

Étude de l'évolution de morphologie sous écoulement contrôlé de nanocomposites à base de charges carbonées

par

Hind Essadouky

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAITRISE
AVEC MÉMOIRE EN EN GÉNIE MÉCANIQUE
M. SC. A.

MONTREAL, LE 24 JANVIER 2024

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Hind Essadouky, 2024



Cette licence Creative Commons signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MEMOIRE A ETE EVALUE

PAR UN JURY COMPOSE DE :

Mme Nicole R.Demarquette, directeur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Éric David, codirecteur de mémoire
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Lucas Hof, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

Mme. Emna Helal, membre du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 16 JANVIER 2024

A L'ECOLE DE TECHNOLOGIE SUPERIEURE

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers les professeurs Nicole Demarquette et Eric David, mes directeurs de recherche, pour leur accompagnement constant, leurs conseils avisés et leurs encouragements réguliers tout au long de mon cheminement de recherche. Leur expertise et leurs orientations précieuses ont éclairé ma trajectoire des travaux, contribuant ainsi de manière décisive à la réalisation de mes objectifs académiques.

De même, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers les chercheurs, le personnel de recherche et les techniciens de l'École de technologie supérieure. Leur engagement et leur expertise ont grandement enrichi mon expérience de recherche. Également, je souhaite exprimer mes remerciements particuliers à Daria Strugova pour sa contribution à ma thèse et à Emna Helal pour son soutien et son encadrement attentif.

Mes remerciements vont également à mes amis et collègues. Je suis profondément reconnaissante à Jessica, Ziani, Atefe pour leur soutien inestimable et leurs encouragements tout au long de ma recherche.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude à mes parents, à ma sœur et à mon frère, qui ont toujours su me soutenir et m'encourager. Leur confiance en moi a été une source de force, de motivation et d'inspiration tout au long de mon parcours.

Étude de l'évolution de morphologie sous écoulement contrôlé de nanocomposites à base de charges carbonées

Hind ESSADOUKY

RÉSUMÉ

Dans ce travail, des mélanges présentant une morphologie co-continue de deux polymères non miscibles, à savoir le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS), ont été chargés avec du graphène (GnP). Les composites PP/PS/GnP, ont été préparés par extrusion à l'état fondu. Par la suite, ils ont été soumis à une caractérisation approfondie, englobant des analyses rhéologiques, morphologiques et électriques. Pour obtenir des données précises sur les propriétés électriques et rhéologiques de ces composites, nous avons utilisé un rhéomètre couplé à un dispositif diélectrique-rhéologique (DRD). Pour étudier l'évolution des propriétés des composites PP/PS/GnP sous l'influence d'un écoulement contrôlé, deux types de tests ont été effectués : un balayage temporel (simulant le recuit thermique) à une température de 200 °C pendant une heure, ainsi qu'un test de cisaillement stationnaire à des taux de cisaillement de $0.05s^{-1}$ et $1s^{-1}$. Par la suite, ces deux tests ont été précédés et suivis d'un test de cisaillement oscillatoire de petites amplitudes afin d'évaluer l'impact du cisaillement et du recuit sur la morphologie du matériau. Les résultats révèlent une nette diminution des seuils de percolation électrique et rhéologique pour les composites PS/PP/GnP par rapport aux polymères purs chargés de graphène (PS/GnP et PP/GnP). L'incorporation de GnP a également entraîné une réduction drastique de la taille du domaine caractéristique de la morphologie co-continue PP/PS/GnP, indiquant ainsi un affinage de la morphologie. De plus, la conductivité électrique des composites PS/PP/GnP a augmenté d'un ordre de grandeur au cours des premières minutes de recuit, pour ensuite se stabiliser, révélant ainsi l'évolution vers la formation d'un réseau de graphène plus robuste pendant le recuit. Il a également été démontré que le GnP pouvait stabiliser la morphologie d'un mélange co-continu, même sous l'application d'une forte déformation.

Mots-clés : seuil de percolation électrique, mélange co-continue, conductivité électrique, écoulement contrôlé, recuit thermique, cisaillement stationnaire

Study of morphology evolution under controlled flow of nanocomposites based on carbonaceous fillers

Hind ESSADOUKY

ABSTRACT

In this work, blends of two immiscible polymers presenting a co-continuous morphology, namely polypropylene (PP) and polystyrene (PS), were filled with graphene (GnP). The PP/PS/GnP composites were prepared by melt extrusion. They were then subjected to extensive characterization, including rheological, morphological, and electrical analyses. To obtain precise data on the electrical and rheological properties of these composites, we used a rheometer coupled to a dielectric-rheological device (DRD). To study the evolution of the properties of PP/PS/GnP composites under the influence of controlled flow, two types of tests were carried out: a time sweep (simulating thermal annealing) at a temperature of 200°C for one hour, and a steady shear test at shear rates of $0.05s^{-1}$ and $1s^{-1}$. These two tests were then preceded and followed by a small-amplitude oscillatory shear test to assess the impact of shearing and annealing on material morphology. The results reveal a clear reduction in electrical and rheological percolation thresholds for PS/PP/GnP composites compared with pure graphene-filled polymers (PS/GnP and PP/GnP). The incorporation of GnP also led to a drastic reduction in the domain size of the PP/PS/GnP co-continuous morphology, indicating morphology refinement. In addition, the electrical conductivity of the PS/PP/GnP composites increased by an order of magnitude during the first few minutes of annealing, and then stabilized, revealing the evolution towards the formation of a more robust graphene network during annealing. It was also demonstrated that GnP could stabilize the morphology of a co-continuous blend, even under the application of high strain.

Keywords: electrical percolation threshold, co-continuous blend, electrical conductivity, controlled flow, thermal annealing, steady shear

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	5
1.1 Nanocomposites conducteurs.....	5
1.1.1 Introduction.....	5
1.1.2 Le seuil de percolation électrique	5
1.2 Mélanges des polymères	7
1.2.1 Définition	7
1.2.2 Types de morphologie.....	8
1.2.3 Les mélanges co-continus	9
1.2.4 Prédiction de la localisation des charges conductrices dans un mélange de polymères immiscibles.....	11
1.2.5 État de l'art.....	12
1.3 Rhéologie	14
1.3.1 Introduction.....	14
1.3.2 Cisaillement oscillatoire de petites amplitudes.....	14
1.3.3 SAOS-SS-SAOS	16
CHAPITRE 2 OBJECTIFS.....	19
CHAPITRE 3 PARTIE EXPERIMENTALE.....	21
3.1 Choix des matériaux	21
3.1.1 PS	21
3.1.2 PP	21
3.1.3 Nanoplaquettes de graphène	21
3.2 Méthodologie	22
3.2.1 Procédé de mise en forme.....	22
3.2.1.1 Extrusion.....	22
3.2.1.2 La presse	23
3.2.2 Propriétés rhéologiques.....	23
3.2.3 Propriétés électriques	26
3.2.3.1 Le Spectromètre diélectrique à large bande.....	26
3.2.3.2 Dispositif diélectro-rhéologique DRD.....	26
3.2.4 Analyse par microscopie.....	27
CHAPITRE 4 RESULTATS ET DISCUSSION.....	29
4.1 Morphologie co-continue.....	29
4.1.1 Choix des concentrations	29
4.1.2 Microscopie.....	30
4.1.3 Conductivité électrique	31
4.1.4 Cisaillement oscillatoire de petites amplitudes.....	33

4.2	Premier écoulement contrôlé-recuit thermique-	35
4.2.1	Conductivité vs rhéologie	35
4.2.2	Microscopie de l'évolution de la morphologie	37
4.2.3	SAOS-Recuit thermique -SAOS.....	39
4.1	Deuxième écoulement contrôlé- Cisaillement stationnaire-	41
4.1.1	Coalescence.....	41
4.1.1.1	Conductivité vs rhéologie	41
4.1.1.2	Microscopie de l'évolution de la morphologie	42
4.1.1.3	SAOS-SS-SAOS	44
4.1.2	Rupture.....	45
4.1.2.1	Conductivité vs rhéologie	45
4.1.2.1	Microscopie de l'évolution de la morphologie	46
4.1.2.2	SAOS-SS-SAOS	48
	CONCLUSION	51
	ANNEXE I SAOS-Recuit thermique-SAOS.....	53
	ANNEXE II RUPTURE A 5 S – 1	55
	BIBLIOGRAPHIE.....	59

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1 Propriétés du polystyrène.....	21
Tableau 3.2 Propriétés de polypropylène	21
Tableau 3.3 Propriétés du graphène.....	22
Tableau 3.4 Concentrations du graphène dans les composites.....	22
Tableau 3.5 Données expérimentales pour le mélange PP/PS avec différentes concentrations en masse des composants.....	25
Tableau 3.6 Paramètres du protocole expérimental.....	25
Tableau 4.1 Valeurs d'ajustement des données expérimentales selon l'équation (1.1).....	32
Tableau 4.2 MEB observations avant et après le recuit thermique d'une heure (échelle=500µm).....	38
Tableau 4.3 MEB observations avant et après déformation a 0.05 s ⁻¹ (échelle=100µm).	43
Tableau 4.4 MEB observations avant et après déformation a 1 s ⁻¹ (échelle=100µm).....	47

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1 Seuil de percolation	6
Figure 1.2 Types de morphologies	9
Figure 1.3 Illustration schématique d'effet de double percolation	11
Figure 1.4 Évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité	17
Figure 1.5 Plan d'expériences de coalescence	18
Figure 3.1 Protocole expérimentale	24
Figure 3.2 Protocole expérimentale	24
Figure 4.1 Viscosité en fonction du taux de cisaillement	30
Figure 4.2 Observations MEB pour (a)PS/PP (b) PS/PP/1%GnP(c) PS/PP/3%GnP	30
Figure 4.3 la taille de domaine en fonction de la concentration du graphène en masse.....	31
Figure 4.4 Conductivité électrique à 20 Hz en fonction de la concentration du graphène.....	32

Figure 4.5	Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire	33
Figure 4.6	Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire	34
Figure 4.7	Conductivité électrique en fonction du temps à 20 Hz	35
Figure 4.8	Module de stockage en fonction du temps.	36
Figure 4.9	La taille de domaine en fonction de la concentration du graphène en masse	37
Figure 4.10	Module de stockage G' en fonction de fréquence angulaire avant et après recuit thermique (a) PS/PP/3%GnP (b) PS/PP/9%GnP	40
Figure 4.11	Module de stockage à 0.1 rad/s en fonction de la concentration en masse du graphène	40
Figure 4.12	Conductivité électrique à 20 Hz et de la viscosité en fonction de la déformation (a) PS/PP/3%GnP (b) PS/PP/6%GnP (c) PS/PP/9%GnP	42
Figure 4.13	Module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire (a) PS/PP	44
Figure 4.14	(a) Conductivité électrique à 20 Hz en fonction du temps (b) Viscosité en fonction du temps.....	46
Figure 4.15	Module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire (a) PS/PP	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

BDS	Le Spectromètre diélectrique à large bande
DRD	Dispositif diélectrique-rhéologique
GnP	Graphène
LVE	La région viscoélastique linéaire
MEB	La microscopie électronique à balayage
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
SAOS	Cisaillement oscillatoire de petites amplitudes
SS	Cisaillement stationnaire

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

σ	Conductivité électrique
p	Fraction volumique de la charge
p_c	Fraction volumique au seuil de percolation
t	Exposant critique
ΔG_m	L'énergie libre du mélange
ΔH_m	L'enthalpie du mélange
T	La température
ΔS_m	L'entropie du mélange
η	La viscosité
$\dot{\gamma}$	Le taux de cisaillement
$\dot{\gamma}_c$	Taux de cisaillement critique
φ	La fraction volumique
ω_a	Le coefficient de mouillage
$\gamma_{charge-polymèreB}$	L'énergie interfaciale entre la charge et le polymère B
$\gamma_{charge-polymèreA}$	L'énergie interfaciale entre la charge et le polymère A
$\gamma_{polymèreA-polymèreB}$	L'énergie interfaciale entre le polymère A et le polymère B
γ_1	Tension superficielle du composant 1
γ_2	Tension superficielle du composant 2
γ_1^d	Partie dispersive de la tension superficielle du composant 1
γ_1^p	Partie polaire de la tension superficielle du composant 1
Ca	Nombre capillaire
Ca_c	Nombre capillaire critique
p	Rapport de viscosité
η_m	La viscosité de la matrice
η_d	La viscosité de la phase dispersée
R_v	Le rayon moyen en volume des gouttes
α	La tension interfaciale

$\varepsilon^*(\omega)$	La permittivité complexe
$\varepsilon'(\omega)$	Partie réelle de la permittivité complexe
$\varepsilon''(\omega)$	Partie imaginaire de la permittivité complexe
$\sigma^*(\omega)$	La conductivité complexe
$\sigma'(\omega)$	Partie réelle de la conductivité complexe
$\sigma''(\omega)$	Partie imaginaire de la conductivité complexe
ε_0	La permittivité du vide
ω	La fréquence angulaire
ξ	La taille de domaine caractéristique
A_{MEB}	La surface totale de l'image MEB
L_{int}	La longueur de l'interface entre les deux phases
G'	Module de stockage

INTRODUCTION

Les nanocomposites conducteurs à base de polymères sont des matériaux créés en incorporant des nanoparticules conductrices dans une matrice polymère. Ces nanoparticules sont souvent des matériaux comme le graphène, les métaux conducteurs, les nanotubes de carbone et le noir de carbone. L'ajout de ces nanoparticules améliore les propriétés électriques des nanocomposites, les rendant capables de conduire efficacement l'électricité. Ces matériaux sont utiles pour une variété d'applications dans les domaines de l'électronique, de la mécanique et des revêtements technologiques.

Les avantages inhérents aux polymères, tels que la légèreté, la flexibilité et la facilité de la mise en forme, sont également conservés dans les nanocomposites conducteurs à base de polymères. Par conséquent, ils conviennent parfaitement aux applications nécessitant des propriétés électriques et mécaniques.

Ces nanocomposites peuvent être utilisés dans une variété de domaines. Ils sont fréquemment employés dans le domaine de l'électronique, en particulier pour créer des circuits imprimés flexibles, des écrans tactiles et des capteurs électroniques sensibles. Ils sont également utilisés pour fabriquer des matériaux antistatiques, des barrières électromagnétiques et des dispositifs de stockage et de conversion d'énergie.

Une fois qu'une certaine concentration de particules conductrices d'électricité, connue sous le nom de concentration seuil de percolation, est ajoutée à la matrice thermoplastique, cette dernière commence à conduire l'électricité. Il est évident que ce seuil de percolation doit être maintenu aussi bas que possible afin de réduire les coûts des matériaux. Toutefois, il peut s'avérer difficile dans une matrice polymère d'atteindre un seuil de percolation très faible en dispersant des charges conductrices dans la matrice polymère avec les méthodes de plasturgie classiques comme l'extrusion. Ceci a donc conduit à une recherche approfondie des méthodes permettant de réduire le seuil de percolation dans de tels composites.

Une des méthodes les plus efficaces pour réduire le seuil de percolation consiste à adapter l'emplacement des nanoparticules conductrices dans une matrice de mélange de polymères. Cette matrice se compose de deux polymères non miscibles formant une morphologie co-continue (Kurusu et al., 2018) (Strugova et al., 2021), l'emplacement des charges peut se faire soit au sein d'une phase continue, soit à l'interface entre les deux phases continues. Grâce à ce processus, connu sous le nom de théorie de la double percolation, il est possible d'abaisser le seuil de percolation.

Une autre méthode permettant d'optimiser le seuil de percolation consiste à utiliser des post-traitements tels que le recuit thermique (Helal et al., 2019). En général, lorsque les charges forment un réseau conducteur dans la matrice polymère, ces charges peuvent se réarranger au fil du temps lorsqu'elles sont soumises à une température de recuit supérieure à la température de fusion de la matrice polymère ou à la température de ramollissement en général. Ce mécanisme est connu sous le nom de percolation dynamique. Au cours du recuit, ces particules peuvent migrer et se réarranger pour former un réseau conducteur continu de meilleure qualité, ce qui augmente la conductivité électrique du système. Ainsi, les réarrangements des nanoparticules sont influencés par la taille et la géométrie des nanoparticules (Salehiyan & Ray, 2019). Ces réarrangements peuvent également induire des changements dans la morphologie des mélanges et les nanoparticules conductrices peuvent migrer vers l'interface en temps voulu, réduisant ainsi le seuil de percolation.

