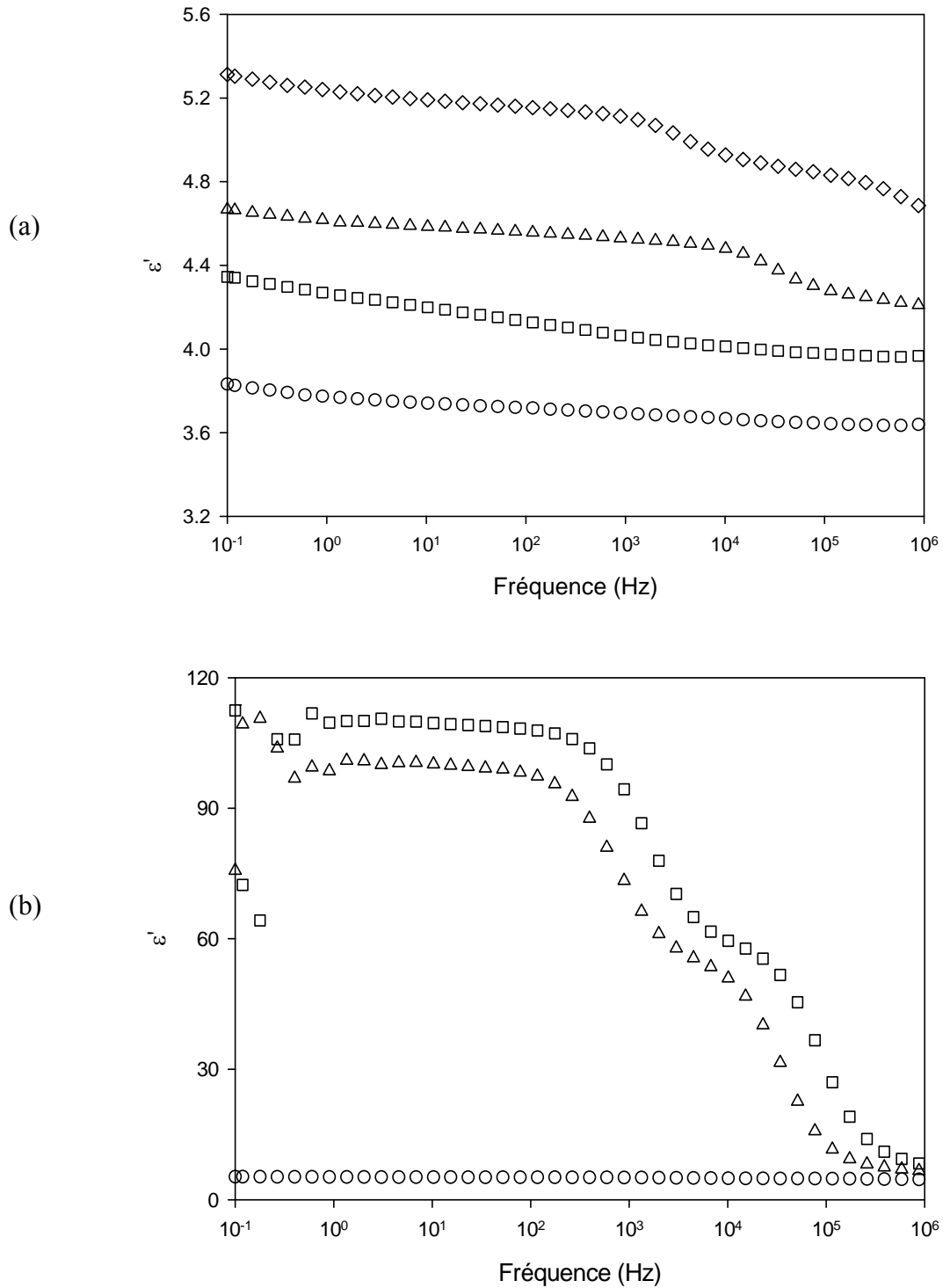


Figure III- 4: Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence pour des films de PA6 contenant différentes concentrations d'aniline à $T = -110$ °C, (a) ○: film vierge, □: 0.57 wt. %, △: 5.3 wt. %, ◇: 10 wt. %, (b) ○: 10 wt. %, □: 13 wt. %, △: 15 wt. %.

Pour des concentrations supérieures à 10%, les valeurs élevées de ϵ' (à basses fréquences) sont dues à l'hétérogénéité de l'échantillon. Dans le cas des matériaux composites, ceci est attribué au fait que des régions conductrices sont entourées de régions isolantes, ce qui entraîne l'augmentation de la polarisation interfaciale révélée par une diminution abrupte de ϵ' . Pour des concentrations plus élevées, les courbes montrent un phénomène de relaxation à travers la présence de plusieurs épaulements. Ce phénomène est clairement observé sur les courbes de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité (Fig. III- 6).

Les valeurs de ϵ' obtenus dans cette étude sont intéressantes et révèlent qu'une concentration seuil de PANI existe pour le comportement diélectrique de ces composites. La constante diélectrique, mesurée à 0.1 Hz augmente d'environ 5 à 120 en augmentant la quantité d'aniline de 10 à 13 % seulement. Un comportement similaire a été obtenu par Ho et al [7]. Une première théorie a attribué la permittivité élevée à basse fréquence à la polarisation de porteurs de contre-ions (counter-ions) associée à la charge superficielle fixe des particules [8,9], alors que des travaux ultérieurs l'ont relié plutôt à la polarisation de la double couche électrique par des processus électrocinétiques [10]. Les nanocomposites polymères ayant des constantes diélectriques élevées sont des candidats prometteurs en tant que diélectriques destinés à la technologie des composants passifs encastrés compatibles avec les circuits imprimés organiques. Dans ce type de circuits, les condensateurs sont encastrés sans occuper l'aire de surface des cartes de circuits intégrés [11]. Ils peuvent aussi remplacer les céramiques ferroélectriques à constante diélectrique élevée qui sont peu flexibles [12]. Rappelons que les polymères conducteurs de constante diélectrique élevée sont développés par l'industrie électronique en réponse au besoin du découplage terre-alimentation pour sécuriser l'intégrité des signaux de grande vitesse et réduire les interférences électromagnétiques. D'un autre côté, la fabrication de condensateurs en films minces sur des modules multi-puces est essentielle pour réduire les circuits dans les systèmes électroniques de très grande vitesse. Ceci montre que le développement d'un composite polymère de constante diélectrique élevée, compatible avec le substrat est un challenge majeur pour la technologie des condensateurs intégrés [7]. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'élaboration de composites de PANI et à certains mélanges PANI/polymère à constantes diélectriques élevées [7, 11, 13]. Des valeurs de constante diélectrique élevées s'étendant entre environ 200 et 1000 ont été rapportées pour des composites de PANI/PVA (Poly Vinyl Alcohol) [7]. Dans notre cas et comme le montre la figure (III- 5), nous avons pu atteindre une permittivité de l'ordre de 4000 à une fréquence de 0.1 Hz et une température $T= 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour un film de PA6/PANI élaboré avec 4 wt. %

d'aniline. Ce résultat n'est cependant pas observé pour des concentrations plus élevées ou pour d'autres températures.

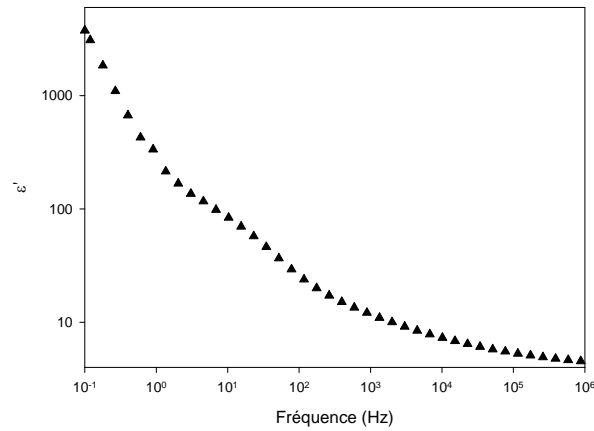


Figure III- 5: Constante diélectrique d'un film PA6/PANI à $T= 30\text{ °C}$ ($p= 4\text{ wt. \%}$).

La figure III- 6 représente la dépendance fréquentielle de ϵ'' pour des films composites PA/PANI, le spectre du film vierge est donné à titre de comparaison. Les spectres sont tracés à 163 K car à température plus élevée, le processus de relaxation α et la conductivité ionique masquent toutes les relaxations.

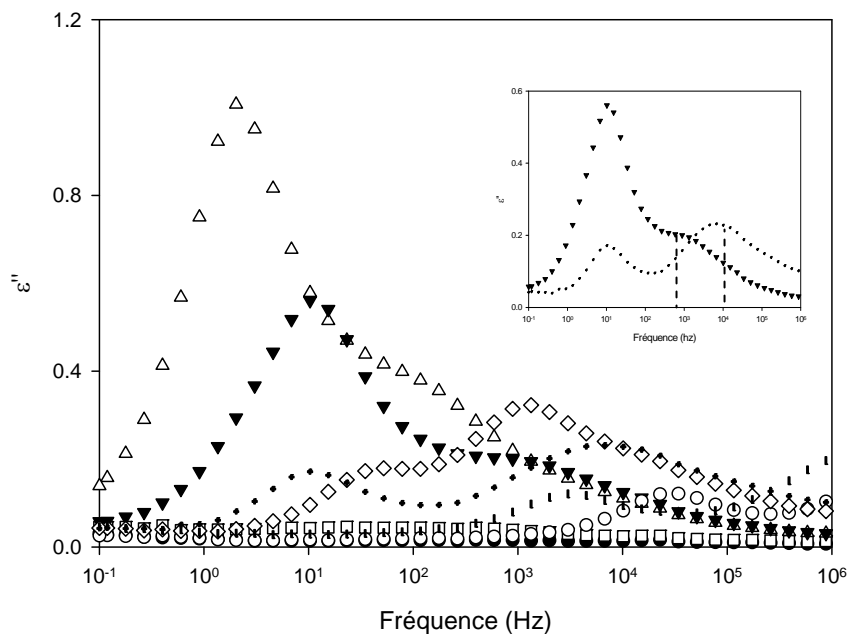


Figure III- 6 : Evolution de ϵ'' en fonction de la fréquence pour des films de PA6 contenant différentes concentrations d'aniline à $T=-110\text{ °C}$, ●: film vierge, □: 0.57 wt. %, △: 3 wt. %, ▼: 4 wt. %, ○: 5.3 wt. %, ◇ : 8 wt. %, + : 9 wt. %, | : 10 wt. %. L'encadré montre l'évolution de la fréquence de relaxation en fonction de la concentration d'aniline et donc de la conductivité du composite.

Dans les polymères conducteurs et leurs mélanges, les processus de relaxation sont assignés aux sauts et/ou oscillations de charges autour des centres d'épinglage fixes (Pinning center) [14-15]. Comparées au film vierge, les courbes de variation de ϵ'' en fonction de la fréquence montrent que la présence de PANI dans le film induit des pics de relaxation apparaissant sur le spectre de chacun des échantillons contenant plus de 0.57 wt. % d'aniline. Le premier pic centré à une fréquence caractéristique f_{\max} diminue d'intensité et se décale vers les hautes fréquences pour des concentrations croissantes d'aniline jusqu'à 8 % en masse. Par ailleurs, l'intensité du pic de relaxation supplémentaire observé aux hautes fréquences et qui est lié à la présence de porteurs de charges dans la couche contenant la PANI [16] qui devient de plus en plus conductrice, augmente avec l'augmentation de la concentration d'aniline. L'augmentation de la fréquence caractéristique signifie un temps de relaxation plus court ($\tau = 1/f_{\max}$). Ceci est compatible avec une augmentation de la mobilité des porteurs de charges [15]. Cette hypothèse a été vérifiée par des mesures de conductivité. Dans le cas général des relaxations de polarisation d'interface mettant en jeu une phase conductrice et une phase isolante, la fréquence de relaxation est proportionnelle à la conductivité du matériau conducteur [17]. Ceci est bien vérifié pour les échantillons à 4 et 9 % d'aniline, leur fréquence caractéristique est de l'ordre du kHz et de 10 kHz respectivement (Figure de l'encadré)

II- 5- Morphologie des films composites PA6/PANI

La corrélation entre les propriétés électriques et la microstructure des films composites est déduite des observations faites par microscopie électronique à balayage (MEB) et par diffraction de rayons X.

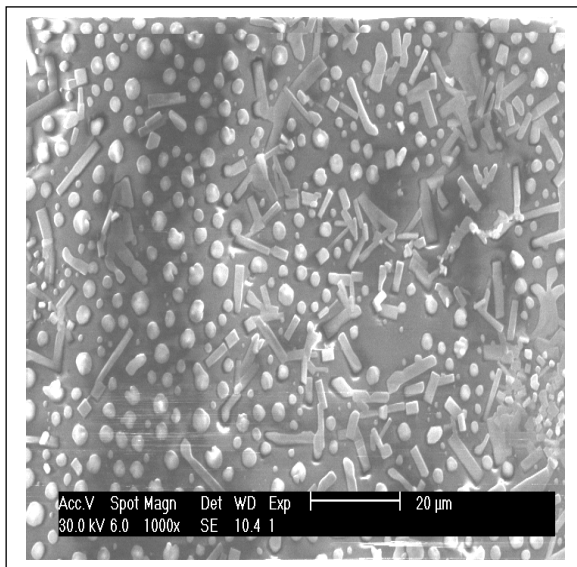
Le seuil de percolation dans les composites est relié à l'homogénéité du mélange des constituants. Les résultats précédents peuvent être expliqués en se basant sur la morphologie de ces composites. C'est dans ce sens que la caractérisation par microscopie MEB a été menée et que les images MEB ont été prises.

La figure III- 7 montre des images MEB typiques de la surface de films composites PA6/PANI. Nous remarquons clairement l'existence de deux phases dans le film polymère antistatique (ASPF): l'une est constituée de particules de PANI qui forment des amas (zones claires) et l'autre contient le PA6 (zones sombres). À une concentration de 1 % en masse (Fig. III- 7- a), la surface affiche une dispersion bimodale de PANI dans laquelle aussi bien des fibres que des sphères coexistent.

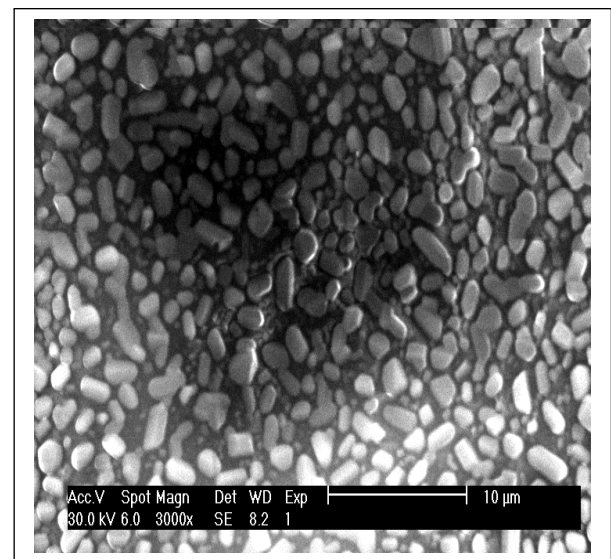
Au contraire, l'échantillon de la figure III- 7- b montre un meilleur niveau de dispersion et de structuration des particules conductrices de PANI dans la matrice polyamide. Cependant, à

cette concentration de 3 % en masse d'aniline, la permittivité des échantillons est relativement faible comparée à celle des échantillons élaborés avec 10 wt. % d'aniline. Une concentration relativement élevée de PANI est donc nécessaire pour former un réseau de PANI qui génère un composite continu plus électriquement conducteur.

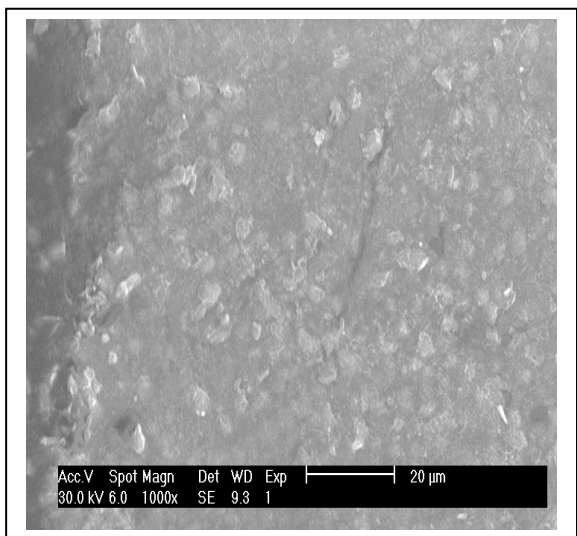
Les images c et d de la figure III- 7 montrent une homogénéité croissante de nos composites à travers l'uniformité apparente de la surface des films. Une structure assez uniforme est obtenue et des grains de forme irrégulière commencent à former un réseau conducteur continu qui est responsable de la faible résistivité à la surface des films. Cette faible résistivité de surface est confirmée par l'allure des courbes du déclin de potentiel de surface plus rapides



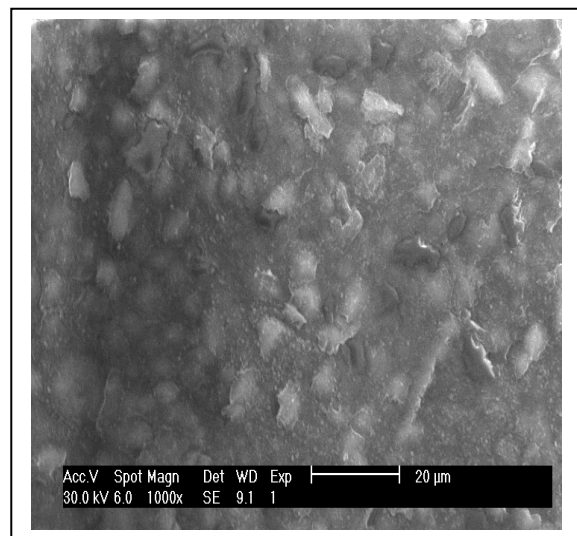
(a)



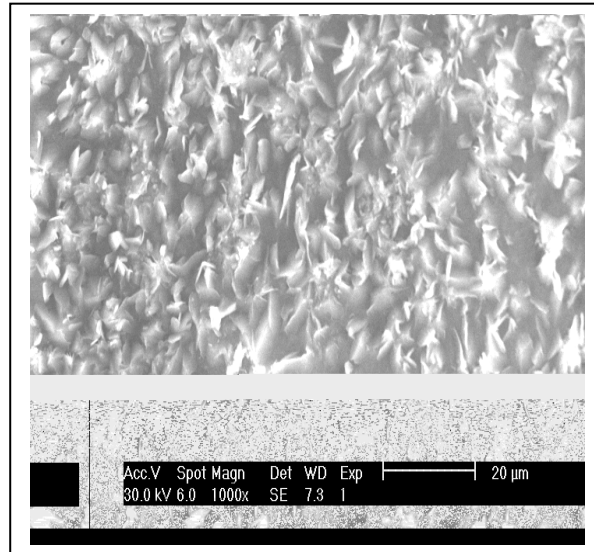
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III- 7: Images MEB de films polymères antistatiques contenant différentes concentrations d’aniline: (a) 1wt. %, (b) 3 wt. %, (c) 9 wt. %, (d) 10 wt. %, (e) 15 wt. %.

obtenues sur des films chargés par décharge couronne et contenant 4 % et 9 % en masse d'aniline (Figure III- 2). À 15 % en masse d'aniline, la surface du film est entièrement couverte de PANI comme indiqué par la Figure III- 7- e. Cela signifie que la conductivité superficielle va augmenter considérablement pour de fortes concentrations de PANI.

Ce comportement sera aussi décrit par la permittivité en fonction de la fréquence pour l'échantillon contenant 10 wt. % d'aniline et plus. Les grains de PANI bien dispersés forment des mini-condensateurs dans ces composites. Ainsi, la valeur élevée de la constante diélectrique observée peut être attribuée à l'accumulation de ces mini condensateurs. Comme ces grains sont noyés dans la matrice polyamide, la charge associée à une particule individuelle est localisée à cette particule et ne peut sauter à une particule adjacente. La distance entre les particules est réduite quand le contenu de PANI augmente. Une distance inter-particule plus petite facilite le bond de la charge d'une particule à un autre, d'où une perte diélectrique et une conductance croissantes.

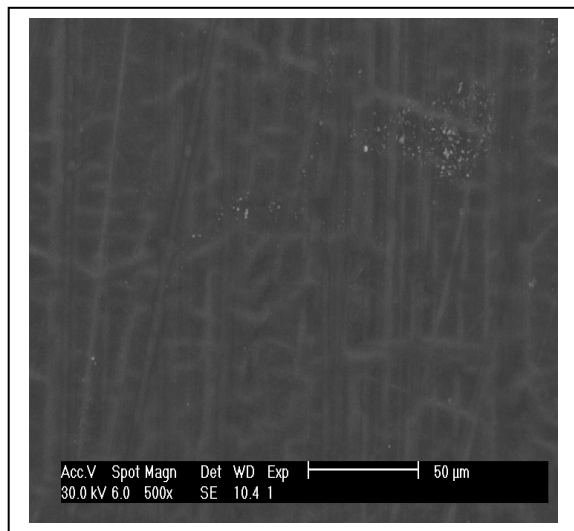
Sur un autre volet, signalons que le processus de polymérisation dans les films de PA12 dure plus longtemps. En effet, la couleur verte caractéristique de la formation de la polyaniline apparaît pour des temps de polymérisation plus longs (Tableau III- 2), traduisant leur faible processabilité.

Les images MEB ne sont pas aussi claires que celles des films de PA6 probablement à cause de la faible conductivité de surface des films de PA12. On peut néanmoins suivre le processus

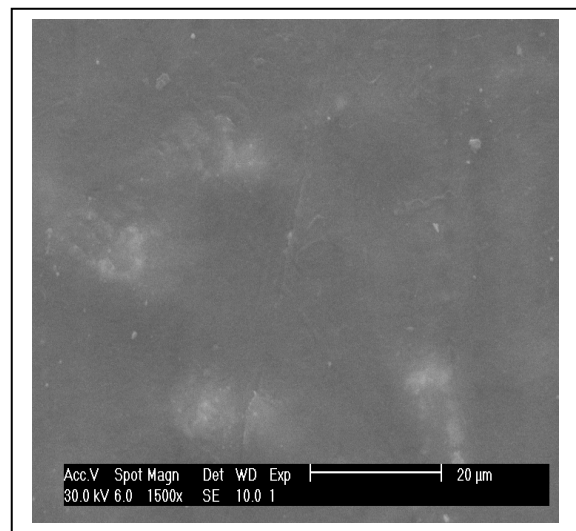
de percolation dans ces films. A une concentration d'aniline de 0.1 % (Fig. III- 8- a), les particules de PANI sont très dispersées dans la matrice.

<i>Aniline</i> (%)	<i>Durée</i>			
	<i>Imp.</i>	<i>Polym.</i>	<i>Extr.</i>	<i>Séch.</i>
0.10	5 h. 25 mn	45 mn	24 h. 55 mn	20 h. 45 mn
3	1 h. 05 mn	18 h. 10 mn	70 h. 30 mn	
6.10	1 h. 12 mn	1 h. 30 mn	23 h. 05 mn	23 h. 10 mn
10	3 h. 30 mn	30 mn	26 h. 05 mn	20 h. 45 mn
12.68	18 h	1 h. 05 mn	69 h. 25 mn	

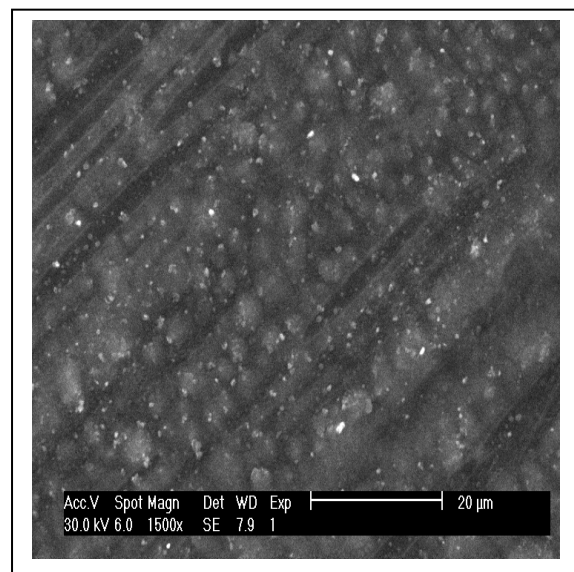
Tableau III- 2 : Conditions de préparation des films PA12/PANI-HCl conducteurs en surface.



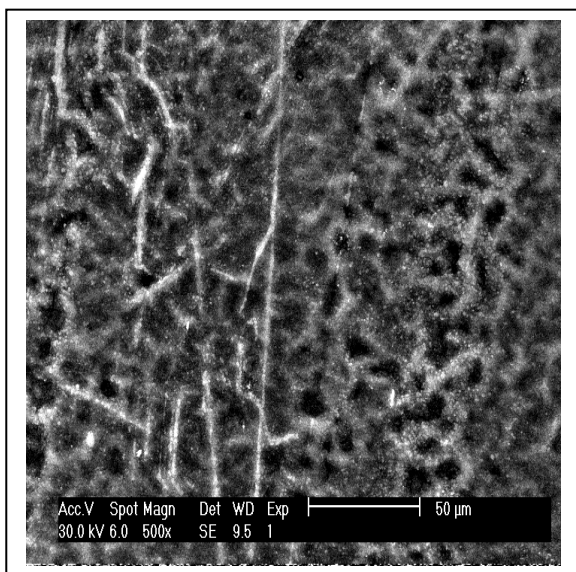
(a)



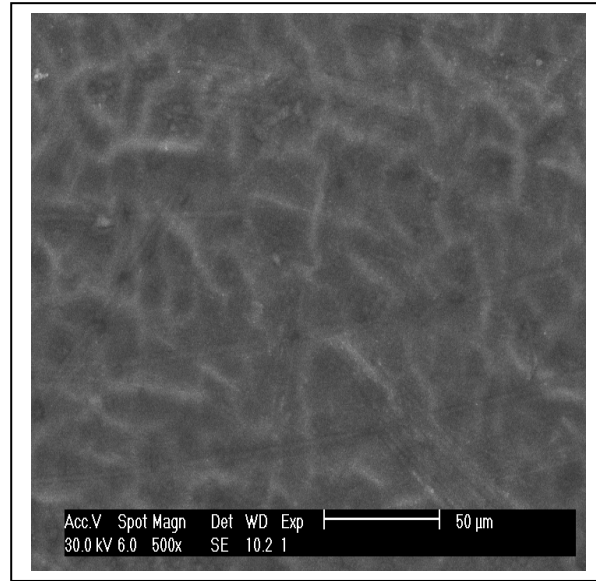
(b)



(c)



(d)



(e)

Figure III- 8 : Images MEB de films ASP de PA12 contenant différentes concentrations d'aniline: (a) 0.1 wt. %, (b) 3 wt. %, (c) 6.1 wt. %, (d) 10 wt. %, (e) 12.68 wt. %.

Des amas dispersés commencent à se former à partir d'une concentration de 3% révélés par les taches plus claires sur l'image (b) de la figure (III- 8). Une structure plus organisée est obtenue avec 6.1 % d'aniline, des grains uniformes apparaissent.

Comme le montre les images MEB, la majorité des grains de PANI sont bien dispersés dans la matrice polyamide. A 10% d'aniline, un réseau de PANI est clairement établi, une structure poreuse couvre la surface du film. Aucun changement significatif n'est observé au delà de cette concentration et à 12.68 %, une structure enchevêtrée couvre la surface du film (e). Ces images confirment la rugosité de la couche de PANI [18]. Des images similaires ont été obtenus par HO et al [7], qui ont trouvé que les particules de PANI formées avec de faibles concentrations d'aniline-DBSA (tels les composites contenant 7 % de PANI) s'agglomèrent et forment des amas de PANI de tailles variables dispersés dans la matrice. Haba et al [19] ont observé qu'au début de la polymérisation du complexe d'aniline-DBSA, les images montrent des amas consistant en des particules de PANI sphériques. Au fur et à mesure de la polymérisation, les vides entre ces particules sont rempli, formant une surface lisse de PANI agglomérée (taille de particule ~ 50-100 nm).

Sur la figure III- 9- a nous avons reporté les courbes de diffraction de rayons X obtenus sur des films de PA6 contenant des concentrations d'aniline variant de 1 à 15 %. Toutes les courbes présentent un pic de cristallisation à une valeur 2θ d'environ 24° . Ce pic est caractéristique de la polyaniline dans sa forme sel d'émeraldine et correspond à l'orientation

(200) [20]. Pour le film élaboré avec 15 % d'aniline, on observe l'apparition de pics supplémentaires à 16.49° , 14.23° correspondant à l'orientation (010) [21] et 6.12° . Des résultats similaires ont été également obtenus par Schnitzler et al [22] sur des composites oxyde/PANI. Dans ce dernier travail, la présence de ces pics de diffraction a été attribuée à la formation d'une nouvelle phase.

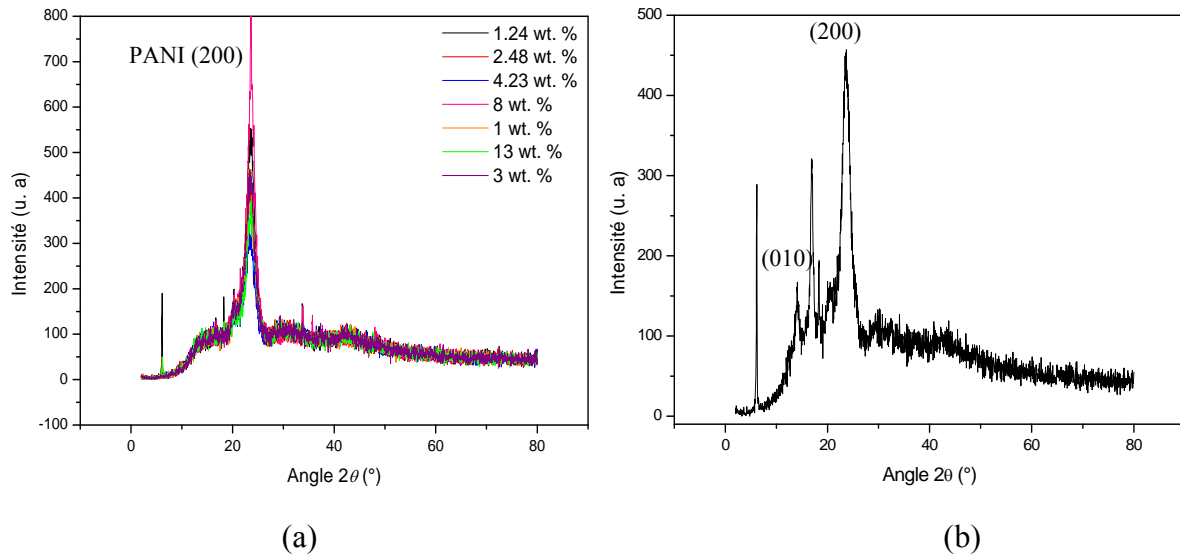


Figure III- 9 : Courbes de diffraction RX des films de PA6/PANI (a) pour différentes concentrations d'aniline, (b) pour 15 % d'aniline

Signalons que *Gurunathan* et al [23] ainsi que *Feng* et al [24] ont aussi observé de nouveaux pics dans les composites d'hybrides formés par le TiO_2 colloïdal et la polyaniline et qu'ils ont attribués à un arrangement plus ordonné du polymère dans les échantillons composites, en comparaison avec la polyaniline pure [24]. Dans notre cas, ceci pourrait indiquer un ordre cristallin additionnel introduit par l'interaction de la polyaniline présente en grande quantité avec la matrice. En plus de la cristallinité intrinsèque de la polyaniline protonée, le pic de diffraction à 14° est probablement introduit par le surfactant dopant tel qu'il a été rapporté pour les poudres de polyaniline-sodium Alginate [25].

II- 6- Etat de surface des films

Les mesures d'angles de contact effectuées sur les films de PA6 et PA12 ont donné les courbes de la figure III- 10. Malgré les fluctuations liées à la méthode de mesure, on observe une diminution de l'angle de contact pour le système PA6-Eau avec l'augmentation de la concentration d'aniline jusqu'à la valeur de 9 % traduisant une amélioration de la mouillabilité des films liée à la rugosité des films qui augmente avec la croissance des amas

de PANI. Au delà de cette concentration, l'angle de contact augmente avec un taux d'aniline croissant. En effet, la rugosité des films diminue en raison de l'uniformité de la surface des films vérifiée par les images MEB et où on voit des surfaces totalement couvertes de PANI. Un comportement similaire est observé en utilisant le Formamide avec toute fois des angles plus faibles. Pour les films PA12, à travers les fluctuations d'angles il est possible de déceler une diminution progressive de l'angle de contact en fonction du taux d'aniline, jusqu'à une valeur approximative de 12 % à partir de laquelle l'angle de contact commence à augmenter, cette concentration correspond à la quantité nécessaire pour couvrir la surface du film de PANI, comme le montre la figure III- 8- e.

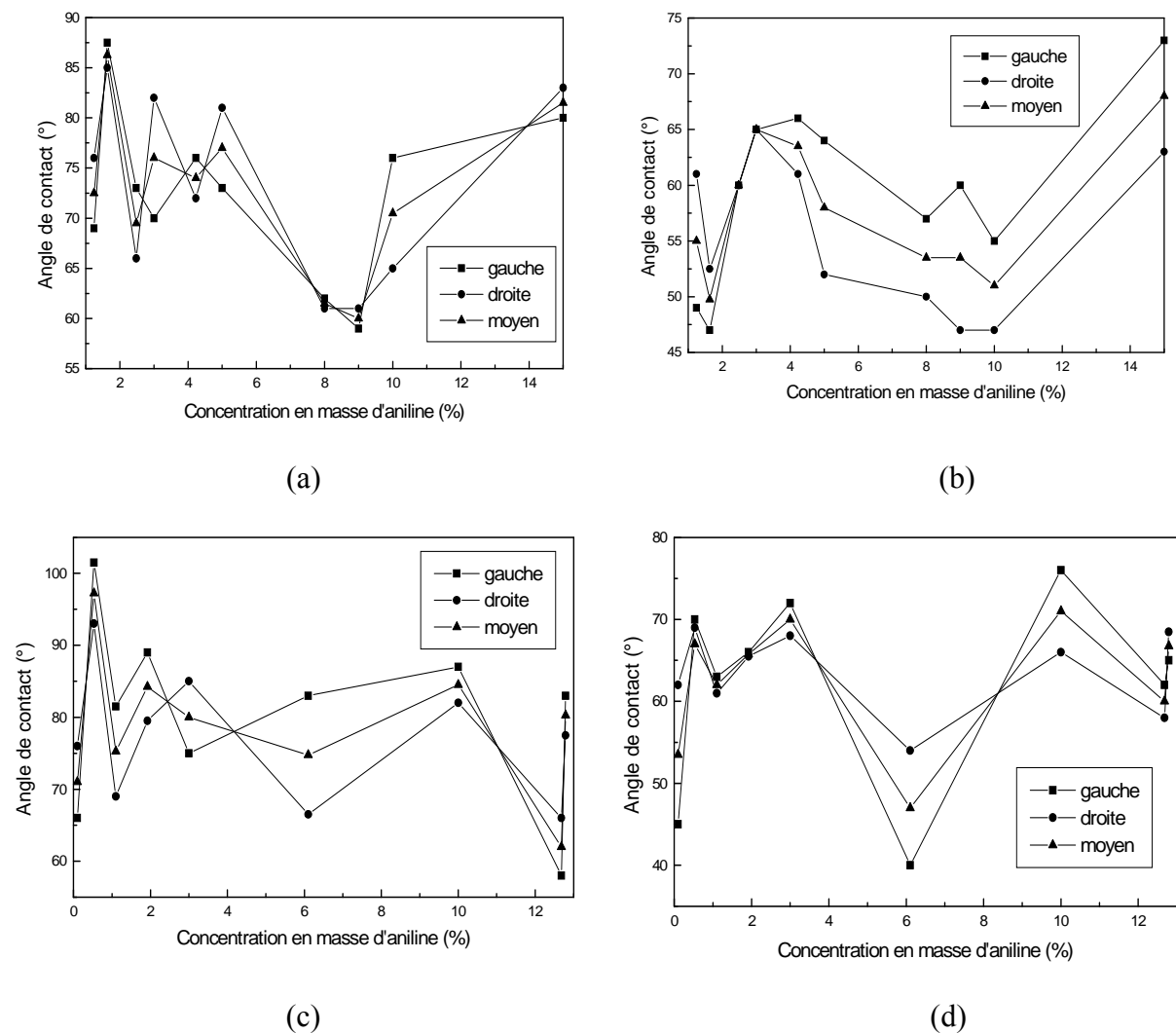


Figure III- 10: Angles de contact formés par une goutte de liquide avec la surface de films de PA en fonction de la teneur en aniline initiale pour les systèmes: (a) PA6-Eau, (b) PA6-Formamide, (c) PA12-Eau, (d) PA12-Formamide. Les termes gauche, droite font référence à l'angle de contact gauche et droit respectivement, $\text{moyen} = \frac{\text{gauche} + \text{droite}}{2}$.

