

Contrôle par percolation dynamique de la conductivité de nanocomposites polymères-nanotubes de carbone

Anthony COMBESSIS¹, Arnaud ALLAIS¹, Melek MAUGIN¹ et Lionel FLANDIN²

¹ NEXANS RESEARCH CENTER – 29 rue Pré Gaudry – F-69353 LYON

² LEPMI UMR CNRS 5279 – U. de Savoie, U.J. Fourier, G-INP – Bât IUT Campus de Savoie Technolac – F-73376 LE BOURGET-DU-LAC

RESUME - L'effet de la percolation dynamique sur la conductivité de composites polymères chargés en nanotubes de carbone a été étudié. La réalisation d'étapes de recuits thermiques à l'état fondu a permis de mettre en évidence une augmentation graduelle de plusieurs ordres de grandeurs de la conductivité. Du point de vue applicatif la maîtrise de la cinétique de percolation dynamique autorise le contrôle fin et localisé de la structuration du réseau de charges. Ceci a notamment conduit à une réduction des taux de charges critiques, une augmentation de la conductivité maximale des systèmes ainsi qu'à l'invention et la réalisation de matériaux à gradient de conductivité électrique.

Mots-clés — Nanocomposites, nanotubes de carbone, percolation, conduction, gradient de conductivité.

1. INTRODUCTION

La conductivité des matériaux composites polymères-charges carbonées conventionnelles (noir ou fibres de carbone) résulte principalement de la quantité de charges incorporées, relative à une valeur seuil à partir de laquelle une transition de percolation – dite statistique – est réalisée.[1, 2] Le comportement de ces matériaux est relativement bien compris et obéit au modèle de percolation statistique proposé par Kirkpatrick dans les années soixante-dix[3].

Dans le cas de nanocomposites chargés en nanotubes de carbone, la fraction de charges n'apparaît plus comme l'unique paramètre clé. De grandes disparités entre les valeurs de seuils théoriques et mesurées sont ainsi communément relevées dans la littérature [4, 5, 6] et tendent à montrer l'existence d'un potentiel de percolation [7] qui n'est pas toujours révélé. La percolation de nanotubes de carbone au sein de matrices polymères thermoplastiques semble en particulier être la conséquence de l'évolution temporelle des états de dispersion et de distribution de ces nano-charges dans la matrice à l'état fondu et en l'absence de cisaillement [8, 9]. Ce phénomène d'auto-assemblage est décrit dans la littérature par le concept de « percolation dynamique » [10, 11, 9].

Dans cette communication les conséquences de la percolation dynamique sur la conductivité électrique de nanocomposites polymères chargés en nanotubes de carbone sont

étudiées par l'identification de relations entre la structuration du réseau de charges et les propriétés d'usage.

2. TRANSITION ISOLANT-CONDUCTEUR A ISO-TAUX DE CHARGES

2.1 Conductivité AC

En figure 1 est représentée l'évolution temporelle de la dépendance en fréquence de la conductivité d'un échantillon de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (12% d'acétate de vinyle) chargé avec 2,2% en masse de nanotubes de carbone multi-parois de grade commercial, mesurée par spectroscopie diélectrique à 150°C.

Aux faibles temps de recuit, l'échantillon présente un comportement de pur diélectrique mis en évidence par la relation linéaire (pente = 1) entre les valeurs logarithmiques de fréquence et de conductivité. Ce comportement capacitif devient progressivement résistif avec le temps de recuit. Lorsque la transition de percolation dynamique est complète il n'existe plus de dépendance de la conductivité à la fréquence. Par ailleurs, une augmentation de conductivité de 8 ordres de grandeurs est observée pour $f = 1\text{Hz}$. Ainsi, lors du recuit, les propriétés électriques de l'échantillon testé évoluent avec le temps comme si la concentration de nanotubes était progressivement augmentée. Le tracé présenté correspond en effet à ce qui serait statistiquement attendu en testant une série d'échantillons présentant un continuum de taux de charges croissants [12].