Etant donné que la morphologie évolue sous écoulement, l'objectif de ce travail est d'étudier la stabilité de mélanges modèles auquel des particules de graphène avaient été ajoutées quand ceux-ci étaient soumis à des écoulements contrôlés. Ces objectifs seront exposés en plus de détails au chapitre 2. Lors du processus de mise en forme des composites, ceux-ci subissent des déformations qui peuvent induire des modifications au niveau de leur structure, endommageant ainsi le réseau de charges conductrices d'électricité obtenu. Ceci peut entraîner une réduction notable de la conductivité électrique du matériau. Il est donc crucial de comprendre en détail comment ces déformations affectent la stabilité et les propriétés électriques des nanocomposites, afin de garantir des performances optimales pour ces

matériaux innovants et développer des composites de haute qualité destinés à une large gamme d'applications. La rhéologie, qui est l'étude de la déformation de la matière, peut être utilisée comme outil pour étudier l'évolution de cette morphologie au cours des écoulements.

Ce mémoire est composé principalement de quatre chapitres. Le premier est une révision bibliographique dans lequel les concepts nécessaires pour la compréhension de ce travail ainsi que l'état de l'art sont abordés. Le deuxième chapitre présente les objectifs et les étapes du travail, le troisième expose les matériaux utilisés et la méthodologie de travail. Les résultats expérimentaux et leur discussion sont rapportés au sein du quatrième chapitre.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Nanocomposites conducteurs

1.1.1 Introduction

Les matériaux composites qui intègrent des charges conductrices dans une matrice polymère sont appelés nanocomposites polymères conducteurs. Ces charges sont des particules à l'échelle nanométrique et sont généralement des matériaux tels que des nanotubes de carbone, du graphène ou des nanoparticules métalliques. L'ajout de ces charges à la matrice polymère donne au matériau composite la capacité de conduire un courant électrique. La mobilité de porteurs de charge libres à travers les particules conductrices est la cause de cette conductivité électrique.

Les nanocomposites polymères conducteurs sont largement utilisés dans diverses applications où la conductivité électrique est nécessaire tout en conservant d'autres propriétés du matériau de base telles que la légèreté, la flexibilité ou la résistance mécanique. Ils sont utilisés dans divers domaines, notamment l'électronique, les matériaux pour batteries, les capteurs, les revêtements antistatiques et bien d'autres. Ces matériaux sont cruciaux pour l'électronique flexible, les capteurs et de nombreuses autres technologies de pointe. Ils sont essentiels au développement de nouvelles applications technologiques innovantes et de dispositifs plus légers, plus efficaces.

1.1.2 Le seuil de percolation électrique

Dans le domaine des composites polymères conducteurs, le concept de seuil de percolation est crucial. Il fait référence à la concentration critique de charges conductrices dans les composites à base de polymères et à la formation d'un chemin conducteur continu à travers le matériau. En d'autres termes, il s'agit de la concentration de charges la plus faible nécessaire pour que le matériau composite soit conducteur.

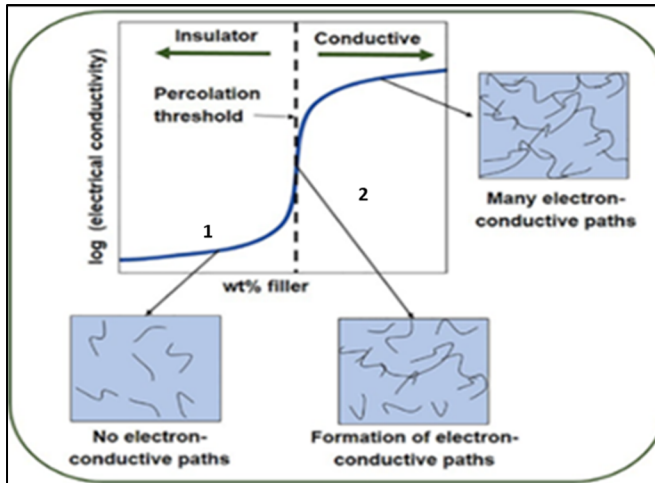


Figure 1.1 Seuil de percolation
Tirée de Vieira et al. (2021)

Le mécanisme de seuil de percolation dans les composites polymères conducteurs (CPC) électriques illustré dans la figure 1.1 se présente comme ceci :

1. Pour de petites concentrations, le matériau composite est composé d'une matrice polymère isolante dans laquelle des charges conductrices telles que les nanotubes de carbone sont dispersés. Comme les charges conductrices sont trop dispersées pour former un chemin conducteur continu, le matériau est toujours principalement isolant à une faible concentration de charges.
2. À mesure que la concentration de charges conductrices augmente les charges se rapprochent suffisamment pour créer des liaisons conductrices locales.
3. Les agrégats se développent et se connectent les uns aux autres à mesure que la concentration de charges conductrices augmente. Les charges finissent par se connecter pour former un réseau conducteur continu à travers le matériau composite à un certain point. Ce seuil de concentration est connu sous le nom de seuil de percolation.
4. Le matériau composite devient conducteur électrique après la formation d'un réseau conducteur continu. La conductivité électrique du matériau dépend de la structure et des charges conductrices utilisées.

La théorie de la percolation décrit le développement de la conductivité selon équation 1.1 pour des concentrations supérieures au seuil de percolation $p > p_c$ (Zare & Rhee, 2018):

$$\sigma \sim (p - p_c)^t \quad (1.1)$$

σ : Conductivité électrique.

p : Fraction volumique de la charge ;

p_c : Fraction volumique au seuil de percolation ;

t : Exposant critique ;

Il est important de noter que le seuil de percolation peut varier en fonction de plusieurs facteurs. Ces facteurs incluent la nature de la matrice polymère ainsi que, la forme, la taille et la distribution des charges conductrices. Pour obtenir les meilleures performances électriques possibles, le choix des charges conductrices et leur dispersion dans la matrice sont des éléments essentiels de la conception des composites polymères conducteurs électriques.

Lors de la formulation et de la fabrication de composites polymères conducteurs pour des applications telles que les capteurs, les dispositifs électroniques et d'autres produits nécessitant des propriétés électriques spécifiques, le seuil de percolation est un aspect essentiel à prendre en compte. L'une des stratégies pour avoir un seuil de percolation plus bas est d'utiliser les mélanges des polymères immiscibles au lieu d'un seul polymère.

1.2 Mélanges des polymères

1.2.1 Définition

Les systèmes constitués de deux ou plusieurs polymères distincts sont appelés mélanges de polymères. Ces systèmes sont physiquement combinés mais ne subissent pas de réaction chimique pour former une nouvelle structure polymère.

Les polymères qui forment ces mélanges sont soit miscibles, soit partiellement miscibles, soit non miscibles. La miscibilité des polymères peut être déterminée à partir de l'énergie libre de mélange. L'énergie libre de mélange peut être décrite par la formule suivante (Flory, 1953)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1.2)$$

Où ΔG_m représente l'énergie libre du mélange, ΔH_m représente l'enthalpie du mélange, T représente la température et ΔS_m représente l'entropie du mélange.

Les mélanges polymères peuvent avoir une combinaison de propriétés qui ne sont pas présentes dans les polymères individuels. Les améliorations de la résistance mécanique, de la stabilité thermique, de la résistance chimique, de la durabilité, de la transparence, de la flexibilité et de la conductivité électrique sont quelques-unes de ces propriétés.

1.2.2 Types de morphologie

Les propriétés des mélanges et des composites peuvent varier considérablement, car elles ne dépendent pas uniquement de la nature intrinsèque des composants, mais sont aussi fortement influencées par la morphologie finale. Les mélanges de polymères non miscibles peuvent adopter une multitude de morphologies différentes, parmi lesquelles on compte les morphologies en gouttelettes, les morphologies co-continues, les morphologies en fibres et les morphologies lamellaires. Le type de morphologie qui se forme dépend des conditions de traitement et de la composition du mélange. Dans le cadre de ce projet, notre intérêt se porte particulièrement sur la morphologie co-continue.

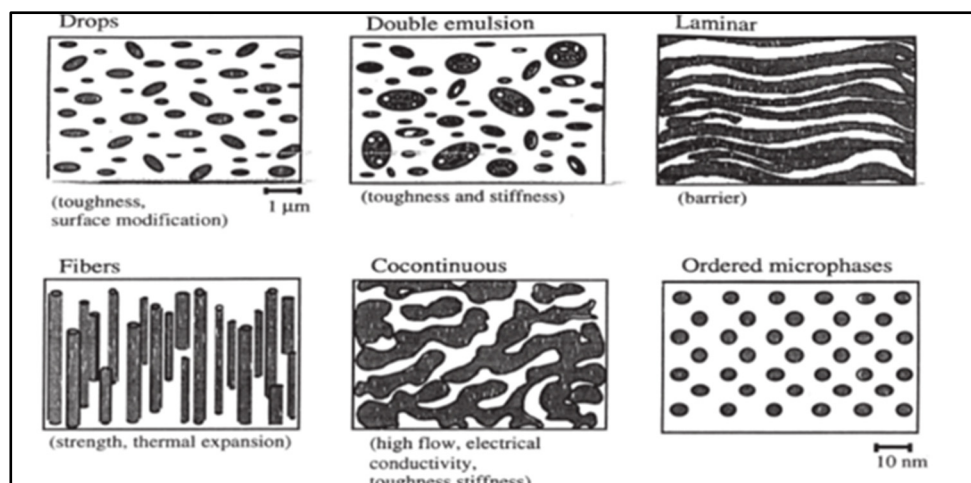


Figure 1.2 Types de morphologies
Tirée de Macosko (2000)

Les propriétés barrières, la ténacité, la résistance et la conductivité électrique des mélanges dépendent fortement de la morphologie. En effet, les propriétés des polymères constitutifs, ainsi que le type et les dimensions de la morphologie, influent directement sur les caractéristiques du mélange final. Comme illustré dans la Figure 1.2, il est envisageable de créer des mélanges offrant une variété de propriétés, que l'on peut ensuite ajuster pour répondre aux exigences spécifiques des applications finales.

Par exemple, les émulsions sont réputées pour leur ténacité, tandis que les mélanges lamellaires apportent une nette amélioration des capacités de barrière du polymère. D'autre part, les morphologies co-continues jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la conductivité électrique. Dans le cadre de cette étude, nous accordons une attention particulière aux propriétés électriques, cherchant à approfondir notre compréhension et à exploiter leur potentiel innovant.

1.2.3 Les mélanges co-continus

Les mélanges polymères co-continus sont ceux où deux polymères différents forment une structure continue et interconnectée. Les mélanges co-continus connaissent un intérêt croissant car cette configuration morphologique permet d'obtenir des combinaisons plus

avantageuses des propriétés individuelles des composants. À titre d'exemple, une structure co-continue maximise la contribution au module mécanique de chaque composant de manière simultanée. Des effets synergiques sur les propriétés d'impact ont également été mis en évidence dans la littérature (Pötschke & Paul, 2003). Aussi, cette morphologie permet de contrôler les propriétés électriques en adaptant l'emplacement des charges conductrices et en réduisant le seuil de percolation.

La condition pour obtenir une morphologie co-continue est l'application d'un cisaillement proche de l'inversion de phase, ce qui peut être prédit assez précisément à l'aide de la relation suivante (Miles & Zurek, 1988)

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} \cong \frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} \quad (1.3)$$

Où 1 et 2 sont les composants du mélange, η est la viscosité, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement dans le dispositif de mixage utilisé pour produire le mélange et φ est la fraction volumique. La fraction volumique doit tenir compte de la densité du polymère à l'état fondu. En utilisant

$\frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} = \lambda$ et $\varphi_1 = 1 - \varphi_2$, la relation devient :

$$\varphi_2 = \frac{1}{1+\lambda} \quad (1.4)$$

La relation a été exprimée en termes d'équation présentée par Jordhamo et al. en 1986 et étendue ultérieurement par Miles et Zurek en 1988.

Il est bien connu qu'en utilisant des mélanges de polymères non miscibles présentant une morphologie co-continue, il est possible d'ajuster l'emplacement de la charge électriquement conductrice à l'intérieur de la matrice, ce qui peut conduire à l'effet de double percolation. Ce concept est illustré à la figure 1.3, où deux polymères non miscibles sont mélangés ensemble, l'un d'entre eux étant préalablement mélangé avec la charge conductrice.

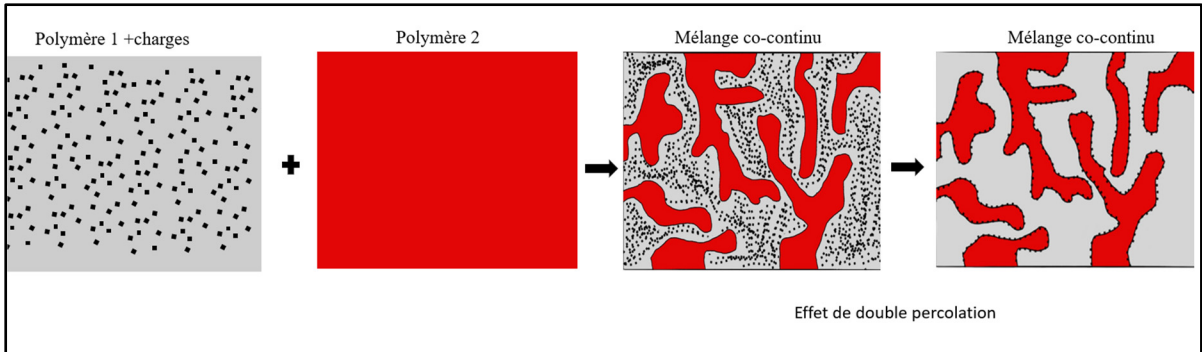


Figure 1.3 Illustration schématique d'effet de double percolation

Dans deux cas, l'emplacement de la charge peut permettre d'atteindre l'effet de double percolation. Dans le premier cas, le polymère pré-mélangé avec la charge conductrice percole dans l'autre polymère, entraînant ainsi une distribution uniforme de la charge dans une phase et créant un réseau électriquement conducteur dans cette phase. Dans le deuxième cas, la charge se diffuse à l'interface des deux polymères et crée le réseau conducteur à cette interface.

1.2.4 Prédiction de la localisation des charges conductrices dans un mélange de polymères immiscibles

Pour prédire la distribution des charges conductrices dans une matrice de mélange de polymères immiscibles, on peut calculer le coefficient de mouillage. En utilisant l'équation de Young pour les systèmes solide-liquide, la localisation des charges dans un système de mélange de polymères peut être prédite en utilisant le coefficient de mouillage ω_a (Otero-Navas et al., 2017) :

$$\omega_a = \frac{\gamma_{charge-polymèreB} - \gamma_{charge-polymèreA}}{\gamma_{polymèreA-polymèreB}} \quad (1.5)$$

Où $\gamma_{charge-polymèreB}$ l'énergie interfaciale entre la charge et le polymère B ;

$\gamma_{charge-polymèreA}$ l'énergie interfaciale entre la charge et le polymère A et

$\gamma_{polymèreA-polymèreB}$ tension interfaciale entre le polymère A et le polymère B

Il existe trois cas pour la localisation de la charge dans le mélange de polymères : 1) lorsque $\omega_a > 1$, la charge aura plus d'affinité avec le polymère A ; 2) lorsque $-1 < \omega_a < 1$, la charge sera située à l'interface des deux polymères ; 3) lorsque $\omega_a < -1$, la charge connaîtra plus d'affinité avec le polymère B.

La tension interfaciale entre les polymères et les charges peut être évaluée à l'aide de l'équation suivante (Wu, 1971) :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (1.6)$$

Où γ_1 et γ_2 sont les tensions superficielles du composant 1 et du composant 2, respectivement ; γ_1^d , γ_2^d , γ_1^p , γ_2^p sont les parties dispersives et polaires des tensions superficielles du composant 1 et du composant 2, respectivement.

Pour améliorer l'affinité des nanoparticules envers l'interface, des études récentes ont connu des modifications des nanoparticules ou des matrices, afin d'augmenter la capacité de piégeage des nanoparticules à l'interface (Bizhani et al., 2018). La localisation sélective des nanoparticules conductrices à l'interface permet de minimiser le seuil de percolation (Kurusu et al., 2018).

1.2.5 État de l'art

L'un des objectifs des recherches sur les nanocomposites conducteurs est réduire le seuil de percolation électrique. De nombreuses études indiquent que le type, le facteur de forme et la nature des charges utilisées influent sur ce seuil de percolation. Par exemple, il a été démontré qu'une augmentation du facteur de forme des nanoparticules conductrices entraîne une diminution du seuil de percolation (Versavaud, 2012). De plus, l'orientation des particules, notamment dans le cas des nanotubes de carbone, peut également influencer la percolation. Si ces derniers sont fortement orientés, il ne se produira pas de percolation,

tandis que s'ils sont distribués de manière isotrope, le nanocomposite deviendra conducteur (Du et al., 2005).