Une forte diminution de l'angle de contact est observée pour le système PA12- Formamide à une concentration de 6 % d'aniline, ce phénomène reste inexpliqué et serait probablement lié aux propriétés polaires du Formamide et de la PANI et leurs interactions respectives. Des études menées sur des films composites de Nafion/nanotubes de carbone [26] ont donné des résultats similaires. En effet l'angle de contact diminuait avec la diminution de la quantité de Nafion (augmentation du taux de nanotubes de carbone). Au-delà d'une certaine concentration de Nafion, l'hydrophobie augmente de nouveau. Les auteurs ont expliqué le phénomène plutôt en termes de cavités d'airs (dus à la rugosité de la surface) qui augmenterait l'hydrophobie des films. La réduction de l'angle de contact serait liée d'après eux à une surface plus lisse engendrée par une abondance de Nafion.

III- Composites PA12/PANI conducteurs en volume

III- 1- Elaboration de composites conducteurs en volume

Les matériaux composites conducteurs en volume ont été préparés en utilisant les poudres de PA. L'acide organique DBSA a été utilisé comme dopant.

Dans le but de préparer une série d'échantillons composites, différents volumes du monomère d'aniline ont été utilisés pour réagir avec la poudre PA.

Pour la préparation du sel d'anilinium, la quantité d'aniline estimée est dissoute dans le volume nécessaire de la solution acide. La solution résultante est agitée vigoureusement grâce à un agitateur magnétique de type Variomag/poly réglé sur la valeur 400 (vitesse d'agitation) pendant 1 heure. Une quantité déterminée de la poudre de PA est ensuite ajoutée à la solution. L'agitation de la dispersion obtenue est maintenue pendant une heure supplémentaire jusqu'à obtention d'un mélange de dispersion homogène. A la fin, la solution d'oxydant (solution aqueuse d'APS) est ajoutée à la dispersion. Des études ont montré que la condition optimale de polymérisation de l'aniline dans une dispersion aqueuse de poudre de PA pour obtenir des matériaux composites conducteurs est le maintien des rapports molaires suivants :

$$\frac{\text{aniline}}{\text{acide}} = \frac{1}{1.5} \qquad \frac{\text{aniline}}{\text{oxydant}} = \frac{1}{1.25}$$

Selon la nature de l'acide, la solution prend une couleur vert foncé dès les premières heures d'ajout de l'APS, ce qui est une preuve de la formation de la PANI à l'état de sel d'émeraldine. L'agitation avec l'oxydant est maintenue pendant 24 h pour s'assurer de

l'oxydation complète de l'aniline. A la fin du processus, la dispersion de couleur vert foncé obtenue est rincée avec de l'eau distillée pour éliminer les résidus de réaction. La poudre PA/PANI précipitée est ensuite filtrée à travers un Buchner. Après filtration, la poudre est séchée sous vide pendant 48 h à une température de 60 °C.

Une partie de la poudre a été neutralisée avec 5 % de solution aqueuse de NH₄OH pendant 24 h. Le composite précipité est lavé avec de l'eau distillée puis séché sous vide pendant 48 h. Le matériau dédopé obtenu a été redopé par agitation pendant 24 h dans une solution aqueuse 1M d'acide approprié produisant le complexe PANI dopé. Finalement, les poudres polymères dopées sont séchées sous vide dynamique pendant 10 h à 60 °C.

Ainsi, une série de poudres composites de PA/ PANI ont été préparées en suivant le processus décrit ci-dessus avec des concentrations de PANI variant de 0.1 à 10 wt. %. Les poudres polymères sont comprimées à température ambiante sous une pression de 5 tonnes pour former des disques de 10 mm de diamètre et d'épaisseur de l'ordre de 1.5 mm.

III- 2- Propriétés électriques :

III- 2- a- Seuil de percolation :

Dans ce qui suivra, nous décrirons les résultats des mesures de conductivité électrique en fonction de la fréquence que nous avons effectuées sur des échantillons contenant différentes quantités de PANI. Une tentative d'explication du comportement observé basé sur l'évolution de l'arrangement des inclusions dans la matrice est proposée. Une modélisation de la conductivité basée sur les paramètres de microstructure est présentée ici pour donner une meilleure compréhension du mécanisme de conduction.

La figure III- 11 représente le tracé de la conductivité volumétrique en fonction de la fréquence du système composite PA/PANI pour différentes concentrations de PANI variant de 0.2 à 1 % en masse. Les données sont représentées en pourcentage de masse (X_c), mais peuvent être aisément converties en pourcentage volumique par la règle de mélange suivante :

$$p = X_c d_m / d_p \quad (III-2)$$

et
$$1/d_m = X_c / d_p + (1 - X_c) / d_h \quad (III-3)$$

où d_p , d_h et d_m sont les densités spécifiques de PANI, de polyamide et du composite respectivement.

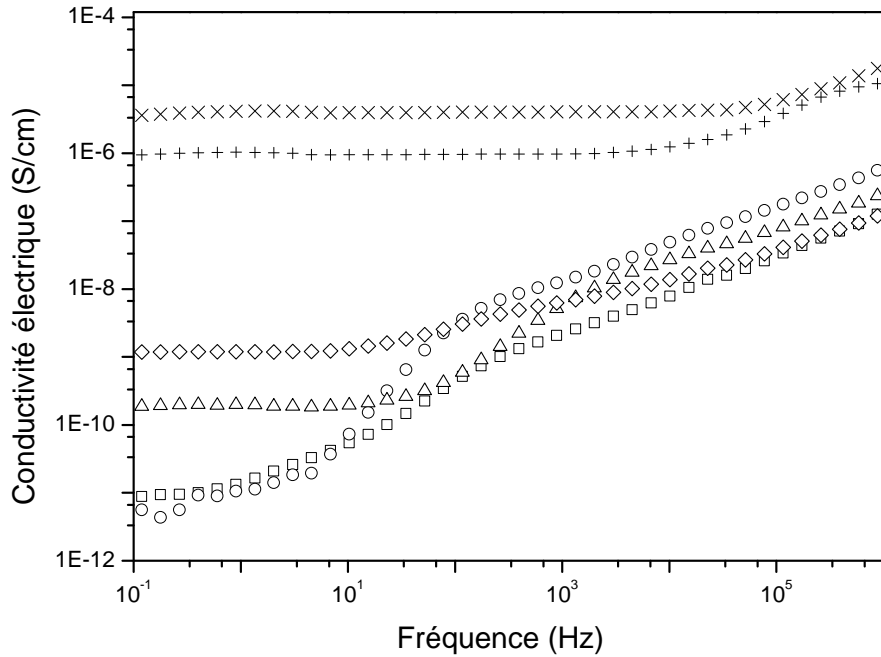


Figure III- 11 : Profil de conductivité électrique du système PA/PANI en fonction de la fréquence pour différentes concentrations en masse (wt. %) de PANI.
 □: 0.2 wt. %, ○: 0.4 wt. %, △: 0.5 wt. %, ◇: 0.6 wt. %, +: 0.8 wt. %, x: 1 wt. %.

L'hypothèse implicite admise est l'existence de deux phases uniquement dans le composite (PANI et PA sans vides ou cavités). Puisque les densités du PA et PANI sont approximativement égales à 1.02 g/cm^3 [27], les fractions en volume et les fractions en masse de PANI ne sont pas très différentes ($p \approx X_c$).

Le comportement de la conductivité électrique en fonction de la fréquence d'un composite est généralement décrit par l'équation:

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^n \quad (\text{III-4})$$

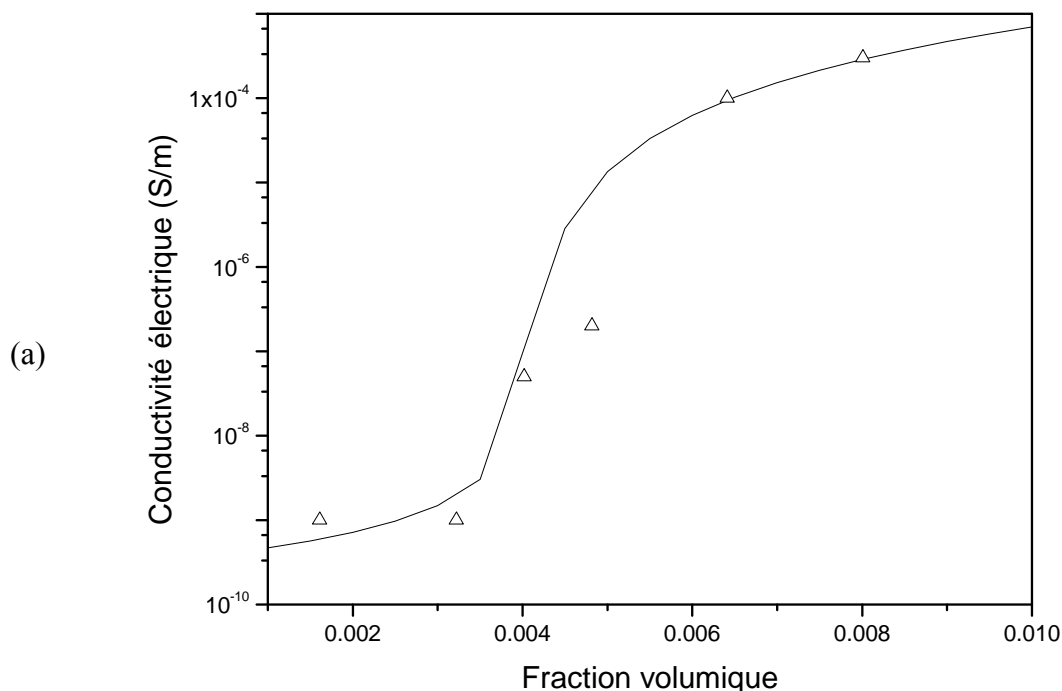
où σ_{dc} désigne la conductivité en courant continu, A une constante, ω la fréquence (la pulsation) du signal de mesure et n un exposant généralement compris entre 0 et 1.

Cette équation traduit la contribution de la conductivité dc à la conductivité globale (σ_{dc} est décelable par un plateau au dessous d'une fréquence de coupure ω_c).

Pour le composite avec une quantité de PANI relativement faible (au dessous de 0.5 % en masse), la conductivité du composite est bien décrite par l'équation (III-4) ou ω_c se situe autour de 100 Hz. Comme prévu, une augmentation de la concentration de PANI (0.5-0.6 % en masse) améliore la conductivité. Au dessus de 0.4 % en masse, la conductivité présente un plateau aux basses fréquences correspondant à la conductivité dc du réseau percolant. En augmentant plus la concentration (0.8-1 % en masse), la conductivité basse fréquence

augmente et mène à un plateau plus large: dans cette gamme de concentrations, la dépendance fréquentielle de la conductivité diminue et affiche une conductivité constante pour des fréquences au-dessous de 10 kHz. Des résultats similaires sont fréquemment reportés et sont liés à la formation d'un réseau percolant dans le matériau [28, 29]. D'autre part, un saut de la valeur de conductivité à la concentration de 0.8 % en masse a été constaté. Seuls les échantillons ayant une conductivité dc de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-5} S.cm⁻¹ (concentrations au dessus de 0.4 wt. %) montrent une transition du plateau dc à un comportement en ω^n dans la plage de nos fréquences expérimentales.

Comme les composites décrivent le plus souvent un comportement en ω^n typique au dessous du seuil de conduction, nos résultats suggèrent que le seuil de conduction réside entre 0.4 et 0.5 wt. %. En effet, l'échantillon avec 0.4 % en masse de PANI montre un début de conduction dc, c'est à dire, un court plateau à très basses fréquences (0.1-1 Hz). Ce résultat est clairement observé sur la Figure III- 12- a représentant la conductivité dc en fonction de faibles concentrations en masse de PANI et confirme la faible valeur de p_c déjà prévue par des travaux antérieurs [30]. Ces travaux montrent que quand les conductivités des poudres de PA12/PANI-acide sont reportées en fonction de la concentration de PANI dans une échelle semi - logarithmique, une variation abrupte de la conductivité est observée autour de 1 % en masse de PANI (figure III- 12- b). À cette concentration, la conductivité change significativement (plus de 3 ordres de grandeur) comparée à celle de la poudre de polyamide pur (0 % en masse de PANI).



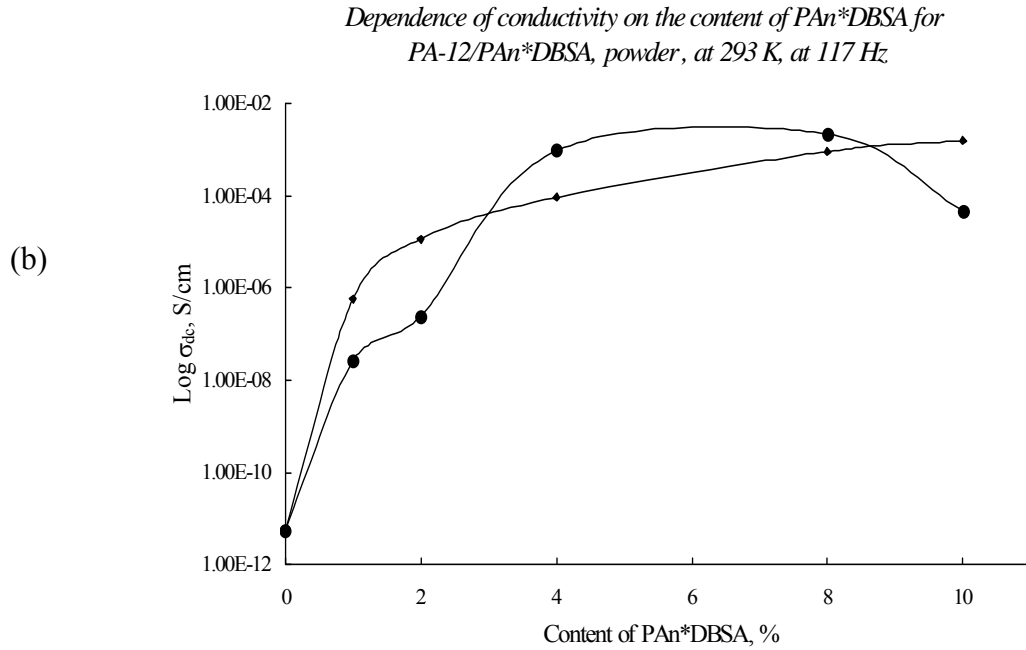


Figure III- 12: Conductivité électrique en fonction de la quantité de PANI (a) faibles concentrations (0.2–1 wt. %) avec des particules de PA12 polydispersées à température ambiante, (b) fortes concentrations (1–10 wt. %) à $T=303$ K avec des particules monodispersées de PA12 [31] (5 μm de diamètre); Δ , \bullet : points expérimentaux, —, \blacklozenge : ajustement par la loi en puissance de la percolation.

Cette valeur a été initialement retenue comme seuil de percolation. La conductivité décrit une relation universelle en loi de puissance exprimée par les équations (III-5) et (III-6) aboutissant à un seuil de conduction de 0.61 wt. % pour les composites PA12/PANI-DBSA [30]. C'est ce qui a motivé l'étude des propriétés électriques de composites contenant de faibles taux de PANI ≤ 1 wt. %. La figure III- 12- a illustre une comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus de la simulation dérivée de la théorie de percolation classique pour des concentrations variant de 0.2 % à 1 % en masse en utilisant les équations suivantes :

$$\sigma_c = \sigma_m (v_c - v)^{-s} \quad \text{pour } v < v_c \quad (\text{III-5})$$

$$\sigma_c = \sigma_i (v - v_c)^t \quad \text{pour } v > v_c \quad (\text{III-6})$$

où v est la fraction volumique, v_c le seuil de percolation, σ_m la conductivité de la matrice et σ_i la conductivité des inclusions; t et s sont des exposants critiques.

Le meilleur ajustement est obtenu pour des exposants $s = 1.06$ et $t = 2.19$ pour lesquels le seuil de percolation est estimé à environ 0.004 en fraction volumique [32]. Cette valeur est inférieure à celle précédemment évaluée pour des particules monodispersées [30]. C'est le résultat le plus intéressant de cette étude, puisque nous atteignons l'objectif d'une meilleure

évaluation du seuil de percolation (en utilisant des concentrations faibles), aussi bien qu'un faible seuil de percolation.

La légère différence entre les valeurs des exposants trouvées et celles reportées dans la littérature est probablement due à la microstructure particulière de tels composites.

La polydispersion des particules isolantes peut aussi contribuer à cette différence. La plupart des valeurs de l'exposant t (qui est considéré comme une caractéristique morphologique du système composite) pour des systèmes composites s'insèrent dans la gamme d'"universalité" de 1.65 à 2 [33]. Cependant, les valeurs de t qui excèdent cette gamme d'"universalité" peuvent être prises en compte par la géométrie extrême des particules conductrices.

Les valeurs de t trouvées pour nos composites ($t = 2.19$) se situent dans la même gamme que celles publiées par *Deprez* et *McLachlan* et qui ont obtenu des valeurs de 1.5-2.8 pour des flocons de graphite synthétique [34].

En résumé, avec une variation de contenu de PANI de 0.5 % en masse seulement, le comportement électrique de ces composites change singulièrement de celui d'un bon isolant à celui d'un bon conducteur, équivalent au comportement d'un composite totalement aggloméré. Beaucoup de chercheurs ont rapporté de faibles valeurs de seuil de percolation pour des composites présentant une ségrégation des particules conductrices autour des particules isolantes, formant ainsi une peau conductrice [35,36]. Cette structure particulière sera prise en compte lors de la modélisation de la conductivité de nos composites.

III- 2- b- Effet du redopage

La figure III-13 montre la dépendance en fréquence de la conductivité électrique pour des échantillons de PA/PANI redopés. La partie réelle σ' de la conductivité complexe $\sigma^* = \sigma' + j\sigma''$ reste pratiquement constante dans la gamme basse fréquence jusqu'à une certaine valeur ω_c fréquence. Une augmentation de la fréquence critique ω_c (la fréquence de transition d'un comportement conducteur à celui en ω^n selon l'équation (III-4)) avec l'augmentation de la conductivité dc est également observée. Pour la diffusion des porteurs de charges sur des structures de percolation, cette fréquence de coupure ω_c est liée à la transition de la diffusion normale ($\sigma' (p < p_c) = \sigma_{dc} = \text{Const}$) et à la diffusion anormale ($\sigma' (p > p_c) \sim \omega^n$). L'augmentation de la valeur de la conductivité en fonction de la fréquence est due à la présence de différentes sortes d'inhomogénéité dans les matériaux composites.

La faible dépendance en fréquence de la conductivité à plus forte concentration de PANI-DBSA indique que les matériaux obtenus sont plus homogènes [37].

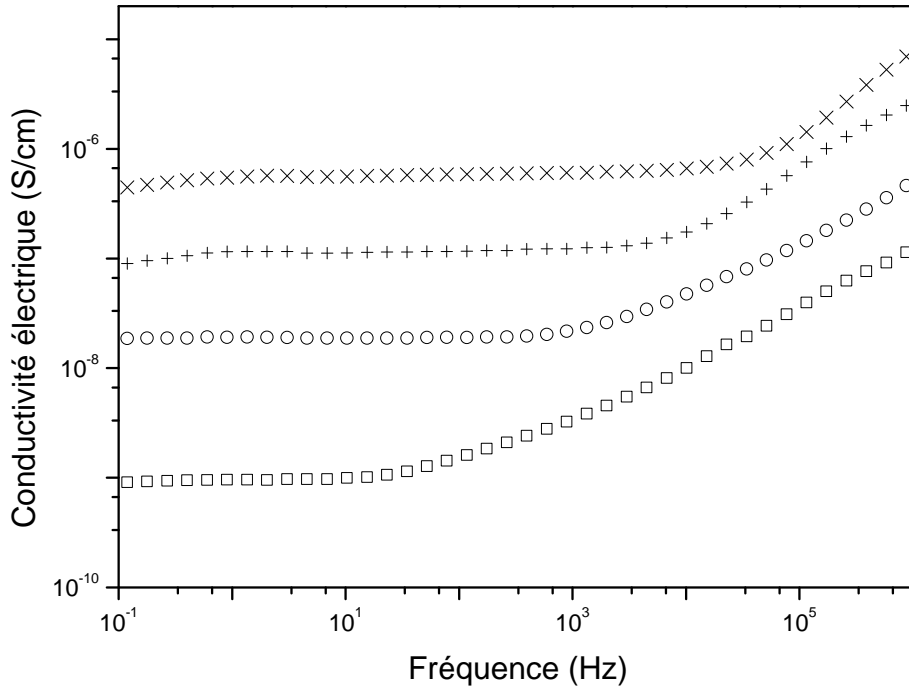


Figure III- 13: Tracé de la partie réelle de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour une série d'échantillons à base de poudres redopées de Polyamide/ PANI.
 □: 0.2 wt. %, ○: 0.4 wt. %, +: 0.8 wt. %, x: 1 wt. %.

Le tableau III-3 donne les valeurs de ω_c pour différentes valeurs des conductivités σ_{dc} des échantillons déduites de la Figure III-13.

σ_{dc} (S/cm)	10^{-9} (0.2 wt. %)	3×10^{-8} (0.4 wt. %)	10^{-7} (0.8 wt. %)	7×10^{-7} (1 wt. %)
ω_c (Hz)	12	170	1600	13000

Tableau III- 3 : Fréquences de coupures pour des échantillons ayant différentes concentrations de PANI.

Tous les échantillons présentent un plateau dc indiquant leur comportement conducteur même pour des concentrations au dessous de 0.4 % en masse.

Le même comportement a été observé pour les composites PA12/PANI-TSA (Fig. III- 14- a), PA11/PANI-TSA (Fig. III- 14- b) et PTFE/PANI-TSA (Fig. III- 14- c). En plus de la prédominance de la conductivité dc sur une large gamme de fréquence dans ces composites (à matrice PA12 et PA11), la conductivité est nettement améliorée et augmente de plusieurs ordres de grandeurs comme c'est le cas pour le composite PA12/PANI-TSA redopé (en comparaison avec les résultats illustrés par la figure III- 15).

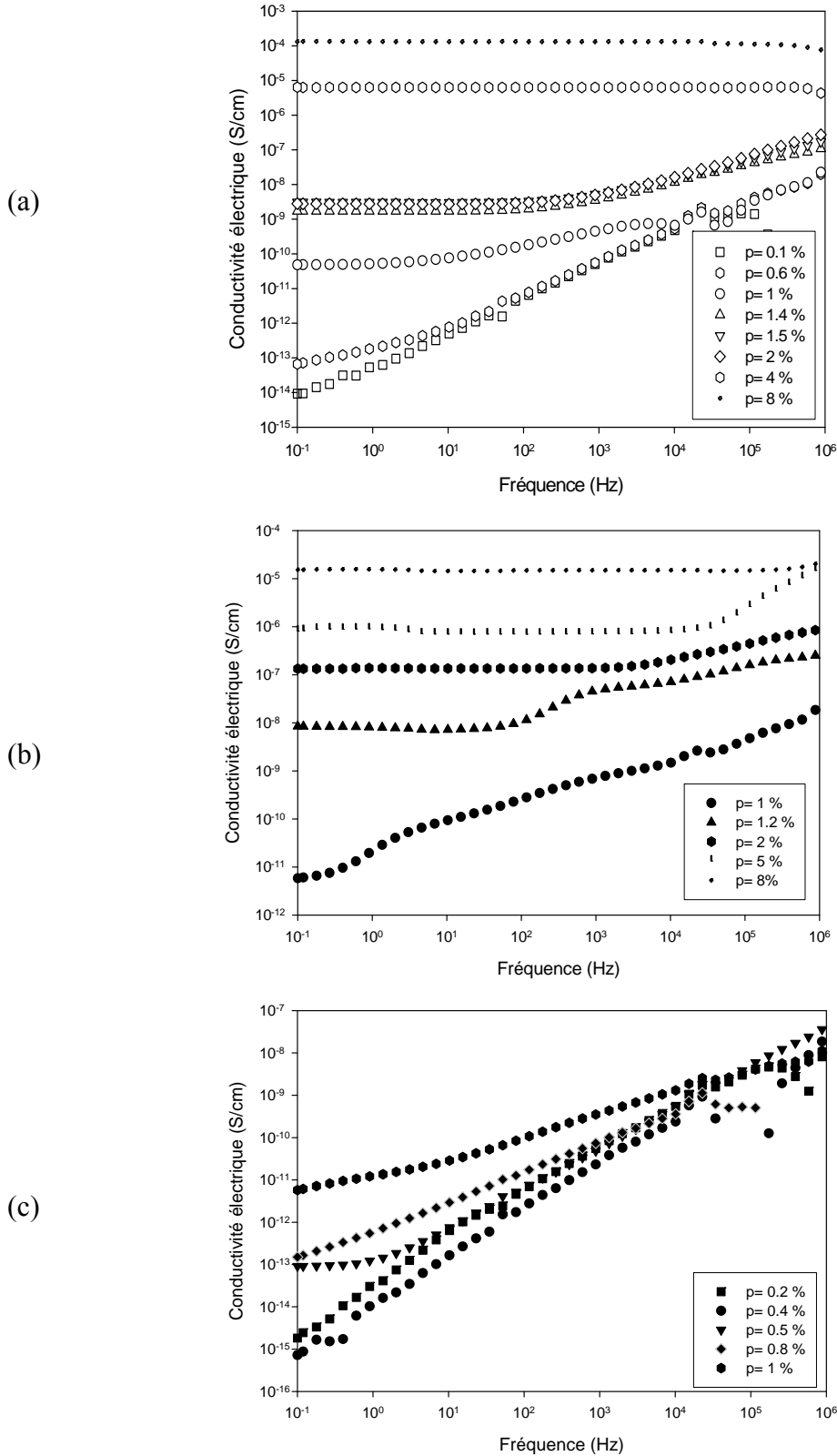


Figure III- 14 : Effet du redopage sur la conductivité électrique des composites polymère/PANI-TSA : (a) polymère= PA12, (b) polymère= PA11, (c) polymère= PTFE.

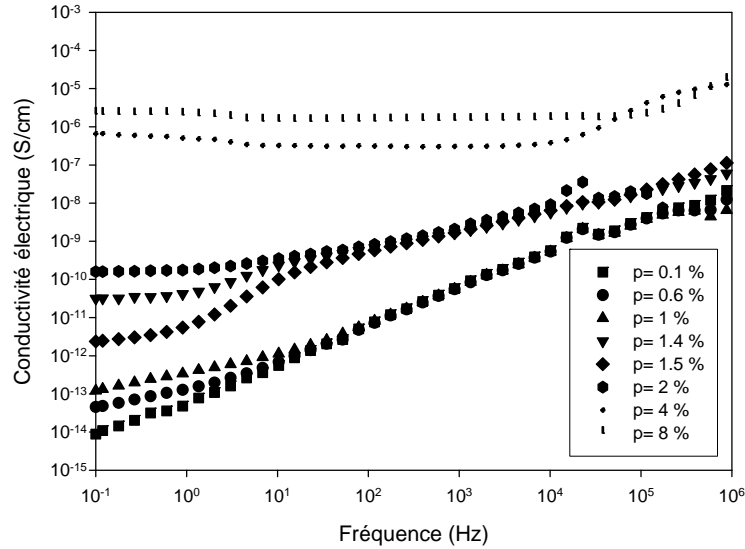
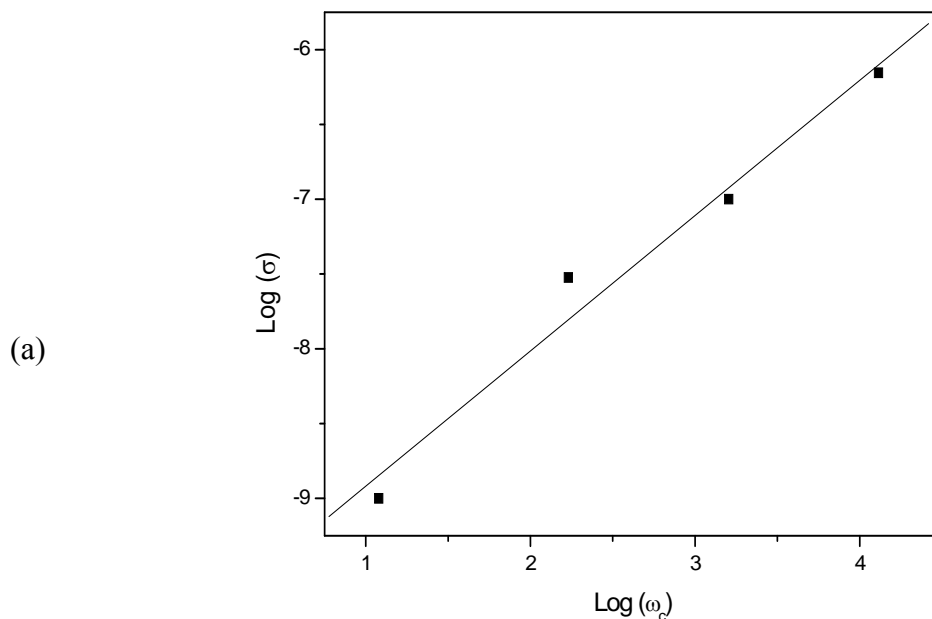


Figure III- 15: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des composites PA12/PANI-TSA.

Ces résultats expliquent bien notre choix d'étudier les poudres de PA12/PANI-DBSA, puisque nous atteignons une conductivité de l'ordre de 10^{-6} S/cm pour seulement 1 % en masse de PANI, alors que la conductivité des poudres de PA12/PANI-TSA est de l'ordre de 10^{-13} S/cm à cette même concentration.

La Figure III- 16 montre également un comportement en loi de puissance de ω_c caractéristique des systèmes percolants. L'évolution de ω_c est reliée à celle de σ_{dc} (Fig. III- 16- a). Quand cette dernière augmente, la transition est décalée vers les hautes fréquences. ω_c est par ailleurs reliée à la concentration de PANI (Fig. III- 16- b).



(b)

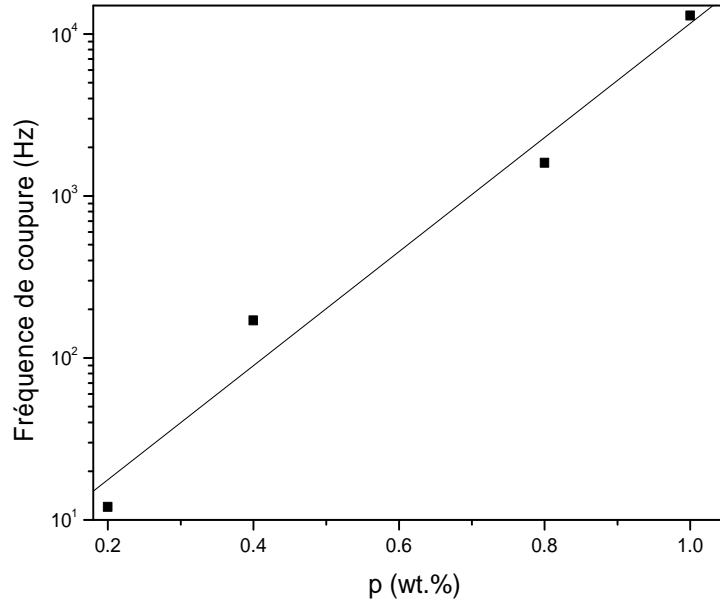


Figure III- 16: Tracé log de σ_{dc} en fonction de la fréquence de coupure ω_c (a) et de ω_c en fonction du pourcentage en masse de PANI (b); ■ : données expérimentales, — : ajustement.

Des valeurs élevées de ω_c sont observées pour des concentrations au dessus de 0.4 % en masse, ce qui est en bon accord avec le seuil de conduction admis.

III- 2- c- Effet de l'acide dopant

La figure (III- 17) représente la conductivité électrique de poudres PA12/PANI à une concentration de 1 % pour trois acides dopants : le CSA, DBSA et TSA.

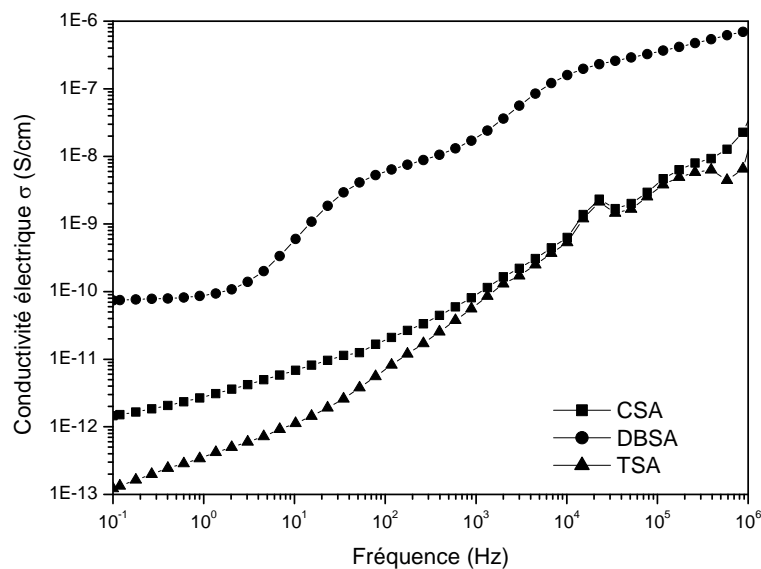


Figure III- 17 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence des composites PA12/PANI pour différents acides dopants, à une concentration de 1 % de PANI.

Il apparaît clairement que l'acide DBSA permet d'obtenir une conductivité électrique relativement meilleure que celle donnée par les deux autres acides. La conductivité à basse fréquence pour les composites dopés DBSA (de l'ordre de 10^{-10} S/cm) est 2 et 3 ordres de grandeurs plus grande que celle des composites dopés CSA et TSA respectivement (de l'ordre de 10^{-12} et 10^{-13} S/cm respectivement); celle des poudres dopées DBSA atteint 10^{-10} S/cm pour la même concentration de PANI. Ceci a motivé pour la suite des expériences notre choix pour le DBSA comme dopant.

III- 2- d- Effet du type de la matrice

La figure III- 18 illustre une comparaison entre les conductivités obtenus sur des composites à matrices différentes. La 1^{ère} série de mesures (Fig. III- 18- a) concerne des pastilles PTFE/PANI-TSA, la deuxième série représente les composites PA12/PANI-TSA (Fig. III- 18- b). On remarque qu'à 0.8 % de PANI, la conductivité atteint 10^{-12} S/cm, un ordre de grandeur de plus que celle obtenue avec la matrice de PA12. Cependant, les difficultés rencontrées lors de la préparation des poudres PTFE/PANI-TSA (durée de synthèse chimique qui dépasse parfois trois jours à cause de l'hydrophobie du PTFE, difficulté de rinçage et de filtration de la poudre,...) nous ont poussé à utiliser le PA12.

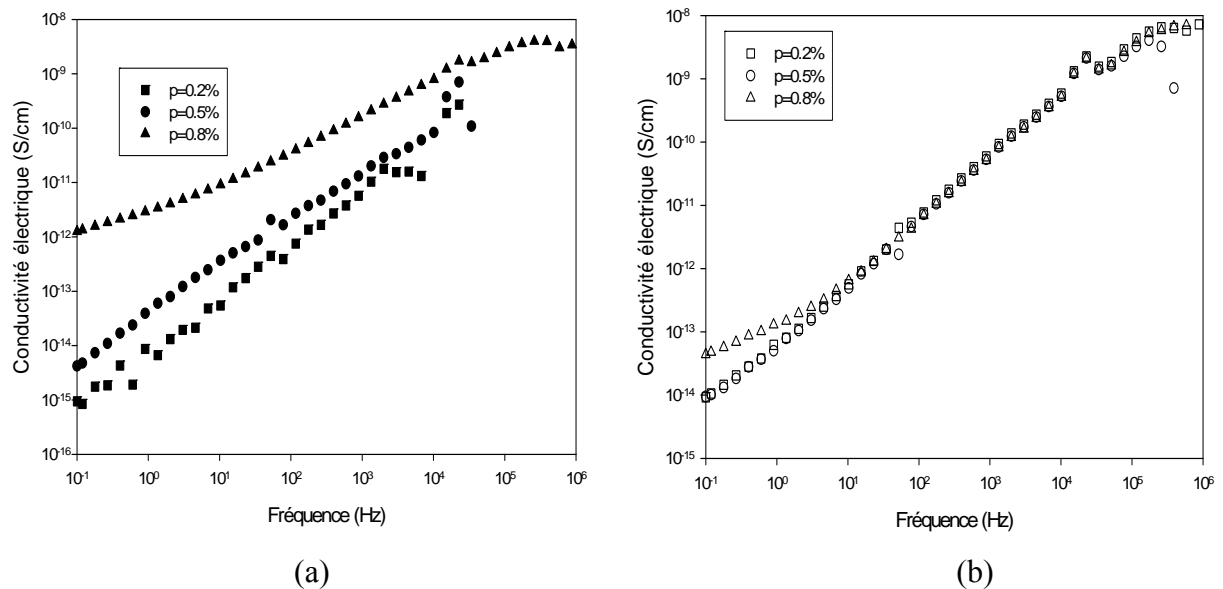


Figure III- 18: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour différentes concentration de PANI (a) dans une matrice PTFE, (b) dans une matrice PA12.