Comme décrit dans la littérature, cette transition isolant-conducteur observée à taux de charge constant résulte d'un auto-assemblage des charges [10] dont les mécanismes trouvent à la fois des origines entropiques (relaxation de contraintes) et thermodynamiques (séparation de phases) [13, 14, 15].

D'un point de vue applicatif, il est ainsi *a priori* possible de maîtriser le niveau de conductivité d'un polymère chargé avec un taux donné de nanotubes de carbone en contrôlant le procédé de mise en œuvre. En particulier une étape de recuit permettant de figer et stabiliser précisément et de manière

reproductible les propriétés électriques d'un système au cœur de sa transition de percolation paraît tout à fait envisageable.

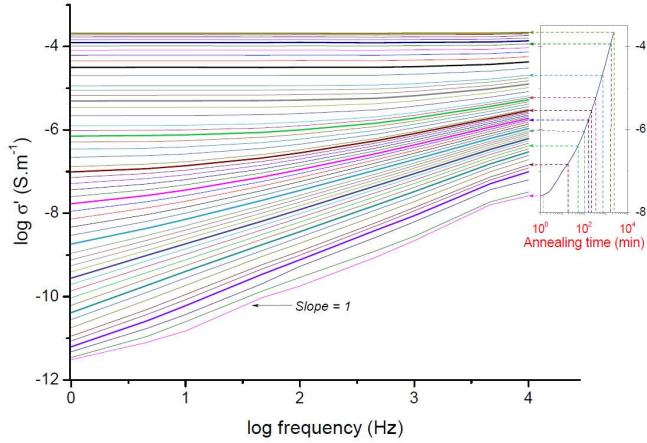


Fig. 1: Dépendance en fréquence de la conductivité d'un polymère chargé avec 2,2% en masse de nanotubes de carbone pour différents temps de recuit à 150°C.

2.2 Effet de la température

La percolation dynamique est un processus thermiquement activé [9]. La figure 2 met en évidence l'effet de la température sur la cinétique du recuit. L'évolution temporelle de la conductivité ($f = 1\text{Hz}$) d'échantillons chargés à 2,2% en masse en nanotubes de carbone pour des températures de recuits comprises entre 140°C et 240°C est représentée. L'augmentation de la température de recuit entraîne une forte augmentation de la cinétique de percolation permettant d'envisager une étape courte de traitement thermique lors de la mise en œuvre. Par ailleurs, les valeurs maximales de conductivité obtenues semblent également dépendre de la température de recuit. La structure et la densité du réseau de charges conductrices obtenu par percolation dynamique pourraient donc *a priori* être contrôlées en jouant avec la température d'essai.

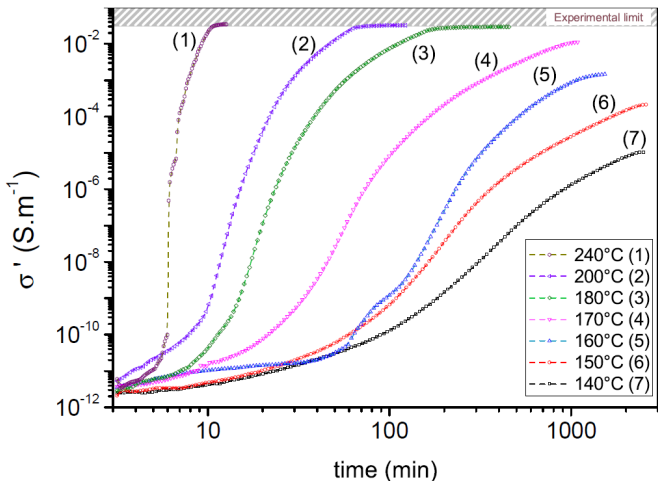


Fig. 2: Effet de la température de recuit sur la cinétique et la complétion du phénomène de percolation dynamique.