Assurer une dispersion homogène des charges dans la matrice polymère revêt une importance cruciale. Des techniques de mélange appropriées et des traitements de surface des charges peuvent être utilisés pour atteindre une dispersion optimale. Par exemple, l'application d'ultrasons pendant le processus d'extrusion peut améliorer considérablement la dispersion (Zhong et al., 2016).

Les conditions de mise en forme des nanocomposites jouent un rôle crucial dans la réduction du seuil de percolation électrique. Ces conditions influent sur la distribution, l'orientation et la connexion des charges conductrices au sein de la matrice polymère, ce qui peut avoir un impact significatif sur les propriétés électriques du matériau final. Un contrôle précis et une optimisation des conditions de mise en forme sont essentiels pour obtenir des nanocomposites polymères avec des propriétés électriques améliorées.

De nombreuses autres alternatives ont été rapportées dans la littérature pour réduire la concentration du seuil de percolation. Une approche intéressante pour atteindre un seuil de percolation plus bas consiste à utiliser des mélanges de polymères non miscibles au lieu d'un seul polymère (un double effet de percolation) spécialement avec une morphologie co-continue (Kurusu et al., 2018). Cette approche permet un contrôle précis de la distribution des charges conductrices, réduisant ainsi la concentration du seuil de percolation.

De plus, le recuit thermique des nanocomposites au-dessus de la température de fusion pouvait encore diminuer le seuil de percolation et améliorer les propriétés électriques du système (Helal et al., 2019). Les charges, tels que les nanotubes de carbone ou les nanoparticules métalliques, peuvent être mieux dispersés dans la matrice polymère après un recuit thermique. Pendant le processus de recuit, les charges peuvent se réorganiser, se disperser plus uniformément et former des liaisons plus fortes avec la matrice, ce qui réduit les distances entre eux et favorise la conductivité électrique. La matrice polymère se ramollit

et les particules de charge se diffusent, ce qui conduit à la formation d'un réseau de charge plus stable. Cependant, la morphologie de la matrice peut évoluer et affecter la formation du réseau de charges. Le recuit thermique peut permettre aux charges de fusionner partiellement ou de s'agglomérer, créant ainsi des chemins conducteurs plus courts à travers la matrice polymère.

1.3 Rhéologie

1.3.1 Introduction

Une caractérisation approfondie de la morphologie à l'aide de techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie optique, la diffraction des rayons X ou la spectroscopie infrarouge permet de comprendre et de contrôler efficacement la morphologie. Bien que ces techniques soient des outils efficaces, la rhéologie, science qui étudie l'écoulement des matériaux non newtoniens, s'avère être particulièrement pertinente pour caractériser la morphologie des nanocomposites ou des mélanges de polymères. Elle permet aussi d'observer l'impact de la déformation sur cette morphologie et de simuler la plupart des écoulements intervenant lors de la mise en forme des composites. Les essais de cisaillement oscillatoire de petites amplitudes (SAOS) fournissent une vision d'ensemble de la distribution et de la dispersion des nanoparticules, offrant ainsi un aperçu essentiel du seuil de percolation de ces dernières. De plus, la rhéologie nous permet d'évaluer la stabilité de la morphologie dans le temps, que ce soit face aux variations de température ou aux contraintes induites lors de la mise en forme (Demarquette & Carastan, 2016).

1.3.2 Cisaillement oscillatoire de petites amplitudes

Le cisaillement oscillatoire de petites amplitudes (SAOS en anglais), est un test rhéologique utilisé pour étudier les propriétés viscoélastiques des matériaux. Il s'agit d'appliquer une contrainte de cisaillement ou une déformation sinusoïdale de faible amplitude à l'échantillon, puis de mesurer la réponse à la déformation résultante. Cette méthode est particulièrement

utile pour l'étude des matériaux viscoélastiques qui ont à la fois un comportement visqueux et élastique.

Le test s'effectue dans la région viscoélastique linéaire du comportement du matériau, où la réponse du matériau est directement proportionnelle à la contrainte ou à la déformation appliquée. Les données résultantes des expériences de SAOS sont utilisées pour déterminer des paramètres tels que le module de stockage G' , le module de perte G'' , l'angle de phase δ , ainsi que d'autres propriétés rhéologiques.

Il faut noter que pour une caractérisation complète on utilise des modèles rhéologiques. Plusieurs modèles ont été développés pour analyser le comportement rhéologique viscoélastique linéaire des mélanges de polymères ayant une morphologie de type gouttelettes ou co-continue (Palierno, 1990). Les résultats des essais SAOS ajustés aux équations constitutives, sont utilisés pour déterminer les propriétés rhéologiques du matériau et pour caractériser la morphologie des mélanges de polymères.

Un modèle comme celui de Palierno (Palierno, 1990), Il relie le module complexe du mélange au module complexe de chaque phase et à la fraction volumique, le rayon des gouttelette la tension superficielle.

Yu et al. (Yu et al., 2010) ont proposé un modèle rhéologique pour corrélérer la viscoélasticité linéaire et les informations structurelles des mélanges co-continus. Le module de stockage des mélanges co-continus est composé de la contribution des composants du mélange et aussi de l'interface. Strugova et al. (Strugova et al., 2022) ont étendu ce modèle pour prendre en compte l'effet du réseau de charges sur les propriétés rhéologiques des mélanges de polymères à morphologie co-continue.

1.3.3 SAOS-SS-SAOS

La mise en forme des composites peut avoir un impact sur leurs propriétés résultantes, en déformant ces composites avec des taux élevés on peut détruire le réseau des charges conductrices, Cela pourrait avoir un effet défavorable sur la conductivité électrique du matériau composite. En effet, une meilleure compréhension de l'évolution de la morphologie et le réseau de charges lors du cisaillement peut contribuer à l'amélioration des paramètres de mise en forme pour préserver les caractéristiques électriques désirées du matériau composite.

Lorsque les mélanges de polymères sont soumis à un écoulement, leur morphologie est influencée par des phénomènes de rupture et de coalescence. Ces phénomènes dépendent des taux de cisaillement auxquels sont soumis les mélanges (Taylor, 1932). Taylor a suggéré dans le cas d'une morphologie de gouttelettes dispersées, la déformation d'une gouttelette sous un écoulement uniforme est en fonction de :

- Le nombre capillaire Ca

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R_v}{\alpha} \quad (1.7)$$

- Le rapport de viscosité p

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (1.8)$$

où η_m est la viscosité de la matrice, η_d est la viscosité de la phase dispersée, $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement, R_v est le rayon moyen en volume des gouttes, α est la tension interfaciale.

La rupture et la coalescence des gouttelettes se produisent lorsqu'un écoulement est appliqué au-dessus ou au-dessous d'une valeur du nombre capillaire critique Ca_c . Grace (GRACE, 1982) a fourni des données sur ce phénomène en traçant expérimentalement le Ca_c en fonction de p pour un écoulement en cisaillement simple et un écoulement élongationnel.

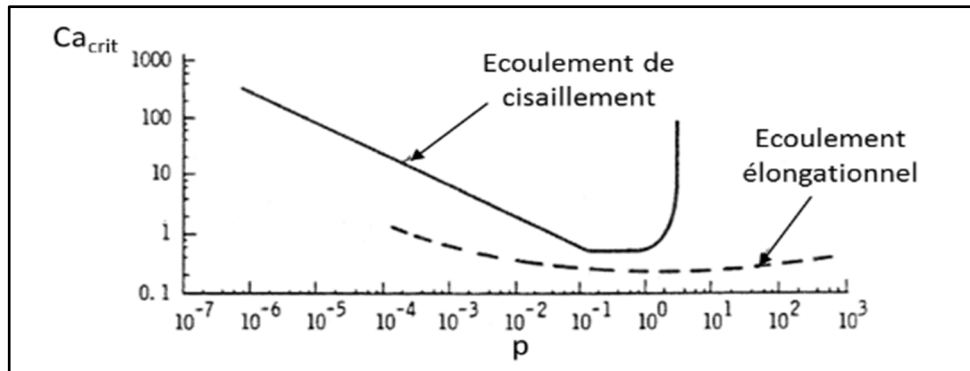


Figure 1.4 Évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport de viscosité
Tirée de Besson (2013)

Les données de Grace ont été ajusté empiriquement par Tucker et al. (Tucker III & Moldenaers, 2002). Le nombre capillaire critique peut être calculé à l'aide de l'équation suivante

$$\log(Ca_c) = -0.506 - 0.0995 \log(p) + 0.124(\log(p))^2 - \frac{0.115}{\log(p) - \log(4.08)} \quad (1.9)$$

Pour étudier la stabilisation des composites conducteurs d'électricité à morphologie co-continue, on évalue l'évolution de la morphologie et du réseau de charges à l'aide d'un test de cisaillement stationnaire ou également steady shear (SS) en anglais. Le test est précédé et suivi par un test SAOS pour évaluer l'évolution des propriétés du matériau au cours de la déformation, en comparant les résultats du premier et du deuxième test SAOS.

La figure 1.5 illustre un essai de déformation par cisaillement typique réalisé pour étudier la morphologie des gouttelettes dans un mélange de polymères. Le test consiste à étudier l'impact de la coalescence induite par l'écoulement sur les propriétés du mélange de polymères. Cette méthode permet d'étudier le comportement des gouttelettes sous l'effet de la déformation par cisaillement.

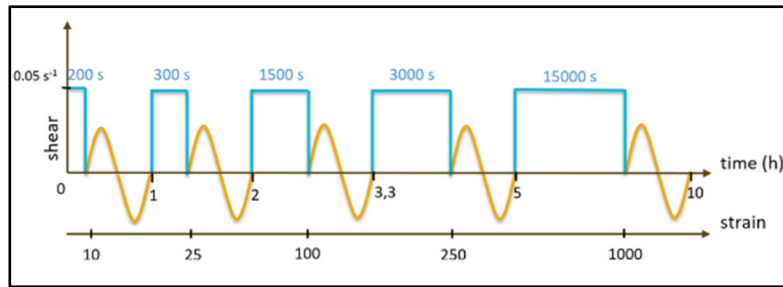


Figure 1.5 Plan d'expériences de coalescence
Tirée de Genoyer et al. (2018)

Les essais de coalescence ont été conçus avec une succession de cisaillement stationnaire et de balayages de fréquence pour évaluer l'évolution de la morphologie.

Comme indiqué précédemment, la phase de déformation dans la séquence SAOS-déformation-SAOS est généralement réalisée à un taux de cisaillement constant pendant une période définie ou à une déformation de cisaillement spécifique afin d'initier la rupture des gouttelettes (Kong et al., 2014) ou la coalescence (Genoyer et al., 2018) dans les mélanges de polymères, qu'ils soient chargés ou non, et présentant une morphologie particulière des gouttelettes.

CHAPITRE 2

OBJECTIFS

L'objectif de ce travail était d'étudier la stabilité de la morphologie de mélanges de polymères présentant une morphologie co-continue auxquels ont été ajoutés des particules conductrices de graphènes. Les sous-objectifs étaient donc :

1. Obtenir des mélanges modèles présentant une morphologie co-continue et avec un seuil de percolation le plus bas possible
2. Etudier la stabilité de cette morphologie lorsque soumise à des écoulements contrôlés.

Pour ce faire les différentes étapes décrites ci-dessous ont été réalisées.

- **Préparation et caractérisation des composites** : Élaborer des mélanges co-continus de polypropylène (PP) et de polystyrène (PS) chargés avec du graphène (GnP) par extrusion à l'état fondu.
- **Caractérisation approfondie des composites** : L'étude vise à caractériser les composites PP/PS/GnP par le biais d'analyses rhéologiques, morphologiques et électriques.
- **Effet du GnP sur la morphologie** : Étudier l'influence du GnP sur la morphologie du mélange co-continu PP/PS/GnP.
- **Analyse des seuils de percolation** : Analyser les seuils de percolation électrique et rhéologique des composites PP/PS/GnP en comparaison avec les polymères purs chargés de graphène (PS/GnP et PP/GnP).
- **Étude de l'évolution des propriétés sous l'influence d'un écoulement contrôlé** : L'objectif principal est d'analyser comment les propriétés des composites évoluent en réponse à des tests de recuit thermique et de cisaillement stationnaire.

- **Évaluation de l'impact de la déformation et du recuit sur la morphologie :** Des tests spécifiques sont conçus pour évaluer l'effet du cisaillement et du recuit sur la morphologie du matériau.

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Choix des matériaux

3.1.1 PS

Le polystyrène (Grade MC350) a été choisi dans ce travail comme l'un des polymères pour la fabrication du mélange de polymères. Les propriétés du polystyrène peuvent être indiquées comme suit :

Tableau 3.1 Propriétés du polystyrène

Grade	Densité (g/cm^3)	Indice de fluidité MFR (g/10min)
MC350	1,04	13

3.1.2 PP

Le Polypropylène a été choisi comme un autre polymère pour la fabrication des mélanges de polymères. Dans ce projet, nous avons utilisé PP4712E1 comme grade de PP. Certaines des propriétés du PP peuvent être indiquées dans le tableau 3.2

Tableau 3.2 Propriétés de polypropylène

Grade	Densité (g/cm^3)	Indice de fluidité MFR (g/10min)
PP4712E1	0,9	2,8

3.1.3 Nanoplaquettes de graphène

Le graphène a été choisi comme renfort des mélanges de polymères. Les spécifications sont mentionnées dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Propriétés du graphène

Grade	Taille de particule primaire (μm)	Nombre de couches	Densité (g/cm^3)
GrapheneBlack 3X (Nanoxplore Inc.)	1-2	6-10	2,2

3.2 Méthodologie

3.2.1 Procédé de mise en forme

3.2.1.1 Extrusion

Les matériaux ont été préparés par un procédé de mélange en fusion à l'aide d'une extrudeuse à double vis Haake Rheomix OS PTW16 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA). La température a été fixée à 200 °C dans toutes les zones, et la vitesse de la vis a été ajustée à 100 rpm pour toutes les compositions. Tout d'abord, un mélange maître de PS et de PP avec 20 % en poids de GnP a été préparé. Le mélange maître de PS a ensuite été mélangé avec du PP pour produire des mélanges présentant des concentrations de graphène différentes. Ainsi les deux mélanges maîtres ont été dilués avec le même polymère. Le tableau ci-dessous présente les concentrations de GnP dans les composites étudiés dans le cadre de ce travail.

Tableau 3.4 Concentrations du graphène dans les composites

Composite	Concentrations en poids %
PS/GnP	0-2-6-10-11-16
PP/GnP	0-11
PS/PP/GnP	0-1-3-6-9

L'analyseur thermogravimétrique ATG (TGA Pyris Diamond) a été utilisé pour vérifier le teneur massique des nanoparticules de chaque mélange.

3.2.1.2 La presse

Des échantillons pour les mesures rhéologiques et de conductivité ont été préparés par moulage par compression à 200 °C et les conditions auxquelles les échantillons ont été pressés sont les suivantes :

La première étape était à une température de 200 °C sous pression constante de 0,8 MPa pendant 10 min. La seconde était à une température de 200 °C sous une pression de 5 MPa pendant 10 min supplémentaires.

3.2.2 Propriétés rhéologiques

Un rhéomètre capillaire (SR 2, Instron) a été utilisé pour mesurer la viscosité des polymères à 200 °C en fonction des taux de cisaillement (50 s^{-1} à 1000 s^{-1}). Cette mesure était nécessaire pour obtenir les conditions de co-continuité.

Les autres mesures rhéologiques ont été réalisées avec un rhéomètre rotatif (MCR 501, Anton Paar) pour évaluer l'évolution de la microstructure des composites et des mélanges dans leur état fondu à 200 °C sous atmosphère d'azote. En utilisant une géométrie plan-plan de 25 mm et un entrefer de 1 mm. Les essais de déformation dynamique ont été effectués pour déterminer la région viscoélastique linéaire (LVE). L'amplitude de déformation a varié de 0,01 à 10% et les essais ont été répétés pour 3 fréquences différentes : 1, 10 et 100 rad/s pour déterminer la région viscoélastique linéaire.

Des essais de cisaillement oscillatoire de petite amplitude ont été réalisés dans la région viscoélastique linéaire sous une déformation sélectionnée de 0,2%, ce qui correspondait à la LVE. La fréquence angulaire variait de 300 rad/s à 0,01 rad/s.