III- 2- e- Effet de la pression de compactage (moulage) des pastilles

L'effet de la pression de compactage des pastilles sur l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est reporté sur la figure III-19 relative à des pastilles de PA12 contenant 1% en masse de PANI-TSA. La pression de compactage a été variée de 1 à 5 tonnes. Les courbes montrent qu'une légère amélioration de la conductivité est obtenue pour une pression de 4 à 5 tonnes. A la suite de ces mesures, toutes les pastilles ont été compactées sous une pression de 5 tonnes.

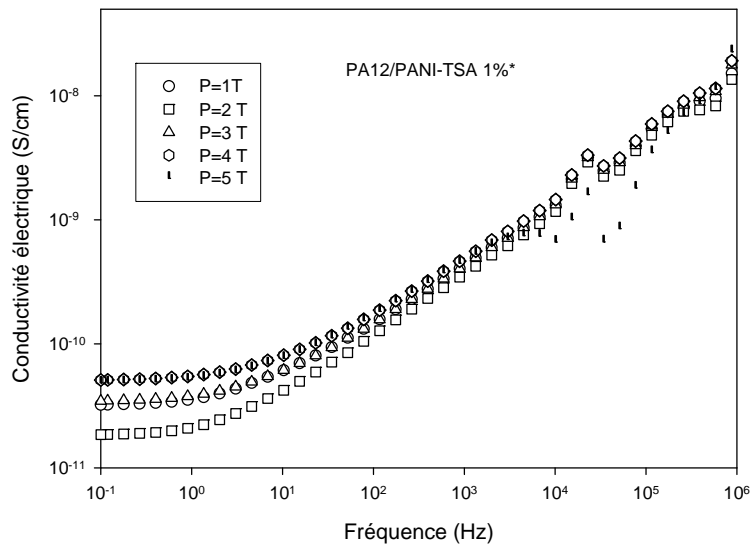


Figure III- 19: Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence dans des pastilles compactées sous différentes pressions.

III- 2- f- Effet du vieillissement

Pour vérifier la stabilité de la conductivité de nos échantillons en fonction du temps nous avons refait les mesures en fréquence de la conductivité après 2 ans et demi sur les mêmes échantillons. La figure III- 20 illustre l'effet du temps sur la conductivité électrique des composites PA12/PANI-DBSA. Ceci nous a permis de constater qu'au dessus du seuil de percolation estimé à 0.4 % en masse, la conductivité est pratiquement stable pour les concentrations de 0.8 et 1 %. Autour du seuil, la conductivité affiche de légères fluctuations. Globalement, les échantillons ont gardé pratiquement la même valeur de conductivité initiale. Ce résultat est très encourageant en termes de fiabilité et implique la possibilité d'utilisation de ces matériaux pendant une durée de 2 ans sans une altération significative de leur conductivité.

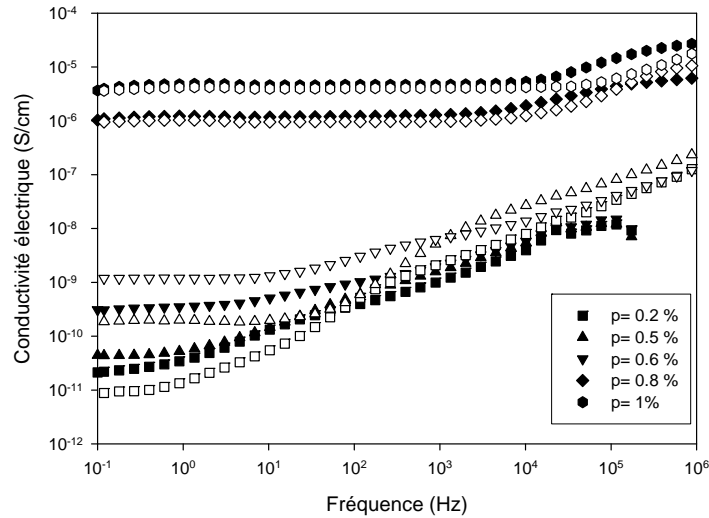


Figure III- 20: Evolution de la conductivité électrique des composites en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de PANI (les symboles pleins représentent les échantillons vieillis).

III- 2- g- Effet de la taille des particules de Polyamide:

L'effet de la taille des particules isolantes sur la conductivité est illustré par la figure III- 21. On remarque qu'avec des particules plus petites, on obtient des valeurs de conductivité électrique légèrement supérieure à celles obtenues avec des particules plus grandes et polydispersées. Ceci peut s'expliquer par le fait que des particules plus petites offrent plus de points de contacts pour assurer un chemin conducteur (en supposant que le conducteur entoure les particules isolantes).

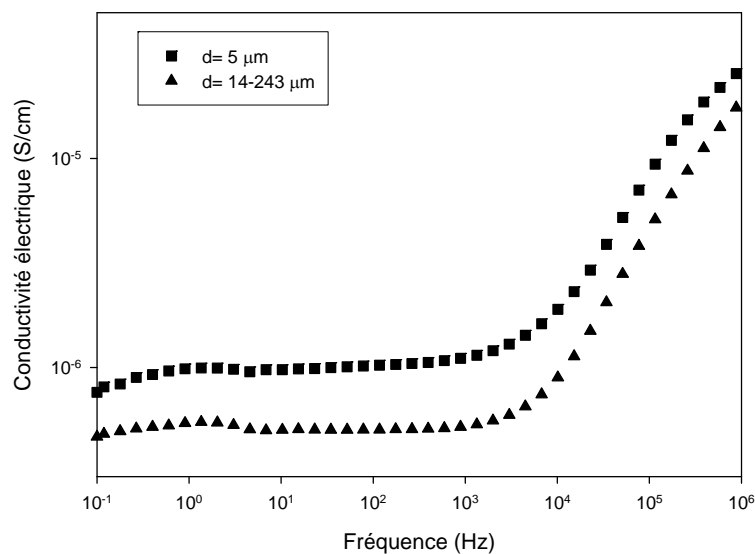


Figure III- 21 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la fréquence pour des composites de PA12 contenant 2 % de PANI-DBSA.

III- 2- h- Mécanisme de conduction

Le faible seuil de percolation trouvé dans les poudres de PA12/PANI-DBSA est probablement dû à la ségrégation de PANI formant une fine peau conductrice autour des particules de PA [18,38-39] et occupant ainsi une faible fraction volumique du composite. Quand ces peaux sont très minces et entourent les particules de PA en contact, des chemins conducteurs peuvent être établis à de faibles concentrations. Il est prévisible que le seuil de percolation dépendra du diamètre des particules isolantes (cœur) et de l'épaisseur de la peau. Ces derniers sont les deux paramètres de contrôle du modèle de *Slupkowski* [40] :

$$\sigma_c = 2\pi\sigma_i \frac{d([x]+Pr)}{d_i \ln\left(1 + \frac{d_i}{([x]+1)d}\right)} \quad (\text{III-7})$$

où σ_c est la conductance spécifique du composite, σ_i la conductivité spécifique de la PANI, d le diamètre des particules conductrices, d_i le diamètre des particules isolantes et $[x]$ (le nombre de sous-couches d'épaisseur d totalement remplies) est défini par l'équation suivante :

$$[x] = \left(\sqrt[3]{\frac{1}{1-\nu}} - 1 \right) \frac{d_i}{2d} \quad (\text{III-8})$$

Pr est la probabilité d'occurrence d'un réseau conducteur compatible avec le seuil de percolation et est obtenu en utilisant le modèle de *Scarsbrick* :

$$Pr = \nu^{v^{-2/3}} \quad (\text{III-9})$$

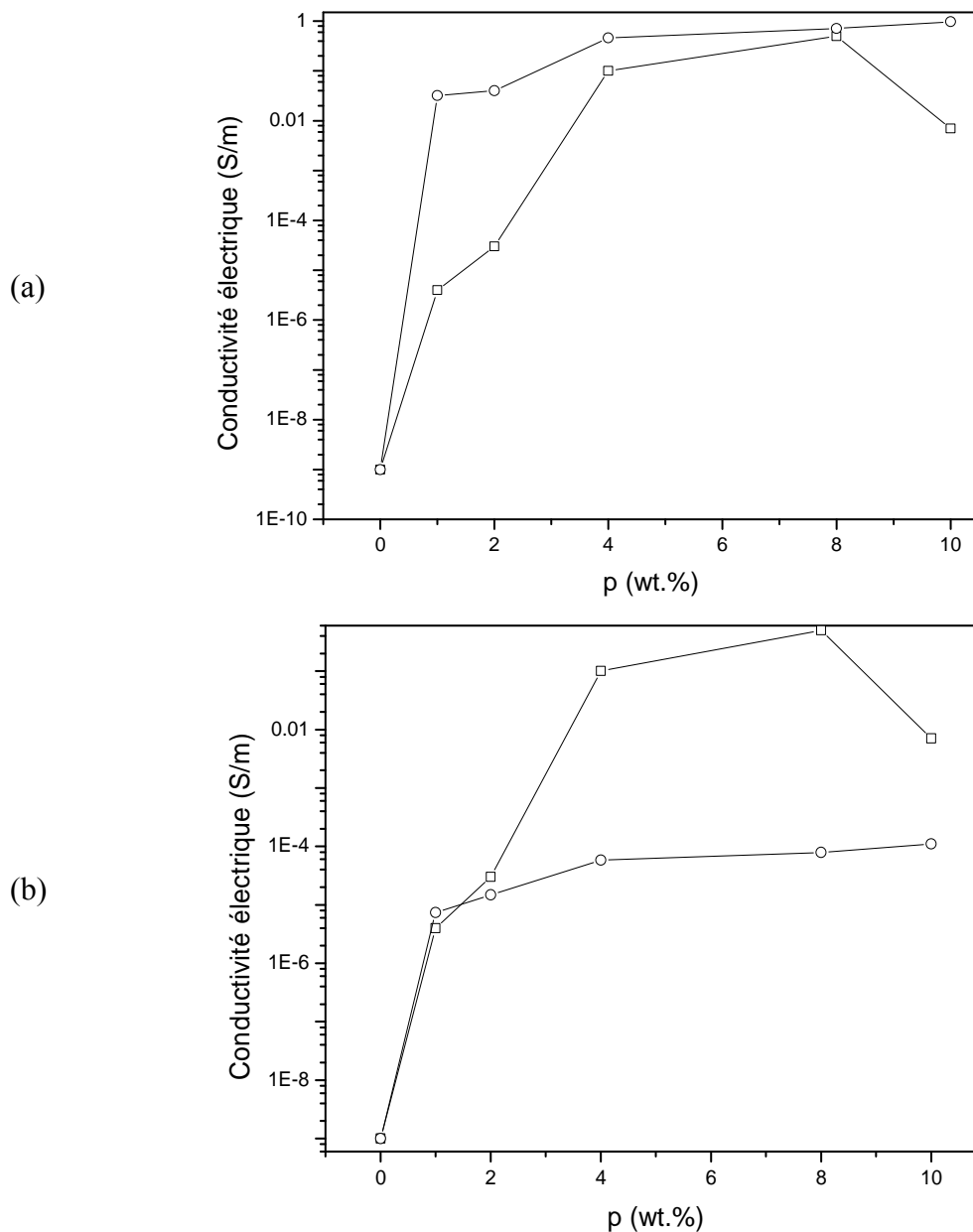
où ν est la fraction volumique des particules conductrices.

Comme le montre la figure III-22, la simulation des données de la figure III- 12- b a permis d'obtenir un bon ajustement des résultats expérimentaux comme indiqué sur la figure III-22. Pour les faibles concentrations, le meilleur ajustement est obtenu avec les paramètres du cas (b), tandis que pour les concentrations plus élevées, les valeurs du cas (a) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. On peut remarquer qu'à faible concentration de PANI, la conductivité retenue est plus faible que la valeur intrinsèque connue de la PANI. Ceci est probablement dû à d'autres paramètres affectant la conductivité électrique et qui ne sont pas pris en compte par le modèle (comme la résistance à l'effet Tunnel et la résistance de constriction).

Des travaux antérieurs sur des films de PET/PANI [41] ont montré l'existence de particules avec des conductivités différentes à la surface du film. La différence entre les deux valeurs du diamètre d admis pour les particules conductrices peut être due au fait que la PANI peut

s'agglomérer dans une forme non sphérique. Une autre possibilité est que les particules polyamide ne sont pas totalement couvertes de PANI [42] à faible concentration, ce qui donne une valeur moyenne de d différente de celle obtenue pour des concentrations plus élevées. En combinant les deux cas (a) et (b), nous pouvons obtenir un meilleur ajustement des points expérimentaux comme le montre la figure III- 22- c.

De nombreuses expériences ont prouvé que le seuil de percolation est sensiblement dépendant du diamètre des particules [43, 44,45-47]. Plus la taille des particules est petite, plus faible est le seuil. Un diamètre de particules de PANI d'environ 10^{-8} m donne de bons résultats de simulation [32]. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [48].



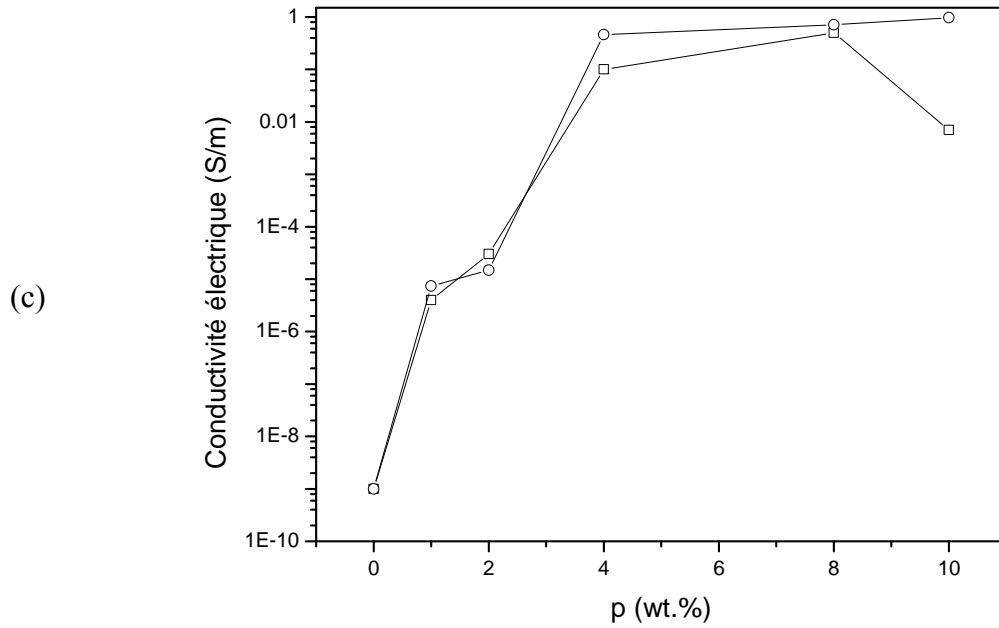


Figure III- 22: Tracé en log de la conductivité électrique des poudres de PA en fonction de la fraction volumique de PANI, \square courbe expérimentale, \circ : modèle de *Slupkowski*; (a) $\sigma_c=49$ S/m, $d=15$ nm, (b) $\sigma_c=4,9.10^{-3}$ S/m, $d=6$ nm, (c) combinaison des cas (a) et (b).

Nous avons également utilisé l'équation de la conductivité logarithmique pour étudier les concentrations variant entre 0.2 et 1 % en masse:

$$\log \sigma_c = \log \sigma_m + (\log \sigma_F - \log \sigma_m) \cdot \left[\frac{p - p_c}{F - p_c} \right]^k \quad (\text{III-10})$$

Cette dernière est dérivée du modèle de *Mamunya* [49] (équation III-11) :

$$\log \sigma_c = \log \sigma_i + (\log \sigma_m - \log \sigma_i) \cdot \left[\frac{p - p_c}{F - p_c} \right]^k \quad (\text{III-11})$$

où F est le facteur de remplissage et σ_F la conductivité à un facteur de remplissage maximal.

L'équation (III-11) diffère de l'équation (III-6) par l'utilisation de la conductivité logarithmique ($\log \sigma$ au lieu de la conductivité σ) aboutissant au remplacement de l'exposant critique t par l'exposant k . Pour plusieurs composites, la valeur de k n'est pas une constante et est exprimée par :

$$k = K \cdot \frac{p_c}{(p - p_c)^c} \quad (\text{III-12})$$

K est une valeur qui dépend de la topologie de la phase conductrice et c est une constante égale à 0.75 [50]. La topologie, à son tour, peut être déterminée par l'évaluation des interactions entre le polymère hôte et la surface des inclusions et par d'autres facteurs, par exemple, par la formation de la structure peau [33,42]. En utilisant le modèle modifié de

Mamunya, nous avons obtenu un bon accord entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux pour $K = 0.4$ et $c = 0.8$ (Figure III- 23).

Notons que l'exposant morphologique t reste constant pour l'équation de percolation, alors que pour le modèle modifié de *Mamunya* (équations III-10 et III-12) et le modèle « Additive » (Équation 13), l'exposant varie avec la variation de la fraction volumique:

$$\log \sigma_c = \log \sigma_m + H \cdot (p - p_c)^{\frac{G}{(p-p_c)^c}} + E. \quad (\text{III-13})$$

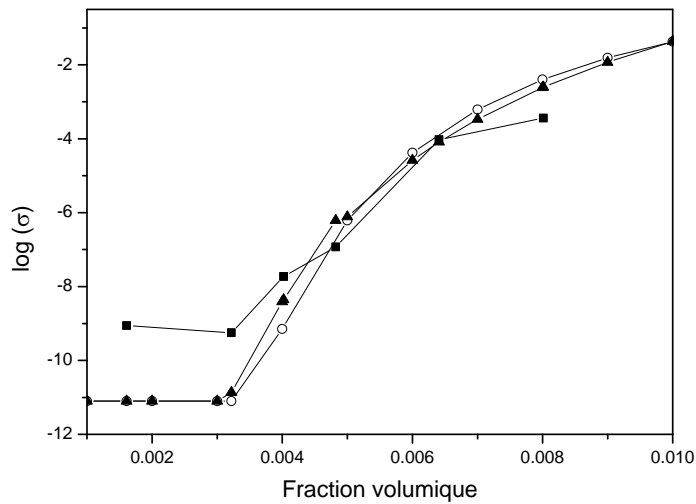


Figure III- 23: Tracé en log de la conductivité électrique de composites PA/PANI en fonction de la fraction volumique de PANI ■: courbe expérimentale O: modèle modifié de *Mamunya*, ▲: modèle « Additives ».

$$H = \delta \cdot \log(\sigma_F) \quad (\text{III-14})$$

δ est une constante arbitraire.

$$G = K \cdot p_c \quad (\text{III-15})$$

Le paramètre E combine les termes de structure et d'énergie de surface du modèle « additive » qui sont reliés au facteur de forme, à l'orientation des inclusions et à la tension de surface γ_{mi} entre le polymère et l'inclusion. Puisque tous ces facteurs sont constants, E est considéré comme constant.

Ce modèle dépend de au moins deux points de données mesurées expérimentalement (σ_p à p_c et σ_F à F . Pour $p \leq p_c$ σ_c est égale à σ_m [51]).

La conductivité σ_c du composite dans le modèle modifié de *Mamunya* est une interpolation entre la conductivité σ_F à la fraction de volume la plus élevée $p = F$ (facteur de remplissage maximum F) et celle du polymère σ_m à $p = p_c$ utilisant deux paramètres supplémentaires (K et

c). Le modèle « additive » modifié possède quatre paramètres (H, G, E et c) mais n'est pas exact à F [33]. Comme indiqué sur la figure III- 23, le meilleur ajustement des valeurs expérimentales est obtenu pour $H = 17.7$, $G = 1.5 \cdot 10^{-2}$, $c = 0.42$, $E = 0$ et $p_c = 3 \cdot 10^{-3}$.

Pour les modèles de *Mamunya* et « Additives », la fraction volumique critique est située à l'endroit où la conductivité électrique augmente rapidement à partir de celle à la ligne de base du polymère; cela explique la non-conformité près du seuil de percolation.

III- 3- Propriétés thermiques :

III- 3- a- Analyses thermogravimétriques :

Les mesures ATG ont été utilisées pour trouver la température de décomposition des composites. Cette température établit une frontière supérieure pour la température à laquelle le composite peut être chauffé pour des applications ultérieures.

Toutes les courbes d'ATG de PA12/PANI à différentes concentrations illustrées par la figure III- 24 montrent une perte de poids à deux étapes. La PANI et le polyamide ayant une nature hygroscopique [52], la perte de poids dans la première étape d'environ 5 % en masse est attribuée à la perte d'eau résiduelle par évaporation, en effet *Matveeva* et al [53] ont rapporté qu'il était difficile d'éliminer complètement l'eau liée par séchage. La deuxième étape qui commence autour de 400 °C correspond à la dégradation des polymères après le départ de l'acide dopant [54] (dédopage) [55]. Pour bien déterminer l'effet de la PANI sur la stabilité de nos composites, des mesures ATG ont été effectuées sur le PA12 et la polyaniline purs.

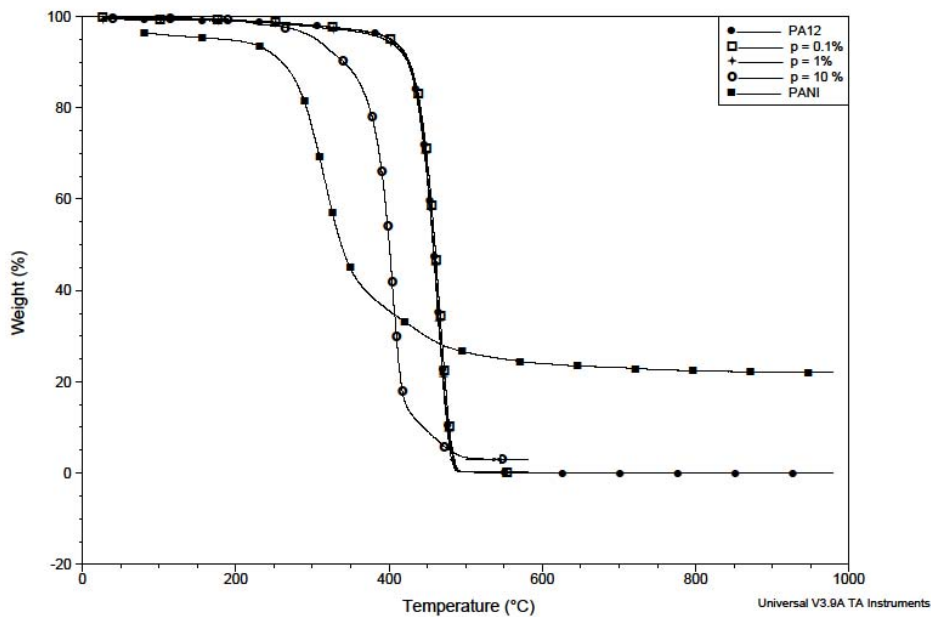


Figure III- 24: Courbes ATG de poudres de PA12/PANI-DBSA.

Pour le PA12, la courbe en cercles pleins montre clairement que ce matériau se dégrade à une température de 400°C. La perte de poids principale produite entre 400 et 500 °C, est attribuée à la dégradation des chaînes de PA [56].

En ce qui concerne la PANI, la courbe montre une perte en masse de 50 % entre 200 et 350°C probablement due à l'évolution du dopant libre [57]. *Martins* et al [58] rapportent que la thermodégradation à 230 °C est due à la décomposition thermique de l'acide dodecylbenzene sulfonique [59]. Un début de décomposition du squelette de PANI après perte de l'acide dopant est constaté entre 350 et 600 °C. La PANI n'est pas complètement détruite, la masse résiduelle à 1000 °C correspond probablement aux anneaux aromatiques ayant des liens stables dans la chaîne principale du polymère et qui ne se décomposent pas à haute température sous flux d'azote (N₂). On peut en conclure que la PANI-DBSA reste thermiquement stable jusqu'à 200 °C. Le même résultat a été obtenu par *Dhawan* et al [60]. Les expériences d'ATG classiques menées par *Brozova* et al [61] sur la PANI ont montré que les pertes de masses observées à basses températures sont reliées à la séparation d'eau adsorbée. Selon la littérature [62], les formes dopées à l'acide de la PANI montrent trois processus de décomposition. Il est suggéré que les étapes initiales de perte de poids sont dues à la volatilisation des molécules d'eau et oligomères, aussi bien que l'élimination de monomères qui n'ont pas réagi. A plus hautes températures, le composant acide protonique du polymère est perdu et finalement aux températures plus extrêmes la cassure de la chaîne polymérique peut entraîner la production de gaz tels l'acétylène et l'ammoniac. Il a été démontré que la PANI/HCl est plus stable que la PANI/DBSA car cette dernière présente de fortes pertes en masse avant le claquage thermique du squelette du polymère [59]. Ceci est en bon accord avec nos résultats.

D'après les courbes de la figure III- 24, la décomposition initiale des composites faiblement chargés se produit à des températures de l'ordre de 400 °C. Les faibles pertes en masse jusqu'à cette température indiquent que ces matériaux ont une bonne stabilité thermique proche de celle du PA12 pur. On remarque toute fois que la dégradation est contrôlée par la PANI. En effet, la température de décomposition de départ des composites dépend de la quantité de PANI qui constitue la coquille des poudres composites. A une concentration de 10 % en masse, cette température est réduite à environ 350 °C et la courbe ATG a la même allure que celle de la PANI pure. Il faut noter aussi que la masse résiduelle augmente avec l'augmentation du taux de PANI dans le composite. Si elle est pratiquement nulle pour les faibles concentrations, elle vaut 5 % pour le PA12/PANI-DBSA 10 %.

III- 3- b- Analyses DSC

La figure III- 25 représente les analyses DSC obtenues pour les poudres de PA12 contenant différentes concentrations de PANI, la courbe du PA12 pur a été ajoutée à titre de comparaison. L'analyse DSC de la PANI n'a pas été réussie, la température de transition vitreuse (T_g) n'a pas pu être détectée en raison des difficultés habituelles liées à la technique.

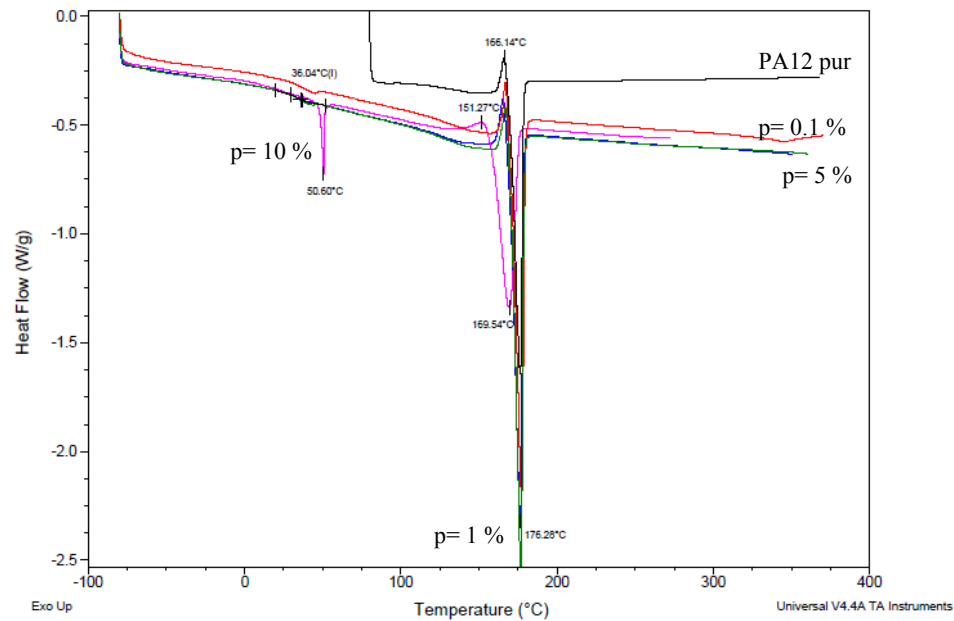


Figure III- 25: Analyse DSC des poudres de PA12/PANI-DBSA en fonction de la concentration de PANI.

Il a été rapporté que la T_g de la PANI/DBSA pure se situe autour de 130 °C, inférieure à la T_g de la PANI dédopée (supérieure à 200 °C) [59]. C'est le résultat de l'effet de plastification du dopant DBSA [63]. L'analyse révèle l'existence d'un pic endothermique pour toutes les poudres analysées attribué à la température de fusion du PA12 estimée à 176.28 °C. Cette température baisse à 169.54°C à forte concentration de PANI (10 %), on voit aussi apparaître un autre pic à une température inférieure (50.60 °C) probablement lié à la fusion de la PANI puisque ce pic n'apparaît pas dans le PA12 pur ni dans les poudres faiblement chargées. La T_g des composites reste stable avec l'augmentation du taux de PANI et est estimée à 36.04 °C. Cette valeur est au dessous de celle connue pour le PA12 (55°C) [64]. Cette diminution traduit l'interaction de la matrice avec la PANI.

IV- Films PA12/PANI-DBSA conducteurs en volume :

Pour certaines applications, la transparence des films conducteurs est requise. Produire de tels films à partir d'ICPs est non seulement compliqué à cause de la difficulté de mise en oeuvre, mais aussi parce que les ICPs sont généralement fortement colorés à cause de leur système conjugué. C'est pourquoi un film extrêmement fin ou une dilution extrême avec des polymères non colorés, est nécessaire. Notre approche pour obtenir de telles dilutions est basée sur la polymérisation chimique d'une couche très fine d'ICP autour de particules de PA.

IV- 1- Elaboration de films de PA12/PANI à partir de solutions :

A partir des poudres étudiées ci-dessus, des films ont été élaborés par évaporation de solvant pour différentes concentrations de PANI. Les poudres composites de concentration de PANI variant entre 0.1 et 10 wt. % ont été dissoutes dans le solvant m-Crésol dans une proportion de 5 % de poudre dans la solution. Les solutions sont mises en agitation magnétique (vitesse de rotation =300) pendant des temps variables selon la concentration de PANI. En effet, il a été remarqué que le temps nécessaire à la dissolution de la poudre pour avoir une solution homogène augmente avec l'augmentation de la concentration de PANI. A la fin de l'agitation, la solution est versée dans un bécher contenant une lame de verre de façon à immerger complètement la surface de la lame. Les béchers sont ensuite déposés sur une plaque chauffante (chauffage facultatif) placée sous une hotte pour évaporer le solvant. Les conditions de préparation des films par cette méthode sont regroupées dans le tableau III-4.

PANI (%)	Mp(g)	Ms(g)	Durée	
			Agitation	Séchage
0	0.049	1	30 mn	25 h. 50 mn
0.1	0.0502	1	33 mn	25 h. 50 mn
0.5	0.0481	0.9970	30 mn	25 h. 50 mn
1	0.0495	1.0043	25 mn	51 h. 15 mn
5	0.0495	1.0140	3 h. 50 mn	47 h. 40 mn
10	0.0493	0.9916	22 h. 22 mn	29 h

Tableau III-4 : Conditions de préparation des films composites PA12/PANI conducteurs en volume.

Mp : masse de la poudre

Ms : masse du solvant

N.B. les films de concentration en PANI de 5 et 10 wt. % ont été directement déposés dans le bécher sans lame de verre.

IV- 2- Propriétés électriques :

La figure III- 26 représente le comportement électrique en fonction de la fréquence de films PA12 contenant différentes concentrations de PANI-DBSA.

La conductivité des films a un comportement en ω^n typique pour des concentrations inférieures à 5 % en masse de PANI. En effet la conductivité logarithmique augmente linéairement avec l'augmentation de la fréquence. A un taux de 5 % de PANI, un petit plateau apparaît, caractéristique d'une conductivité dc.

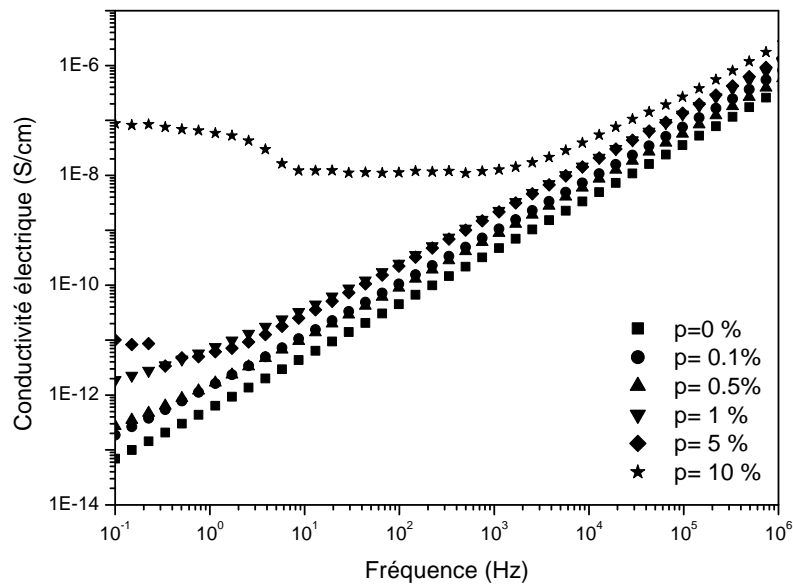


Figure III- 26 : Comportement électrique en fonction de la fréquence de films PA12 contenant différentes concentrations p de PANI-DBSA.

A une concentration de 10 % de PANI, la conductivité est nettement établie dans le film. Ceci est matérialisé par un large plateau de conductivité dc équivalente à 10^{-7} S/cm. Ces résultats permettent de déduire que le seuil de percolation de ces films se situe autour de 5 % de PANI. Cette valeur est au dessous de celle trouvée par *Cho et al* [48] sur des films de PVA/PANI-PSSA et de *Cardoso et al* [59] pour le système HDPE/PANI ($p_c = 10$ % en masse de PANI). La valeur de la conductivité de nos films entre 5 et 10 % de PANI varie entre 10^{-10} et 10^{-7} S/cm. Selon *Faez et al* [65], une conductivité dans la gamme de 10^{-10} à 10^{-2} S.cm⁻¹ est appropriée pour les applications d'emballage antistatique.

Pour vérifier l'effet de la température de séchage sur les propriétés électriques, des films de PA12 contenant différentes concentrations de PANI ont été élaborés de la même manière que les précédents mais en évaporant le solvant par chauffage. Les courbes de conductivité obtenues sont représentées par la figure III- 28. En comparaison avec la figure précédente (III-

26), il apparaît que le seuil de percolation est amélioré car un court plateau de conductivité de apparaît à une concentration de 0.5 % en masse de PANI, dix fois inférieure à celle où a été décelé le plateau de conductivité de pour les premiers films. Il semblerait que la conductivité est aussi améliorée par ce nouveau procédé, en effet à 10 % de PANI la conductivité est de 2 ordres de grandeurs supérieure par rapport aux premiers films. La caractérisation structurale se fera donc sur ces films.

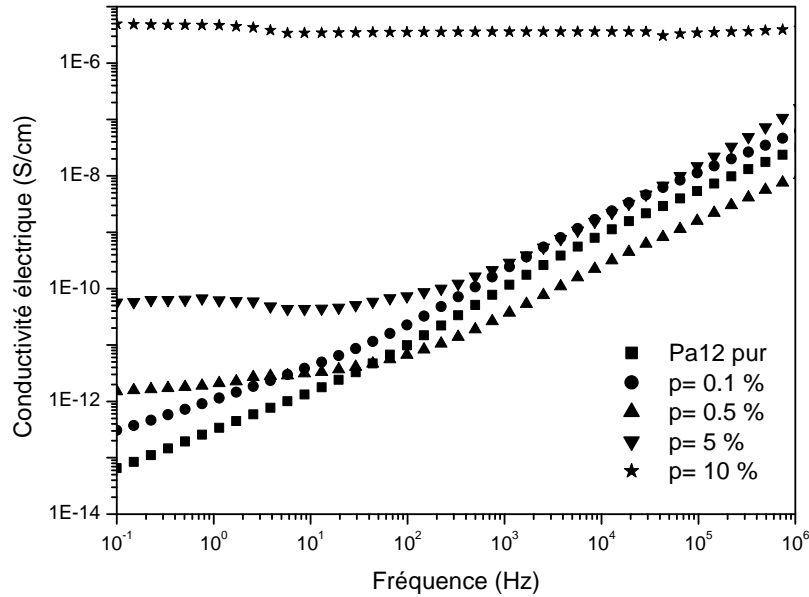


Figure III- 27 : Evolution de la partie réelle de la conductivité en fonction de la fréquence de films PA12 contenant différentes concentrations de PANI déposés par séchage thermique.