3. CONSEQUENCES APPLICATIVES

3.1. Seuil de percolation

Du point de vue applicatif, la mise en œuvre d'une étape de percolation dynamique permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés électriques contrôlées voire optimisées selon l'application envisagée. Elle permet également la réduction des taux de charges critiques – qui tendent alors vers les valeurs théoriquement attendues – en révélant le « potentiel de percolation » du système traité [7]. La figure 3 propose l'exemple d'un système polyéthylène chargé en nanotubes multi-parois de grade commercial. L'application d'un recuit à 150°C a permis dans ce cas de diminuer la quantité de charges nécessaires à l'observation de la transition isolant-conducteur d'un facteur 10. Ainsi la maîtrise de la percolation dynamique permet de révéler la composante « nano » de ces systèmes composites et ouvre la voie à des matériaux conducteurs très faiblement chargés.

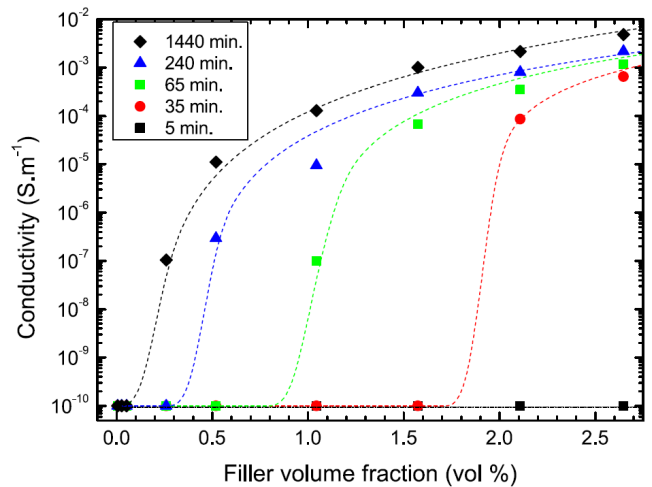


Fig. 3: Conséquences de la percolation dynamique sur la valeur de taux de charge critique et le maximum de conductivité d'une série de systèmes polymères chargés en nanotubes de carbone.

3.2. Contrôle local de la conductivité

La compréhension des mécanismes de percolation de nos systèmes polymères-nanotubes de carbone dans leur approche dynamique, associée au contrôle de la cinétique nous a permis de réaliser des matériaux homogènes à l'échelle macroscopique mais dont l'organisation du réseau de charges a été précisément contrôlée à petite échelle. La figure 4 présente l'exemple d'un échantillon polymère chargé en nanotubes de carbone soumis à un traitement de percolation dynamique réalisé sous un gradient de températures. Le gradient de cinétiques d'assemblage des charges résultant a permis de structurer le réseau de charges de telle manière qu'il soit fortement structuré et percolant sur la face ayant été soumise aux températures élevées, pour devenir progressivement non percolant au niveau de la face maintenue aux faibles températures. L'échantillon ainsi produit présente un gradient de conductivité qui pourrait du point de vue applicatif être judicieusement employé pour atténuer les augmentations locales de champ aux interfaces, résultantes de discontinuités de propriétés électriques [16].

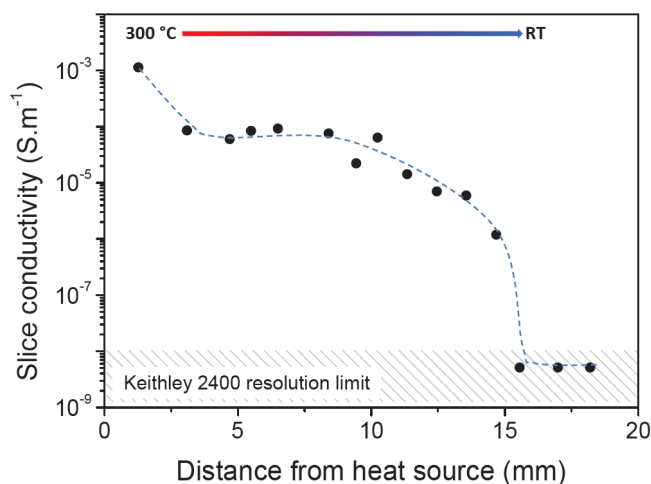


Fig. 4: Evolution de la conductivité d'un échantillon polymère chargé à 2,2% en masse de nanotubes de carbone et soumis à un recuit dans un gradient de température. Un gradient de conductivité est réalisé.