Pour chaque composite, une séquence de cisaillement oscillatoire de petite amplitude SAOS, suivie d'un balayage temporel (simulant un recuit thermique), suivi d'un autre SAOS, comme indiqué dans la Figure 2.1, a été réalisée pour évaluer l'évolution de la morphologie pendant le recuit thermique à température 200 °C.

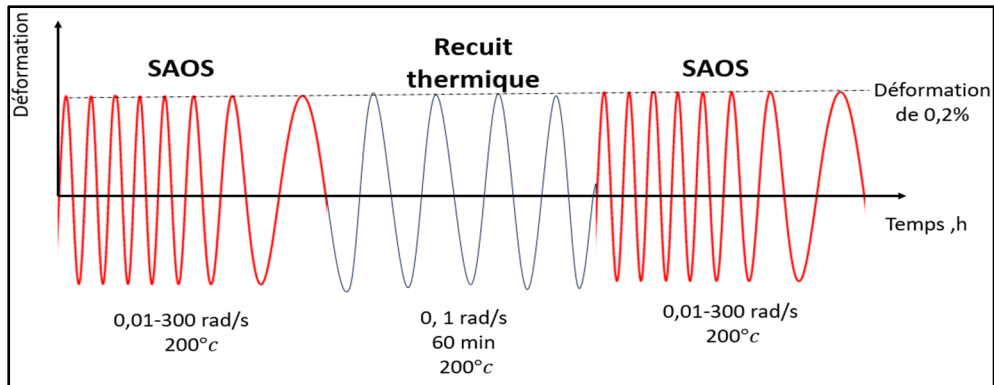


Figure 3.1 Protocole expérimental-recuit thermique

Chaque matériau composite a été soumis à une séquence de cisaillement oscillatoire de petite amplitude (SAOS), suivi d'une période de cisaillement stationnaire, puis d'un autre SAOS, conformément à ce qui est illustré dans la Figure 3.2. Cette méthode a été employée afin d'analyser l'évolution de la morphologie durant la déformation.

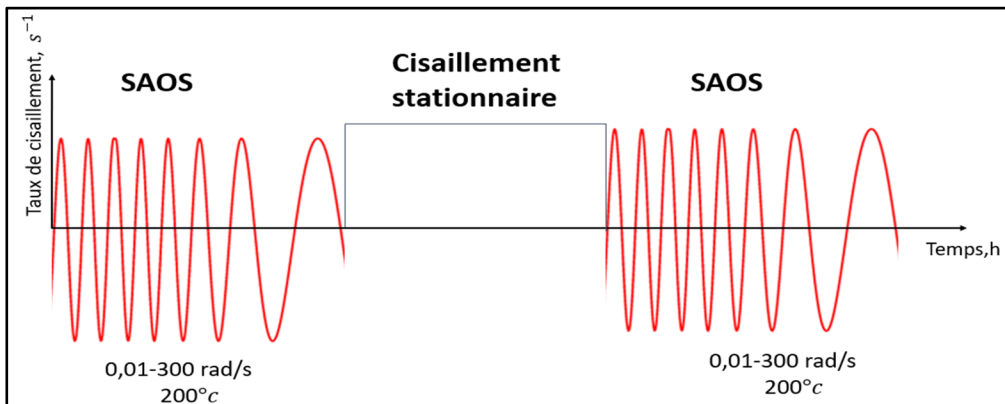


Figure 3.2 Protocole expérimentale-cisaillement stationnaire

L'équation 1.9 a été employée pour déterminer le taux de cisaillement critique au-dessus et en-dessous duquel survient la rupture ou la coalescence. Même si cette théorie a été initialement conçue pour les gouttelettes dispersées, il est possible d'adapter cette méthode pour estimer les taux de cisaillement critiques dans le cas d'une morphologie co-continue. En traçant ces taux de cisaillement en fonction des différents rapports de dispersion, on obtient

une courbe qui converge vers un plateau. La valeur plateau du taux de cisaillement est considérée comme le taux de cisaillement critique pour la morphologie co-continue.

Le Tableau 3.5 résume les données expérimentales nécessaires pour le protocole expérimental proposé. Ces données ont été extraites d'une thèse qui utilisait les mêmes polymères que ceux employés dans ce projet (Strugova, 2023).

Tableau 3.5 Données expérimentales pour le mélange PP/PS avec différentes concentrations en masse des composants

PP/PS wt. %	Ca_c	α, mNm	R_v, μm	$\dot{\gamma}_c$, s^{-1}
90/10	0,46	6	0,76	0,5
80/20			3,2	0,1
70/30			4,9	0,07
43/57			-	-

Les valeurs de taux de cisaillement utilisées dans le protocole expérimental illustré dans la figure 3.2 sont détaillées dans le tableau 3.6. Ces valeurs ont été sélectionnées en se basant sur les données expérimentales préalablement exposées dans le tableau 3.5.

Tableau 3.6 Paramètres du protocole expérimental

Coalescence		Rupture	
Déformation	$\dot{\gamma}$, s^{-1}	Déformation	$\dot{\gamma}$, s^{-1}
0	0,05	0	1
25		25	
250		100	
		250	

3.2.3 Propriétés électriques

3.2.3.1 Le Spectromètre diélectrique à large bande

Des disques de 25 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur ont été utilisés pour la spectrométrie diélectrique. Tous les échantillons ont été métallisés des deux côtés de 20 nm d'or (K550 X, Quorum Technologies) pour servir comme électrodes.

Le Spectromètre diélectrique à large bande (BDS) (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Montabaur, Germany) est utilisée pour caractériser les propriétés diélectriques des composites en fonction de la fréquence. Il est manipulé sur la base de l'interaction du champ électrique externe avec le moment dipolaire intrinsèque de l'échantillon. La conductivité complexe peut être liée à la permittivité complexe ($\varepsilon^*(\omega)$) qui peut être exprimée en partie réelle ($\varepsilon'(\omega)$) et imaginaire ($\varepsilon''(\omega)$) comme notée dans l'équation 3.1.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.1)$$

La conductivité complexe peut être exprimée par l'équation 3.2.

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.2)$$

La conductivité complexe peut être liée à la permittivité diélectrique par l'équation

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad (3.3)$$

Où ε_0 représente la permittivité du vide, ε^* se réfère à la permittivité complexe, ω se réfère à la fréquence angulaire et σ^* se réfère à la conductivité complexe.

3.2.3.2 Dispositif diélectro-rhéologique DRD

Le dispositif diélectro-rhéologique combine la caractérisation rhéologique et la spectroscopie diélectrique des composites. Les tests ont été réalisés à l'aide du rhéomètre MCR501 lié au

dispositif (DRD avec LCRmeter haute fréquence ST2826/A) en utilisant une géométrie plan-plan de 25mm et un entrefer de 1mm (la géométrie est fournie avec une partie isolante). Les mesures des propriétés électriques ont été effectuées à une température de 200 °C en appliquant 20 Hz AC de 1 VRMS à travers l'échantillon.

La conductivité électrique a été évaluée à partir de l'impédance complexe par l'équation 3.4.

$$\sigma' = \frac{dZ'}{A(Z'^2 + Z''^2)} \quad (3.4)$$

Où Z' et Z'' sont la partie réelle et imaginaire de l'impédance complexe, A est la surface de plaque, et d est la distance entre les plaques

3.2.4 Analyse par microscopie

La morphologie des composites a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope S3600 Hitachi (Hitachi, Ltd., Tokyo, Japon), fonctionnant à 5 kV en mode électrons secondaires. Les échantillons ont été fracturés dans de l'azote liquide, puis le polystyrène a été extrait en utilisant du Tetrahydrofuran à température ambiante sous agitation continue pendant 5 h. Ensuite, les échantillons ont été séchés sous vide à température ambiante pendant 24 h. Après séchage, Les échantillons ont été métallisé d'or à l'aide d'un pulvérisateur cathodique modèle K550X.

Afin d'analyser et de comprendre efficacement la morphologie co-continue et de pouvoir corrélérer les propriétés morphologiques avec les propriétés électriques, il est nécessaire de quantifier la morphologie co-continue. Une approche pour quantifier la morphologie co-continue consiste à calculer la taille de domaine caractéristique ξ de la morphologie. Pour ce faire, on détermine la surface totale de l'image MEB (microscopie électronique à balayage) et on la divise par la longueur interfaciale totale entre le polymère 1 et le polymère 2.

$$\xi = \frac{A_{MEB}}{L_{int}} \quad (3.5)$$

Où A_{MEB} est la surface totale de l'image MEB et L_{int} est la longueur de l'interface entre les deux phases, estimée à l'aide d'un programme d'analyse d'images (écrit en MATLAB). Le

code MATLAB pour le traitement des images MEB et le calcul du périmètre de l'interface a été écrit sur la base de l'analyse décrite par Galloway et al. (Galloway et al., 2002).

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Morphologie co-continue

4.1.1 Choix des concentrations

Comme le montre la revue de la littérature, pour obtenir une morphologie co-continue, il faut choisir une concentration volumique qui correspond à l'équation 1.3.

La figure 4.1 présente les résultats de la rhéométrie capillaire à différents taux de cisaillement à une température de 200 °C pour le polypropylène pur (PP) et pour le polystyrène (PS) avec diverses concentrations de graphène. La structure co-continue est influencée par les fractions volumiques, les viscosités des polymères et la vitesse de mélange. Étant donné que le rapport des viscosités reste constant en fonction du taux de cisaillement, n'importe quelle vitesse de mélange peut être utilisée pour homogénéiser les polymères. Le PP et le PS chargés de graphène présentent des viscosités similaires à l'état fondu, ce qui se traduit par un rapport de viscosité proche de l'unité. Par conséquent, on s'attend à ce qu'un mélange avec des fractions volumiques égales (50/50) de PP et de PS quelle que soit la concentration de graphène ait une morphologie co-continue.

Il est important de souligner qu'il est nécessaire de convertir en fractions massiques. Cela s'effectue en utilisant les densités à 200 °C, qui sont de 0,960 pour le PS et de 0,751 pour le PP. En ce qui concerne le PS chargé de graphène, la règle des mélanges est appliquée.

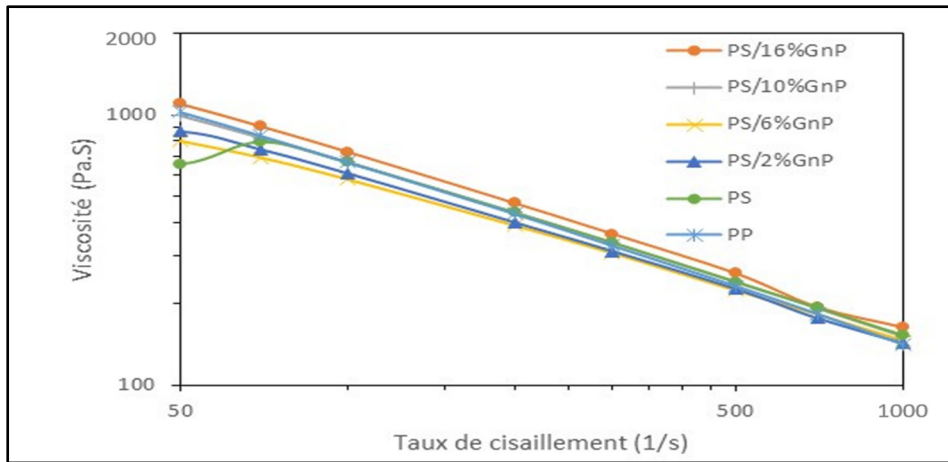


Figure 4.1 Viscosité en fonction du taux de cisaillement

4.1.2 Microscopie

Les figures 4.2 et 4.3 montrent des images MEB et le tracé de la taille de domaine caractéristique des composites PP/PS/GnP pour lesquels la phase PS a été extraite avec différentes concentrations de charge après le traitement de refroidissement rapide.

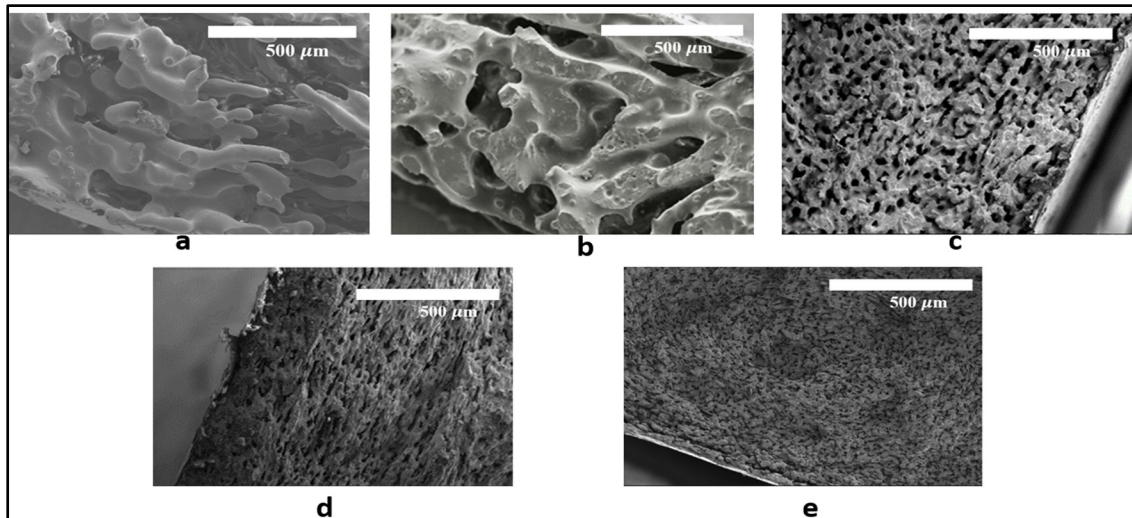


Figure 4.2 Observations MEB pour (a)PS/PP (b) PS/PP/1%GnP(c) PS/PP/3%GnP (d) PS/PP/6%GnP(e) PS/PP/9%GnP (échelle=500μm)

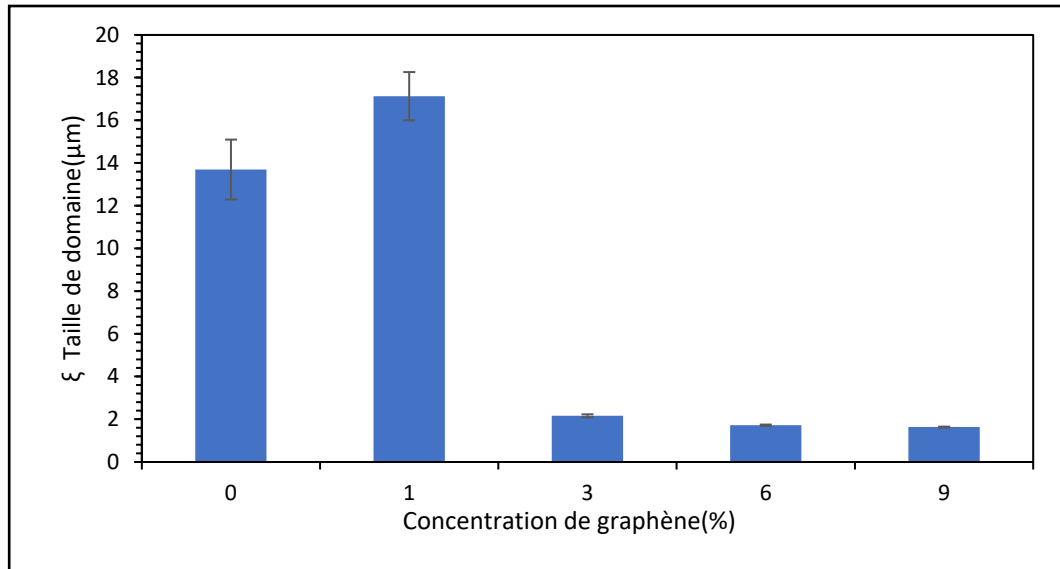


Figure 4.3 la taille de domaine en fonction de la concentration du graphène en masse

On peut voir que lors de l'ajout de GnP, la taille de domaine caractéristique diminue drastiquement de 13.70 à 1.63 μm pour le mélange PP/PS pur et le composite PP/PS/GnP avec 9 % en masse de GnP, respectivement. Cette diminution indique que les GnP ont affiné la morphologie et que le nombre de chemins électriques a augmenté, ce qui explique l'augmentation de la conductivité électrique illustrée Figure 4.4.

4.1.3 Conductivité électrique

La figure 4.4 présente la variation de la conductivité électrique à température ambiante en fonction de la fraction volumique de GnP pour les composites PP/PS/GnP, PP/GnP et PS/GnP.