IV- 3- Propriétés structurales:

La morphologie des films a été étudiée par spectroscopie Raman (grâce au microscope associé) et diffraction des RX.

IV- 3- a- Spectroscopie Raman :

La figure III- 28 montre les spectres Raman obtenus pour des films de PA12 contenant différentes concentrations de PANI-DBSA.

On peut voir sur la figure III-28 que le spectre Raman du PA12-mcrésol est caractérisé par une luminescence forte qui perturbe l'observation des bandes vibrationnelles. Les pics Raman associés à la matrice PA12 sont assignés de la manière suivante: les modes d'étirement (stretching) C-C de $950-1050\text{ cm}^{-1}$ et les torsions en phase des groupements CH_2 - à 1298 et 1441 cm^{-1} [66].

Sur les films composites, l'émergence de bandes supplémentaires est visible à partir de 5 %.

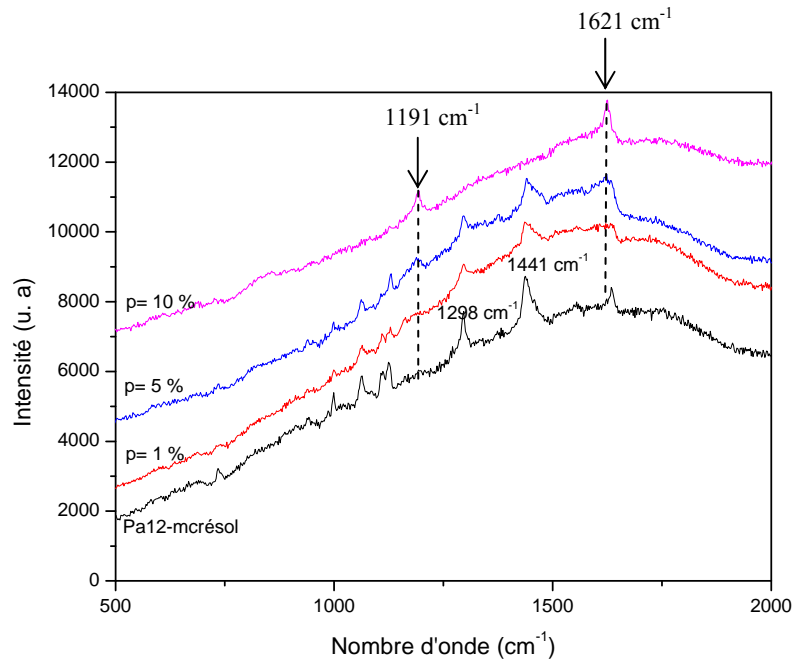


Figure III- 28: Spectres Raman de films de PA12 contenant différentes concentrations de PANI.

Le pic à 1621 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation (stretching) C-C du cycle benzoïde tandis que le pic observé à 1191 cm^{-1} correspond à la déformation de flexion plan (bending) des C-H des cycles benzoïdes. L'intensité de ces pics augmente en fonction de la concentration de PANI dans les films alors que les pics de PA12 à 1298 et 1441 cm^{-1} diminuent avec l'augmentation de la PANI jusqu'à disparaître complètement à 10 % de concentration. Ceci traduit bien l'augmentation de la concentration en PANI dans la matrice polyamide.

IV- 3- b- Etat de surface des films

Des images optiques de la surface des films PA12/PANI ont été enregistrées grâce à une caméra CCD reliée au microscope du spectromètre Raman. La figure III- 29- a montre une structure poreuse de la surface du film PA12 pur. Le film contenant 1 % de PANI (fig. III- 29- b) affiche une granulométrie plus fine que celle du film pur avec formation d'amas très proches. En augmentant la concentration de PANI à 5 %, nous observons la même structure avec une légère augmentation de la taille et de la distance entre amas. Le film n'étant pas uniforme, l'image prise dans une zone adjacente (Fig. III- 29- d) montre une surface uniforme non poreuse, ceci est probablement dû au processus d'évaporation thermique du solvant qui commence par les bords et finit au centre. A une concentration de 10 % de PANI, le film est

visiblement non homogène avec une structure en amas. Ceci est confirmé par l'image d de la figure III- 29.

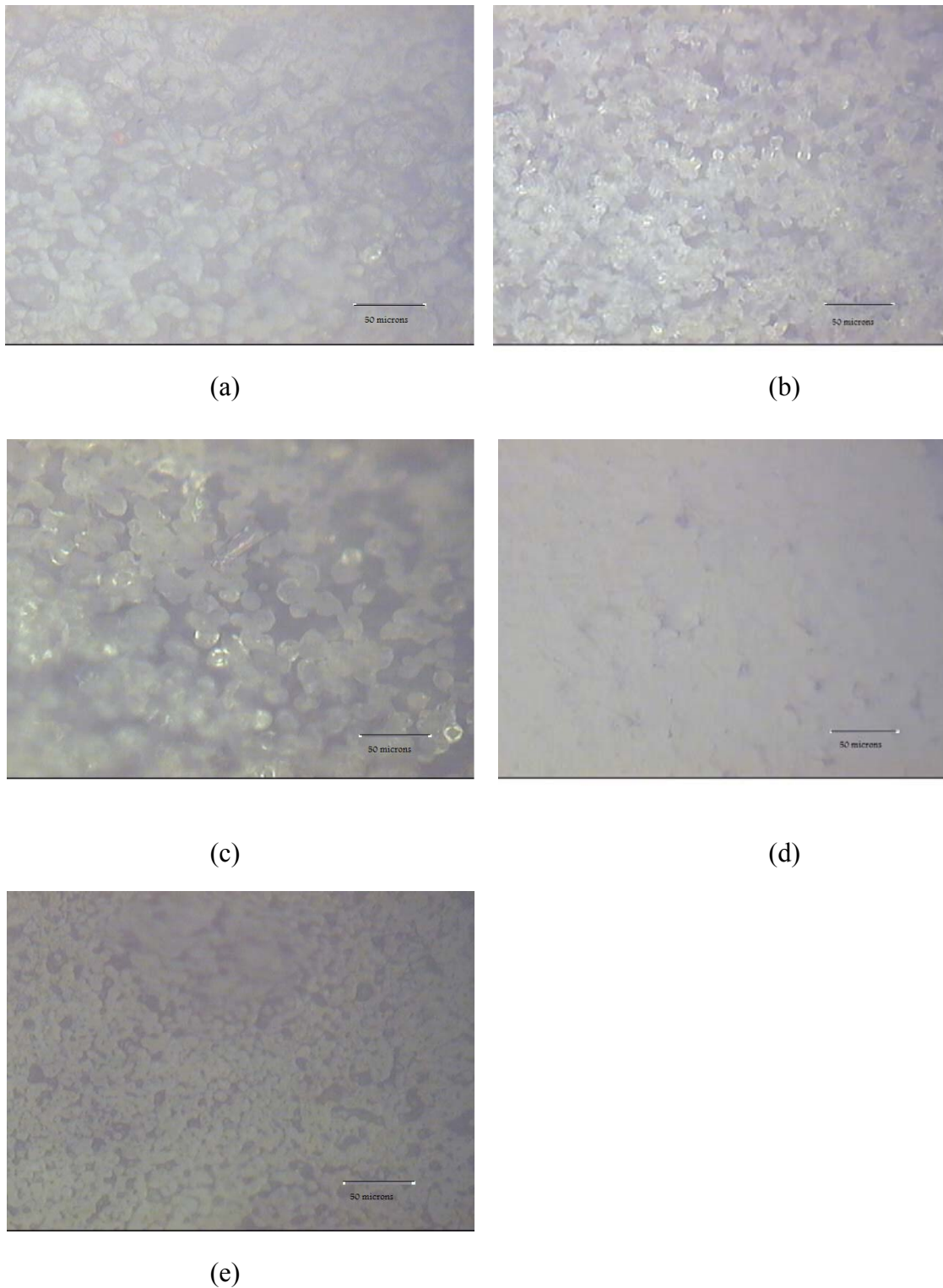


Figure III- 29: Etat de surface des films de PA12 contenant différentes concentrations de PANI: (a) PA12 pur, (b) $p= 1 \%$, (c) $p= 5 \%$ (zone claire du film), (d) $p= 5 \%$ (zone sombre du film), (e) $p= 10 \%$.

IV- 3- c- Diffraction des RX

La figure III- 30 décrit la diffraction des RX par des films de PA12/PANI-DBSA. Les graphes montrent une amorphisation croissante en fonction de la concentration de PANI. En effet le pic assez fin s'étalant entre 20 et 30 °, observé sur le film de PA12 pur tend à s'élargir et à diminuer en intensité en fonction du taux de PANI dans les films. *MacDiarmid* [67] a reporté que par analogie au dopage primaire qui entraîne une augmentation de la conductivité et des changements importants des propriétés électroniques et associées, les grands changements de la polyaniline (déjà dopée par un dopant primaire, l'acide d-l-camphorsulfonique) induits par traitement avec du m-crésol sont aussi un phénomène de dopage. Cet effet de dopage secondaire est similaire sous différents aspects au dopage primaire et peut améliorer la conductivité, les propriétés électroniques et le degré de cristallinité. La persistance de ces changements dépend de la combinaison de dopants (primaire/secondaire) utilisée.

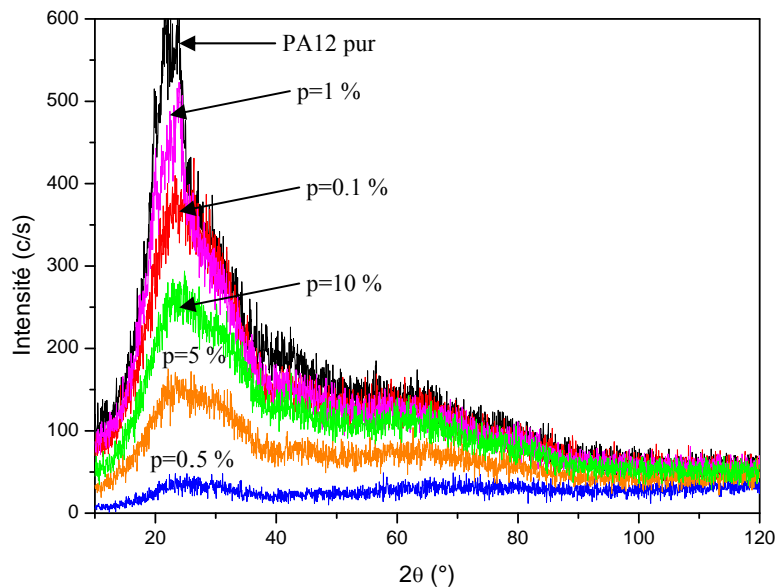


Figure III- 30: Diffraction des Rayons X par des films de PA12 contenant différentes concentrations de PANI.

L'une des raisons proposées pour expliquer la diminution de la conductivité des films après évaporation du m-crésol [68, 69] est la perte partielle de cristallinité comme celle constatée sur nos films. Si l'élimination des dernières traces du dopant secondaire fortement liées ne rompt pas la conformation coil plus étendue et la cristallinité associée qu'il a fortement induit, les changements vont persister, probablement à un degré moindre, même après son élimination.

Les films déposés par évaporation à partir de solutions de m-crésol et de phénols substitués sont extrêmement sensibles aux conditions expérimentales utilisées pour produire les solutions et les films, *MacDiarmid* et al citent en exemple les films obtenus en mélangeant une solution d'éméraldine base avec le m-crésol et donc une solution de d-acide d-l-comphorsulfonique dans m-crésol. L'augmentation de la durée d'agitation magnétique de la solution entraîne la réduction de la conductivité des films jusqu'à 3 ordres de grandeurs. Effectivement, pour les films à forte concentration en PANI (5 et 10 %), la durée d'agitation a été prolongée à cause de la non solubilité de la poudre à ces concentrations ce qui expliquerait les faibles conductivités obtenues à ces concentrations relativement importantes. Il a été aussi reporté que le rapport acide dopant/polymère dans la solution de m-crésol avec une quantité fixe de polymère peut affecter les caractéristiques de la conformation. La viscosité réduite et la conductivité atteignent une valeur maximale puis diminuent au delà de cette limite. Il est probable que nous ayons dépassé cette limite lors de l'élaboration de nos poudres. Des études ont montré [69] que l'élimination du dopage secondaire entraîne la perte des propriétés induites par ce dernier. Il est admis que la conductivité volumique des poudres est régie par la résistance interparticules. L'effet « *straightning out* » des molécules polymères par le solvant, entraîne l'interdigitation des molécules à la surface d'une particule avec les molécules à la surface d'une particule adjacente. L'élimination du dopant secondaire entraîne l'écroulement de ces molécules de surface avec la perte concomitante de l'effet d'interdigitation et donc de la conductivité et cristallinité. Ceci explique que le film à 5 % soit moins cristallin par rapport à celui de 10 %: si on se réfère au temps de séchage des films (tableau III-4), on comprend que le film à 5 % a perdu plus de dopant secondaire puisque son séchage thermique a duré plus longtemps.

V- Conclusions :

Dans cette étude nous avons élaboré avec succès des matériaux conducteurs à base de polyamide par la méthode chimique pour une meilleure dispersion des inclusions de PANI dans la matrice. Les composites conducteurs en surface ont été préparés par polymérisation *in situ* de l'aniline. Les composites PA/PANI obtenus ont été étudiés en fonction de leurs propriétés électriques et morphologiques. Ces composites ont des propriétés conductrices à faible taux de PANI.

Les propriétés électriques des composites de polyamide chargé de PANI ont été étudiées en utilisant les techniques de déclin de potentiel et de spectroscopie diélectrique. Basées sur les résultats expérimentaux, les conclusions suivantes ont pu être déduites :

- (1) Le changement abrupt de la conductivité électrique au-dessus d'une concentration seuil a été observé sur des courbes de déclin de potentiel à la surface de films de PA6/PANI. On peut expliquer ces résultats en termes de processus de percolation. Le seuil de percolation de ces composites pourrait être observé à une concentration de PANI au-dessus de 4 % et 0.4 % en masse pour les films de PA6/PANI et les poudres de PA12/PANI respectivement.
- (2) La conductivité électrique des composites polyamide/PANI augmente continuellement avec l'augmentation du contenu en PANI. Selon la concentration de PANI qui forme des chemins conducteurs dans le polymère, il est possible de contrôler la conductivité du composite sur plusieurs ordres de grandeur.
- (3) A partir d'études microscopiques montrant la formation du réseau de PANI dans la couche surfacique des films, il apparaît que la conductivité est reliée à divers détails de microstructure telle la concentration de PANI. Une corrélation entre la conductivité électrique et la formation d'un réseau de PANI a été trouvée dans les films de PA/PANI. Les micrographies MEB montrent que la structure de réseau devient plus dense avec l'augmentation du contenu de PANI, ce qui entraîne une légère amélioration de la conductivité électrique prouvée par le déclin de charges à la surface des films.
- (4) Les films présentent des pics de relaxation à basse température attribués à l'interaction de la PANI et le PA6.
- (5) En ce qui concerne les poudres synthétisées, nous avons pu atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-4} S/cm pour des concentrations supérieures au seuil de percolation.
- (6) Les autres paramètres de microstructure régissant la conductivité électrique sont les diamètres des particules constituant la poudre composite. Des seuils de conduction faibles sont observés lorsqu'il y a ségrégation de particules conductrices autour de particules isolantes. Les résultats dérivés du modèle de *Slupkowski* en admettant une structure cœur-peau, ajustent raisonnablement les données expérimentales et donnent une évaluation du diamètre des particules de PANI d'environ 10^{-8} m.
- (7) Les équations de la théorie de percolation classique donnent pour les poudres des valeurs d'exposants t et s en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.
- (8) Les poudres ont une bonne stabilité thermique jusqu'à 200 °C.
- (9) La conductivité électrique des poudres reste stable pendant au moins une durée de 2 ans.
- (10) Les films déposés par évaporation présentent de bonnes propriétés antistatiques

Références bibliographiques

- [1] Gornicka B., Mazur M., Sieradzka K., Prociow E., Lapinski M., *Acta Physica Polonica A* 117 (5) (2010), 869.
- [2] Ku C. C., Liepins R., *Electrical Properties of Polymers*, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York (1987), 25–92.
- [3] Mezdour D., Tabellout M., Vanga Bouanga C., Sahli S., *J. Phys.: Conf. Series* 183 (2009) 012017.
- [4] Chung D.D.L., in: B. Derby (Ed.), *Composite Materials Science and Applications*, Springer (India) Private Limited, New Delhi, India (2002), 73–135.
- [5] Orłowska S., Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale, Thèse de doctorat, N° d'ordre : E.C.L. 2003 – 02, Ecole centrale de Lyon, 2003.
- [6] Dang Z.-M., Zhang Y.-H. Tjong S.-C., *Synth. Met.* 146 (2004), 79.
- [7] Ho C.-H., Liu C.-D., Hsieh C.-H., Hsieh K.-H., Lee S.-N., *Synth. Met.* 158 (2008), 630.
- [8] Schwan H. P., Schwarz G., Maczuk J., Pauly H., *J. Phys. Chem.* 66 (1962), 2626.
- [9] Schwarz G., *J. Phys. Chem.* 66 (1962), 2636.
- [10] Dukhin S. S., Shilov V. N., *Dielectric Phenomena and the Double Layer in Disperse Systems and Polyelectrolytes*, Wiley, New York (1974).
- [11] Shen Y., Lin Y., Nan C.-W., *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), 2405.
- [12] Dang Z.-M., Zhang Y.-H., Tjong S.-C., *Synth. Met.* 146 (2004), 79.
- [13] Fattoum A., Arous M., Gmati F., Dhaoui W., Belhadj Mohamed A., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007), 4347.
- [14] Pinto N. J., Sinha G. P., Aliev F. M., *Synth. Met.* 94 (1998), 199.
- [15] Fattoum A., Gmati F., Bohli N., Arous M., Belhadj Mohamed A., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 095407.
- [16] Pud A. A., Tabellout M., Kassiba A., Korzhenko A. A., Rogalsky S. P., Shapoval G. S., Houzé F., Schneegans O., Emery J. R., *J. Mater. Sci.* 36(14) (2001), 3355.
- [17] Scaife B. K. P., *Principles of Dielectrics*, Oxford University Clarendon Press, Oxford (1989).
- [18] Barthet C., Armes S. P., Lascelles S. F., Luk S. Y., Stanley H. M. E., *Langmuir* 14 (1998), 2032.
- [19] Haba Y., Segal E., Narkis M., Titelman G.I., Siegmann A., *Synth. Met.* 110 (2000), 189.
- [20] Li L., Qin Z.-Y., Liang X., Fan Q.-Q., Lu Y.-Q., Wu W.-H., Zhu M.-F. *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), 5502.

- [21] Dallas P., Moutis N., Devlin E., Niarchos D., Petridis D., *Nanotechnol.* 17 (2006) 5019.
- [22] Schnitzler D. C., Meruvia M. S., Hümmelgen I. A., Zarbin A. J. G., *Chem. Mater.* 15 (2003), 4658.
- [23] Gurunathan K., Trivedi D. C., *Mater. Lett.* 45 (2000), 262.
- [24] Feng W., Sun E., Fujii A., Wu H., Nihara K., Yoshino K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 73 (2000), 2627.
- [25] Yu Y., Zhihuai S., Chen S., Bian Ch., Chen W., Xue G., *Langmuir* 22 (2006), 3899.
- [26] http://www.vink.fr/Admin/Public/DWSDownload.aspx?File=%2FFiles%2FFiler%2Fdata-PA_12.pdf (16/05/2009).
- [27] Luo C., Zuo X., Wang L., Wang E., Song S., Wang J., Wang J., Fan C., Cao Y., *Nano Lett.* 8(12) (2008), 4454.
- [28] McQueen D. H., Jäger K. M., Peliskova M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004), 2160.
- [29] Ebrahim S., Kashyout A. H., Soliman M., *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009), 448.
- [30] Fatyeyeva K., Elaboration and investigation of the conducting polymer composites based on polyaniline and polyamide, thèse de Doctorat, Université du Maine, (2005).
- [31] Fatyeyeva K., Communication privée (2007).
- [32] Mezdoor D., Tabellout M., Sahli S., Fatyeyeva K., *Macromol. Symp.* 290 (2010), 175.
- [33] Barton R. L., Keith J. M., King J. A., *J. New. Mat. Electr. Sys.* 10 (2007), 225.
- [34] Deprez N., McLachlan D. S., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21 (1988), 101.
- [35] Huijs F. M., Vercauteren F. F., de Ruiter B., Kalicharan D., Hadziioannou G., *Synth. Met.* 102 (1999), 1151.
- [36] Hao X., Gai G., Yang Y., Zhang Y., Nan C.-W., *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008), 15.
- [37] Chwang C.-P., Liu C.-D., Huang S.-W., Chao D.-Y., Lee S.-N., *Synth. Met.* 142 (2004), 275.
- [38] Perruchot C., Chehimi M. M., Delamar M., Lascelles S. F., Armes S. P., *Langmuir* 12 (1996), 3245.
- [39] Okubo M., Minami H., Fujii S., Mukai T., *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999), 895.
- [40] Slupkowski T., *Phys. Status Solidi A* 83 (1984), 329.
- [41] Adohi B. J.-P., Vanga Bouanga C., Fatyeyeva K., Tabellout M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42(1) (2009), 015302.
- [42] Mamunya Y. P., Privalko E. G., Lebedev E. V., Privalko V. P., Balta Calleja F. J., Pissis P., *Macromol. Symp.* 169 (2001), 297.
- [43] Gokturk H. S., Fiske T. J., Kalyon D. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993), 1891.

- [44] Yin X. H., K. Kobayashi, Yoshino K., Yamamoto H., Watanuki T., Isa I., *Synth. Met.* 69 (1995), 367.
- [45] Mamunya Y. P., Davidenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V., *Eur. Polym. J.* 38 (2002), 1887.
- [46] Li L., Morris J. E., *IEEE T. Compon. Pack. A* 20(1) (1997), 3.
- [47] Chung K. T., Sabo A., Pica P., *J. Appl. Phys.* 53(10) (1982), 6867.
- [48] Cho M. S., Park S. Y., Hwang J. Y., Choi H. J., *Mater. Sci. Eng. C* 24 (2004), 15.
- [49] Agoudjil B., Ibos L., Majeste J. C., Candau Y., Mamunya Y. P., *Compos. Part A- Appl. S.* 39 (2008), 342.
- [50] Clingerman M. L., Weber E. H., King J. A., Schulz K. H., *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003), 2280.
- [51] Barton R. L., Keith J. M., King J. A., *J. Appl. Polym. Sci.* 106 (2007), 2456.
- [52] Jia W., Segal E., Kornemandel D., Lamhot Y., Narkis M., Siegmann A., *Synth. Met.* 128 (2002), 115.
- [53] Matveeva E. S., Calleja R. D., Parkhutik V. P., *Synth. Met.* 72 (1995), 105.
- [54] Wei Y., Sun Y., Tang X., *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 4878.
- [55] Karim M. R., Lim K. T., Lee C. J., Bhuiyan Md T. I., Kim H. J., Park L.-S., Lee M. S., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 45 (2007), 5741.
- [56] McNally T., Mutphy W. R., Lew C. Y., Turner R. J., Brennan G. P., *Polymer* 44 (2003), 2761.
- [57] Ding L., Wang X., Gregory R. V., *Synth. Met.* 104 (1999), 73.
- [58] Martins C.R., Rubinger C.P.L., Costa L.C., Rubinger R.M., *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008), 5323.
- [59] Cardoso M. J. R., Lima M. F. S., Lenz D. M., *Mater. Res.* 10(4), 425.
- [60] Dhawan S.K., Singh N., Rodrigues D., *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003), 105.
- [61] Brozova L., Holler P., Kovarova J., Stejskal J., Trchov M., *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008), 592.
- [62] Ansari R., Price W. E., Wallace G. G., *Polymer* 37(6) (1996), 917.
- [63] Han M. G., Lee Y. J., Byun S. W., Im S. S., *Synth. Met.* 124(2-3) (2001), 337.
- [64] Chiou W.-C., Han J.-L., Lee S.-N., *Polym. Eng. Sci.*, DOI 10.1002/pen (2008), 345.
- [65] Faez R., Rezende M. C., Martin I. M., De Paoli M. A., *Synth. Met.* 119(1-3) (2001), 435.
- [66] Pud A. A., Fatyeyeva K. Yu, Bardeau J.-F., Rogalsky S. P., Tabellout M., Shapoval G. S., *J. Macromol. Sci. Part A* 44(2) (2007), 183.

- [67] MacDiarmid A. G., Epstein A. J., *Synth. Met.* 69 (1995), 85.
- [68] Min Y., MacDiarmid A. G., Epstein A. J., *Polym. Prepr.* 35 (1993), 231.
- [69] MacDiarmid A. G., Epstein A. J., *Synth. Met.* 65 (1994), 103.

Chapitre IV

Simulation d'autres structures composites

I- Introduction

Il existe dans les matériaux composites une grande diversité de structures géométriques: matrice à renforts fibreux, matériaux multicouches, systèmes aléatoires... Ce dernier cas est le plus difficile à traiter, car il ne peut être modélisé facilement. En effet, dans ce concept, le mélange ne peut plus être considéré comme un milieu homogène avec des caractéristiques moyennes (σ_{moy} , $\epsilon_{moy}...$). Il faut tenir compte des variations locales d'homogénéité du milieu qui sont responsables de l'établissement d'un chemin continu, passant uniquement dans le matériau conducteur et ce, bien avant la valeur du seuil prévu par la théorie des milieux effectifs (M.E). Ainsi, toute anisotropie de la forme de la charge produirait un abaissement du seuil de percolation [1].

Dans le chapitre précédent, nous avons mené une étude expérimentale sur deux structures composites: la structure de composites en couches représentés par les films de PA6/PANI, et la structure cœur-peau représentée par les poudres PA12/PANI. Dans ce chapitre, nous allons étudier par la simulation du comportement électrique, deux autres structures de composites que nous n'avons pu étudier expérimentalement. La première consiste en un mélange de particules sphériques conductrices et isolantes, la deuxième représente une dispersion aléatoire de fibres conductrice dans une matrice polymère. Nous étudions ici par la même occasion deux types de charges différents: charges métalliques et fibres de carbone.

II- Effet de la géométrie des inclusions sur le seuil de conduction

Plusieurs modèles ont été développés pour comprendre la conductivité électrique d'un composite (isolant/conducteur) parmi lesquels, l'approximation des milieux effectifs (EMA) est le modèle le plus simple. Les travaux de *Polder* et *Van Santen* [1] sur les diélectriques avaient déjà montré l'influence de la géométrie des inclusions sur les courbes déduites par la théorie des milieux effectifs (M.E). Les courbes de permittivité moyenne se décalent vers les faibles concentrations, lorsque la forme des inclusions passe de la sphère à l'aiguille puis au disque. Il est possible également d'expliquer l'abaissement du seuil de conduction en faisant intervenir des phénomènes d'agrégation. Ainsi, *Granqvist* et *Hundéri* [2] considèrent qu'à l'approche du seuil de percolation, le milieu ne peut être considéré comme homogène car les inclusions sont alors regroupées en amas de tailles trop importantes. L'idée de base de *Granqvist* est d'ailleurs très proche de celle qui a servi de point de départ à la théorie de la percolation [1]. Dans ce dernier modèle, la relation entre la

conductivité du composite et la fraction volumique des particules conductrices est obtenue en divisant le composite en plusieurs cubes. La conductivité d'un cube occupé est celle d'une particule métallique et la conductivité d'un cube inoccupé est celle de l'isolant. A de faibles fractions volumiques, la conductivité effective tend vers la conductivité de l'isolant à cause d'une très faible probabilité de création de contacts entre particules. A de fortes fractions volumiques, la conductivité effective devient celle du conducteur à cause du grand nombre de contacts entre particules. Il y a donc une fraction volumique critique (seuil de percolation) où la transition abrupte isolant/conducteur apparaît [3].

Une large gamme de seuils de conductivité a été rapportée, dépendant du facteur de remplissage, de la forme des inclusions, de la distribution de la taille des inclusions, des effets d'agrégation et de la taille des inclusions. Il est évident que des particules conductrices sont plus efficaces pour développer les propriétés électriques du composite quand elles sont utilisées à des niveaux de chargement élevés. Il a été néanmoins démontré que des particules asymétriques fournissent un avantage supplémentaire en termes de distance de séparation. Cela vérifie les résultats d'études de percolation effectuées sur des matrices polymères contenant des particules conductrices et qui indiquent que des inclusions asymétriques établissent des réseaux de conduction dans le polymère à des fractions volumiques inférieures à celles des poudres [4].

III- Inclusions métalliques sphériques :

Les notions de probabilité de contact entre particules sont à la base du modèle de *Mikhrjuddin* et al [3] que nous avons adopté pour étudier les propriétés électriques de composites à matrice polymérique chargée par des particules métalliques.

III-1- Modèle de *Mikhrjuddin*

Le centre d'un cube est connecté au centre d'un autre cube par une résistance; il y a trois différents types de résistances qui relient tous les cubes (Fig. IV-1). On peut donc considérer le système comme un réseau de résistances de contact. L'équation gouvernant la résistance effective R_e de chaque contact peut être obtenue à partir de l'équation (IV-1) avec $R_e = 1/x_e$:

$$\alpha(v/F)^2 \left(\frac{x_{pp} - x_e}{x_{pp} + 2x_e} \right) + (1-\alpha)(v/F)^2 \left(\frac{x_{pop} - x_e}{x_{pop} + 2x_e} \right) + 2(v/F) \left(\frac{1-v}{F} \right) \left(\frac{x_{pi} - x_e}{x_{pi} + 2x_e} \right) + \left(\frac{1-v}{F} \right)^2 \left(\frac{x_{ii} - x_e}{x_{ii} + 2x_e} \right) = 0 \quad (IV-1)$$

où $x_{\mu\nu} = 1/R_{\mu\nu}$, $R_{\mu\nu}$ prend la valeur de l'une des quatre résistances :

R_{ii} : résistance de contact isolant/isolant

R_{pi} : résistance de contact isolant/particule

R_{pop} : résistance de contact particule/oxyde/particule

R_{pp} : résistance de contact particule/particule

α : fraction de contacts propres (particule/particule)

v : fraction volumique des particules métalliques

F : facteur de remplissage = 0.52 pour un réseau cubique simple [3].

Cette équation est un polynôme d'ordre 4 en fonction de x_e .

La conductivité effective est égale à une racine de ce polynôme. Pour chaque fraction volumique, on obtient une valeur appropriée de la résistance effective.

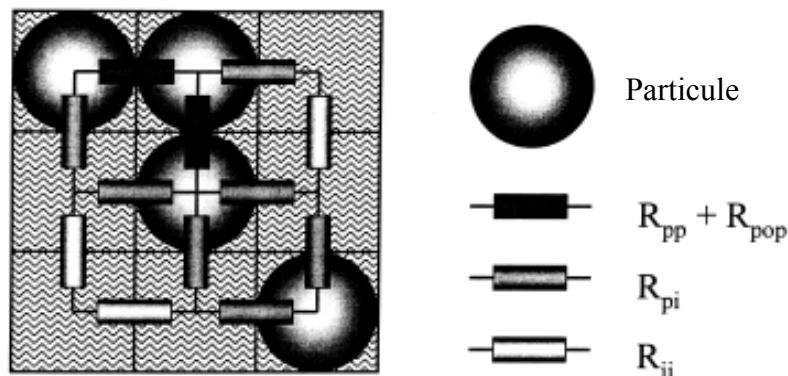


Figure IV-1: Types de résistances existant entre particules.

III-2- Détermination de la conductivité effective :

Le matériau composite utilisé dans cette étude est constitué d'une matrice polymérique à base de chlorure de polyvinyle (PVC) dans laquelle ont été dispersées des particules d'argent. Les données caractéristiques de chacune des deux phases sont les suivantes [1,3, 5-7]:

Pour l'argent :

- la résistance spécifique $\rho_i = 1.629 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$
- le travail de sortie d'une surface plane $\phi_0 = 4.37 \text{ eV}$
- le travail de sortie d'une particule métallique $\phi = 4.37 + 10.8/d$, avec d diamètre de la particule.

Pour le PVC :

- la résistance spécifique $\rho_m \approx 10^{13} \Omega \cdot m$
- l'affinité électronique $\chi \approx 1.5 \text{ eV}$ (valeur moyenne pour la plupart des polymères)

Le diamètre de contact d_c est déterminé par l'expression suivante:

$$d_c = \left[\frac{3\pi(1-\varphi^2)}{4f \cdot \xi} \right]^{1/3} \cdot P^{1/3} \cdot d \quad (\text{IV-2})$$

où φ est le facteur de poisson ($\varphi = 0.5$), ξ le module d'élasticité des particules métalliques (limite d'élasticité de l'argent = 16×10^4 kN/cm²) et P la pression.

L'existence de deux seuils de percolations prévue par le nouveau modèle de *Mikhrajuddin* et al [3] a été décelée sur la figure (IV-2) représentant la variation de la conductivité effective normalisée en fonction de la fraction volumique des particules métalliques. Le premier seuil situé autour de 0.3 correspond à la création de chemins conducteurs entre particules oxydées ou séparées par un film isolant; en d'autres termes, c'est la transition de la résistance R_{ii} à la résistance R_{pop} .

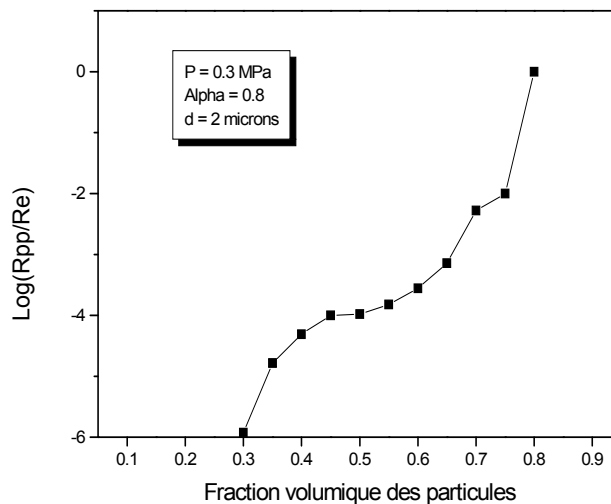


Figure IV-2 : Evolution de la conductivité effective normalisée en fonction de la fraction volumique des particules métalliques.

Le deuxième seuil situé autour de 0.5, apparaît lorsque les particules sont en contact direct sans film isolant les séparant (contacts propres); cela correspond à la transition de la résistance R_{pop} à la résistance R_{pp} .

Des études menées par *Mikhrajuddin* et al ont montré que lorsque tous les contacts sont propres, les deux seuils coïncident [3]. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la littérature [5, 8,9].

La figure IV-3 montre la dépendance de la conductivité effective normalisée en fonction de la fraction volumique du métal pour différentes valeurs de α . L'augmentation de cette dernière entraîne une diminution du seuil de percolation; ceci est prévisible puisque α représente la probabilité de création de contacts conducteurs propres.

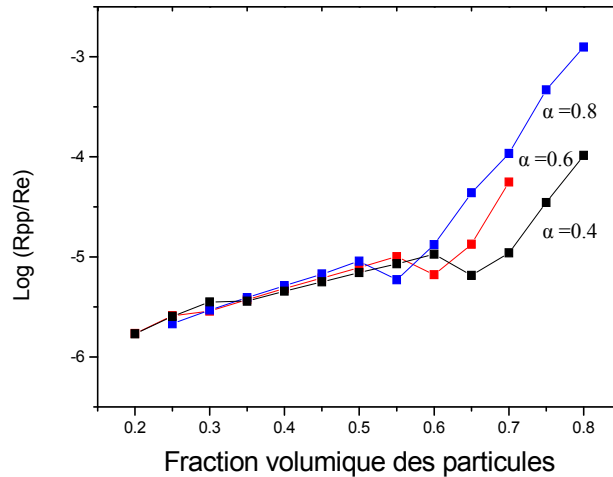


Figure IV- 3: Evolution de $\log (R_{pp}/R_e)$ en fonction de la fraction volumique des particules métalliques (v) de diamètre $8 \mu\text{m}$ à une pression $P=0.3 \text{ MPa}$ pour différentes valeurs de α .

III- 3- Effet de la pression sur la résistance effective

L'étude de l'effet de la pression sur la résistance effective du composite a été menée en utilisant l'équation (IV-2) qui permet de calculer le diamètre de contact des particules en fonction de la pression P .