4. CONCLUSIONS

La maîtrise des mécanismes de percolation dynamique apparaît essentielle à la réalisation de nanocomposites faiblement chargés et dont les propriétés électriques peuvent être contrôlées précisément et de manière reproductible. Cette vision dynamique du concept de percolation ouvre également la voie à la réalisation de nouveaux matériaux pour lesquels le procédé de mise en œuvre se substitue au taux de charge comme facteur d'ordre 1 dans la complétion du réseau percolant. Ceci ouvre ainsi une nouvelle voie pour réaliser et contrôler les interfaces entre matériaux de propriétés électriques très différentes.

5. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la société ARKEMA pour la fructueuse collaboration dans le cadre du projet GENESIS.

6. REFERENCES

[1] M. Sahimi, *Applications of percolation theory*, P. U. Bristol, Ed. Taylor & Francis, 1994.
 [2] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 285–301, 1993.

[3] S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, pp. 574–588, 1973.
 [4] C. McClory, T. McNally, M. Baxendale, P. Pötschke, W. Blau, and M. Ruether, "Electrical and rheological percolation of pmma/mwcnt nanocomposites as a function of cnt geometry and functionality," *Eur. Polym. J.*, vol. 46, pp. 854–868, 2010.
 [5] W. Bauhofer and J. Kovacs, "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 69, pp. 1486–1498, 2009.
 [6] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, and C. Galiotis, "Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 357–401, 2010.
 [7] A. Combessis, L. Bayon, and L. Flandin, "Effect of filler auto-assembly on percolation transition in carbon nanotube/polymer composites," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 1, p. 11907, 2013.
 [8] I. Alig, P. Poetschke, D. Lellinger, T. Skipa, S. Pegel, G. R. Kasaliwal, and T. Villmow, "Establishment, morphology and properties of carbon nanotube networks in polymer melts," *Polymer*, vol. 53, no. 1, pp. 4–28, 2012.
 [9] C. Zhang, P. Wang, C. Ma, G. Wu, and M. Sumita, "Temperature and time dependence of conductive network formation: Dynamic percolation and percolation time," *Polymer*, vol. 47, pp. 466–473, 2006.
 [10] J. Yu, L. Zhang, M. Rogunova, J. Summers, A. Hiltner, and E. Baer, "Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, pp. 1799–1805, 2005.
 [11] C. Zhang, L. Wang, J. Wang, and C. Ma, "Self-assembly and conductive network formation of vapor-grown carbon fiber in a poly(vinylidene fluoride) melt," *Carbon*, vol. 46, no. 15, pp. 2053–2058, 2008.
 [12] L. Flandin, M. Verdier, B. Bouterin, Y. Brechet, and J.-Y. Cavallé, "A 3-d numerical simulation of ac electrical properties of short fiber composites," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 37, no. 8, pp. 805–814, 1999.
 [13] B. Cipriano, A. Kota, A. Gershon, C. Laskowski, T. Kashiwagi, H. Bruck, and S. Raghavan, "Conductivity enhancement of carbon nanotube and nanofiber-based polymer nanocomposites by melt annealing," *Polymer*, vol. 49, pp. 4846–4851, 2008.
 [14] A. Combessis, "Apport des nanotubes de carbone à la conduction électrique de matériaux organiques," Ph.D. dissertation, Université de Grenoble, 2011.
 [15] A. Combessis, N. Charvin, A. Allais, J. Fournier, and L. Flandin, "Understanding dynamic percolation in carbonaceous polymer composites through a.c. electrical conductivity: experiments and modelling," *submitted*.
 [16] A. Allais, L. Bayon, A. Combessis, L. Flandin, J. Fournier, L. Kebbabi, and M. Maugin, "Element électrique comprenant une couche d'un matériau polymérique à gradient de conductivité électrique," FR, WO Patent FR2980622, 20110928.