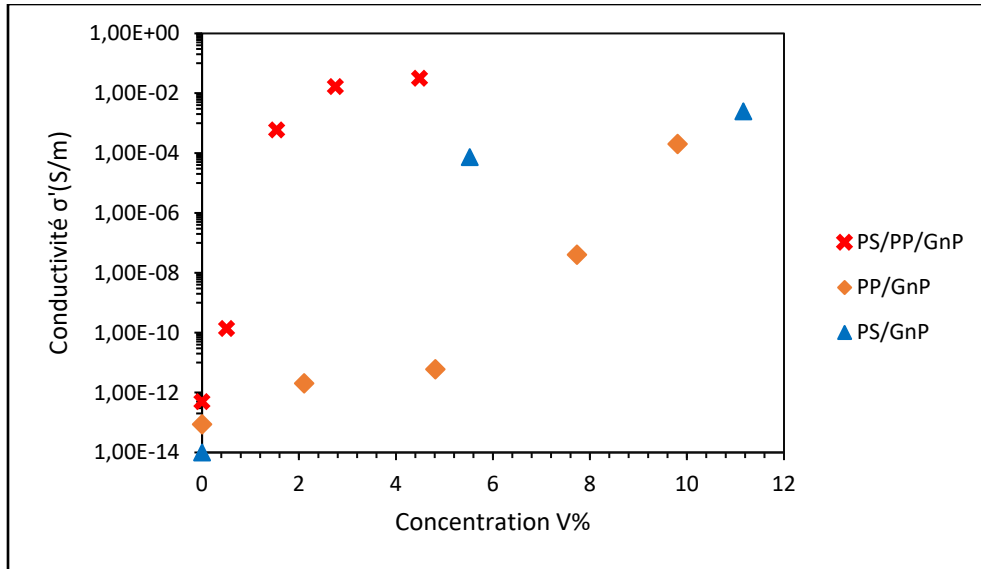


Figure 4.4 Conductivité électrique à 20 Hz en fonction de la concentration du graphène

L'équation 1.1 a été utilisée pour calculer le seuil de percolation électrique des composites. Une régression linéaire a été utilisée pour déterminer le seuil de percolation. Les résultats de ces ajustements pour chaque composite sont présentés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 Valeurs d'ajustement des données expérimentales selon l'équation (1.1)

Paramètres	PS/PP/GnP	PP/GnP	PS/GnP
P_c , V%	1,25	7,32	2,42
k , S/m	$3,89 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-7}$	$1,19 \times 10^{-7}$
t	1,79	4,76	3,59

Les données exposées dans la figure et le tableau mettent en évidence que l'emploi de mélanges induit un seuil de percolation considérablement réduit. Cette diminution a été rendue possible grâce à l'exploitation de l'effet de double percolation en utilisant de la morphologie co-continue des composites PP/PS/GnP. Plus précisément, le seuil de percolation a été ramené de 7,32% (16,19 % en masse) pour les composites PP/GnP et de 2,42% (4,99 % en masse) pour les PS/GnP à seulement 1,25% (2,79 % en masse) pour les PS/PP/GnP.

4.1.4 Cisaillement oscillatoire de petites amplitudes

Des expériences rhéologiques ont été réalisées pour étudier plus en détail la formation du réseau solide. Les figures 4.5 et 4.6 présentent le module de stockage G' des échantillons en fonction de la fréquence angulaire pendant un test SAOS.

Pour la Figure 4.5 le comportement du PS/PP non chargé et de tous les composites PS/PP/GnP est similaire aux fréquences les plus élevées. À des fréquences plus basses, on observe l'apparition d'un plateau pour tous les matériaux contenant du GnP. En ce qui concerne la Figure 4.6, on observe l'apparition d'un plateau pour le PS.

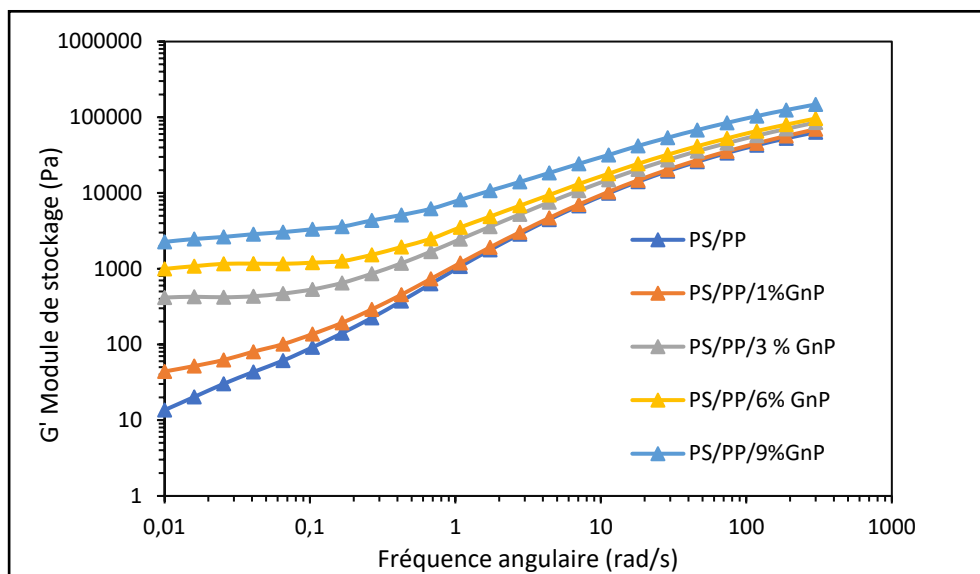


Figure 4.5 Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire

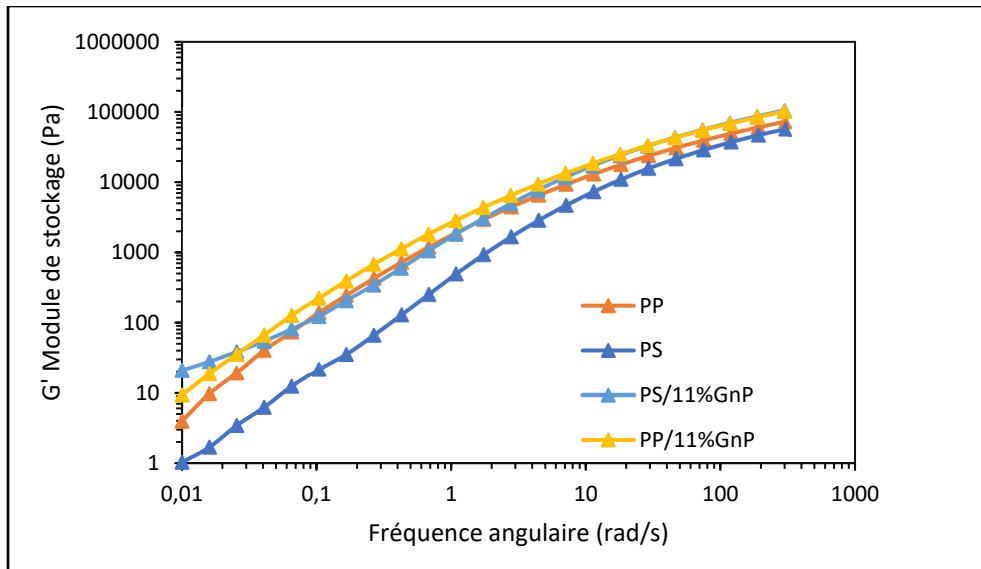


Figure 4.6 Module de stockage en fonction de la fréquence angulaire

Etant donné qu'on ne parle de seuil percolation rhéologique que lors de l'apparition des plateaux à basse fréquence. L'exploitation de mélanges polymères entraîne une notable réduction du seuil de percolation rhéologique, se situant entre 1% et 3% en masse pour les composites PS/PP/GnP. En revanche, pour les composites simples, comme le démontre la Figure 4.5, le seuil de percolation rhéologique atteint 11% pour le PS chargé de GnP, et dépasse 11% pour le PP chargé de GnP.

La formation d'un plateau à des fréquences plus basses indique en général un mouvement restreint des chaînes de polymères. Dans le cas particulier des mélanges chargés de nanoparticules, ce passage d'un comportement liquide à un comportement solide peut être lié à la fois à la microstructure des mélanges et à la formation de réseaux GnP qui réagissent élastiquement sur de longues échelles de temps et sont simultanément responsables de l'augmentation de la conductivité électrique.

4.2 Premier écoulement contrôlé-recuit thermique-

4.2.1 Conductivité vs rhéologie

L'évolution de la morphologie des composites PP/PS/GnP au cours du recuit thermique a été étudiée. Les figures 4.7 et 4.8 montrent le comportement électrique et rhéologique des composites PP/PS/MWCNT au cours de balayage temporel simulant le recuit thermique.

La figure 4.7 montre la conductivité électrique des composites PP/PS/GnP en fonction du temps pendant le recuit thermique à 200 °C, réalisée à l'aide du rhéomètre connecté à la cellule DRD. La figure 4.8 montre l'évolution du module de stockage des composites PP/PS/GnP en fonction du temps.

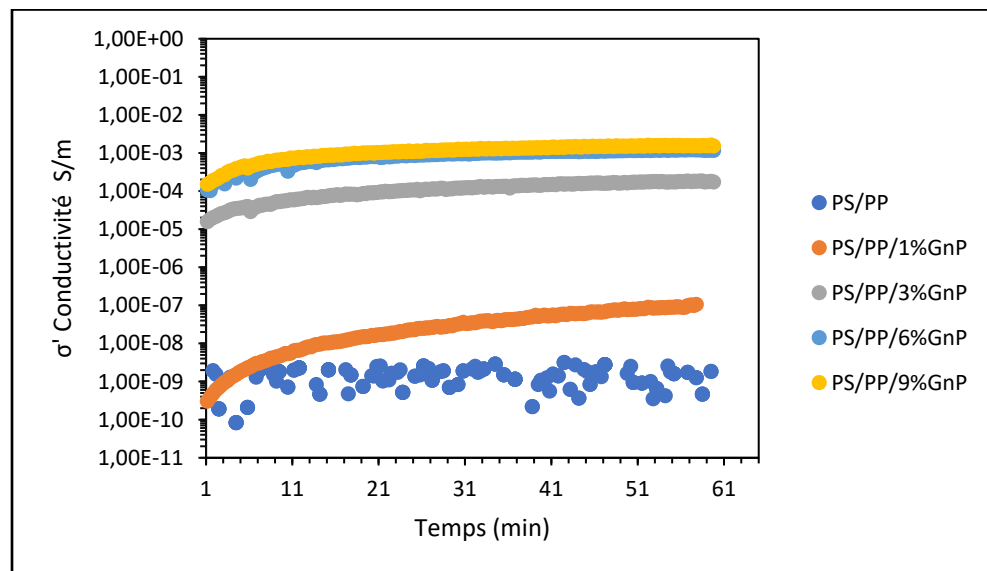


Figure 4.7 Conductivité électrique en fonction du temps à 20 Hz

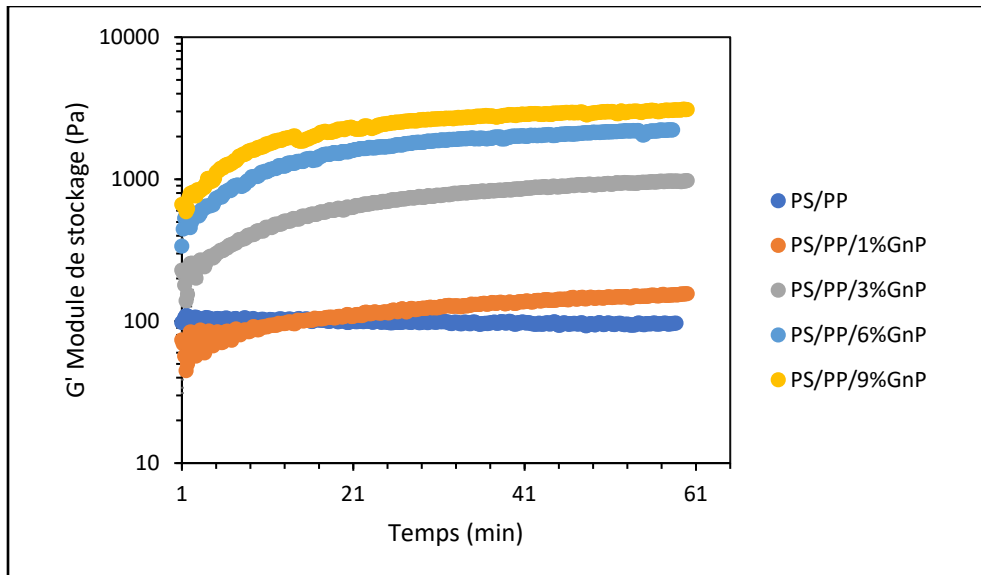


Figure 4.8 Module de stockage en fonction du temps.

La conductivité électrique des composites contenant 1% en masse de GnP est faible au début du traitement en raison de la mauvaise connexion des nanoparticules à l'intérieur de la matrice polymère, mais après quelques secondes, elles créent un chemin électrique et la conductivité électrique augmente rapidement. Pour les autres concentrations on constate que la conductivité électrique commence à augmenter dès les premières secondes de traitement et approche un plateau après 10 min. L'augmentation pourrait provenir de la formation d'un réseau de nanoparticules de GnP plus fort.

La figure 4.8 montre l'évolution du module de stockage au cours du recuit thermique. Les valeurs expérimentales de G' ont fluctué au cours des premières secondes ; après cela, les valeurs de G' ont légèrement augmenté et ont ensuite approché un plateau pour les composites PP/PS/GnP chargés. Indiquant ainsi la formation d'un réseau de nanoparticules rigide. Cependant, dans le cas du mélange PP/PS pur, G' reste constant durant les 60 min.

4.2.2 Microscopie de l'évolution de la morphologie

La figure 4.9 et le tableau 4.2 montrent des images MEB et le tracé de la taille de domaine caractéristique avant et après le recuit thermique des mélanges polymères purs ainsi que des composites avec des concentrations de 1%, 3%, 6% et 9% en masse.