La figure IV- 4 représentant la variation de la résistance effective du composite en fonction de la pression pour différentes valeurs de la fraction volumique du métal, montre une diminution de R_e avec l'augmentation de la pression, c'est-à-dire, augmentation de la conductivité.

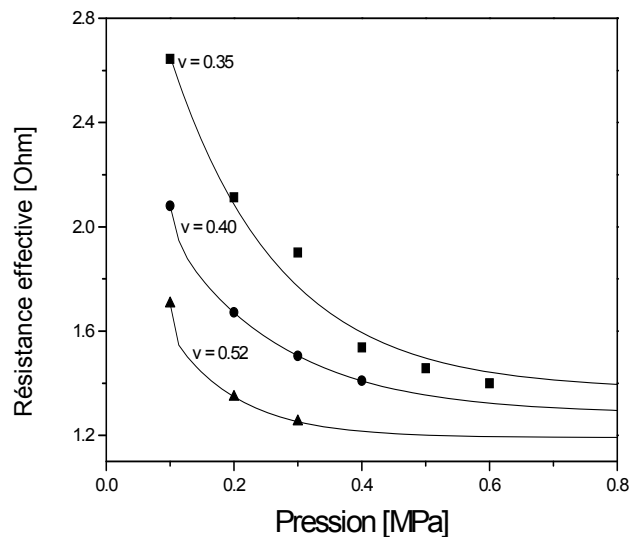


Figure IV- 4: Evolution de R_e en fonction de la pression pour différentes fractions volumiques pour $d = 1 \mu\text{m}$ et $\alpha = 1$.

III- 4- Effet de la taille des inclusions

L'étude de l'effet de la taille des inclusions a donné les résultats représentés sur la figure IV-5. Cette dernière montre que l'augmentation du diamètre des particules conductrices accentue la pente de la transition isolant/conducteur des courbes, traduisant les calculs effectués pour déterminer la résistance de contact particule-particule ($R_{pp}=f(1/d,1/d^2)$) [3] et signifiant une transition de plus en plus abrupte.

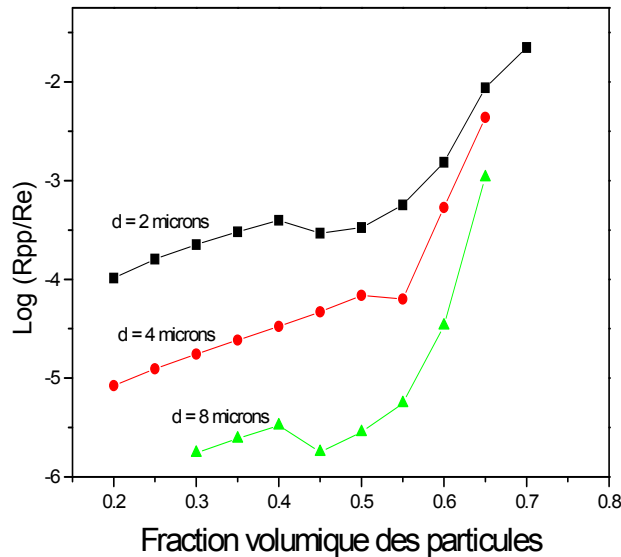


Figure IV- 5: Variation de la conductivité effective normalisée en fonction de la fraction volumique des particules d'Ag de différents diamètres, $\alpha= 1$, $P= 0.3$ MPa.

III- 5- Effet du type de la matrice:

L'effet du type de la matrice isolante a été étudié en utilisant des polymères dont la résistance spécifique varie de 10^{13} à 10^{17} $\Omega.m$:

$$\rho_m (\text{Polyuréthane})= 10^{11} \Omega.m$$

$$\rho_m (\text{PVC})= 10^{13} \Omega.m$$

$$\rho_m (\text{PET})= 10^{14} \Omega.m$$

$$\rho_m (\text{Polystyrol})= 10^{17} \Omega.m$$

La figure IV-6, représentant l'évolution de la conductivité effective normalisée pour les différentes matrices suscitées montre une quasi superposition des courbes.

Puisque les propriétés mécaniques de la matrice sous la même pression sont généralement différentes, la fraction de contacts rompus varie avec le type de la matrice, ce qui signifie que le paramètre α (et par conséquent le seuil de percolation) dépend du type de la matrice.

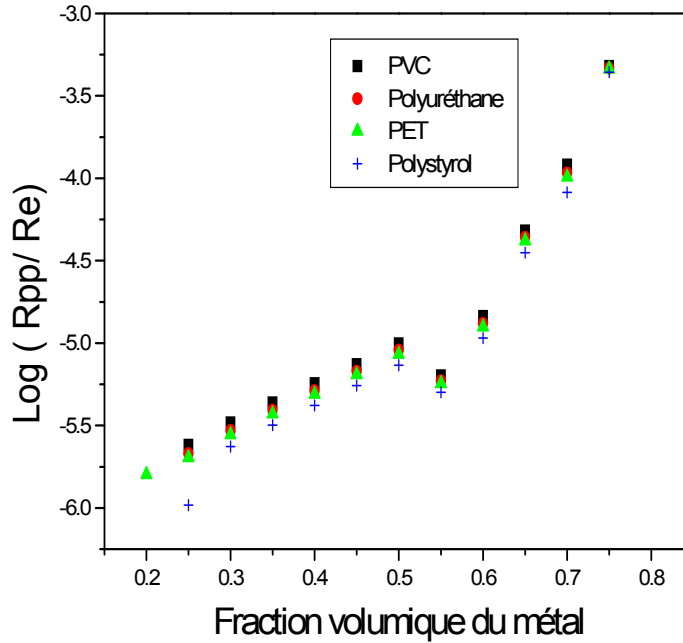


Figure IV- 6: Evolution de la conductivité effective normalisée de composites à base de matrices différentes.

Signalons que des recherches antérieures ont rapporté que le seuil de percolation augmente avec la tension de surface des matrices polymériques et dépend de la force d'adhésion [10]. Le modèle utilisé ici, ne prend pas en compte ces deux paramètres.

III- 6- Permittivité relative:

L'évolution de la permittivité effective du composite en fonction de la fraction volumique des particules d'argent a été tracée (Fig. IV- 7) en utilisant l'équation (IV-3) de *Maxwell-Garnett* [11] s'écrivant sous la forme:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \cdot \frac{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2v(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - v(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (\text{IV-3})$$

où $\varepsilon_2=3$ [9] et ε_1 sont les permittivités respectives du PVC et de l'argent; la permittivité du métal est supposée être très supérieure à celle du PVC, ce qui explique le choix de la valeur 100 pour la permittivité de l'Ag.

La courbe obtenue (Fig. IV- 7) montre une augmentation rapide de la permittivité effective pour une fraction volumique située autour de 0.5; cette valeur coïncide avec la valeur du seuil de percolation apparent relevé sur la figure IV- 3 et valide le modèle que nous avons utilisé.

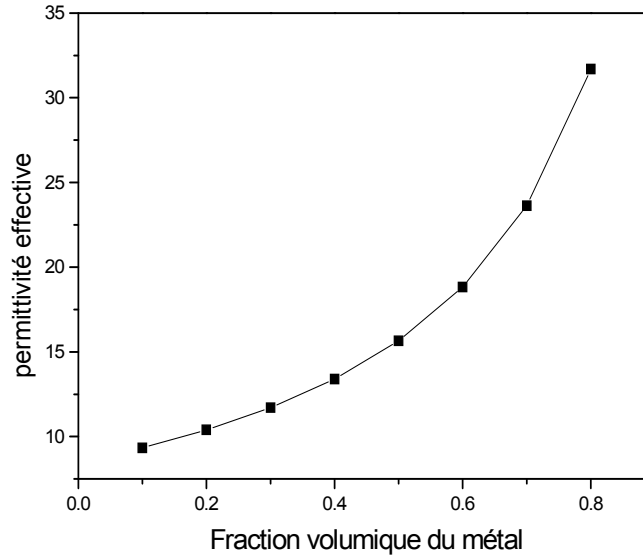


Figure IV- 7: Evolution de la permittivité effective du composite en fonction de la fraction volumique de l'Argent.

IV- Fibres de carbone

Pendant longtemps, les recherches se sont focalisées sur l'étude du seuil de percolation (p_c) et plusieurs méthodes ont été développées pour calculer ou estimer sa valeur [12]. En étudiant la façon dont les inclusions sont interconnectées, il est possible d'approcher davantage la valeur réelle de ce seuil. L'approche que nous avons développée [14, 13] a pour essence l'utilisation d'expériences répétées pour évaluer une quantité, résoudre un système déterministe...

IV- 1- Simulation- Principe

Dans un milieu aléatoire macroscopique, l'apparition de la percolation est un phénomène physique à caractère aléatoire. Un milieu hétérogène réel est constitué d'un grand nombre de particules de formes différentes réparties aléatoirement dans une matrice polymérique [1]. Afin d'illustrer le principe global de la technique de simulation d'un tel milieu considérons, à titre d'exemple, l'étude d'un phénomène physique quantifié par une variable Y , celle-ci serait dans notre présente étude le seuil de percolation p_c .

La variable p_c , est évidemment elle même fonction de plusieurs grandeurs notées (X_1, X_2, \dots, X_n) à travers la relation fonctionnelle:

$$p_c = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{IV-4})$$

Les variables X_1, X_2, \dots, X_n dites de base, peuvent alors présenter un caractère soit déterministe, soit aléatoire. Les premières peuvent être dans notre cas la taille de l'échantillon, la forme des inclusions (cube, fibre, ...), la dimension de l'espace, ...etc. Les

secondes dont le caractère aléatoire ne doit pas être négligé, seront notées X_1, X_2, \dots, X_p , avec $p \in [1, n]$ et peuvent être par exemple les coordonnées d'une fibre, son orientation, ...etc.

Pour simuler un tel milieu, nous avons choisi de le représenter par un modèle ayant des caractéristiques géométriques bien définies: ainsi nous considérerons que la forme de la matrice est un cube à trois dimensions, celui-ci sera lui même divisé en petits cubes élémentaires, au nombre de N par arête. Il comportera donc au total N^3 cubes comme le montre la figure (IV- 8- a), N sera alors appelé taille de l'échantillon.

IV- 2- Hypothèses de départ

- En raisonnant dans un problème de percolation de sites (les sites possibles correspondent aux cubes élémentaires décrits précédemment), un échantillon est donc réalisé en tirant au sort aléatoirement les coordonnées des cubes représentant le centre des inclusions.
- Des formes d'inclusions variées sont simulées en les représentant par des groupes de cubes adjacents, il sera ainsi possible de modéliser, par exemple, une fibre dont la longueur sera L fois égale à son diamètre, par un parallélépipède formé d'une chaîne de L cubes élémentaires adjacents alignés suivant l'un des axes principaux de la matrice, L est appelé longueur de la fibre (Fig. IV- 8- b).

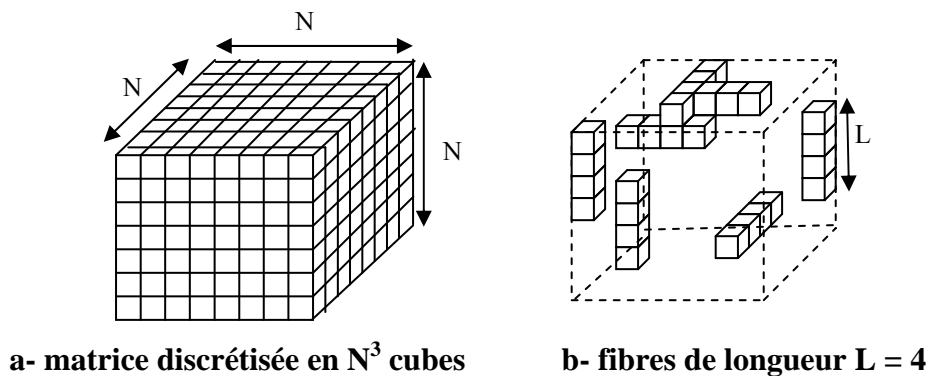


Figure IV- 8: Génération des échantillons.

- Les axes de symétrie des inclusions modélisés seront obligatoirement parallèles aux axes définis par les trois grandes arêtes de la matrice.
- Au cours de l'exécution du programme, les coordonnées d'une case correspondant à une nouvelle inclusion simulée peuvent être celles d'une case déjà occupée; dans ce cas, cette

simulation élémentaire est annulée et un nouveau « tirage aléatoire » des coordonnées de l'inclusion est effectué.

- Une percolation dans une direction donnée est obtenue dès qu'un amas joindra les deux faces opposées de la matrice dans cette direction. De même, la percolation dans toutes les directions sera obtenue lorsque les amas seront en contact avec les six faces de la matrice simultanément.
- la percolation est détectée par la taille de l'amas conducteur au lieu de son numéro au niveau des deux électrodes comme c'est souvent le cas dans la littérature.
- la conduction se produit entre deux fibres lorsque leur surface de contact est non nulle.
- la résistance à l'effet tunnel est négligeable.
- les chemins conducteurs ne sont pas des chaînes droites mais sinuent aléatoirement dans la matrice isolante.
- la résistivité électrique ρ_m du polymère n'est pas prise en compte dans le calcul de la résistivité du composite quand la probabilité de percolation excède 50 %.

IV- 3- Algorithme

Les données de départ définies dans le programme sont toutes les variables déterministes du problème, c'est-à-dire, la taille de l'échantillon N et la forme des inclusions qui sont introduites dans la matrice polymérique de taille N. Cette matrice est sous forme d'un réseau cubique divisé en N^3 cubes élémentaires. Il faut également distinguer la taille des inclusions qui se présentent sous forme de fibres de longueur L distribuées aléatoirement dans la matrice. Pour chaque fibre, une position est exprimée par des coordonnées x, y et z d'un cube élémentaire et une orientation (1, 2, 3) dans une des trois directions possibles X, Y ou Z est attribuée.

La génération de l'échantillon se déroule alors comme suit:

- premièrement, un échantillon (avec une taille définie par N) vide de toute inclusion conductrice est généré.
- ensuite, les coordonnées x, y, z, d'une case et éventuellement la longueur L de l'inclusion, sont générés.
- après avoir aléatoirement choisi une orientation possible pour l'inclusion (dans l'une des trois directions), il faut tester successivement si la case est libre et si une inclusion centrée sur celle-ci peut entrer dans l'échantillon (le chevauchement n'est pas permis). Si c'est le cas, un numéro d'amas lui est attribué.

- il faut ensuite contrôler si cet amas est en contact avec d'autres amas et si c'est le cas, les réunir en un seul (attribuer le même numéro aux amas en contact).
- enfin, pour tester si le seuil de percolation est atteint dans l'une des trois directions possibles, il faut contrôler si un même amas est en contact avec deux faces opposées de l'échantillon (contrôler la longueur de l'amas) en calculant sa longueur dans les trois directions ainsi que la résistance correspondante.
- tant que le seuil de percolation n'est pas atteint la génération des inclusions se poursuit.
- le processus s'arrête dès qu'une percolation dans les trois directions (horizontale, verticale ou transversale) est obtenue, la densité correspondante est alors enregistrée et s'appellera seuil de percolation.

Pour déterminer la distribution du seuil de percolation, le processus est répété pour NI distributions différentes de fibres.

Les valeurs accessibles par cet algorithme sont le nombre d'inclusions et le pourcentage de cases occupées au moment de la percolation dans chaque direction (seuil de percolation), ainsi que le nombre d'amas, le numéro de l'amas responsable de la percolation dans chaque direction et la résistance effective de l'échantillon.

IV- 4- Calcul de la résistance:

Les inclusions conductrices sont des fibres de longueur L , occupant un pourcentage volumique p du volume global du composite. La forme de la fibre est caractérisée par le facteur de forme AR exprimé dans la simulation par une longueur L et une épaisseur égale à l'unité. Les contacts entre fibres sont classés en [15] :

- a - contact de bout en bout
- b - contact corps-extrémité
- c - contact corps-à-corps

Le centre d'une fibre étant connecté au centre d'une autre fibre la touchant par une résistance, on peut alors considérer le système comme un réseau de résistances.

La résistance globale pour chaque cas sera différente selon l'orientation des fibres en contact et en tenant compte de la direction choisie pour le calcul de la résistance.

L'algorithme précédent a été amélioré dans le but d'estimer la résistance électrique du composite (Fig. IV- 9).

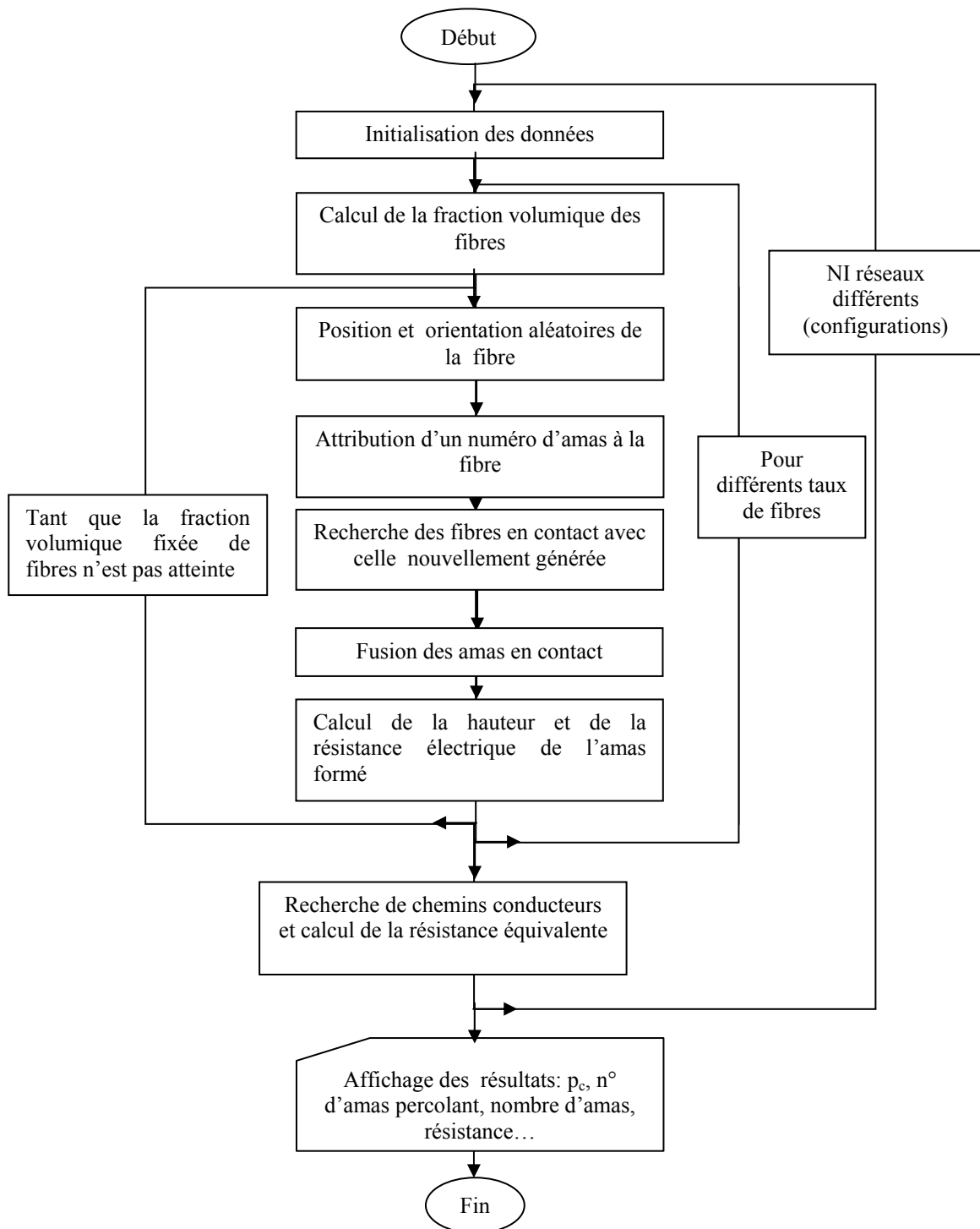


Figure IV- 9: Algorithme de calcul.

La distribution spatiale des particules conductrices est construite en répétant la procédure décrite précédemment jusqu'à ce que le pourcentage volumique fixé soit atteint. À ce stade,

l'évaluation de la résistance électrique du composite commence. Le calcul est basé sur la recherche de chemins conducteurs dans la matrice pour une fraction volumique donnée du renfort; ceci est effectué dans une seule direction pour des raisons de simplicité.

Quand deux particules conductrices sont en contact, il y a une résistance associée à la constriction du flux électronique à travers la surface de contact. Cette résistance, connue sous le nom de résistance de constriction R_{cr} à l'interface du contact, dépend de la surface du contact et peut être identifiée à la résistance de *Holm* [16,4] pour un diamètre de contact plus grand que le libre parcours moyen des électrons dans le métal. Son expression est donnée par:

$$R_{cr} = \rho_i / d \quad (IV-5)$$

où ρ_i est la résistivité intrinsèque des inclusions et d_c le diamètre du spot de contact.

En admettant des contacts propres (aucun film mince isolant entourant les fibres), la résistance électrique de contact R_c peut être identifiée à la résistance de constriction R_{cr} , et donc, la résistance de contact fibre-à-fibre R_{ff} sera la somme de la résistance de constriction R_{cr} et de la résistance du volume de la fibre [3]:

$$R_{ff} = R_c + R_b = R_{cr} + R_b \quad (IV-6)$$

$$R_b = \rho_f \cdot L/S \quad (IV-7)$$

où L et S sont la longueur de la fibre et sa section respectivement, ρ_f est la résistivité intrinsèque de la fibre et d_c le diamètre du point de contact. Connaissant les résistivités des deux phases, la résistance d'un amas est calculée selon les équations (IV-5), (IV-6) et (IV-7). Pour des amas en contact, la même méthode est utilisée en remplaçant le centre de fibre par le centre d'amas.

La recherche de chemins conducteurs dans une direction donnée pour une fraction fixée d'inclusions est basée sur le calcul des longueurs de tous les amas dans la direction considérée. Chaque chemin conducteur est considéré comme un ensemble de résistances en série représentant les fibres en contact; ainsi la résistance totale d'un chemin R_s est calculée en additionnant les résistances du volume R_b et les résistances de constriction R_c des fibres en contact [3, 17].

$$R_s = \Sigma (R_c + R_b) \quad (IV-8)$$

La résistance effective de l'échantillon est alors la résistance équivalente de ces chemins conducteurs considérés comme des résistances en parallèle:

$$1/R_e = \sum 1/R_s \quad (IV-9)$$

Chaque valeur de résistance est obtenue en faisant la moyenne sur NI réseaux différents. Pour chaque fraction volumique, quand la probabilité de percolation n'excède pas 50 %, nous considérons qu'il n'y a aucun chemin conducteur continu traversant la matrice et la résistance électrique du composite est considérée être la résistance électrique de la matrice qui est donnée par:

$$R_e = \rho_m / N \quad (IV-10)$$

où ρ_m est la résistivité de la matrice et N la taille de l'échantillon.

Il est à remarquer que la résistance du volume de la fibre R_b dans la direction considérée dépendra de l'orientation de la fibre. Dans la direction de l'axe X, la résistance électrique de volume pour une fibre ayant une largeur et une épaisseur unitaires sera :

- dans la direction de l'axe X:

$$R_{bx} = \rho_f \cdot L \quad (IV-11)$$

- dans la direction de l'axe Y:

$$R_{by} = \rho_f / L \quad (IV-12)$$

- dans la direction de l'axe Z:

$$R_{bz} = \rho_f / L \quad (IV-13)$$

IV- 5- Validation du programme

IV- 5- a- Effet de la taille finie de l'échantillon sur le seuil de percolation (Finite size effect):

Pour étudier l'influence de la taille des échantillons sur le seuil de percolation p_c , la longueur des fibres a été fixée à $L = 2$ tout en variant la taille des échantillons de façon croissante; pour cette longueur de fibre, le seuil de percolation diminue de 48.88 % pour $N = 10$ à 12.39 % pour $N = 60$ comme le montre la figure IV- 10. La même décroissance a été observée pour d'autres longueurs de fibres, comme ceci est illustré sur la figure IV- 11.

Nous remarquons que pour des échantillons de taille N supérieure à 40 la variation du seuil de percolation devient faible. Au dessous de $N = 40$, le seuil tend à diminuer avec

l'augmentation de N. On peut comprendre que des échantillons plus grands nécessitent moins d'inclusions.

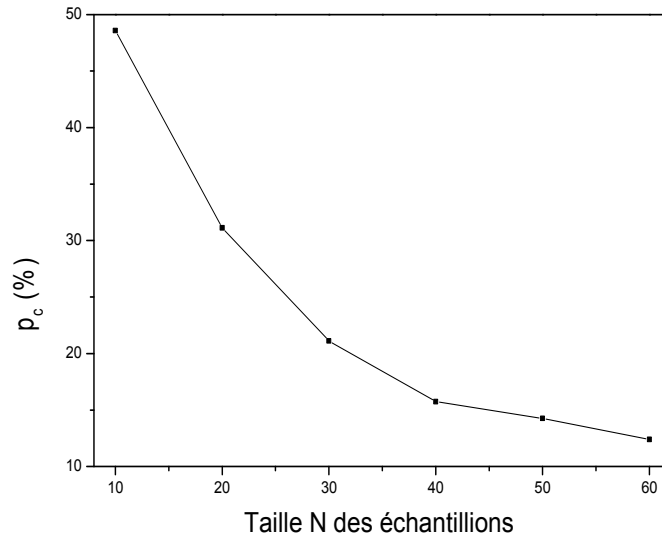


Figure IV- 10: Evolution du seuil de percolation en fonction de la taille N des échantillons pour L=2.

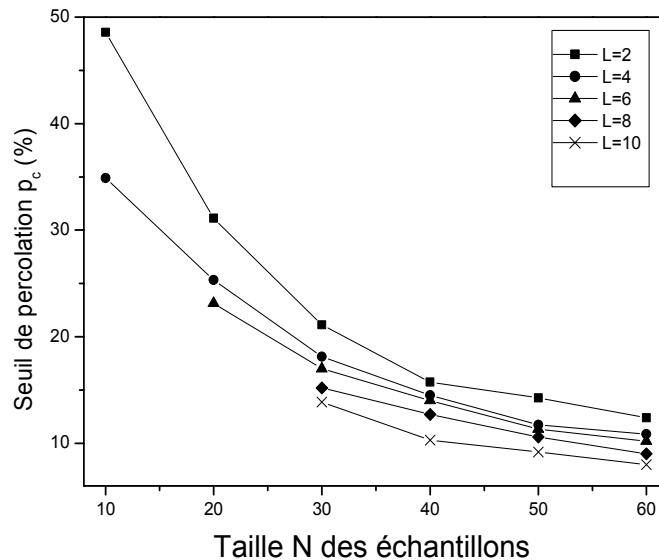


Figure IV- 11: Evolution du seuil de percolation en fonction de N pour différentes longueurs de fibres.

En considérant le cas de la figure IV- 12, s'il y a assez d'espace pour permettre un contact bout à bout, nous avons besoin de moins de fibres pour joindre les deux extrémités.

Sur toutes les courbes, on peut noter la diminution du seuil de conduction avec une taille d'échantillon croissante indiquant une augmentation de la probabilité de percolation dans de plus grands échantillons. Ce phénomène est appelé "Effet de taille finie" et est dû à la taille finie des échantillons [18]: quand N est fini, le seuil de percolation diminue avec une taille

d'échantillon croissante. Quand ce dernier est assez important (tend vers l'infini), on peut approcher la valeur réelle de p_c .

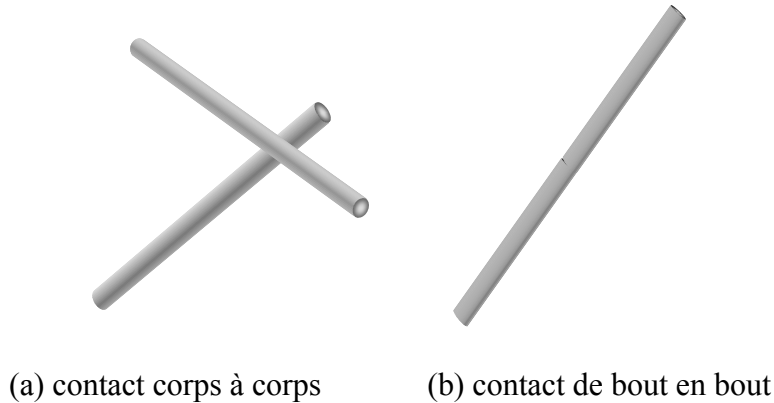


Figure IV- 12: Représentation schématique des différents contacts entre fibres [15].

L'effet de taille finie est bien illustré sur la figure IV- 13. Des distributions du seuil de percolation p_c sont obtenues en fixant le nombre d'itérations à 1000, la longueur L des fibres à 4 et en faisant varier la taille des échantillons N de 20 à 70.

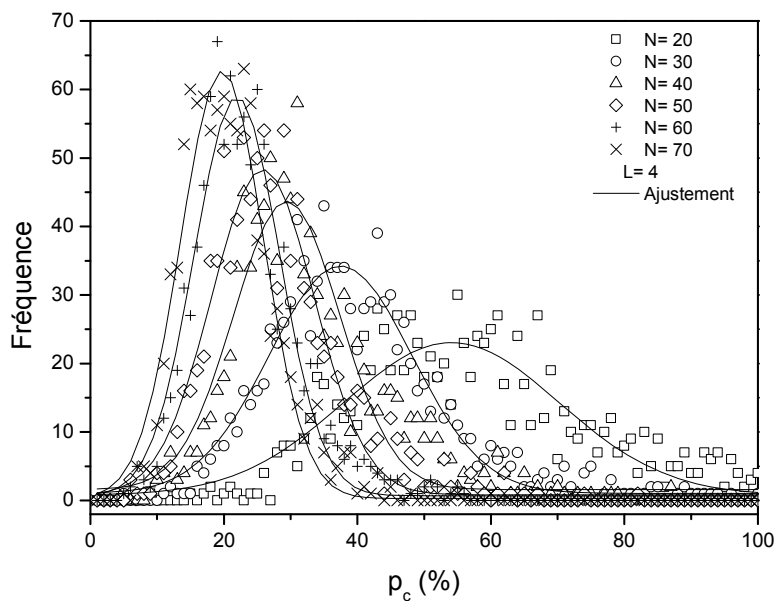


Figure IV-13: Distribution du seuil de percolation pour différentes tailles des échantillons.

Ces distributions ont l'allure de gaussiennes centrées sur une valeur moyenne. Cette valeur diminue avec une taille d'échantillons N croissante et est estimée à environ 20 % pour un échantillon de taille 70. Des courbes identiques ont été obtenues par *Boissonade* et al [18]. Les résultats numériques illustrés par les courbes de la figure IV- 13 indiquent que la

fraction volumique de percolation est très dépendante de la taille de l'échantillon. Elle commence à converger à $N=60$ pour $L=4$ (la dispersion diminue et les valeurs de p_c convergent). Pour surmonter cet effet, des tailles d'échantillons plus grandes sont utilisées. La figure IV- 14 montre l'évolution du seuil de percolation en fonction de la taille de l'échantillon. p_c tend vers une limite à $N=80$ pour $L=4$. A partir des résultats de simulation, il est évident que la percolation dans un échantillon de grande taille n'exige pas une fraction volumique importante. On retrouve le même comportement pour d'autres longueurs de fibre (Fig. IV- 15), la courbe a une forme gaussienne près du maximum et est centrée à environ 6 vol. %. Les pics des distributions deviennent plus aigus pour de grands échantillons. *Boissonnade et al [18]* ont obtenu des résultats semblables aux nôtres.

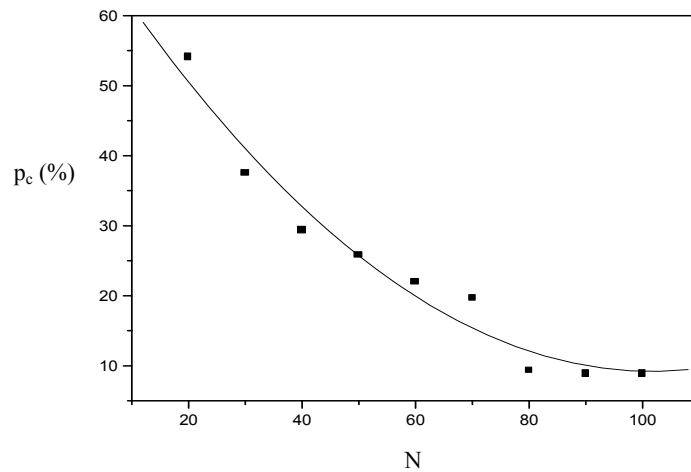


Figure IV- 14: Évolution du seuil de percolation p_c en fonction de la taille N de l'échantillon pour $L=4$.

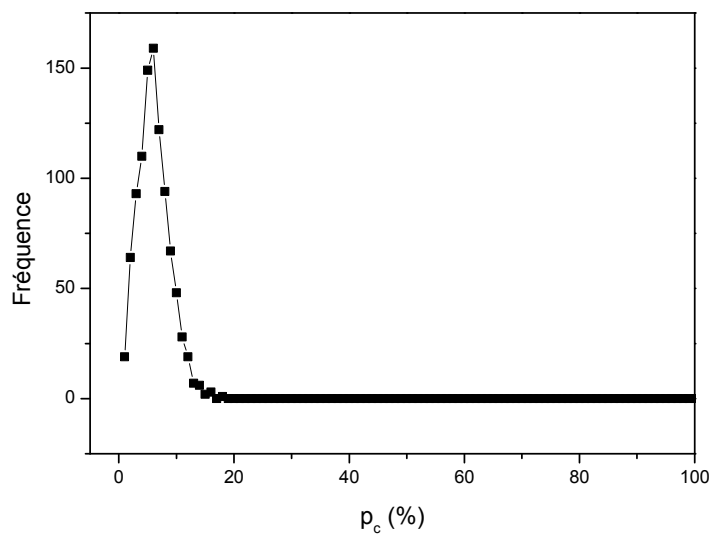


Figure IV- 15: Distributions du seuil de percolation p_c pour une longueur de fibre $L=20$ et une taille d'échantillons $N=100$.

La figure IV- 16 montre la stabilité du seuil de percolation avec l'augmentation de N pour $L=20$. On remarque une diminution de p_c avec l'augmentation de L et N (Fig. IV- 13 et IV- 15). Des seuils de percolation plus faibles sont obtenus avec les fibres de longueur L égale à 20 et des tailles d'échantillons N égales à 100.

Il est bien connu que le seuil de percolation dépend fortement de la forme des particules constituant la charge [19,20]. Une simulation *Monte-Carlo* sur des composites fibreux donne des distributions gaussiennes des seuils de percolation pour des échantillons de grandes tailles, centrées à une fraction volumique de 0.32 pour $L=1$ [18]. Ce résultat est le seuil de percolation caractéristique d'un réseau cubique contenant des particules sphériques [20,21].

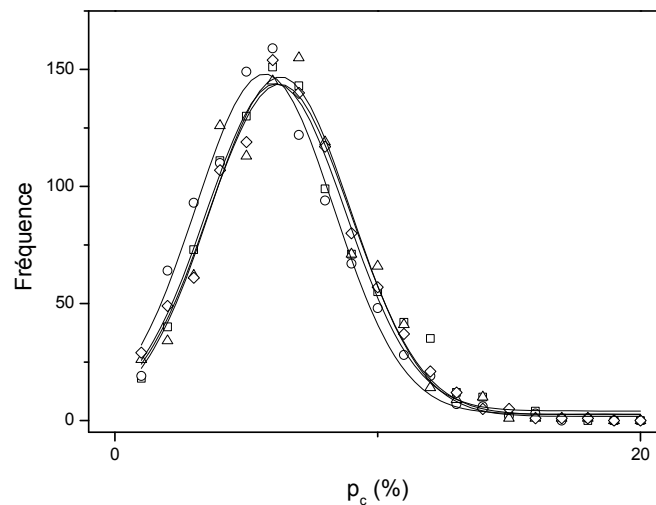


Figure IV- 16: Distributions des seuils de percolation p_c pour différentes tailles d'échantillons \square $N=90$, \circ $N=100$, \triangle $N=110$, \diamond $N=120$, $L=20$.

Il a été démontré que la forme des particules altère la conductivité. Pour des particules sphériques, une taille de particules plus petite abaissera le seuil de percolation, tandis que pour des particules ayant un facteur de forme AR (rapport L/d de la longueur L sur le diamètre d) supérieur à 1, des valeurs de AR plus grandes et des gammes de AR plus larges abaisseront le seuil de percolation [16].

En générant aléatoirement 100 échantillons de configurations différentes pour chaque fraction volumique de fibres conductrices introduites dans la matrice isolante et en recensant le nombre de fois où il y a percolation, il est possible de déterminer la probabilité de percolation pour chaque fraction. Sachant que le seuil de percolation pour une structure cubique simple est égal à 0.33 [22] pour des inclusions sphériques, et que la forme fibreuse des inclusions abaisse encore le seuil de percolation, il est inutile d'étudier la percolation pour des fractions volumiques au-delà de 0.5.

Les figures IV- 17- a, b et c montrent l'évolution de la probabilité de percolation en fonction de la fraction volumique de fibres conductrices pour des échantillons de taille variant de 10 à 50 et des fibres de longueur $L=2$ (Fig. IV- 17- a), $L=6$ (Fig. IV- 17- b), et $L=10$ (Fig. IV- 17- c).

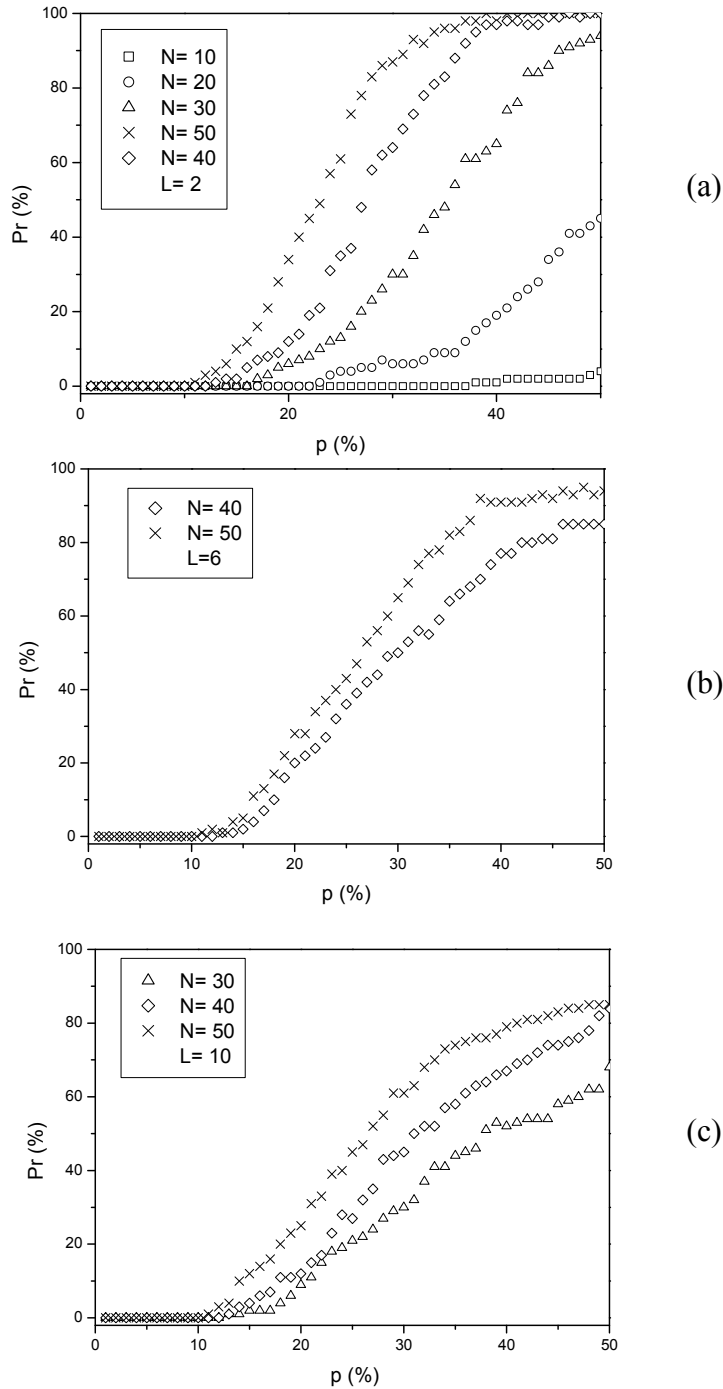


Figure IV- 17: Probabilité de percolation en fonction de la fraction volumique de fibres.

On remarque sur toutes ces figures une augmentation de l'inflexion des courbes avec l'augmentation de la taille des échantillons exprimant une augmentation de la probabilité de

percolation dans des échantillons plus grands, ceci est en bon accord avec les observations faites sur la figure IV- 11. Ce phénomène est encore dû à l'effet de la taille finie des échantillons. La même évolution est observée pour les trois longueurs de fibres étudiées. Les figures affichent des probabilités de percolation non nulles pour des fractions volumiques au dessus de 10 % pour des échantillons de taille 40 et 50.

IV- 5- b- Méthode de détermination du seuil de percolation

Dans des systèmes finis comme ceux simulés sur ordinateur, la valeur déterminée n'est généralement pas la valeur exacte du seuil. Ainsi, chaque valeur obtenue par des méthodes numériques ou expérimentales doit être extrapolée avec précaution à un système de taille infinie. Les équations fournies par la théorie FSS (Finite Size Scaling) [23-24] permettent l'évaluation du seuil de percolation réel p_c :

- Distribution du seuil de percolation en fonction de la taille des échantillons:

Une distribution du seuil de percolation p_c est obtenue en fixant le nombre d'itérations NI à 500, la longueur L des fibres à 6 et la taille de l'échantillon N à 60 (Fig. IV- 18). Cette distribution a l'allure d'une gaussienne centrée sur une valeur moyenne estimée à environ 11 %. Cette valeur de seuil est en très bon accord avec les résultats publiés dans la littérature [18].

De la même manière, comme le montre la figure IV- 19, des distributions de p_c pour différentes tailles d'échantillons (pour la même longueur de fibres) ont pu être tracées.

- Détermination de l'exposant critique ν :

Pour déterminer l'exposant critique ν de percolation, la méthode FSS (Finite Size Scaling) a été utilisée: chaque distribution peut être approximée à une gaussienne près du maximum; d'après la théorie de *Levinshetein et al* [18], ν peut être calculé à partir de la relation:

$$|\langle p \rangle - p_c| \sim N^{-1/\nu} \quad (\text{IV-14})$$

où N est la taille de l'échantillon.

$\langle p \rangle$: la valeur moyenne de la distribution, notée p_{\max} .

La même proportionnalité peut s'écrire pour la largeur W de la distribution :

$$W \sim N^{-1/\nu} \quad (\text{IV-15})$$

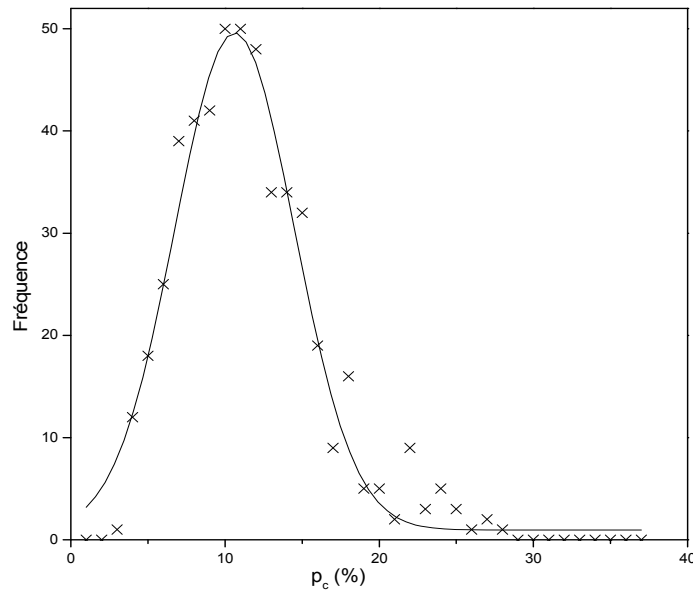


Figure IV- 18: Distribution du seuil de percolation p_c pour un échantillon de taille $N = 60$ et des fibres de longueur $L = 6$, —: Ajustement.

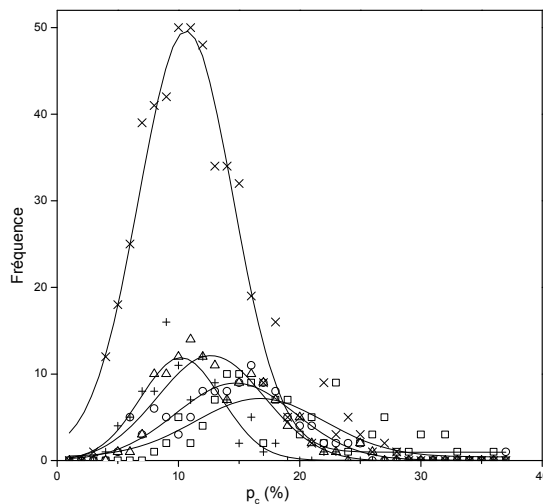


Figure IV- 19: Distribution du seuil de percolation pour une longueur de fibre $L = 6$ et différentes tailles d'échantillons N : \square $N=20$, \circ $N=30$, \triangle $N=40$, $+$ $N=50$, \times $N=60$.

Comme ceci est illustré sur la figure IV-20, le tracé de $\text{Log } L_{\text{max}}^G$ en fonction de $\text{Log } N$ est une droite dont la pente est $(1/\nu)$. Sa valeur déduite de la figure IV- 20 est égale à 0.68.

Cette valeur de ν est en accord avec celles publiées dans la littérature [18,25] et qui généralement se situent entre 0,5 et 1.

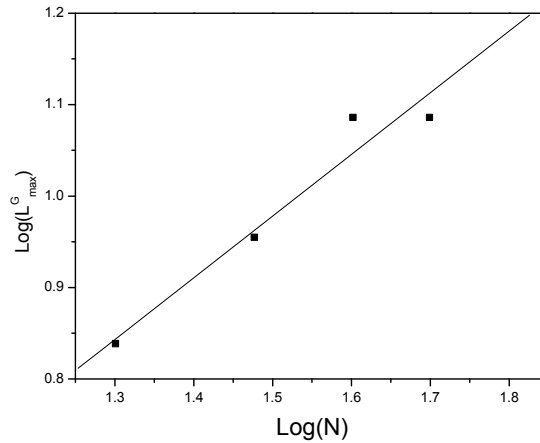


Figure IV- 20: Tracé en log des maxima des distributions L^G_{Max} en fonction de la taille N des échantillons, pour $L=6$.

- Détermination du seuil de percolation pour un échantillon infini:

La valeur de l'exposant (ν) sera donc utilisée pour déterminer la valeur du seuil de percolation. Pour cela, l'évolution de $N^{-1/\nu}$ est tracée en fonction de la valeur moyenne de la distribution $\langle p \rangle$; la courbe obtenue est une droite représentée par la figure IV- 21. La valeur du seuil de percolation est l'intersection de cette droite avec l'axe des p selon l'équation (IV-14); par extrapolation, on obtient une valeur égale à 8,67 % pour $L=6$.

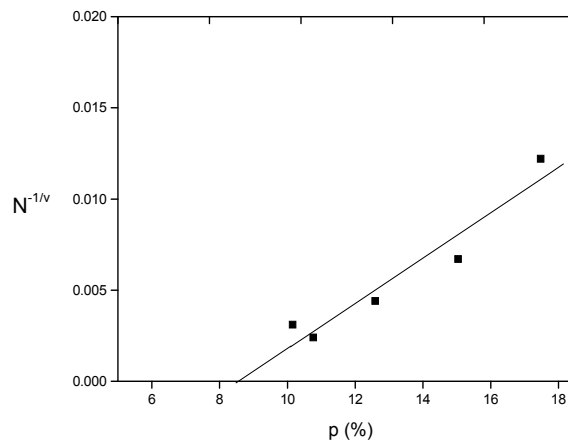


Figure IV- 21: Tracé de $N^{-1/\nu}$ en fonction de $\langle p \rangle$ pour $\nu=0,68$ et $L=6$.

IV- 5- c- Etude de l'anisotropie de percolation

La figure IV- 22 représente une comparaison entre les probabilités d'occurrence de la percolation dans l'une des trois directions; on remarque que la percolation dans la direction horizontale est plus probable par rapport à la percolation dans les deux autres directions, ceci suggère que les fibres ont une direction préférentielle.

Une comparaison entre les premiers résultats (percolation dans les trois directions) et les résultats de la percolation dans une seule direction, est illustrée par la figure IV- 23 représentant la variation du seuil de première percolation (noté $\langle p_c \rangle$) et celui de percolation totale (noté $\langle p_{Mc} \rangle$).

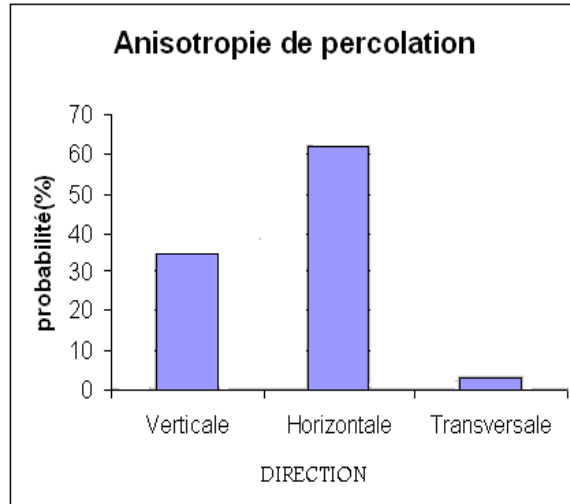


Figure IV- 22: Anisotropie de la percolation.

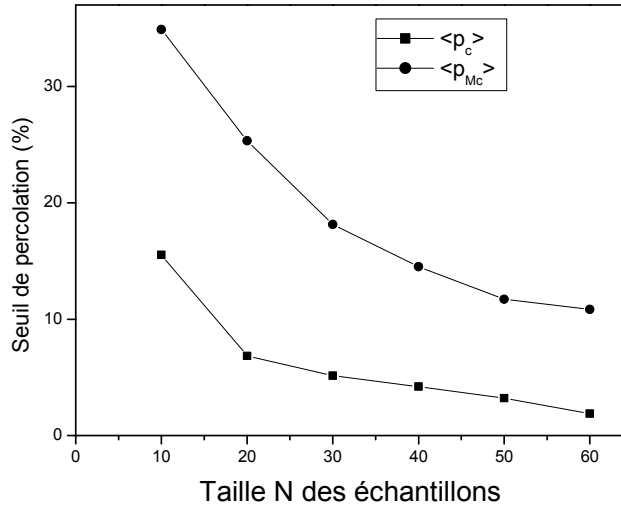


Figure IV- 23: Variation du seuil de première percolation par rapport au seuil de percolation totale en fonction de N, pour L= 4.

On remarque qu'à chaque taille de l'échantillon, la valeur moyenne de $\langle p_c \rangle$ est inférieure à celle dans les trois directions $\langle p_{Mc} \rangle$. En effet, pour obtenir la percolation dans les trois directions simultanément, il faut introduire un nombre d'inclusions supérieur à celui dans

une seule direction (pour atteindre la percolation, il faut passer par une première percolation); des résultats similaires ont été obtenus par d'autres chercheurs [1].

IV- 5- d- Effet de la longueur de la fibre sur le seuil de percolation :

- Fibres de longueurs prédéfinies:

L'étude de l'effet de la taille des inclusions a montré que l'augmentation du diamètre des particules conductrices accentue la pente de la transition isolant/conducteur des courbes de conductivité [3], traduisant l'effet des dimensions de l'inclusion sur le seuil de conduction.

Comme le montre la figure IV- 24 représentant l'évolution de p_c en fonction de L , on remarque une diminution du seuil lorsque la longueur des fibres augmente, ceci peut s'expliquer en adoptant le raisonnement suivant: plus la longueur des fibres augmente, plus le nombre d'inclusions qu'il faut introduire dans notre échantillon diminue, puisque à chaque fois, la probabilité de contact entre les fibres est plus grande, donc on obtient une variation de p_c décroissante en fonction de L . Des études précédentes ont obtenu le même comportement [1]. Ce résultat peut être exploité pour minimiser la concentration du métal en utilisant des fibres plus longues, toutefois cette possibilité sera toujours limitée par la taille de l'échantillon.

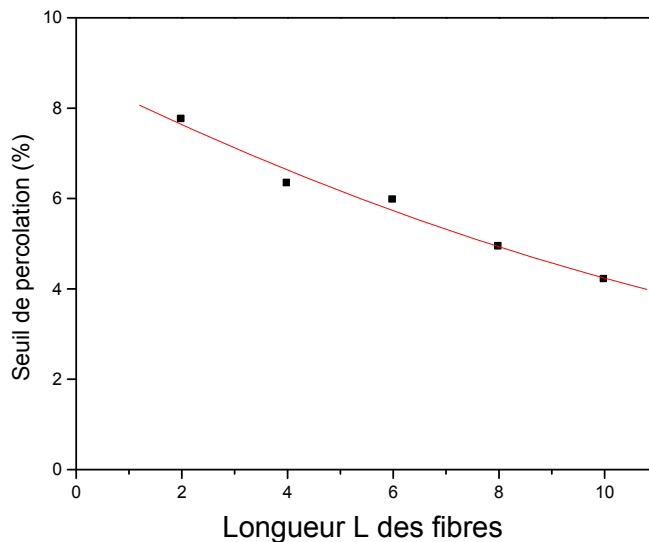


Figure IV- 24: Evolution du seuil de percolation en fonction de la longueur des fibres pour $N=100$.

- Fibres de longueur aléatoire :

Le programme permettant également de générer des fibres de longueur aléatoire, il a été possible de comparer l'évolution de p_c en fonction de N dans le cas où la longueur des fibres est fixe ($L=2$) et dans le cas où la longueur des fibres est aléatoire, comme le montre la figure IV- 25.

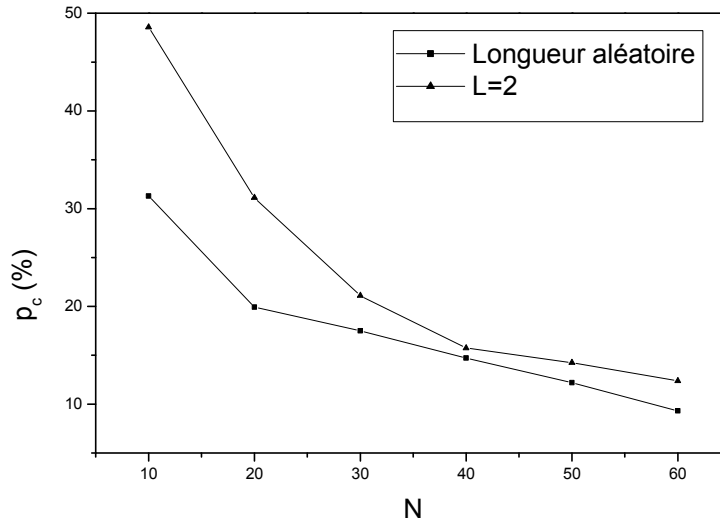


Figure IV- 25: Evolution du seuil de percolation en fonction de la taille des échantillons pour $L=2$ et L aléatoire.

On remarque que le seuil de percolation pour $L=2$ est supérieur au seuil de percolation pour L aléatoire. Il apparaît donc que le nombre d'inclusions qu'il faut introduire dans l'échantillon dans le cas où L est fixe est supérieur à celui dans le cas où L est aléatoire. Ceci s'explique facilement si l'on admet que la variabilité de la taille des fibres permet à ces dernières de s'insérer plus aisément dans des espaces libres (eux aussi variables), que dans le cas où la taille est fixe.

IV- 5- e- Détermination de la résistance

Les figures IV- 26- a, b et c représentent l'évolution de la résistance en fonction de la fraction volumique d'un composite dont la résistivité de la matrice en Polycarbonate est $\rho_m = 10^{15} \Omega.m$ et la résistivité des fibres de Carbone est $\rho_f = 0.00167 \Omega.cm$ [15]. Chaque point des courbes est une valeur moyenne calculée sur 100 différentes configurations d'échantillons.

Nous remarquons que la résistance diminue avec l'augmentation de la fraction volumique du conducteur dans le composite. Ce comportement est bien connu et a été expliqué par *Taipalus et al* [15].

Pour de faibles fractions de la charge, les particules sont encore distribuées de façon homogène dans la matrice isolante sans contact entre particules adjacentes. La conductivité de ces composites est comparable à celle de la matrice polymère.

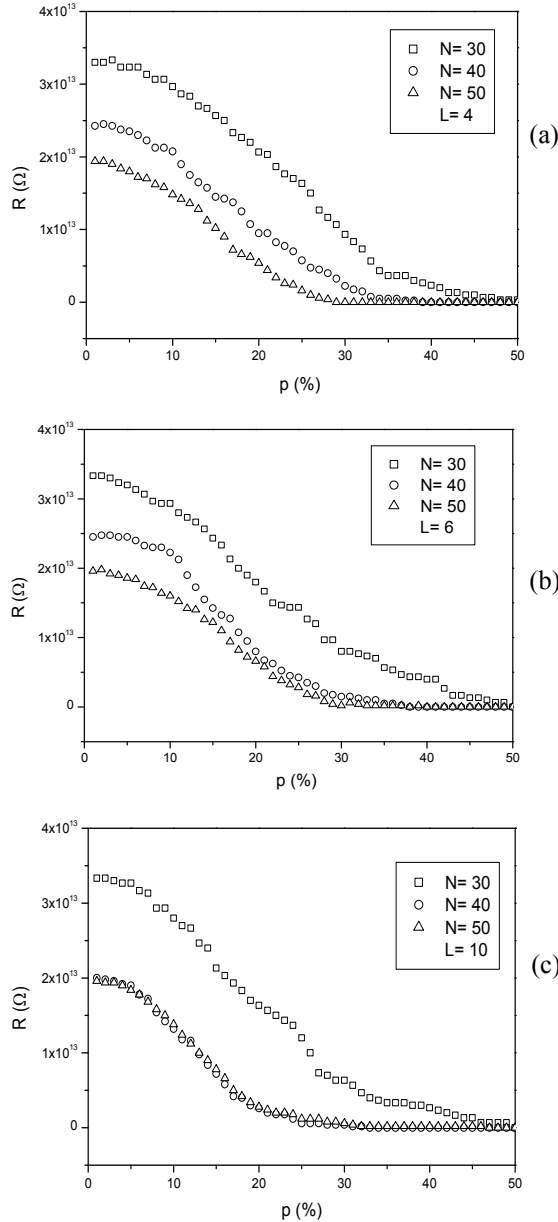


Figure IV- 26: Variation de la résistance des composites en fonction de la fraction volumique.

Cependant, en augmentant la concentration du renfort, des amas commencent à se former dans lesquels les particules sont en contact. A une certaine concentration de particules, les amas en croissance atteignent une taille leur permettant d'entrer en contact entre eux; une structure de réseaux continus de charges conductrices est formée. La formation du réseau

peut être détectée par une brusque diminution de la résistivité électrique. La diminution brusque de la résistivité électrique se produit à une concentration p_c appelée seuil de percolation du matériau conducteur. A des charges au dessus du niveau critique, la résistivité atteint un plateau et ne change pas de façon significative en ajoutant plus de charges [15].

Le même raisonnement peut être appliqué à la résistance de nos composites. Cette dernière diminue de $3.10^{13} \Omega$ pour atteindre une résistance de quelques ohms à partir de fractions volumiques supérieures à 20 % pour des échantillons de taille 40 et 50 contenant des fibres de longueur 10. Un léger retard est enregistré pour l'échantillon de taille 30 dont la résistance atteint un plateau vers 40 % de charges conductrices. Des fibres plus longues accentuent aussi l'inflexion des courbes à cause de l'augmentation de leur anisotropie.

Pour d'autres longueurs de fibres, l'évolution de la résistance électrique en fonction de la fraction volumique des fibres décrit comme prévu, une transition isolant-conducteur pour différentes tailles d'échantillons comme ceci est illustré sur la figure IV- 27. Pour des tailles d'échantillons de 40 et 50 respectivement et une longueur de fibre $L=8$, à environ 30 % de chargement, la résistance diminue d'environ $5.10^{13} \Omega$ à quelques Ohm (Figure IV- 27- c). Les échantillons de taille 30 (Fig. IV- 27- b et c) montrent un certain retard de la transition de la résistance comparée aux autres. La résistance n'atteint pas un plateau dans la plage de valeurs étudiées de p . En tenant compte de l'orientation des fibres, ceci peut être dû à l'augmentation de la longueur des fibres qui rend l'occupation d'espace entre les fibres plus difficile. Au contraire, les fibres de longueur $L=2$ sont assez courtes pour remplir les vides et assurer des chemins conducteurs comme ceci est montré sur la figure IV- 27- a où la résistance électrique atteint un état stable à environ 47 % en volume. L'effet de taille finie sur l'évolution des courbes suggère l'utilisation d'échantillons plus grands (Figure IV- 28) pour éviter cet effet et s'approcher des valeurs réelles du seuil de percolation et de la résistance électrique. Quand le volume total de l'échantillon augmente, le nombre de chemins conducteurs entre les électrodes externes augmente, aboutissant à une conductivité accrue et à un seuil de percolation réduit [26]. Cela explique la diminution de p_c avec l'augmentation de N , observée dans tous les cas (a, b et c).

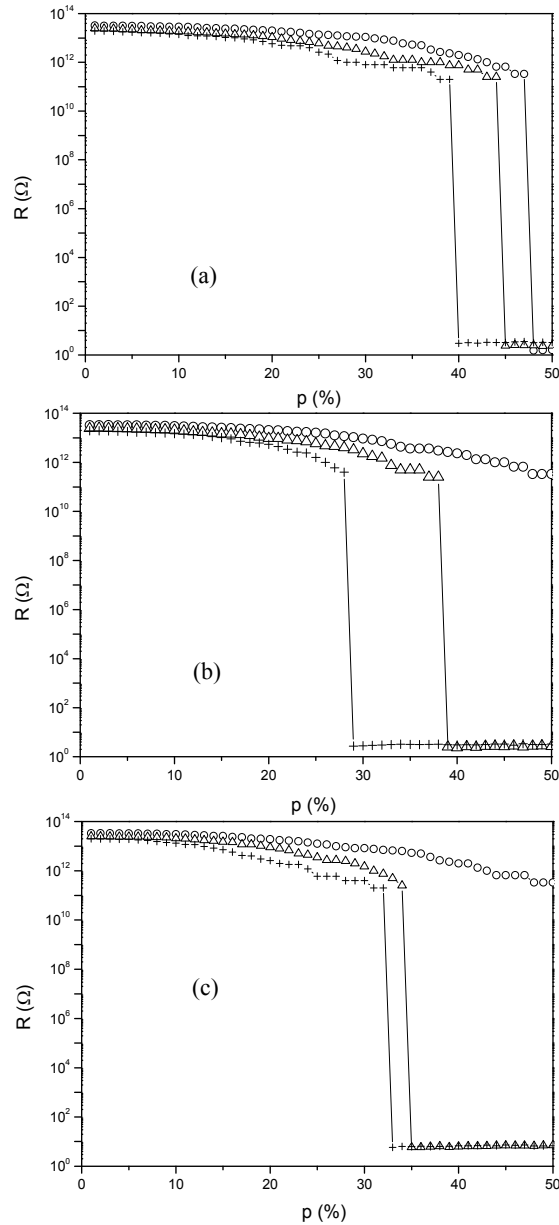


Figure IV- 27: Variation de la résistance électrique du composite Polycarbonate/fibre de carbone en fonction de la fraction volumique pour différentes tailles d'échantillons et longueurs de fibre: (a) $L=2$, (b) $L=4$, (c) $L=8$: \circ $N=30$, \triangle $N=40$, $+$ $N=50$.

IV- 6- Application aux composite Polycarbonate/fibres de carbone à base de PAN broyé

Le phénomène de percolation est vérifié dans les échantillons de polycarbonate/fibres de carbone à base de PAN broyé en utilisant un AR de 20 ($L=20$). Une unité de maillage dans notre simulation correspond à $10\ \mu\text{m}$.

Les résultats de résistance électrique sont reportés sur la figure IV- 28 en fonction de la concentration des inclusions. Une diminution aigüe de la valeur de résistance a été observée entre 6 et 7 % en volume, où la résistance chute de 10^{18} à $10^4\ \Omega$. A des niveaux de chargement au-dessous de 7 %, la résistance diminue modérément. A un taux de 7 pour

cent, la résistance est de $10^4 \Omega$ soit quatorze ordres de grandeurs plus faible que sa valeur à 1 %. Ce comportement est indicatif d'une transition de percolation. La théorie de percolation prévoit qu'il y a une concentration critique ou un seuil de percolation auquel un chemin conducteur est formé dans le composite, causant la conversion du matériau d'un diélectrique à un conducteur. La figure IV- 28 indique que le seuil de percolation pour ce matériau réside entre 6 et 7 % en volume, ce qui est en bon accord avec des résultats expérimentaux trouvés par *Clingerman et al* [16].

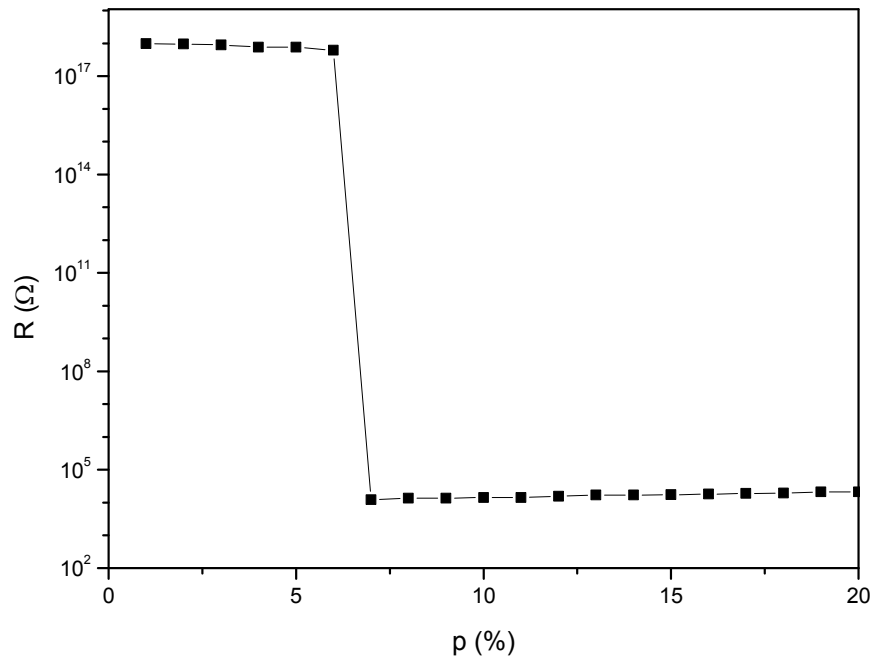


Figure IV- 28: Evolution de la résistance électrique en fonction de la fraction volumique dans le composite polycarbonate/fibre de carbone à base de PAN broyé, N=100, AR=20.

IV- 6- a- Effet de la taille des fibres sur le seuil de percolation

Comme le montre la figure IV- 29 représentant la résistance du composite polycarbonate/fibre de carbone en fonction de la fraction volumique pour différentes longueurs de fibre, le volume pour lequel un début de réseaux conducteurs est obtenu diminue avec l'augmentation de AR. Avec ces AR élevés, le seuil de percolation s'avère être plus faible, diminuant d'environ 11-8 % pour AR=5-15 à environ 7 % pour AR=20-30. Ces résultats suggèrent que l'interaction interparticule entre des inclusions asymétriques de valeurs de AR élevés aurait lieu à des concentrations plus faibles que celle de particules conductrices de valeurs de AR plus petites [4,27] et ce, à cause de leur surface apparente plus importante, entraînant un déclin plus rapide de la résistance électrique.

Des études semblables ont été menées par Wang et al [20] et Li et al [28]. Ces auteurs ont déduit qu'un AR élevé abaisse le seuil de percolation.

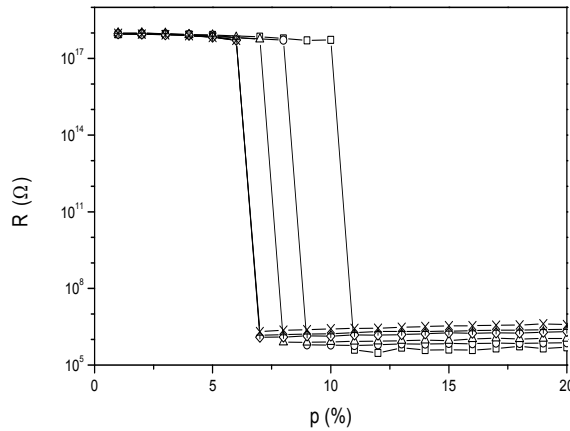


Figure IV- 29: Variation de la résistance électrique en fonction de la fraction volumique pour différentes longueurs de fibres dans le composite polycarbonate/fibre de carbone à base de PAN broyé □ L=5, ○ L=10, △ L=15, ◇ L=20, + L=25, X L=30, N=100.

A partir des simulations de la résistivité faites sur des joints adhésifs contenant des flocons d'argent, Li et al [28] ont rapporté des valeurs de p_c d'environ 37 % en volume pour des flocons mono taille 2x2x1 et 32 % en volume pour des flocons mono taille 4x4x1. Les résultats de ce dernier travail nous ont motivé pour l'utilisation des fibres comme inclusions conductrices dans cette étude.

La corrélation de l'effet de la taille et de la géométrie dans le cas d'inclusions conductrices en forme de fibres, permet de déduire que de grandes inclusions favorisent la formation de chemins conducteurs à des concentrations de percolation faibles, tandis que pour les polymères chargés de noir de carbone (CB), c'est le comportement contraire qui a été observé.

IV- 6- b- Effet de l'épaisseur de l'échantillon sur le seuil de percolation

Dans toute la simulation, la résistance électrique est calculée dans la direction X choisie, l'épaisseur de l'échantillon sera sa dimension z dans la direction Z. L'évolution de la résistance électrique en fonction de la concentration de fibres conductrices pour différentes valeurs de l'épaisseur des échantillons (variant entre 30 et 100) est représentée sur la figure IV- 30. Nous remarquons une augmentation du seuil de conduction avec l'augmentation de z, ceci peut s'expliquer par le fait que les fibres n'ont pas assez d'espace dans la direction Z (la structure étant plutôt bidimensionnelle), elles sont alignées dans les directions X et Y, ce qui augmente leur probabilité de contact dans ces deux directions

(dans le plan (XY)). La transition isolant/conducteur se produit par conséquent plus tôt que prévu. Ce comportement est bien illustré sur la figure IV- 31 représentant la variation du seuil de conduction en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. Des résultats semblables ont été obtenus par Li et al [28].

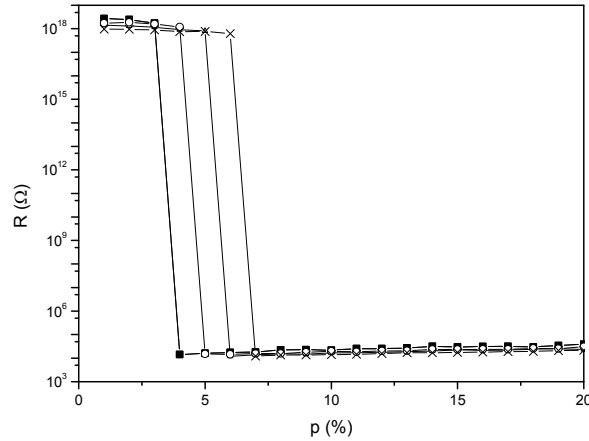


Figure IV- 30: Évolution de la résistance électrique en fonction de la concentration des fibres pour différentes épaisseurs d'échantillons : ■ $z=30$, ○ $z=50$, △ $z=70$, X $z=90$, $N=100$, $L=20$.

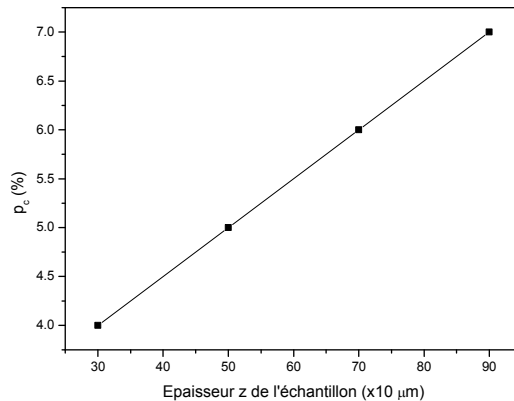


Figure IV- 31: Évolution du seuil de percolation en fonction de l'épaisseur de l'échantillon.

IV- 6- c- Effet de l'orientation des fibres sur le seuil de percolation

Dans les simulations précédentes, nous avons considéré une orientation aléatoire des fibres. La comparaison avec le cas de fibres orientées uniquement dans la direction X donne les résultats représentés sur la figure IV- 32 illustrant l'évolution de la résistance électrique dans le composite polycarbonate/PAN broyé en fonction de la concentration de fibres orientées dans la direction X et des fibres orientées aléatoirement. Nous avons remarqué que le seuil de percolation diminue dans le dernier cas. Cela peut être dû au fait que pour le

premier cas (dans la direction X), les fibres sont plus probablement en parallèle qu'en contact de bout en bout, ce qui retarde l'apparition de percolation.