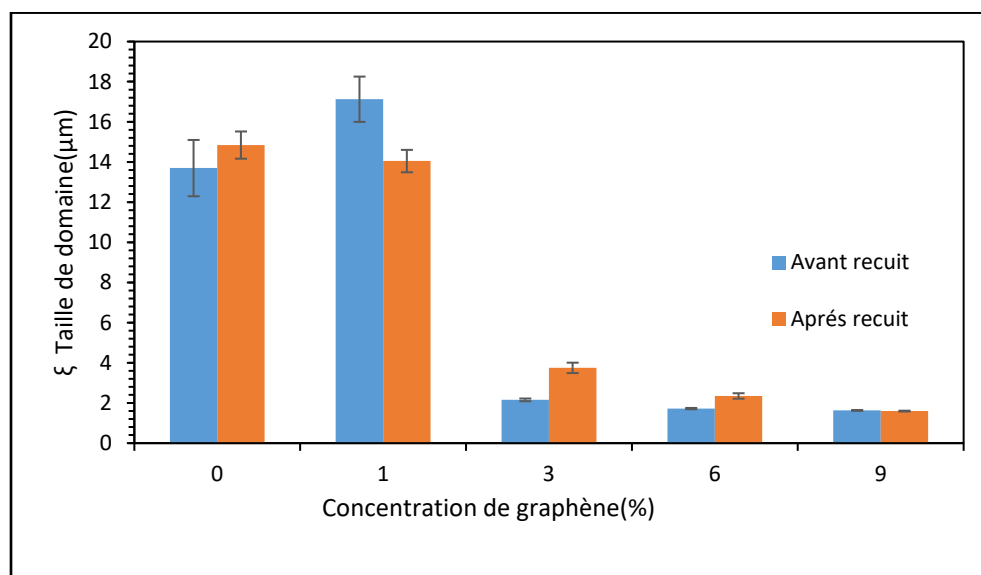
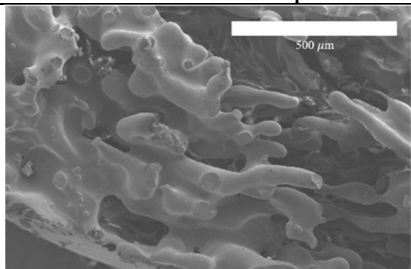
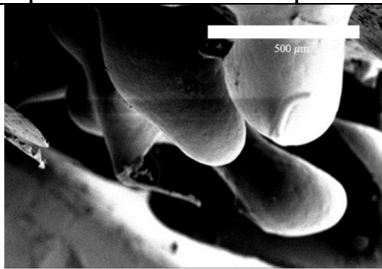
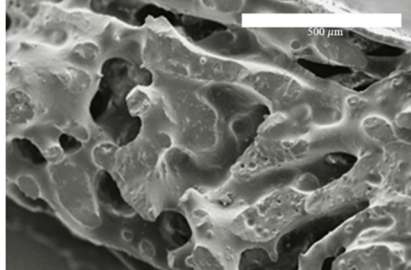
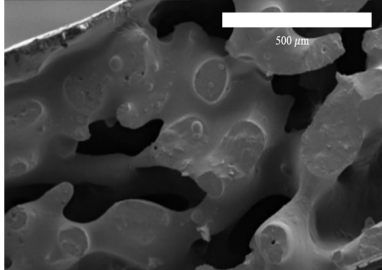
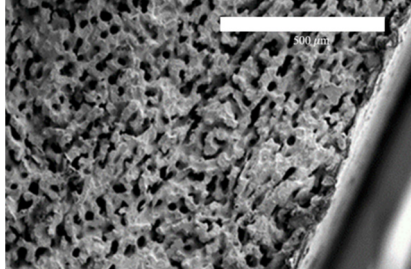
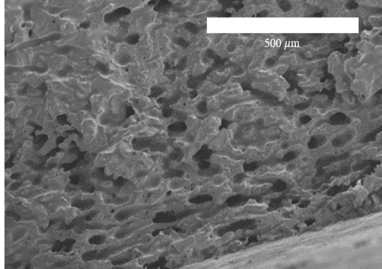
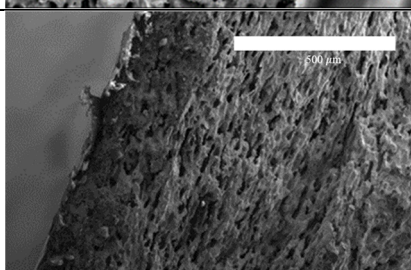
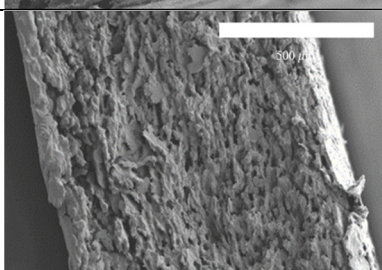
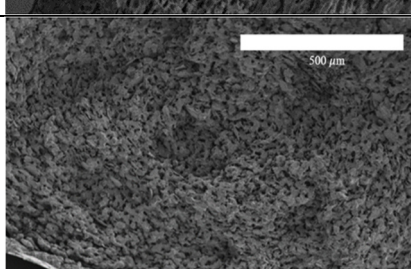
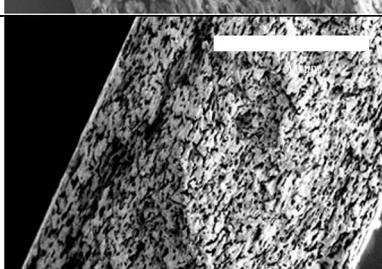


Figure 4.9 La taille de domaine en fonction de la concentration du graphène en masse

Après le recuit, il est observé que la taille du domaine augmente pour le mélange pur ainsi que pour les composites PS/PP/3%GnP et PS/PP/6%GnP, tandis qu'elle demeure inchangée pour le composite PS/PP/9%GnP. et d'après les observations réalisées à l'aide de la microscopie électronique à balayage, on observe un processus de grossissement (en anglais coarsening) de la morphologie pour le mélange pur de PS/PP après le recuit thermique. Ce phénomène est également perceptible dans le cas du mélange PS/PP/1%GnP, bien que de manière moins prononcée.

Dans le cas du mélange PS/PP/3%GnP, les images indiquent qu'il n'y a pas de variation visible avant et après le recuit thermique. Cette constatation est également claire dans les mélanges PS/PP/6%GnP et PS/PP/9%GnP.

Tableau 4.2 MEB observations avant et après le recuit thermique d'une heure (échelle=500µm).

	Avant le recuit thermique	Après le recuit thermique
PS/PP		
PS/PP/1%GnP		
PS/PP/3%GnP		
PS/PP/6%GnP		
PS/PP/9%GnP		

Lorsque la concentration de graphène augmente, on remarque une réduction de la variation après le recuit thermique. Cela s'explique par le fait que le graphène agit en tant que stabilisateur, en bloquant la morphologie du composite. En d'autres termes, il limite les changements structurels qui pourraient survenir lors du processus de recuit thermique.

4.2.3 SAOS-Recuit thermique -SAOS

Comme le montre le protocole expérimental dans la figure 3.1 un test de SAOS, suivie d'un balayage temporel simulant le recuit thermique, suivi d'un autre SAOS, a été réalisée pour évaluer l'évolution de la morphologie au cours du recuit thermique. La figure 3.9 montre le module de stockage G' en fonction de fréquence angulaire avant et après recuit thermique.

L'analyse comparative des SAOS avant et après un recuit thermique a révélé l'existence de deux types de comportements distincts. Dans le premier cas, aucun changement n'a été constaté, comme en témoigne le comportement caractéristique illustré dans la Figure 4.10 (b) pour le mélange PS/PP/3%GnP. Ce modèle de comportement a également été observé pour les mélanges PS/PP/1%GnP et PS/PP/6%GnP, comme exposé dans l'annexe figure A.I-1. La Figure 4.10 (a) présente un comportement distinct qui se manifeste lorsque des changements interviennent. Dans ce cas précis, le mélange PS/PP/9%GnP a été identifié comme présentant ce type de comportement particulier, et une observation similaire a été faite pour le mélange PS/PP, comme exposé dans l'annexe figure A.I.2.

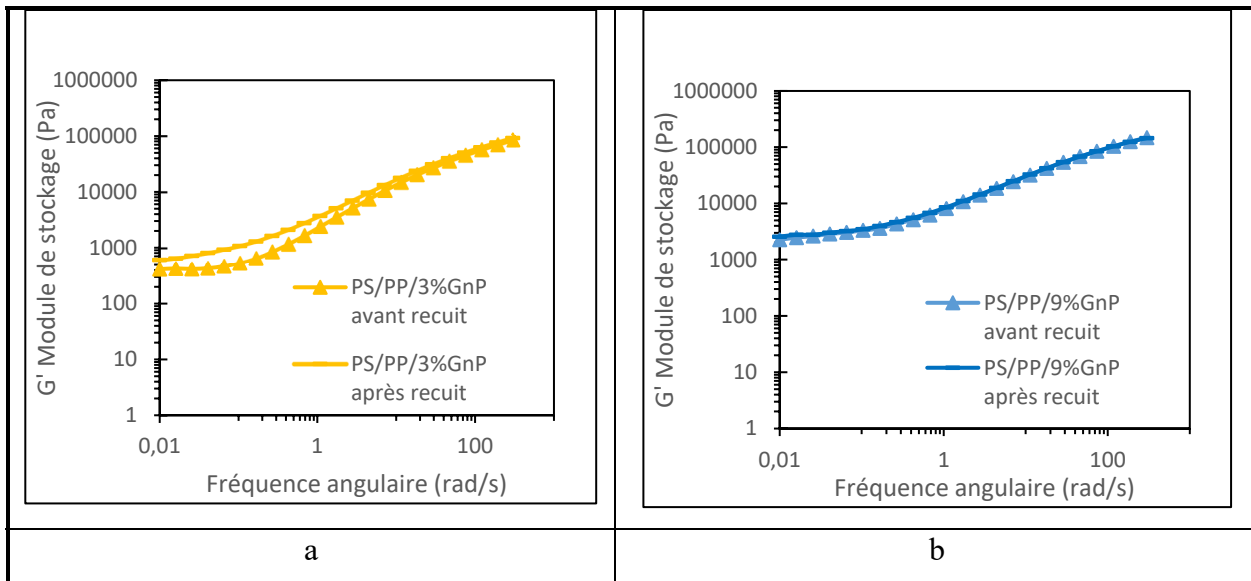


Figure 4.10 Module de stockage G' en fonction de fréquence angulaire avant et après recuit thermique (a) PS/PP/3%GnP (b) PS/PP/9%GnP

La Figure 4.11 illustre l'évolution du module de stockage G' à une fréquence de 0,1 rad/s en fonction de la concentration en masse du graphène avant et après recuit thermique.

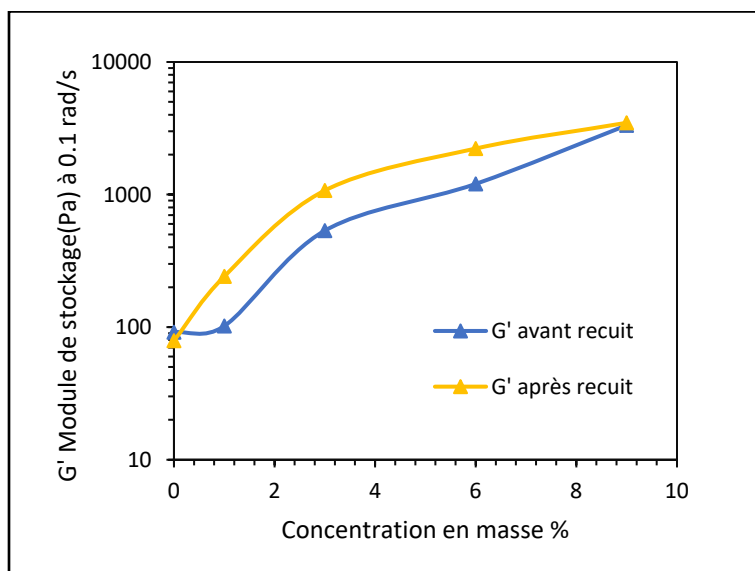


Figure 4.11 Module de stockage à 0.1 rad/s en fonction de la concentration en masse du graphène

L'augmentation du module de stockage G' à basses fréquences après le processus de recuit thermique est clairement observable, indiquant ainsi un plein développement du réseau de charges rigide. La hausse remarquable de G' est particulièrement notable pour les composites contenant une concentration en GnP de 1%, 3%, et 6% en masse. En revanche, pour la concentration de 9%, aucun changement significatif n'est observé. Cette absence de variation s'explique par le fait qu'à cette concentration, le réseau était déjà bien développé, et seules des modifications légères ont été constatées dans la diffusion, la distribution et la dispersion des nanoparticules lors du recuit thermique.

4.1 Deuxième écoulement contrôlé- Cisaillement stationnaire-

4.1.1 Coalescence

4.1.1.1 Conductivité vs rhéologie

La figure 4.12 illustre les variations de la conductivité électrique et de la viscosité en fonction de la déformation pour les composites présentant des concentrations de 3%, 6% et 9%. Ces données sont obtenues lors d'une déformation de 250 à un taux de cisaillement de $0.05s^{-1}$.

Pour la conductivité électrique, la connexion des nanoparticules est cruciale. Lorsque nous effectuons une déformation, nous les déconnectons, ce qui entraîne une diminution visible de la conductivité électrique. Les fluctuations particulièrement visibles dans la figure 4.12 (a) pendant la déformation suggèrent que les nanoparticules sont constamment en tentative de connexion et de déconnexion. En revanche, en ce qui concerne la viscosité, on observe une légère diminution en fonction du cisaillement, en raison du maintien du réseau de nanoparticules même après la déformation. Cette persistance du réseau limite la mobilité des chaînes polymères, ce qui explique la légère variation de la viscosité.

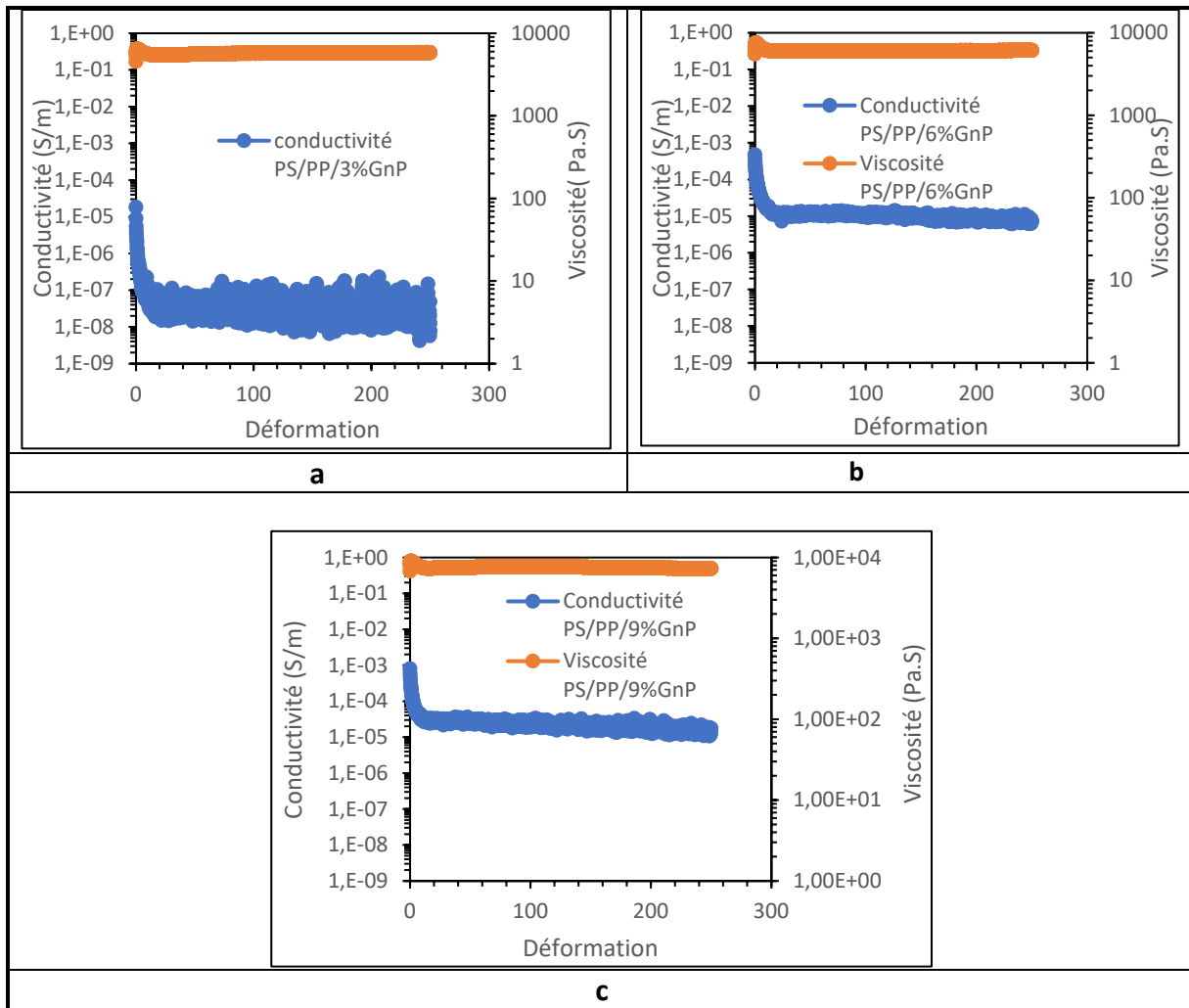


Figure 4.12 Conductivité électrique à 20 Hz et de la viscosité en fonction de la déformation (a) PS/PP/3%GnP (b) PS/PP/6%GnP (c) PS/PP/9%GnP

Pour la concentration de 9% comme le montre la figure 4.12(c), la diminution de la conductivité électrique est beaucoup moins importante car le GnP bloque la morphologie, ce qui empêche la destruction du réseau de charges lors de l'application de la déformation.