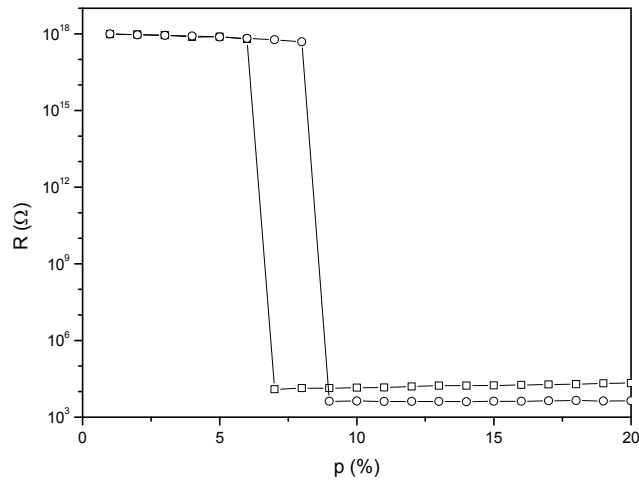


Figure IV- 32: Comparaison du seuil de percolation pour des fibres orientées aléatoirement (□) et des fibres orientées dans la direction X (○). N=100, L=20.

IV- 6- d- Effet du type des fibres sur la résistance électrique effective

La figure IV- 33 montre la variation de la résistance électrique en fonction de la fraction volumique pour trois types de fibres conductrices. La simulation montre que le type de fibre affecte l'amplitude de la conductance électrique du composite.

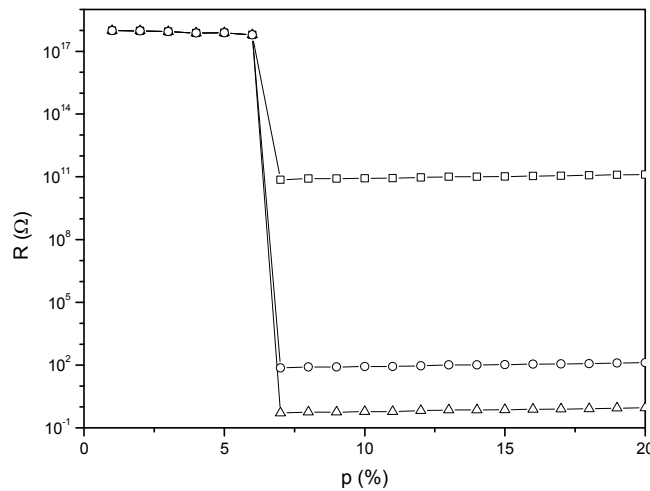


Figure IV- 33: Effet du type d'inclusion sur la résistance électrique du composite polymère. □ Bore, ○ Graphite, △Nickel. N=100, L=20.

Puisque le Graphite est beaucoup plus résistant que le Nickel ($\rho_{\text{Graphite}}=10^{-5} \Omega.m$, $\rho_{\text{Nickel}}=6,99.10^{-8} \Omega .m$), il est évident que la résistance électrique du composite fortement chargé sera plus grande que celle du composite chargé avec des fibres de Nickel. Les

mêmes considérations peuvent être faites pour la troisième charge (Bore) ayant une résistivité de l'ordre de $10^4 \Omega.m$.

IV- 6- e- Effet du type de la matrice sur la résistance électrique effective

Il a été démontré que la limite supérieure de la résistance électrique est contrôlée par la résistivité électrique de la matrice comme illustré sur la figure IV- 34. Puisque le polycarbonate est électriquement beaucoup plus résistant que le nylon ($10^{15} \Omega.cm$), il est évident que la résistance électrique du composite à matrice de polycarbonate faiblement chargé sera plus grande que celle du composite à matrice de nylon. Les mêmes considérations peuvent être faites pour les autres matrices.

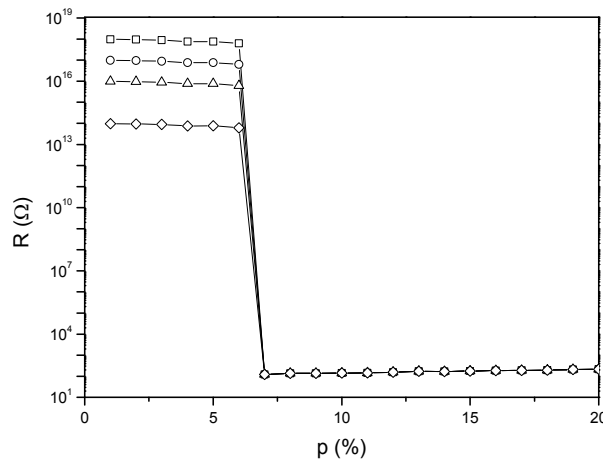


Figure IV- 34: Effet du type de la matrice sur la résistance du composite de fibre de carbone ($N=100$, $L=20$): □ Polycarbonate, ○ PET, △ Nylon 6.6, ◇ Polyuréthane.

La comparaison de la conductivité simulée et les données expérimentales mesurées par *Clingerman* et al [16] est représentée sur la figure IV- 35. Cette dernière montre l'efficacité de la méthode à prévoir le niveau de conductivité avant et après percolation et le seuil de percolation lui-même qui réside entre 6 et 7 % du volume.

Les comparaisons sont effectuées en simulant des fibre de longueurs $L=20$ pour être en accord avec les résultats de *Clingerman* [16] qui a utilisé des fibres de 7.3 microns de diamètre et 200 microns de longueur moyenne.

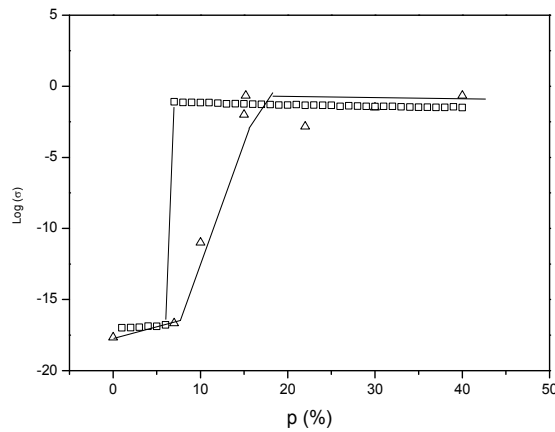


Figure IV- 35: Variation de la conductivité en fonction de la fraction volumique du composite polycarbonate/fibre de carbone à base PAN broyé (N=100, L=20): □ résultats expérimentaux, △ résultats de simulation.

La différence d'inflexion constatée entre les deux courbes est probablement due aux dimensions des échantillons (non précisées dans l'étude de *Clingerman* et al [16]), à la résistance à l'effet tunnel (négligée dans notre étude) et à l'interaction matrice/fibre (énergie de surface des deux constituants) que l'on n'a pas considérée dans la simulation. Ces facteurs seront le centre d'études futures.

V- Conclusions

La simulation du matériau composite PVC/Ag, basée sur le principe de la création de contacts conducteurs entre particules a permis de faire ressortir l'importance des points suivants:

- le rôle joué par la conduction par effet tunnel dans la détermination du seuil de percolation (exprimée par $1 - \alpha$).
- l'effet de la pression sur la résistance effective du composite.

Ainsi, il apparaît que deux mécanismes peuvent produire la transition métal-isolant:

- l'augmentation de la fraction volumique du métal.
- l'augmentation de la pression externe.

Le dernier mécanisme peut être utilisé pour réduire le seuil de percolation et exploité dans le développement de transducteurs hautement sensibles pour la mesure de la pression [3,11].

Le phénomène de percolation dans les matériaux composites à base de matrice polymérique a été utilisé pour déterminer le seuil de percolation de tels systèmes en élaborant un programme simulant des échantillons de taille variables dans lesquels sont dispersées des

fibres conductrices de longueurs différentes. Le seuil de percolation est atteint lorsqu'un amas conducteur touche les deux bords de l'échantillon dans l'une des directions. Il résulte notamment de ces simulations:

- l'anisotropie de la percolation, la percolation horizontale étant la plus probable.
- l'effet de taille finie des échantillons sur le seuil de percolation. En effet, il a été démontré que le seuil de percolation se trouve réduit avec l'augmentation de la taille des échantillons. Ainsi, pour un échantillon infini, en utilisant une méthode proposée par *Levinshtein* et al (FSS: Finite Size Scaling), le seuil de percolation a été estimé à environ 8,67 % pour une taille de fibre $L=6$.
- la valeur de l'exposant critique ν qui est un invariant de la percolation, s'insère dans les limites données par la littérature [18,25] pour le même cas étudié ($L=6$).
- ce sont les fibres les plus longues qui permettent d'accéder aux seuils de percolation les plus bas.
- les fibres de longueur aléatoire semblent abaisser le seuil de percolation mieux que les fibres de taille fixe.

L'étude de l'évolution de la résistance en fonction de la fraction volumique a montré l'existence d'une transition isolant/conducteur et ce, pour des échantillons de différentes tailles contenant des fibres de différentes longueurs. Là aussi, l'effet de taille finie des échantillons a été décelé. Ceci suggère l'utilisation de tailles d'échantillons plus grandes pour éviter cet effet, dans le but d'approcher les valeurs réelles du seuil de percolation et de résistance.

Des seuils de percolation plus faibles ont été obtenus avec des fibres d'AR égal à 20. Il a été démontré que la conduction est améliorée quand les fibres sont aléatoirement orientées et que la limite inférieure de la résistance électrique est contrôlée par la résistivité électrique des inclusions.

Références bibliographiques

- [1] Fernandez E., Thèse de doctorat 3^e cycle, N° d'ordre: 3411, Université Paul Sabatier de Toulouse, (1987).
- [2] Granqvist C. G., Hunderi O., *Phys. Rev. B* 18(4) (1978), 1554.
- [3] Mikhrajuddin A., Shi F. G., Chungpaiboonpatana S., Okuyama K., Davidson C., Adams J. M., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999), 309.
- [4] Gokturk H. S., Fiske T. J., Kalyon D. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 50 (1993), 1891.
- [5] Mezdoor D., Sahli S., Bellel A., Ziari Z., Segui Y., Raynaud P., *Conférence internationale sur la microélectronique (ACM'02) CDTA*, 13-15 oct. (2002) Alger, 28.
- [6] Doukkali K., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1989.
- [7] Krist Th., *Electronique*, Paris McGraw-Hill, NJ: (1982).
- [8] Nakamura M., *Phys. Rev. B* 29(6) (1984), 3691.
- [9] Chung K. T., Sabo A., Pica A. P., *J. Appl. Phys.* 53(10) (1982), 6867.
- [10] Miyasaka K., et al. *J. Mater. Sci.* 17(1982), 1610.
- [11] Bera S. K., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), 2320.
- [12] Kirkpatrick S., *Phys. Rev. Lett.* 27(25) (1971), 1722.
- [13] Mezdoor D., Sahli S., *AIP Conf. Proc.* 1060 (2008), 55. American Institute of Physics.
- [14] Mezdoor D., Sahli S., Tabellout M., *Int. J. Multiphysics* 4(2) (2010), 141.
- [15] Taipalus R., Harmia T., Zhang M.Q., Friedrich K., *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001), 801.
- [16] Clingerman M.L., King J.A., Schultz K.H., Meyers J.D., *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002), 1341.
- [17] Ruschau G.R., Yoshikawa S., Newnham R.E., *J. Appl. Phys.* 72 (3) (1992), 953.
- [18] Boissonade J., Barreau F., Carmona F., *J. Phys. A: Math. Gen.* 16 (1983), 2777.
- [19] De Bondt S., Froyen L., Deruyttere A., *J. Mat. Sci.* 27 (1992), 1983.
- [20] Wang C. W., Cook K. A., Sastry A. M., *J. Electrochem. Soc.* 150(3) (2003), A385.
- [21] Berlyand L., Kolpakov A., *Archive for Rational Mechanics and Analysis* 159 (3) (2001), 179.
- [22] Pike G. E., Seager C. H., *Phys. Rev. B* 10 (4) (1974), 1421.
- [23] Wang S. F., Ogale A. A., *Compos. Sci. Technol.* 46 (1993), 93.
- [24] Stauffer D., Aharony A., *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, Philadelphia (1985).
- [25] Carmona F., Prudhon P., Barreau F., *Solid State Commun.* 51(4) (1984), 255.

- [26] Fu Y., Liu J., Willander M., *Int. J. Adhes. Adhes.* 19 (1999), 281.
- [27] Balberg I., *Carbon* 40 (2002), 139.
- [28] Li L., Morris J.E., *IEEE T. Compon. Pack. A* 20(1) (1997), 3.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude nous avons essayé de mettre l'accent sur le phénomène de percolation et les paramètres affectant la conductivité électrique dans les matériaux composites, essentiellement à matrice polymérique en caractérisant aussi bien expérimentalement que par modélisation et simulation quatre structures différentes en commençant par le cas le plus simple :

- un mélange de particules sphériques conductrices (Argent) et isolantes (PVC). La résolution de l'équation régissant la conductivité électrique de ce milieu, proposée par *Mikhrajuddin* et al, a permis de vérifier l'effet de certains paramètres tels que la taille des particules conductrices, la pression... sur le seuil de percolation et la conductivité et a révélé le rôle non négligeable joué par le type de contact entre particules. De ce point de vue, le modèle est très intéressant et son adaptation à des structures particulières (cœur-peau) rentre dans nos perspectives.

L'effet de la forme des inclusions a été aussi vérifié en étudiant un cas simple (mais non moins difficile à simuler) de composite fibreux. La détermination numérique du seuil de percolation p_c réside dans l'observation de phénomènes de transports qui ne sont possibles que s'il existe un amas percolant. L'analyse statistique des valeurs du seuil obtenues sur un nombre important de configurations d'extension finie donne la limite déterministe de p_c . Ainsi, la simulation de la percolation dans un composite fibreux à matrice polymérique basée sur l'analyse de la connectivité des fibres en fonction de la fraction volumiques de ces dernières a permis de tracer les distributions du seuil de percolation pour différentes tailles d'échantillons, et de vérifier l'effet de la taille finie des échantillons (FSS) sur le seuil de percolation. Une méthode est présentée pour modéliser la dépendance de la résistance électrique en fonction du taux et de la taille des particules d'un polymère chargé de fibres de carbone. L'évaluation de la résistance électrique est effectuée en considérant le composite comme un réseau de résistances combinées en série et en parallèle. L'évolution de la résistance électrique en fonction de la fraction volumique des fibres décrit comme prévu, une transition isolant/conducteur pour différentes tailles d'échantillons et longueurs de fibre.

La méthode a pour but d'offrir un aperçu qualitatif sur les facteurs affectant la résistance électrique et une comparaison quantitative de deux types différents d'inclusions ou de matrices en regard de leurs propriétés intrinsèques. Bien que des simplifications aient été introduites dans le modèle (même taille pour toutes les fibres, trois orientations possibles des fibres...), il ajuste bien des données expérimentales et permet la prédiction de la résistance électrique pour d'autres tailles de particules. Cette approche s'est avérée efficace dans l'évaluation des résistances électriques des composites en fonction de la fraction volumique

Conclusion générale

des fibres. En plus, elle rend possible l'étude des effets de différents paramètres sur les propriétés électriques des polymères chargés de fibre de carbone sans passer par l'étape d'élaboration ou de synthèse. En ce sens, la simulation numérique est une méthode très utile pour étudier les propriétés électriques de ces matériaux. Des travaux entamés concernent l'étude de l'effet de la résistance à l'effet tunnel que nous avons ignoré ici, ainsi que l'ajout d'un deuxième type de fibres dans la matrice. Il serait intéressant de rendre la méthode plus réaliste en simulant l'interaction fibre/matrice, la déformation des fibres, et une distribution de l'orientation des fibres. Cette méthode s'adapterait bien au cas des nanotubes de carbone, en pleine expansion dans le domaine de la recherche et qui donnent les seuils de percolation les plus faibles actuellement.

- une autre structure que nous avons explorée dans cette étude est la structure en couche matérialisée par des films de Polyamide contenant une couche de PANI conductrice à la surface. Cette structure ayant déjà fait l'objet de simulation et de caractérisations expérimentales par des chercheurs du laboratoire LPEC^{1, 2, 3}, nous nous sommes contentés ici de déterminer le seuil de percolation de PANI dans les films en polymérisant de faibles concentrations d'aniline. Les résultats préliminaires situent ce seuil au dessus de 4 % en masse d'aniline pour le PA6, ce qui est fort intéressant. Le PA12 étant moins hydrophile, les résultats étaient moins concluants pour les présenter. Nous avons décelé des pics de relaxation sur les courbes de permittivité diélectrique, traduisant l'interaction entre la PANI et la matrice polymère. Il s'est avéré aussi que la constante diélectrique augmente avec l'augmentation du taux de PANI dans le film et atteint des valeurs très élevées comparées aux polymères traditionnels. Ces films pourraient très bien servir de diélectriques pour les condensateurs de grande capacité. En termes de conductivité ces films présentent une conductivité de surface raisonnable et pourraient servir d'emballage antistatique pour les composants électroniques.

- la structure de composites susceptible de donner des seuils de conduction très faibles est la structure cœur-peau. L'élaboration de poudres de PA12/PANI par polymérisation in situ de l'aniline permet d'obtenir cette structure particulière. Des valeurs de conductivité satisfaisantes sont obtenues avec un seuil de percolation de l'ordre de 0.4 % en masse de PANI. La taille des particules de PANI formant une couche conductrice autour des particules de polyamide a été estimée par modélisation de la conductivité électrique en utilisant le modèle de *Slupkowski*. La valeur obtenue, de l'ordre de 10 nm est en bon accord avec les données de la littérature. Une tentative d'élaboration de films conducteurs à partir de ces poudres a été entamée. La conductivité des films obtenue est très inférieure à celle des poudres. Ceci est dû au fait que la structure cœur-peau est détruite par le solvant utilisé pour

Conclusion générale

dissoudre la poudre. Une recherche de solvant capable de dissoudre la matrice polymère sans affecter les particules conductrices à été entamée et permettra dans le futur d'obtenir des films avec les propriétés électriques escomptées.

1. Fatyeyeva K., Doctorat thesis, Maine University, (2005).
2. Adohi B. J.-P., Vanga Bouanga C., Fatyeyeva K., Tabellout M., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42(1) (2009), 015302.
3. Vanga Bouanga C., thèse de Doctorat, Université du Maine, (2010).

Annexe 1
Rappels sur les
Méthodes de synthèse
de la polyaniline

I- Méthodes de synthèse de la polyaniline

I- 1- Polymérisation chimique oxydative

La polymérisation chimique oxydative est la méthode la plus ancienne et la plus connue pour la préparation de la polyaniline. L'optimisation du procédé a été largement étudiée durant les deux dernières décennies. Plusieurs travaux concernant la polymérisation de l'aniline dans les solvants organiques ont été publiés [1], mais la réaction en solutions aqueuses à faible pH a été la plus étudiée. Différents oxydants inorganiques tels que: KIO_3 , KMnO_4 , FeCl_3 , K_2CrO_4 , KBrO_3 , KClO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ont été testés. Les réactions ont été réalisées dans différents acides (HCl , H_2SO_4 , HClO_4). Les effets de la température du milieu de réaction et de la concentration d'acide ont été également étudiés comme variables du procédé.

Il s'est avéré que la température a une influence prononcée sur les propriétés du produit obtenu et en particulier, sur sa masse moléculaire. Selon *Adams* et al [2], la polyaniline obtenue à 18 °C a une masse molaire $M_w=4200$ Da, $M_n=3000$ Da, le polymère synthétisé à 0 °C a une masse $M_n=20400$ Da, $M_w=122000$ Da, la PANI obtenue à -25 °C a une masse $M_n=43500$ Da, $M_w=209000$ Da et pour la polyaniline obtenue à -35 °C $M_n=19100$ Da, $M_w=166000$ Da. Il n'est pas nécessaire de réaliser la réaction à une température inférieure à -25°C puisqu'au delà, les paramètres macromoléculaires du polymère diminuent. Un autre paramètre important influençant les propriétés du polymère résultant est le rapport molaire monomère-oxydant. Ce problème a été étudié par *Pron* et al [3]. Du fait que différents oxydants sont capables d'accepter différents nombres d'électrons, ces auteurs proposent un coefficient unifié k_r qui s'écrit :

$$k_r = \frac{2.5 \cdot n_{\text{aniline}}}{el \cdot n_{\text{oxydant}}} \quad (1-1)$$

où: 2.5 est le nombre d'électrons échangés quand l'aniline est oxydée en polyéméraldine (par une molécule d'aniline), el est le nombre d'électrons acceptés par une molécule d'oxydant, n_{oxydant} est le nombre de moles de l'oxydant, n_{aniline} est le nombre de moles d'aniline.

Il s'est avéré que quand un polymère de bonne qualité est requis, le coefficient k_r doit être $\gg 1$ (grand excès d'aniline). La nécessité d'utilisation d'un grand excès d'aniline peut être rationalisée par le mécanisme de polymérisation.

L'Aniline est d'abord polymérisée en pernigraniline, qui sera ensuite réduite en émeraldine par la réaction avec l'excès de monomère. L'utilisation d'agents réducteurs supplémentaires tels que FeCl_2 facilite la réduction de la pernigraniline; la valeur de k_r peut diminuer dans ce cas mais restera toujours supérieure à 1.

La polymérisation chimique oxydative de l'aniline utilisant HCl et $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ peut être décrite par l'équation chimique suivante:



Il est clair d'après l'équation (1-2) qu'en milieu acide, l'émeraldine est obtenue dans son état protoné. Si nécessaire, il est possible de la transformer en sa forme base par déprotonation dans une solution aqueuse d'ammoniac 0.1 M.

Plusieurs modifications intéressantes de la polymérisation oxydative d'aniline ont été développées. Dans la polymérisation par émulsion, la phase organique consiste en le solvant, l'aniline et l'agent de protonation, habituellement un acide sulfonique fonctionnalisé. La phase aqueuse contient l'oxydant (habituellement l'ammonium persulfate). Le polymère est formé dans la phase organique et ne précipite pas puisqu'il est protoné avec des acides contenant des substituants solubilisants. Le résultat est une polyaniline exploitable en solution avec une masse moléculaire relativement élevée obtenue en une seule étape du procédé [4].

Une nouvelle approche de la polymérisation oxydative d'aniline est la polymérisation enzymatique [5]. Le système Horseradish peroxydase/ H_2O_2 a été utilisé pour oxyder les molécules du monomère. Un élément important de l'environnement de la réaction est le polystyrène sulfoné, qui a été utilisé comme modèle pour favoriser le couplage "para" des unités d'aniline. Le complexe polyaniline/PS sulfoné était soluble dans l'eau. La conductivité du produit de réaction était de 0.1 S/cm. L'inconvénient principal de cette méthode est la difficulté rencontrée pour séparer les deux polymères.

I- 2- Polymérisation électrochimique

La polymérisation oxydative de l'aniline peut être aussi réalisée par voie électrochimique. Les premiers travaux décrivant des polymérisations électrochimiques réussies d'aniline ont été publiés au début des années 1960 [6].

La polyaniline peut être synthétisée par voie potentiostatique, galvanostatique ou par voltamétrie cyclique. Dans la méthode voltamétrie cyclique, le produit est déposé couche par couche sur l'anode. La polymérisation électrochimique peut aussi être effectuée dans d'autres milieux tels que:

- solutions aqueuses à pH faible utilisant des acides inorganiques tels que HCl ou H_2SO_4 [7,8, 9,10].

- systèmes composés de solvants organiques et sels inorganiques, c'est-à-dire lithium Perchlorate-acetonitrile [11,10].

Les polymérisations électrochimiques sont habituellement effectuées à température ambiante, mais quelques expériences comparatives ont été faites à 0 °C [12]. Il a été trouvé que le polymère obtenu aux températures inférieures présente de meilleures propriétés, entre autres, un poids moléculaire plus élevé.

Les conditions bien contrôlées de la polymérisation électrochimique donnent une bonne reproductibilité du produit. De plus, l'état d'oxydation du polymère peut facilement être modifié en changeant le potentiel de l'électrode. Cependant, les faibles quantités de PANI obtenue (comparées à celles obtenues par la polymérisation chimique) éliminent cette méthode quand des quantités de polyaniline plus élevées sont requises.

I- 3- Polycondensation

Les réactions de couplage entre dérivés de benzène substitués avec des groupes -NH₂ et/ou -Br en présence d'un catalyseur approprié produisent de la polyaniline. Contrairement à d'autres méthodes, la structure polymérique peut être modifiée en choisissant les monomères appropriés; des expériences comparatives utilisant des isomères "Meta" et "para" ont été effectuées.

Une des méthodes de polycondensation les plus étudiées était la condensation *Ullmann*. Dans ces synthèses, des combinaisons différentes de réactifs peuvent être utilisées : 1,4 ou 1,3-phenylenediamine Et 1,4 ou 1,3-dibromobenzene en présence de CuI [13]. Malheureusement, le produit était infusible et partiellement soluble dans le NMP. L'autre méthode consiste en l'amination de l'Aryl bromure utilisant des catalyseurs Ni ou Pd. *Pomerantz* et al [14] ont utilisé le p-Bromoaniline. *Kanabara* et al [15] ont utilisé 1,3-dibromobenzene, 1,3-phenylenediamine et le catalyseur Pd (Fig. 1- 1).

De la même manière, la condensation de bis (4-bromophenyl) amine en présence du catalyseur Ni entraîne la formation d'une structure bien définie de polyaniline [16].

Les paramètres de polyaniline synthétisée par polycondensation sont généralement inférieurs à ceux obtenus par synthèse chimique. De plus, comme on l'a montré dans la figure 1- 1, le produit de polycondensation est obtenu sous la forme entièrement réduite (instable) de PANI.

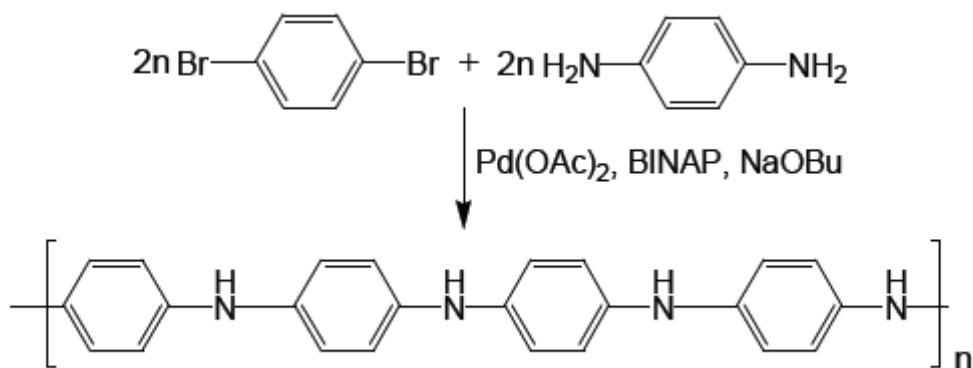


Figure 1- 1: Synthèse de la leucoéméraldine par polycondensation en utilisant 1,4-phenylenediamine et 1,4-dibromobenzène.

II- Mécanisme de polymérisation oxydative d'aniline

Le mécanisme de polymérisation oxydative a été étudié par de nombreux auteurs [17-20]. Indépendamment du mécanisme proposé, on croit que la polymérisation est amorcée par l'oxydation du monomère en un cation radicalaire (stabilisé par résonance) (Fig. 1- 2).

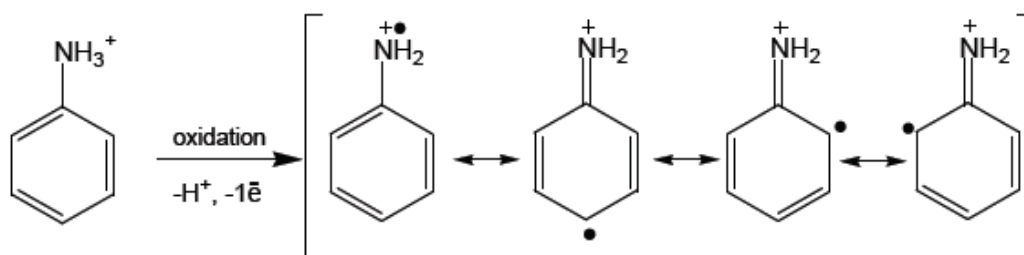


Figure 1- 2: Formation du cation radicalaire d'aniline.

Dans l'étape suivante, deux mécanismes de couplage sont proposés:

- la substitution électrophile du cation radicalaire formé en une molécule neutre d'aniline (Fig. 1- 3).

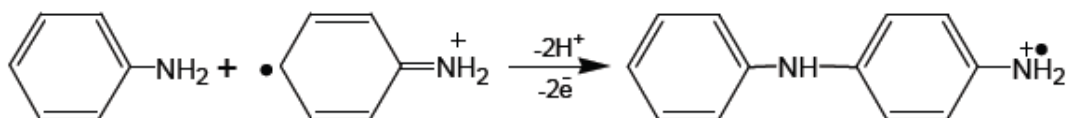


Figure 1- 3: 1^{ère} étape de propagation de chaîne.

- la dimerisation de deux cations radicalaires (Fig. 1- 4).

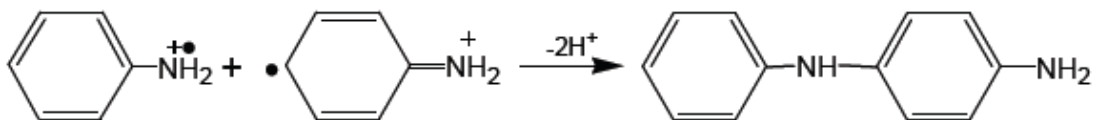


Figure 1- 4: Couplage des cations radicalaires.

Dans l'étape de propagation, le dimère est oxydé en un cation radicalaire et peut être couplé ensuite avec le cation radicalaire formé par l'oxydation du monomère (Fig. 1- 5) ou avec un autre cation radicalaire de type dimère.

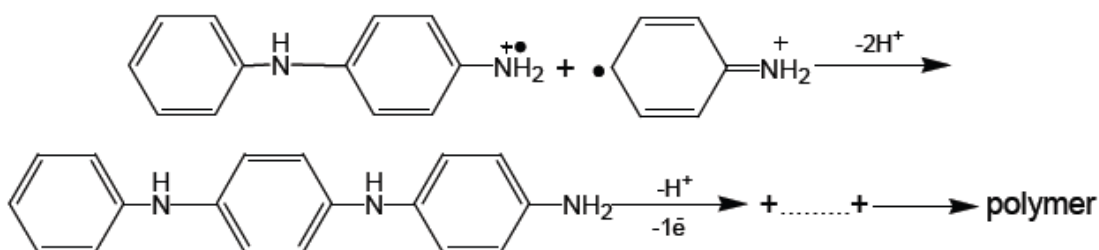


Figure 1- 5: Propagation de la chaîne de polyaniline.

La chaîne polymérique obtenue via le couplage décrit ci-dessus est dans l'état le plus réduit (forme leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit une oxydation supplémentaire, comme représenté schématiquement sur la figure 1- 6.

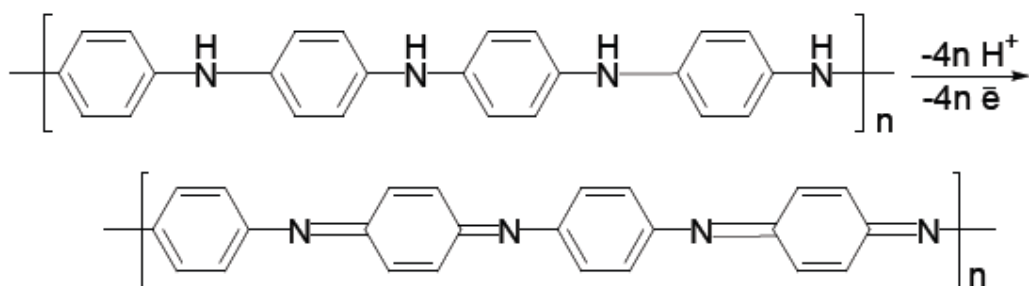


Figure 1- 6: Oxydation de la leucoéméraldine en pernigraniline.

Les cations radicalaires d'aniline formés dans ce procédé de réduction polymérique amorcent aussi bien la croissance d'une nouvelle chaîne, qu'ils peuvent alternativement participer à la

propagation de chaînes déjà en croissance.

Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit en un état semi-oxydé d'émeraldine dans la réaction redox avec le monomère (Fig. 1- 7).

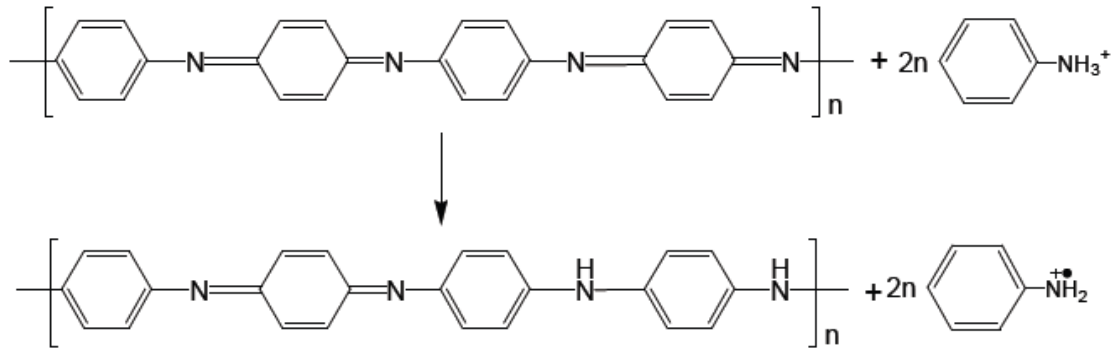


Figure 1- 7: Propagation de la chaîne de polyaniline.

Le polymère tel qu'il est représenté dans la figure 1- 7 est dans sa forme de base. En réalité, dans le milieu de réaction d'acidité élevée, il subit la protonation des nitrogènes d'imine (Fig. 1- 8).

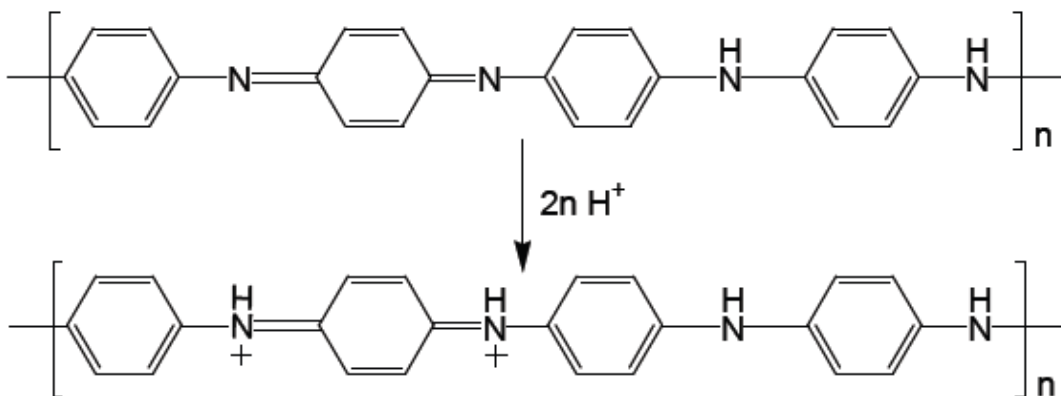


Figure 1- 8: Protonation de l'émeraldine.

Signalons qu'à côté de la formation idéalisée de la chaîne de PANI p -couplée dans les réactions décrites ci-dessus, quelques réactions d'extrémités ont été aussi identifiées [21] (Fig. 1- 9) :

- couplage d'aniline et ses oligomères dans la position "ortho";
- formation de groupements benzidine (couplage "queue à queue");
- substitution de chlore dans un anneau aromatique (dans les systèmes avec HCL et LiCl ou

NaCl);

- formation de liens N=N (groupes azo);
- formation de ponts greffant N- CAr entre chaînes;
- hydrolyse de polymères (groupes =O et - OH).

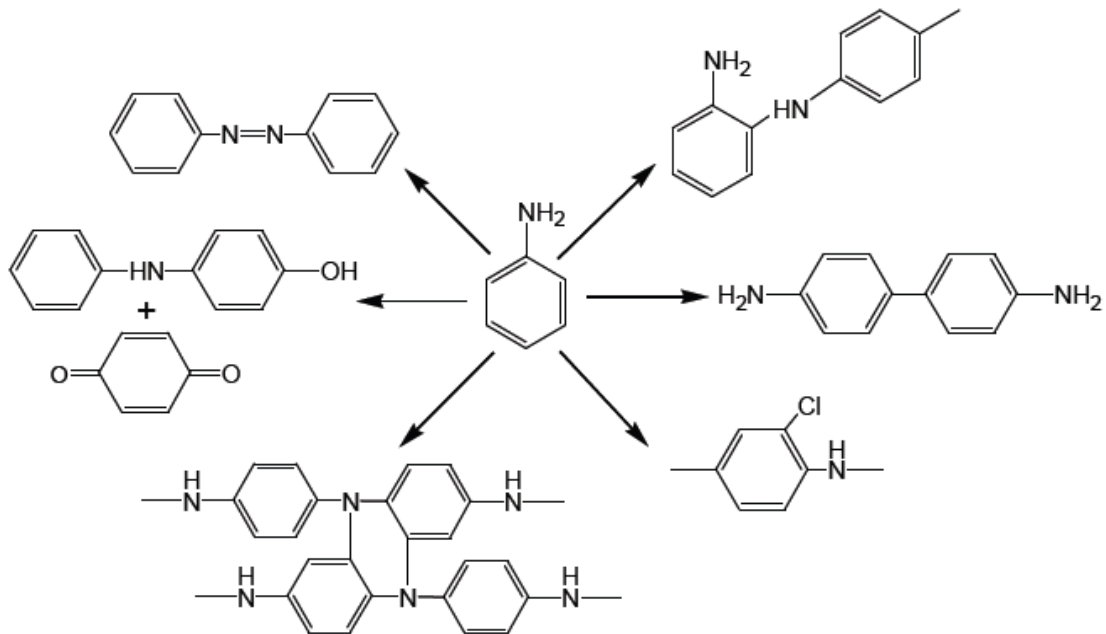


Figure 1- 9: Réactions d'extrémité se produisant pendant la synthèse de la polyaniline.

Toutes ces réactions introduisent des éléments indésirables à la structure de PANI et qui sont considérés comme des défauts de chaîne.

Références bibliographiques

- [1] Boyle A., Penneau J.-P., Genies E., Riekiel C., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Physics* 31 (1992), 265.
- [2] Adams P.N., Laughlin P. J., Monkman A. P., Kenwright A. M., *Polymer* 37 (15) (1996), 3411.
- [3] Pron A., Genoud F., Menadro C., Nechtschein M., *Synth. Met.* 25 (1988), 193.
- [4] Österholm J. E., Cao Y., Klavetter F. L., Smith P., *Synth. Met.* 55 (1993), 1034.
- [5] Samuelson L. A., Anagnostopoulos A., Alva K., Kumar J., Tripathy S.K., *Macromolecules* 31 (1998), 4376.
- [6] Mohilner D. M., Adams R. N., Argersinger Jr. W. J., *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962), 3618.
- [7] Diaz A. F., Logan J. A., *J. Electroanal. Chem.* 111 (1980), 111.
- [8] Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H., *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984), 293.
- [9] Wang B., Tang J., Wang F., *Synth. Met.* 13 (1986), 329.
- [10] Watanabe A., Mori K., Mikuni M., Nakamura Y., Matsuda M., *Macromol.* 22 (1989), 3323- 3327.
- [11] Teshima K., Yamada K., Kobayashi N., Hirohashi R. M., *J. Electroanal. Chem.* 426 (1997), 97.
- [12] Gholamian M., Contractor A. Q., *J. Electroanal. Chem.* 252 (1988), 291.
- [13] Goto H., Iino K., Akagi K., Shirakawa H., *Synth. Met.* 85 (1997), 1683.
- [14] Pomerantz M., Mire D. E., *Abstr. PAP Am. Chem.* S215 (1997), U424.
- [15] Kanabara T., Izumi K., Nakadami Y., Narise T., Hasegawa K., *Chem. Lett.* (1997), 1185.
- [16] Kim S. B., Harada K., Yamamoto T., *Macromolecules* 31 (1998), 988.
- [17] Breitenbach M., Heckner K. H., *J. Electroanal. Chem.* 43 (1973), 267.
- [18] Zotti G., Catarin S., Comisso N., *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988), 387.
- [19] Takakubo M., *Synth. Met.* 33 (1989), 19.
- [20] Wei Y., Jang G. W., Chan C. C., Hsueh K. F., Hariharan R., Patel S. A., Whitecar C. K., *J.Phys. Chem.* 94 (1990), 7716.
- [21] Wielgus I., *Ph.D. dissertation*, Warsaw University of Technology, (2000), 13.

Annexe2
Méthodes expérimentales

I- Matériaux

La polyaniline (PANI) en tant que charge conductrice et le polyamide (Fig. 2-1) en tant que matrice polymère (PM) ont été choisis comme système principal pour étudier le processus de formation et les propriétés des matériaux polymères conducteurs. Les caractéristiques des réactifs utilisés et des matrices polymères sont données dans les tableaux 1- 1 et 1- 2. Toutes les solutions ont été réalisées avec de l'eau distillée.

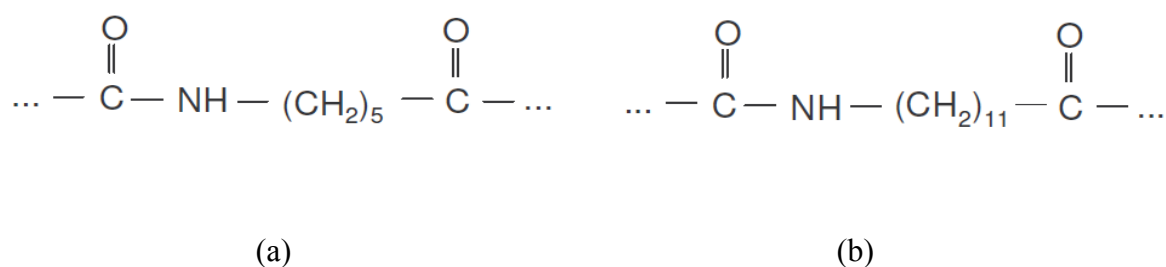


Figure 2- 1: Chaînes élémentaires des matrices: (a) PA6, (b) PA12

Nom du réactif	Formule	Degré de purification, fournisseur	Commentaires Masse molaire
Aniline	C ₆ H ₅ NH ₂	Acros Organics	Après purification additionnelle , MW=93.13
Acide Hydrochlorique 37%	HCl	Acros Organics	37% solution dans l'eau MW=36.45
DBSA	C ₁₈ H ₃₁ O ₃ S	Mélange d'isomères C ₁₀ -C ₁₃ , Acros	MW=326.5
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	Acros Organics	FW=86.18
APS	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	p. a. Ukraine	MW=228.19
mCrésol 99%	C ₇ H ₈ O	Sigma Aldrich	FG=108.14

Tableau 2- 1: Caractéristiques des réactifs utilisés

Type de polymère	Forme du polymère	Epaisseur du film ou taille des particules de la poudre		Fournisseur
		Epaisseur(µm)	Taille(µm)	
PA-6	Film	25		Good fellow
PA-12	Poudre		14-243	Arkema

Tableau 2- 2: Caractéristiques des matériaux polymères utilisés.

Malgré sa conductivité élevée la polyaniline dopée à l'acide chlorhydrique HCl (PANI/HCl) a une faible solubilité dans les solvants organiques usuels. PANI/DBSA (Acide dodecylbenzene sulfonique) et PANI/CSA (Acide camphorsulfonique) présentent un degré de solubilité élevé dans le toluène et le Tetrahydrofurane (THF), rendant possible le mélange de la PANI avec d'autres polymères [1, 2]. Ceci a motivé notre choix pour l'acide dodecylbenzene sulfonique (DBSA) comme dopant.

Les Persulfates sont des oxydants relativement forts ($E_0 = 2.10$ V) comparés au Fe^{3+} ($E_0 = 0.77$ V). En plus, la valence des ions (1) est plus faible que celle du Fer (3). Selon la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek), la présence d'ions avec une valence élevée a une influence négative sur la stabilité colloïdale d'un latex. L'Ammonium persulfate (APS) est bien soluble dans l'eau. C'est pourquoi, nous l'avons utilisé comme oxydant pour synthétiser les poudres conductrices à structure cœur-peau.

II- Techniques de caractérisation et d'analyse :

II- 1- Techniques spectroscopiques

II- 1- a- Spectroscopie Raman

Le choix de cette technique est motivé par la possibilité d'identifier facilement et de caractériser la PANI [3-5] sous forme de poudre [6], de films minces [7] et insérée avec de faibles concentrations dans une matrice hôte [8]. L'analyse des spectres Raman permet de donner des informations sur la quantité et sur l'état d'oxydation de la PANI dans les composites. Un autre point important c'est que cette technique est très sensible du fait des effets de résonance qu'on peut générer en choisissant correctement la longueur d'onde incidente et non destructrice pour les matériaux analysés.

Nous avons effectué les analyses Raman au laboratoire LPEC de l'Université du Maine, à l'aide d'un spectromètre multicanal de type Jobin-Yvon T 64000 connecté à un détecteur CCD refroidi à l'azote liquide (N_2) et équipé d'un microscope confocal. Les spectres Raman des films polymères ont été enregistrés grâce au logiciel Labspec après excitation des films avec une radiation laser (raie laser dans le vert ($\lambda = 514.5$)) délivrée par un laser Argon-Krypton. Cette raie a été choisie parce qu'elle permet d'obtenir simultanément les bandes Raman des unités phényl de PANI dont la

détection est améliorée dans la gamme du bleu, et les bandes Raman des unités quinone dont la détection est améliorée dans la gamme du rouge [5]. Cette raie d'excitation permet par conséquent d'obtenir une vue générale des différentes formes de PANI.

Dans le but d'éviter la dégradation des échantillons, la puissance du faisceau laser a été limitée à 6 mW. Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide d'un microscope et d'un objectif X100; le spot observé a un diamètre de 1 μm environ et la résolution axiale est approximativement de 1.5 μm pour une ouverture du système confocal à 100 μm . Les spectres sont obtenus avec un temps d'intégration de 30 s après avoir laissé le matériau sous irradiation pendant 120 s pour diminuer la luminescence. Les spectres Raman présentés sur la gamme de nombre d'onde [500-2000 cm^{-1}] résultent de la moyenne de plusieurs (allant de 3 à 5) spectres obtenus en différents points de l'échantillon.

II- 1- b- Spectroscopie de relaxation diélectrique (DRS) :

Il est connu que le comportement diélectrique des matériaux composites et leur conductivité varient en fonction de la structure de la chaîne polymère, du niveau de dopage, de la nature de l'acide dopant, etc... [9-14]. Ils sont aussi fortement affectés par la méthode de formation du film et le choix des dopants et solvants [12, 13]. La méthode de spectroscopie de relaxation (DRS pour Dielectric Relaxation Spectroscopy) permet l'étude du mécanisme de conductivité en se basant sur les mesures des paramètres diélectriques des polymères conducteurs [9, 10].

L'application d'un champ électrique provoque les fluctuations de la polarisation diélectrique et ceci entraîne un déplacement électrique. Un tel déplacement dépend de la polarisation du matériau. La polarisation diélectrique résulte de l'existence de forces atomiques et moléculaires et survient chaque fois que les charges dans le matériau sont quelque peu déplacées les unes par rapport aux autres sous l'influence d'un champ électrique. On peut distinguer plusieurs types de polarisation [15], qui vont dépendre de la fréquence et de la température appliquées :

- Une polarisation électronique : cet effet implique la distorsion du centre de symétrie de charge de l'atome de base. Sous l'influence du champ appliqué, le barycentre des charges positives (protons du noyau) et des charges négatives

(nuage électronique) qui étaient initialement confondus, se décalent créant alors un dipôle. Cette polarisation se produit instantanément et est universelle.

- Une polarisation atomique se produit dans des cristaux et correspond au déplacement des atomes en cas de déformations des molécules.

La partie réelle ε' de la permittivité complexe après ces deux types de polarisation est notée ε_∞ , c'est la valeur minimale de ε' observée pour la plage de fréquence étudiée.

- Une polarisation d'orientation dipolaire: sous l'action d'un champ électrique, les dipôles permanents s'orientent suivant le champ donnant ainsi polarisation. Cette polarisation d'orientation dépend de la fréquence et peut donner lieu à des phénomènes de relaxation dans la gamme des basses fréquences jusqu'aux microondes.
- La polarisation d'électrode est reliée à l'accumulation de charges près des électrodes et résulte de la conductivité ionique. Ces charges créent un champ électrique orienté dans la direction opposée au champ électrique appliqué. Une telle polarisation apparaît à très basse fréquence.
- Effet Maxwell-Wagner-Sillars (MWS): si le matériau consiste en plusieurs phases, qui possèdent différentes valeurs de permittivité et/ou de conductivité, les charges peuvent s'accumuler aux frontières de ces phases. Ce phénomène dépend de la fréquence et peut donc s'accompagner de phénomènes de relaxation. Le temps de la relaxation MWS dépendra donc des valeurs de la conductivité et de la permittivité des différents composants.

La DRS permet entre autre, l'étude de la dynamique moléculaire des polymères sur une large gamme de fréquences.

Nous avons effectué les mesures de permittivité diélectrique en utilisant un spectromètre diélectrique large bande de Novocontrol (Novocontrol GmbH, Allemagne) (Fig. 2- 2) permettant de couvrir une large gamme de fréquences (0.1 Hz à 10 MHz) et de températures (-150 à 400 °C). Le spectromètre est constitué des parties suivantes:

- Un analyseur d'impédance HP 4291 A
- Un convertisseur diélectrique
- Un contrôleur de température NOVOCONTROL Quatro Cryosystem
- Un cryostat
- Une cellule de mesure

Pour couvrir le domaine de fréquences de 0.1 Hz à 1 GHz, deux configurations expérimentales sont utilisées. De 0.1 Hz à 10 MHz, un analyseur SOLARTRON SI 1260 combiné à un convertisseur diélectrique large bande permet la mesure diélectrique et d'impédance. L'analyseur d'impédance haute fréquence est utilisé avec une ligne coaxiale de précision [16].

Pour les deux configurations, la cellule de mesure consiste en deux électrodes circulaires et parallèles dorées entre lesquelles est placé l'échantillon et formant ainsi un condensateur plan.

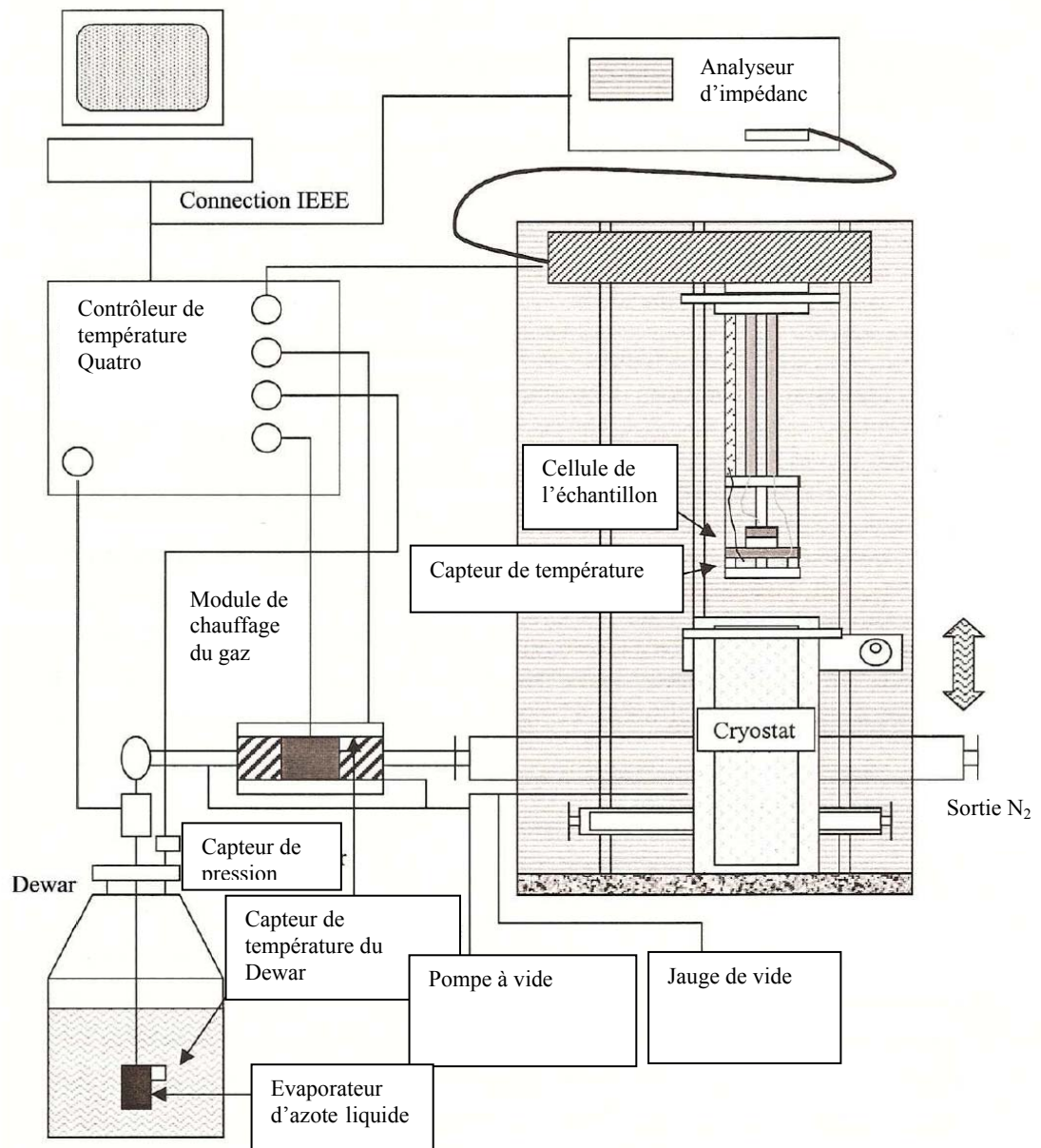


Figure 2 -2: Représentation schématique du spectromètre diélectrique du laboratoire LPEC (Université du Maine) utilisé pour la caractérisation de nos échantillons par spectroscopie DRS.

Dans le cas des hautes fréquences, la capacité de l'échantillon est utilisée comme terminaison d'une ligne coaxiale en or. L'impédance est donc calculée à partir du facteur de réflexion à la fin de la ligne. Les mesures déterminent l'impédance Z du condensateur de l'échantillon donnée par :

$$Z = Z' + iZ'' = \frac{U_s}{I_s} \quad (2-1)$$

où Z' représente la partie réelle de l'impédance et Z'' sa partie imaginaire, U_s la tension du signal appliqué et I_s le courant traversant l'échantillon. Cette expression n'est valable que pour les basses fréquences.

Z est reliée à la fonction diélectrique de l'échantillon par l'équation :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{2\pi f Z C_0} \quad (2-2)$$

où f est la fréquence du signal d'excitation, C_0 la capacité d'air (capacité géométrique) du condensateur de l'échantillon, ε' la partie réelle de la permittivité et ε'' sa partie imaginaire.

Nous avons effectué les mesures en plaçant le film polymère ou la pastille entre deux électrodes. Les films composites PA6/PANI sont pliés en deux de façon à ce que seule la surface isolante du film soit en contact avec les électrodes. Pour les mesures en température, le refroidissement est assuré par un flux de vapeur d'azote, la température mesurée au voisinage de l'échantillon est contrôlée avec une précision de ± 0.2 K. Les valeurs de la conductivité dc des composites conducteurs en volume ont été déterminées à partir des courbes de conductivité $\sigma_{ac}(f)$ mesurées en fonction de la fréquence, en prenant les valeurs de conductivité dans la région du plateau basse fréquence.

II- 2- Diffraction par rayons X

Les spectres de diffraction RX des films de PA6/PANI ont été réalisés à l'université de Jijel à l'aide d'un diffractomètre de type D8 Advance de Bruker AXS utilisant un monochromateur en graphite, tandis que ceux des films PA12/PANI ont été obtenus en utilisant un diffractomètre X'pert de Phillips, du laboratoire LPEC de l'université du Maine (France) et dont la source est une anode de cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. Les mesures de diffraction se font en Ω - 2θ , avec un

masque de diamètre de 1 cm imposé par les dimensions des échantillons. Les données sont collectées entre 10 et 120° (2θ).

II- 3- Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude morphologique des composites de PA6/PANI a été réalisée en utilisant un microscope électronique à balayage de type Philips XL 30 de l'université de Jijel sans métallisation préalable des échantillons. Les images de la surface des échantillons ont été enregistrées avec de faibles tensions d'accélération. Avec cette technique, il a été possible de montrer le contraste entre les parties électriquement conductrices et isolantes du matériau.

II- 4- Technique de déclin de potentiel

La conductivité électrique à la surface des films a été étudiée en utilisant le montage de décharge couronne (Fig. 2- 3) combiné à la technique de mesure du déclin de potentiel du laboratoire LMI de l'Université Mentouri de Constantine. La méthode consiste d'abord à charger la surface du film par décharge couronne grâce à une pointe polarisée négativement par une à haute tension (quelques kilovolts) et ce, jusqu'à atteindre le potentiel désiré. Ce potentiel est en fait contrôlé par la tension d'une grille placée entre l'échantillon et la pointe pour homogénéiser le dépôt de charges électrostatiques sur la surface de l'échantillon. Nous mesurons ensuite le déclin du potentiel de surface en fonction du temps en utilisant un voltmètre électrostatique de type Monroe 244A-2 connecté à une sonde de Monroe de type 1017S. Le voltmètre est relié à un électromètre programmable de type Keithley 6512 pour permettre l'acquisition numérique du signal mesuré.

II- 5- Analyses thermogravimétrique ATG

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au laboratoire LCOM, de l'Université du Maine, à l'aide d'un appareil TGA Q500 TA instruments-Waters LLC. L'appareil est composé de deux principaux éléments: une ultra microbalance et un four. La microbalance peut détecter des variations de masse de l'ordre de 0.1 μg pour une capacité maximale de 1 g. l'échantillon est placé dans une coupelle et sous son poids, le fléau de la balance est dévié. Cette déviation est mesurée par des capteurs optiques, et compensée par un apport de courant pour ramener le fléau à sa position

initiale. La quantité de courant fournie est liée à la masse de l'échantillon. Le four incorporant du quartz entre l'élément chauffant et la zone de mesure permet de travailler à des températures allant jusqu'à 1000°C.

II- 6- Analyse enthalpique différentielle (DSC) :

L'appareil utilisé pour déterminer les propriétés thermiques des polymères est un appareil DSC Q100 TA Instruments-Waters LLC , équipé d'un système réfrigérant mécanique par compresseur (RCS) pouvant atteindre des températures de l'ordre de -90°C.

Un système d'analyse enthalpique différentielle est composé de deux boucles de contrôle. La première sert au contrôle de la température, la seconde permet, lorsqu'une différence de température se produit entre l'échantillon et la référence, d'ajuster la puissance d'entrée de manière à compenser cette différence. Un signal proportionnel à la différence de chaleur fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré. Toutes les analyses ont été réalisées au laboratoire LCOM de l'Université du Maine, sous atmosphère d'azote.

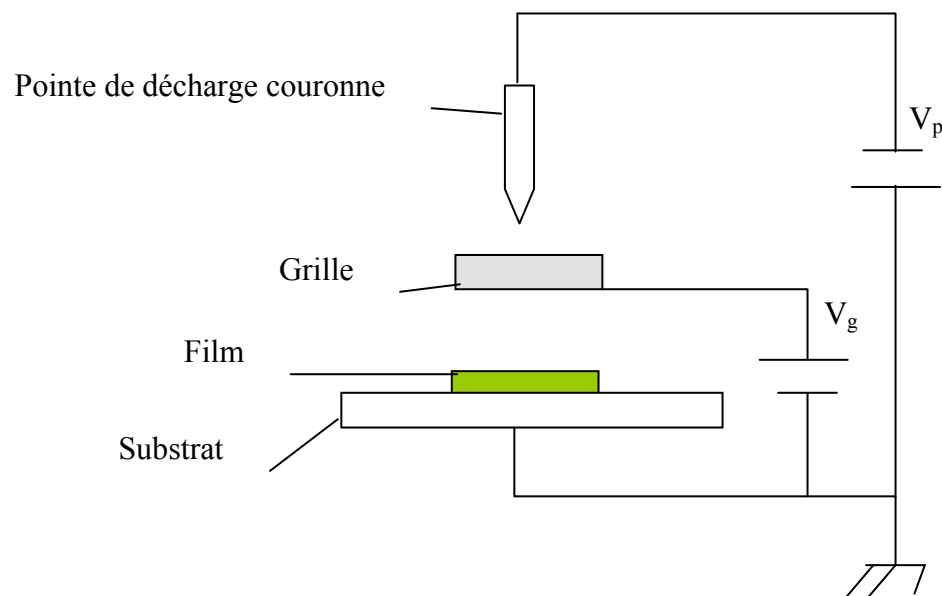


Figure 2- 3: Schéma du montage de décharge couronne.

Références bibliographiques

- [1] Freitas P. S., *Thèse PhD*, Université Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo, Brazil, (2000).
- [2] Biscaro R. S., Botelho E. C., Takahashi M. F. K., Faez R., Rezende M. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 12(4) (2002), 318.
- [3] Pereira Da Silva J. E., Cordoba De Torresi S. I., Temperini M. L. A., *Synth. Met.* 119 (2001), 331.
- [4] Tagowska M., Palys B., Jakowska K., *Synth. Met.* 142 (2004), 223.
- [5] Bernard M.C, Bich V. T., Hugot- Le Goff A., *Synth. Met.* 101 (1999), 811.
- [6] Berrada K., Quillard S., Louarn G., Le Frant S., *Synth. Met.* 69 (1995), 201.
- [7] Šeděnková I., Trchová M., Stejskal J., *Polym. Degrad. Stab.* 93(12) (2008), 2147.
- [8] Bourdo S., Li Z., Biris A. S., Watanabe F., Viswanathan T., Pavel I., *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008), 432.
- [9] Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A G., Epstein A. J., *Phys. Rev. B.* 39 (1989), 3570.
- [10] Pinto N. J., Shah P. D., Kahol P. K., McCormick B. J., *Solid State Commun.* 97 (1996), 1029.
- [11] Lian A., Besner S., Dao L. H., *Synth. Met.* 74(1995), 21.
- [12] Han M. G., Im S. S., *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001), 2760.
- [13] Dutta P., Biswas S., De S. K., *J. Phys. : Condens. Matter.* 13 (2001), 9187.
- [14] Luthra V., Singh R, Mansingh A., *Synth. Met.* 119 (2001), 291.
- [15] Jonsher A. K., *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, 1996.
- [16] Runt J. P., Fitzgerald J. J., *Dielectric spectroscopy of polymeric materials: fundamentals and applications*, American Chemical Society, Washington DC, 1997.

Annexe 3
Liste des travaux

Liste des travaux

a- Articles dans des revues internationales

1- Mezdour D., Sahli S., Tabellout M.

"Study of electrical conductivity in fiber composites"

Int. J. Multiphysics 4(2) (2010), 141-150.

2- Dounia zed Mezdour, Mohamed Tabellout, Salah Sahli, Kateryna Fatyeyeva

" Electrical Properties Investigation in PA12/PANI Composites "

Macromol. Symp. 290 (2010) 175-184.

3- D. Mezdour, M. Tabellout , C. Vanga Bouanga and S. Sahli

"Electrical properties of polyamide/ polyaniline composite films"

Journal of Physics: Conference Series 183 (2009) 012017.

4- D. Mezdour, S. Sahli,

"A simulation study of electrical fiber composite conductivity"

AIP Conference Proceedings Vol. 1060 (2008) 55-58.

American Institute of Physics.

b - Communications :

1- D. Mezdour, S. Sahli, M. Tabellout

"Study of Electrical conductivity in fiber composites"

Proceeding of abstracts p.47, Multiphysics 2009, Lille (France) 09- 11 December 2009.

2- Dounia zed Mezdour, Salah Sahli, Kateryna Fatyeyeva, Mohamed Tabellout

"Electrical conductivity in PA12/PANI composites"

Polychar 17, World Forum on Advanced Materials

Rouen (France) 20 – 24th April 2009.

3- D. Mezdour, M. Tabellout, C. Vanga Bouanga, S. Sahli

"Electrical properties of Polyamide Polyaniline composite films"

Dielectrics 2009 Conference

Proceeding of abstracts, P. 45; University of Reading, (U.K) 15- 17 April 2009.

Liste des travaux

4- D. Mezdour, S. Sahli, S. Merabet

"Simulation of Electrical conductivity behaviour in Fiber Composites"

International Conference on Materials Discovery and Databases: Materials Informatics and DFT, Oran (Algeria), 11-13 Octobre 2008.

5- D. Mezdour, S. Sahli, S. Merabet

"Computational estimation of electrical fiber composite conductivity"

2nd International conference on Electrical Engineering Design and Technologies (ICEEDT 08) Hammamet (Tunisia) 8 – 10 November 2008.

6- D. Mezdour, S. Sahli

"Simulation de la percolation dans un matériau composite fibreux "

Première Conférence Internationale sur les systèmes Electroniques;
Batna (Algeria) 13-14 Décembre 2005.

7- D. Mezdour, S. Sahli, Y. Segui

"Simulation de la percolation dans un matériau composite à base de PVC chargé de particules d'Argent"

Premier congrès international sur le Génie Electrique (CIGE'04) Sétif (Algérie) 10- 12 Octobre 2004.

8- D. Mezdour, S. Sahli, Y. Segui

"Simulation de la percolation dans un matériau composite à base de matrices polymériques. Application au PVC/Ag"

3th Conference on Electrical Engineering, Batna (Algeria) 04 -06 October 2004.

9- D. Mezdour, S. Sahli, A. Bellel, Z. Ziari, Y. Segui, P. Raynaud

"Study of surface charge decay on PET films treated by corona discharge"

Proceedings of Algerian Conference on Microelectronics (ACM'02), Alger 13-15 Octobre 2002, page 28.

Résumé

La réduction des concentrations seuil par l'élaboration de nouveaux matériaux composites représente un intérêt technologique puisqu'une quantité excessive peut affecter d'autres propriétés des matériaux telles que les propriétés mécaniques et optiques. Deux types de composites constitués de polyaniline (PANI) et polyamide (PA) ont été élaborés par la polymérisation oxydative: des films conducteurs en surface et des polymères conducteurs en volume sous forme de poudre et de film. Les films conducteurs en surface ont montré des processus de relaxation de polarisation interfaciale liés aux propriétés conductrices des amas de PANI. La conductivité de surface a été caractérisée par la technique de déclin de potentiel. Les résultats sont en accord avec les images MEB montrant la dispersion des particules de PANI dans les films de polyamide. La conductivité est améliorée grâce à la percolation de PANI dans la couche superficielle des films de PA-6. La conductivité expérimentale des composites conducteurs en volume augmente continuellement avec le contenu de PANI et s'explique bien par la théorie de percolation, avec un seuil de percolation relativement bas (0.4 % en masse) pour les composites sous forme de poudre. Le comportement diélectrique de ces composites a été caractérisé par la fréquence critique ω_c dénotant le passage de la conductivité du plateau dc à un comportement en fonction de la fréquence. Cette fréquence de coupure augmente avec l'augmentation du contenu de PANI et donc, avec la conductivité. La modélisation de la conductivité en fonction de la fraction volumique en utilisant le modèle de *Slupkowski* a permis d'estimer le diamètre des particules de PANI à environ 10 nm. Les composites obtenus sont de bons candidats pour certaines applications pratiques comme matériaux antistatiques et matériaux pour condensateurs.

Les concepts de percolation ont été également utilisés dans cette étude pour évaluer la quantité de fibres conductrices nécessaire pour établir la conduction dans une matrice polymérique. Les effets connus de quelques paramètres ont pu être vérifiés tels que la taille de l'échantillon, l'orientation, le type et la longueur de la fibre. Le modèle proposé ajuste très bien des données expérimentales et permet la prédiction de la résistance électrique pour d'autres tailles de particules. En plus, il rend possible l'étude des effets de différents paramètres sur les propriétés électriques des polymères chargés de fibre de carbone avant de passer à l'étape d'élaboration ou de synthèse.

Mots clés: Matrice polymère ; Composites ; PANI ; Percolation ; Fibre ; Résistance électrique ; Simulation.

Abstract

Reducing threshold concentrations by the elaboration of new composite materials represents a technological interest since an excessive amount may affect other properties of the materials such as mechanical and optical properties. Two types of composites based on polyaniline (PANI) and polyamide (PA) were elaborated by oxidative polymerization: surface conducting films with a subsurface conducting layer and bulk conducting polymers in powder and film forms. In order to determine the structure- properties relationship, different physico-chemical methods of investigation (dielectric relaxation spectroscopy, thermogravimetry, microscopy, Raman spectroscopy...) were used. The surface conductive films exhibited interfacial polarisation relaxation processes related to the conductive properties of the PANI clusters. Surface conductivity was characterized using potential decay technique. The results are consistent with scanning electron microscopic images data concerning PANI particles dispersion in the polyamide film. Electrical conductivity is well correlated to microstructure. The enhanced surface conductivity is due to percolation of PANI phase in the surface layer of PA-6 films. The experimental conductivity of the core-shell (PA grains-PANI) structure of the bulk conducting composites was found to increase continuously with PANI content and is well explained by percolation theory, with a relatively low percolation threshold (0.4 wt. %) for the powder form of the composites. The dielectric behaviour of various PANI polymer composites has been characterized by the critical frequency ω_c denoting the crossover from the DC plateau of the conductivity to its frequency dependent AC behaviour, this frequency increases with increasing PANI content and hence, with conductivity. Modelling the conductivity behaviour versus volume fraction using *Slupkowski* model gives diameter of PANI particles of about 10 nm. Therefore, the obtained composites are good candidates for practical application as antistatic materials and materials for capacitors.

Percolation concept has been used in this study to estimate the amount of conductive fibers embedded in polymeric matrix, necessary to establish conduction in this kind of composites. Known effects of some parameters were verified as sample size, fiber orientation, type and length... The proposed model fits very well an experimental data and allows prediction of the electrical resistance curve for other particles sizes. This method makes possible investigation of the effects of different parameters on the electrical properties of carbon fiber-filled polymers. Numerical simulation showed to be a useful method to study the electrical properties of these materials.

Key words: Polymer- matrix; Composites; PANI; Percolation; Fibers; Electrical resistance; Simulation.

ملخص:

إن تخفيض التركيزات العتبية عن طريق صنع مواد مركبة جديدة له أهمية تكنولوجية لأن كمية مفرطة من المادة الناقلة يمكن أن تؤثر على خواص لهذه المواد مثل الخصائص الميكانيكية والضوئية. لقد تم صنع نوعان من المواد المركبة مكونة من البولي أنلين والبولي أميد عن طريق البلمرة المؤكسدة: أشرطة ذات سطح ناقل وبوليمرات ذات حجم ناقل على شكل مسحوق وأشرطة.

الأشرطة ذات السطح الناقل أظهرت عمليات استرخاء تابعة للإستقطاب ما بين المادتين ومتعلقة بالخواص الناقلة لأكوام البولي أنلين. وقد تم دراسة الناقلية السطحية باستعمال تقنية تناقص فرق الكمون. هذه الأخيرة أعطت نتائج تتفق مع الصور المحصل عليها بالمجهر الإلكتروني والتي تظهر تشتت جسيمات البولي أنلين داخل أشرطة البولي أميد. تحسن الناقلية يعود إلى ترشيح أكوام البولي أنلين في الطبقة السطحية لأشرطة البولي أميد.

الناقلية التجريبية للمواد المركبة ذات ناقلية حجمية تتزايد باستمرار مع كمية البولي أنلين و يسهل شرحه حسب نظرية الترشيح مع انخفاض نسبي لعتبة الترشيح (0.4% من الوزن) بالنسبة للمواد المركبة على شكل مسحوق. وقد تم متابعة السلوك العازل لهذه المواد المركبة بواسطة التردد الحرج الذي يعبر عن عبور الناقلية من الوضع المستقر إلى سلوك وفق التردد. هذا التواتر الحرج يزداد مع زيادة كمية البولي أنلين وبالتالي مع الناقلية. محاكاة الناقلية وفق النسبة الحجمية باستخدام نموذج سلووكوفسكي سمحت بتقدير قطر جزيئات البولي أنلين بحوالي 10 نانومتر. المواد المركبة المحصل عليها مرشحة لاستعمالها في بعض التطبيقات العملية كمواضع الشحنات الساكنة، مواد للمكثفات...

استخدم مفهوم الترشيح أيضا في هذه الدراسة لتقدير كمية الألياف اللازمة لتحقيق الناقلية داخل مادة بوليمرية. تم التحقق من تأثيرات معروفة لبعض العوامل كحجم العينة، وكذلك اتجاه، نوع و طول الألياف. إن النموذج المقترح ينطبق جيدا على البيانات التجريبية كما أنه يسمح بالتنبؤ بالمقاومة الكهربائية لأحجام أخرى من الجسيمات. إلى جانب انه يجعل من الممكن دراسة تأثير عوامل مختلفة على الخواص الكهربائية للبوليمرات المحملة بالألياف الكربونية قبل الانتقال إلى مرحلة التصنيع.

المفاتيح: بولي مير، مركبات، بولي أنلين، ترشيح، ليف، مقاومة كهربائية، محاكاة