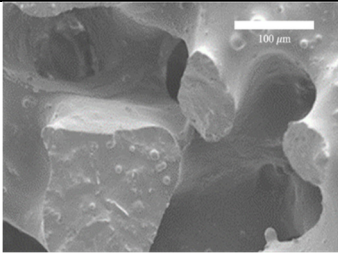
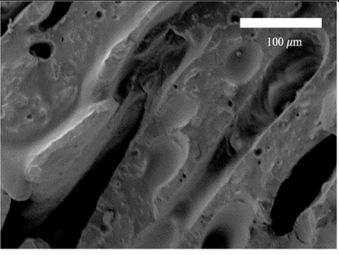
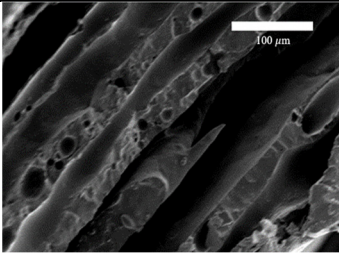
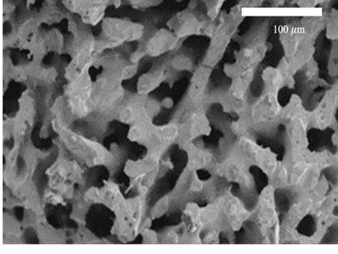
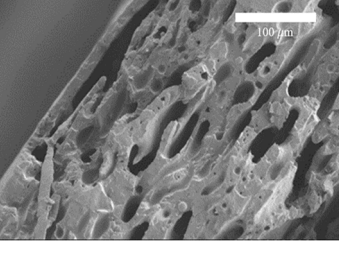
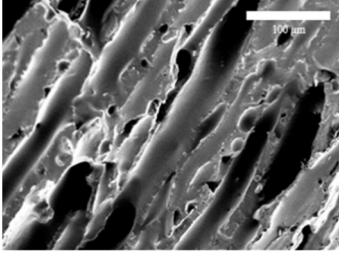
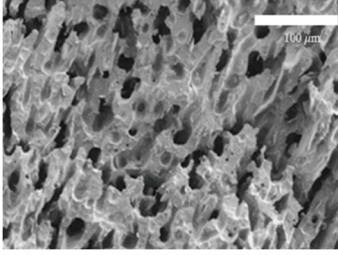
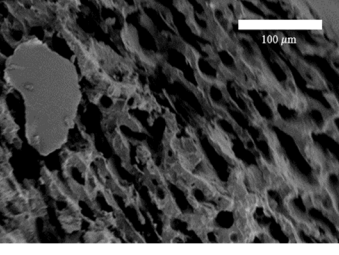
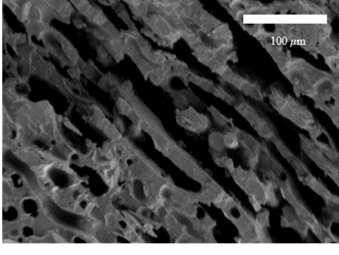
4.1.1.2 Microscopie de l'évolution de la morphologie

Le tableau 4.3 présente les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de l'évolution de la morphologie co-continue dans les composites PP/PS/GnP, avec des concentrations de GnP de 1%, 3%, et 6% en masse. Ces observations ont été effectuées avant

et après l'application de déformations de cisaillement de 25 et 250, à un taux de cisaillement constant de $0,05 \text{ s}^{-1}$.

Selon les images présentées dans le tableau 3.3, la morphologie subit des transformations en réponse à la déformation. Pour des concentrations de graphène inférieures à 3%, on observe un grossissement de la morphologie, similaire à ce qui se passe lors du recuit. De plus, la morphologie tend à s'orienter dans la direction du cisaillement. Cependant, pour une concentration de 6%, on remarque que la morphologie conserve efficacement sa co-continuité après la déformation et présente une légère orientation dans la direction de l'écoulement.

Tableau 4.3 MEB observations avant et après déformation a 0.05 s^{-1} (échelle=100 μm).

	Avant déformation	Après 25	Après 250
PS/PP/1%GnP			
PS/PP/3%GnP			
PS/PP/6%GnP			

4.1.1.3 SAOS-SS-SAOS

Comme indiqué dans le protocole expérimental illustré dans la figure 3.2, un test de régime oscillatoire (SAOS), suivi d'une amplitude de déformation à 25 et 250 à un taux de cisaillement de $0.05s^{-1}$, puis un autre SAOS, a été réalisé afin d'évaluer les changements morphologiques survenant au cours de la déformation. La figure 4.13 représente les variations du module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire, à la fois avant et après la déformation.

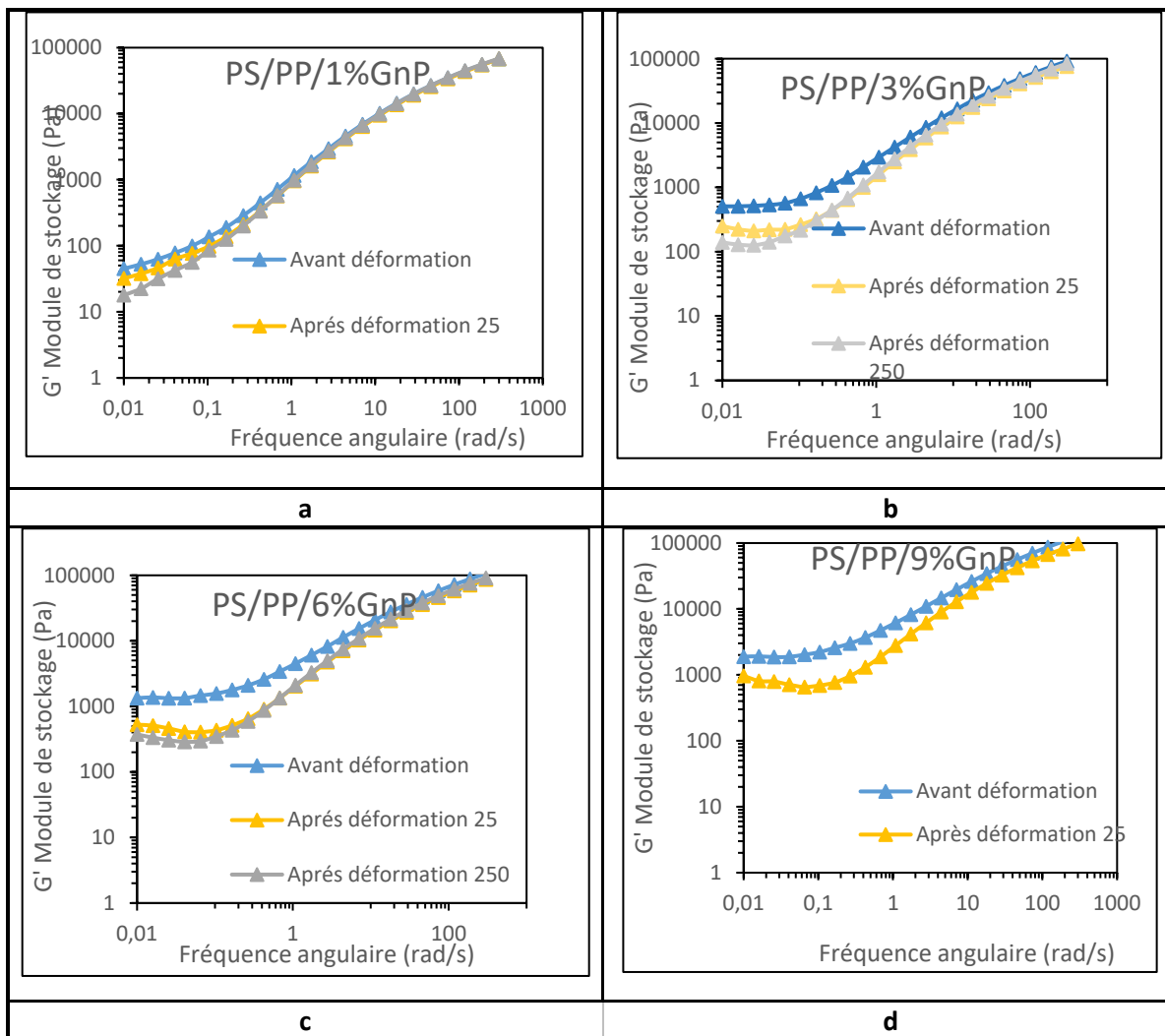


Figure 4.13 Module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire (a) PS/PP (b)PS/PP/3%GnP (c) PS/PP/6%GnP (d)PS/PP/9%GnP

L'ajout de graphène à un mélange de polymères rend ce dernier plus élastique. C'est ce que montre la figure 4.6, où le module de stockage augmente à mesure que la concentration en graphène s'accroît. Cependant, lorsque nous soumettons ces composites contenant du graphène à une déformation de 25 et 250, un phénomène intéressant se produit : le module de stockage diminue. Cet effet est plus prononcé dans les composites ayant des concentrations de graphène plus élevées, supérieures à 1 % en masse. Toutefois, dans ces cas, le réseau de charges n'est pas complètement détruit. Le module de stockage présente toujours un comportement en plateau, même après une déformation de 250. La raison de cette réduction substantielle du module de stockage dans les composites contenant plus de 1 % en masse de graphène est double : elle est due à des principes statistiques de base (plus de particules entraînent plus de changements) et à l'effet lubrifiant du graphène, qui fait glisser les particules les unes contre les autres.

4.1.2 Rupture

4.1.2.1 Conductivité vs rhéologie

La figure 4.14(b) présente les variations de la viscosité en fonction du temps pour des composites ayant des concentrations de 3%, 6% et 9%. Ces données ont été acquises sous une déformation de 250 à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} . Par ailleurs, la figure 4.14(a) illustre également les variations de la conductivité électrique en fonction du temps lors d'une déformation de 25 à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} . Il convient de noter que le test de cisaillement stationnaire a été précédé d'une étape de stabilisation de la morphologie (par cisaillement oscillatoire) d'une durée de 15 minutes, dans le but d'observer de manière plus précise l'effet de la déformation.

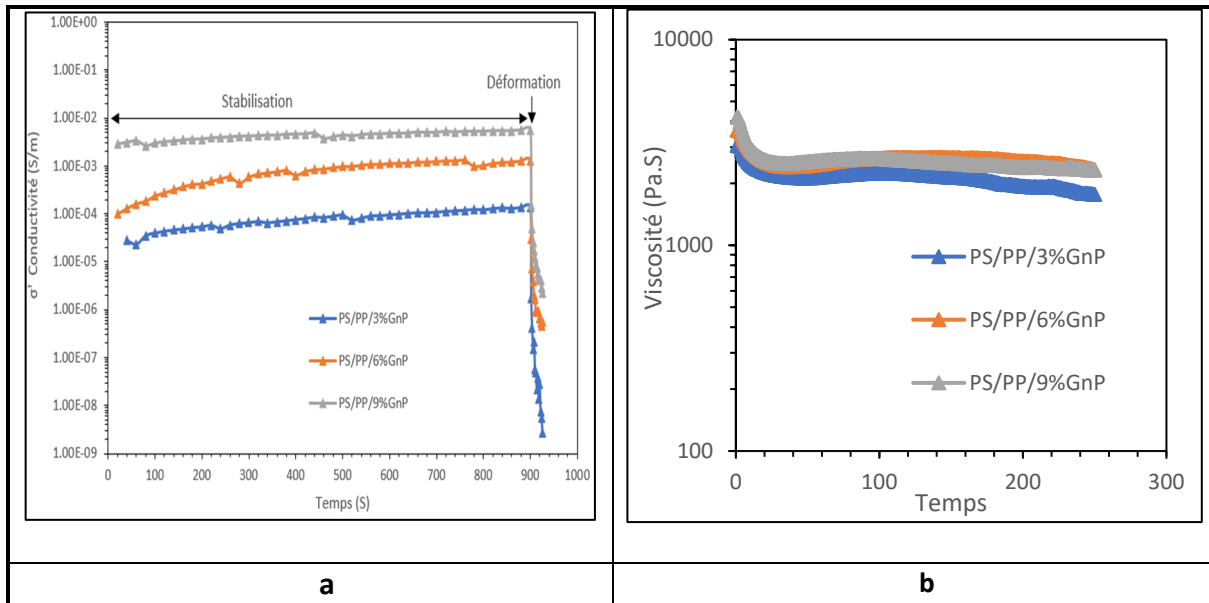


Figure 4.14 (a) Conductivité électrique à 20 Hz en fonction du temps (b) Viscosité en fonction du temps

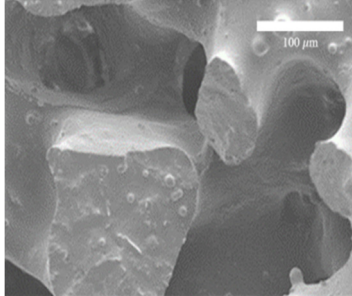
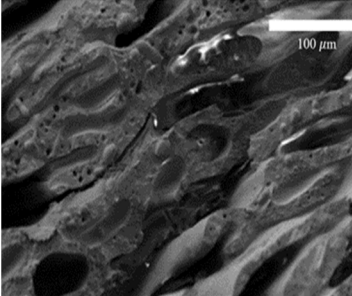
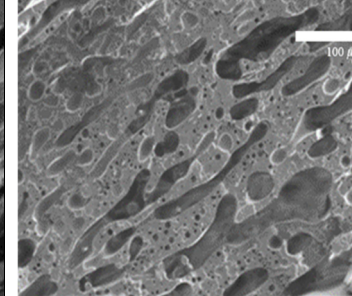
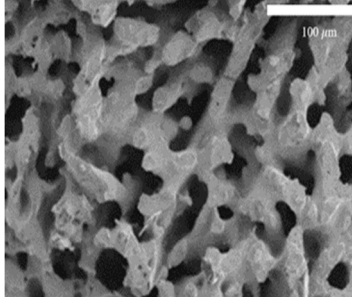
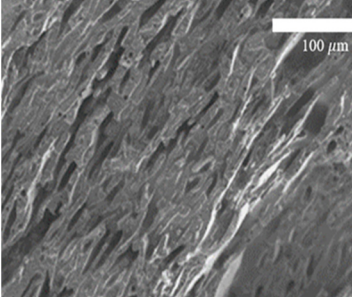
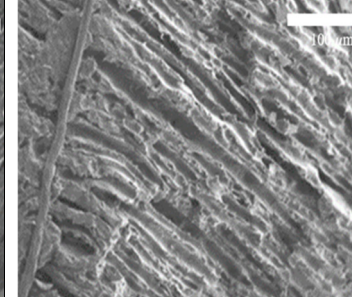
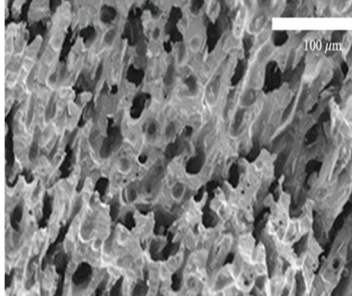
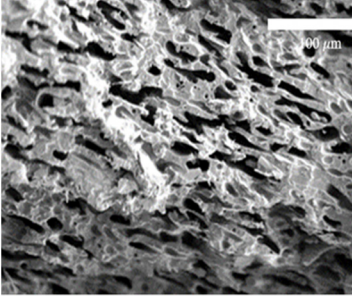
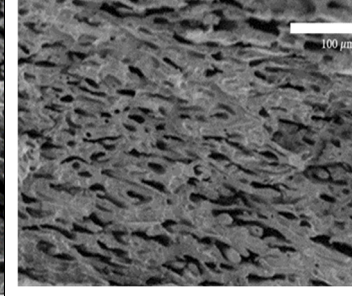
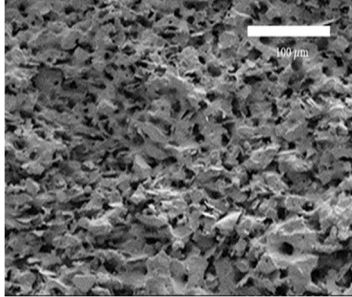
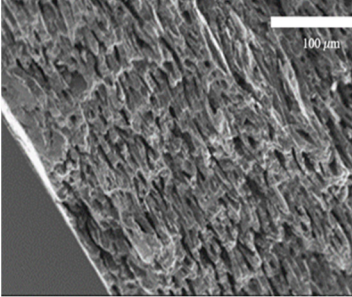
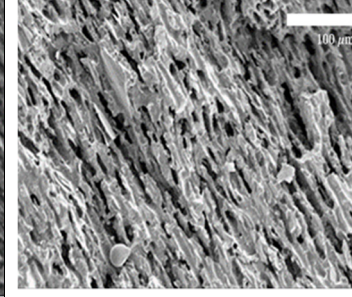
Contrairement au phénomène de coalescence, il a été observé que le réseau de charges a été détruit après l'application d'une déformation de 25, ce qui se reflète dans la conductivité électrique. Pour une concentration de 9% de graphène, la conductivité a chuté de 10^{-2} à 10^{-6} S/m, indiquant une destruction du réseau. Un comportement similaire a été observé pour une concentration de 6%. La rupture du réseau signifie que les nanoparticules ne sont plus en contact, ce qui entrave la formation de chemins conducteurs pour l'électricité. Parallèlement, la viscosité a également diminué car l'absence de réseau rigide permet aux chaînes de polymères de se déplacer plus librement, offrant ainsi plus de volume pour leur mouvement. À l'inverse, en présence d'un réseau de particules, les chaînes de polymères rencontrent une plus grande résistance à leur déplacement. Des variations de viscosité obtenues à un taux de cisaillement plus élevé, soit à 5 s^{-1} , sont fournies en annexe figure A II-2.

4.1.2.1 Microscopie de l'évolution de la morphologie

Le tableau 4.4 présente les observations au microscope électronique à balayage (MEB) de l'évolution de la morphologie co-continue dans les composites PP/PS/GnP, avec des

concentrations de GnP de 1%, 3%, 6% et 9% en masse. Ces observations ont été effectuées avant et après l'application de déformations de cisaillement de 25 et 250, à un taux de cisaillement constant de 1 s^{-1} .

Tableau 4.4 MEB observations avant et après déformation a 1 s^{-1} (échelle=100 μm).

	Avant déformation	Après déformation de 25	Après déformation de 250
PS/PP/1%GnP			
PS/PP/3%GnP			
PS/PP/6%GnP			
PS/PP/9%GnP			

D'après les images du tableau 4.4, il est clair que la morphologie subit des évolutions en réponse à la déformation. Il est à noter que pour toutes les concentrations, après l'application des déformations de 25 et 250, la co-continuité de la morphologie est maintenue. De plus, on observe que la morphologie a une tendance à s'orienter dans la direction du cisaillement. Des images obtenues à un taux de cisaillement plus élevé, soit à 5 s^{-1} , sont fournies en annexe tableau A II-1.

4.1.2.2 SAOS-SS-SAOS

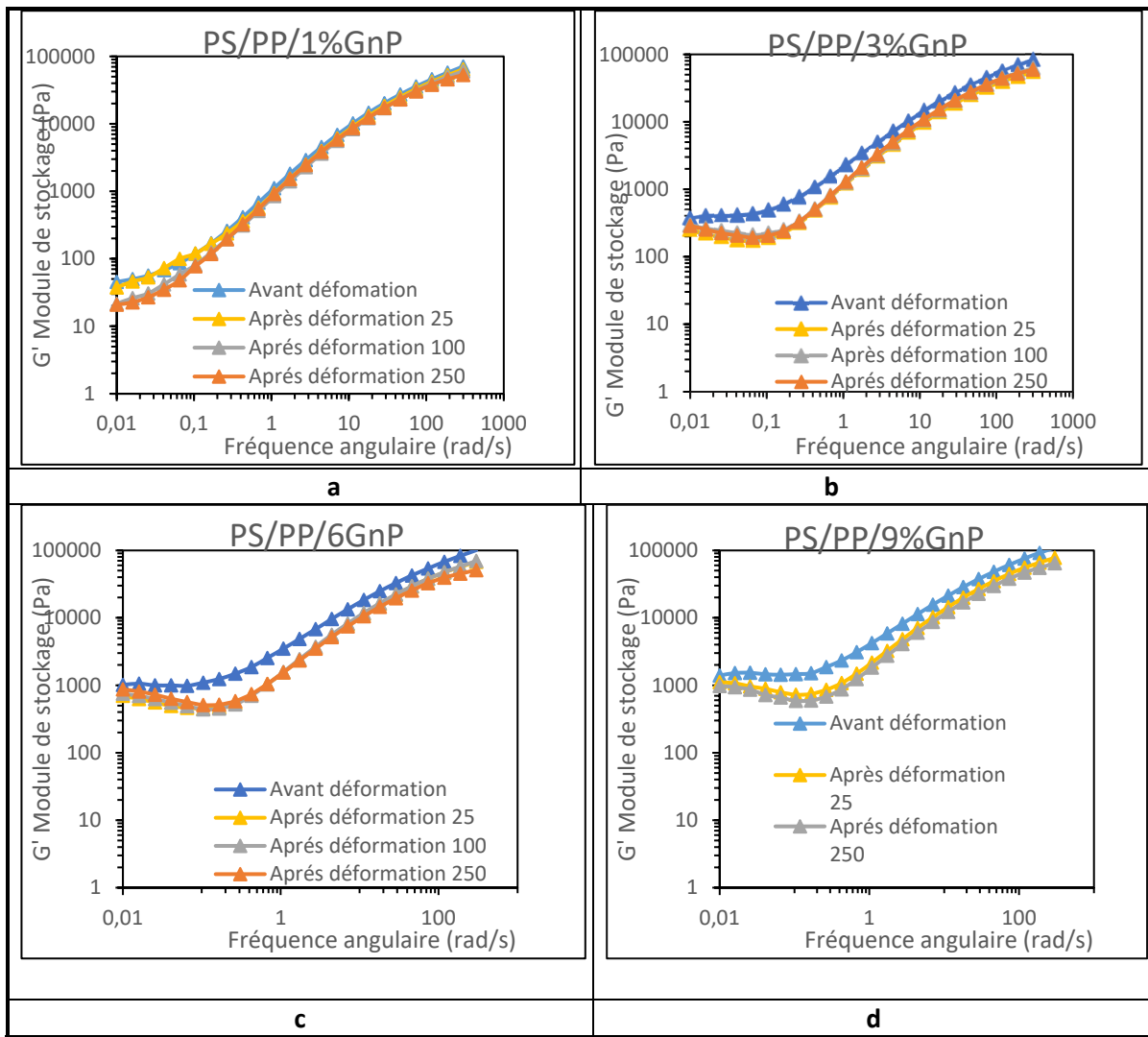


Figure 4.15 Module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire (a) PS/PP (b)PS/PP/3%GnP (c) PS/PP/6%GnP (d)PS/PP/9%GnP

Comme indiqué dans le protocole expérimental illustré dans la figure 3.2, un test de régime oscillatoire (SAOS), suivi d'une déformation à 25 et 250 à un taux de cisaillement de 1 s^{-1} , puis un autre SAOS, a été réalisé afin d'évaluer les changements morphologiques survenant au cours de la déformation.

La figure 4.15 représente les variations du module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire, à la fois avant et après la déformation.

Pour le module de stockage (G') après l'application d'une déformation de 25, 100 et 250, nous pouvons constater des tendances intéressantes en fonction de la concentration. À une concentration de 1% en graphène, la diminution de G' n'est pas très marquée. Cependant, au-delà de 1%, c'est-à-dire à 3%, 6% et 9%, nous observons une baisse significativement plus prononcée de G' . Il est néanmoins intéressant de noter la présence d'un plateau bien défini de G' même après une déformation considérable, indiquant une certaine stabilité des propriétés rhéologiques du matériau.

La réduction du module de stockage dans les composites contenant plus de 1% en masse de graphène pourrait être expliquée par l'effet lubrifiant du graphène. En agissant comme un lubrifiant solide, le graphène facilite le glissement des particules les unes contre les autres.

En résumé, l'analyse des données rhéologiques révèle que le matériau conserve une certaine rigidité même après des déformations importantes. Des tests obtenus à un taux de cisaillement plus élevé, soit à 5 s^{-1} , sont fournis en annexe figure A II-1.

CONCLUSION

En conclusion, ce mémoire a réussi à démontrer plusieurs résultats significatifs dans le domaine des mélanges co-continus de polymères non miscibles chargés de graphène. Les composites PP/PS/GnP, préparés par extrusion à l'état fondu, ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie à travers des analyses rhéologiques, morphologiques, et électriques.

Les résultats obtenus dans cette étude mettent en évidence une réduction significative des seuils de percolation électrique et rhéologique dans les composites PS/PP/GnP par rapport aux polymères purs chargés de graphène, à savoir le PS/GnP et le PP/GnP. L'incorporation de GnP a également entraîné une réduction marquée de la taille du domaine caractéristique du mélange co-continu PP/PS/GnP, indiquant un affinage de la morphologie. De manière intéressante, la conductivité électrique des composites PS/PP/GnP a connu une augmentation d'un ordre de grandeur au cours des premières minutes de recuit, avant de se stabiliser. Cela suggère une évolution vers la formation d'un réseau de graphène plus robuste pendant le processus de recuit. En outre, cette étude a démontré que le GnP joue un rôle crucial en stabilisant la morphologie d'un mélange co-continu.

En résumé, les résultats suggèrent que l'incorporation de GnP dans les composites PP/PS peut considérablement améliorer leurs propriétés électriques et morphologiques, offrant des perspectives intéressantes pour le développement de matériaux avancés.

ANNEXE I

SAOS-Recuit thermique-SAOS

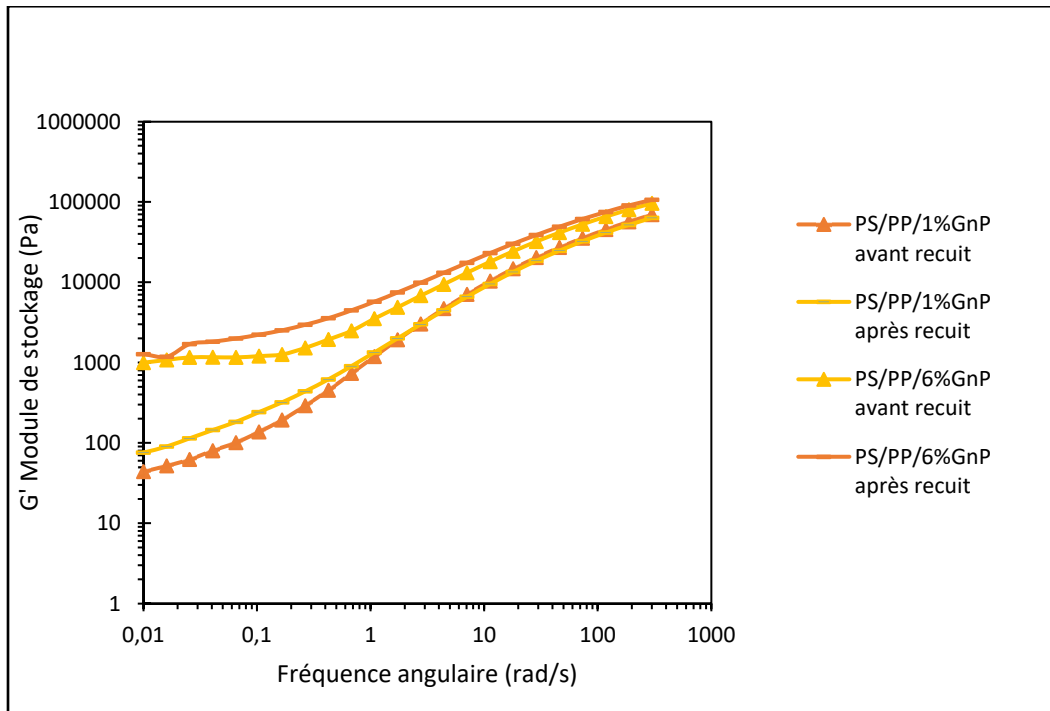


Figure A I-1 Module de stockage G' en fonction de fréquence angulaire avant et après recuit thermique pour PS/PP/1%GnP et PS/PP/6%GnP

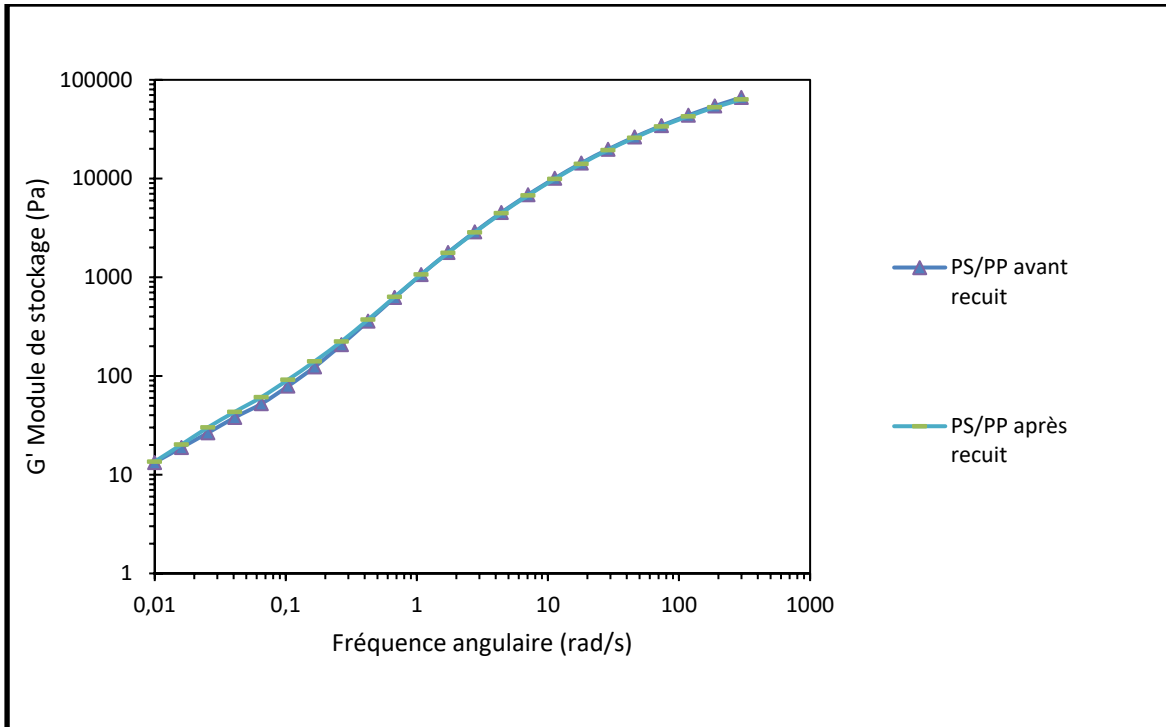
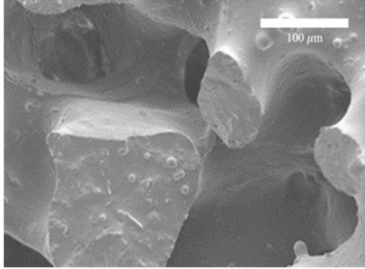

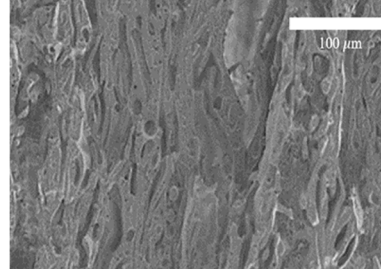
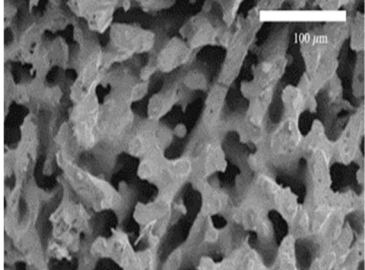
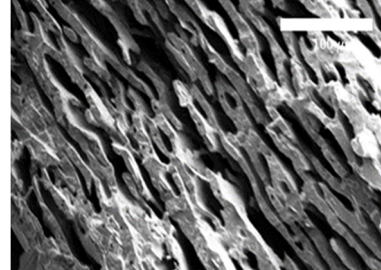
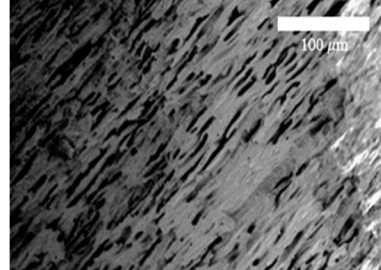
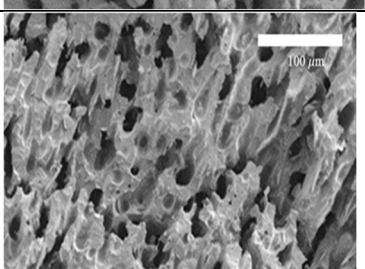
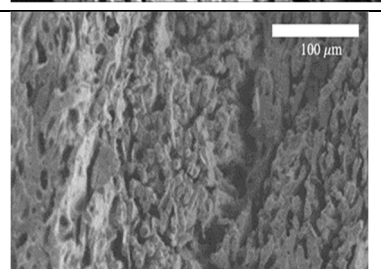
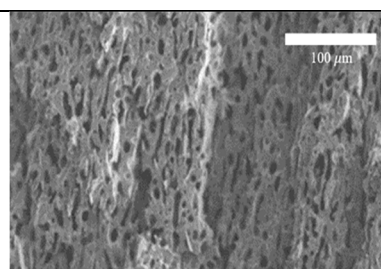


Figure A I -2 Module de stockage G' en fonction de fréquence angulaire avant et après recuit thermique pour PS/PP

ANNEXE II

RUPTURE A 5 S^{-1}

Tableau A II-1 MEB observations avant et après déformation a 5 s^{-1} (échelle=100 μm).

	Avant déformation	Après déformation de 25	Après déformation de 250
PS/PP/1%GnP			
PS/PP/3%GnP			
PS/PP/6%GnP			

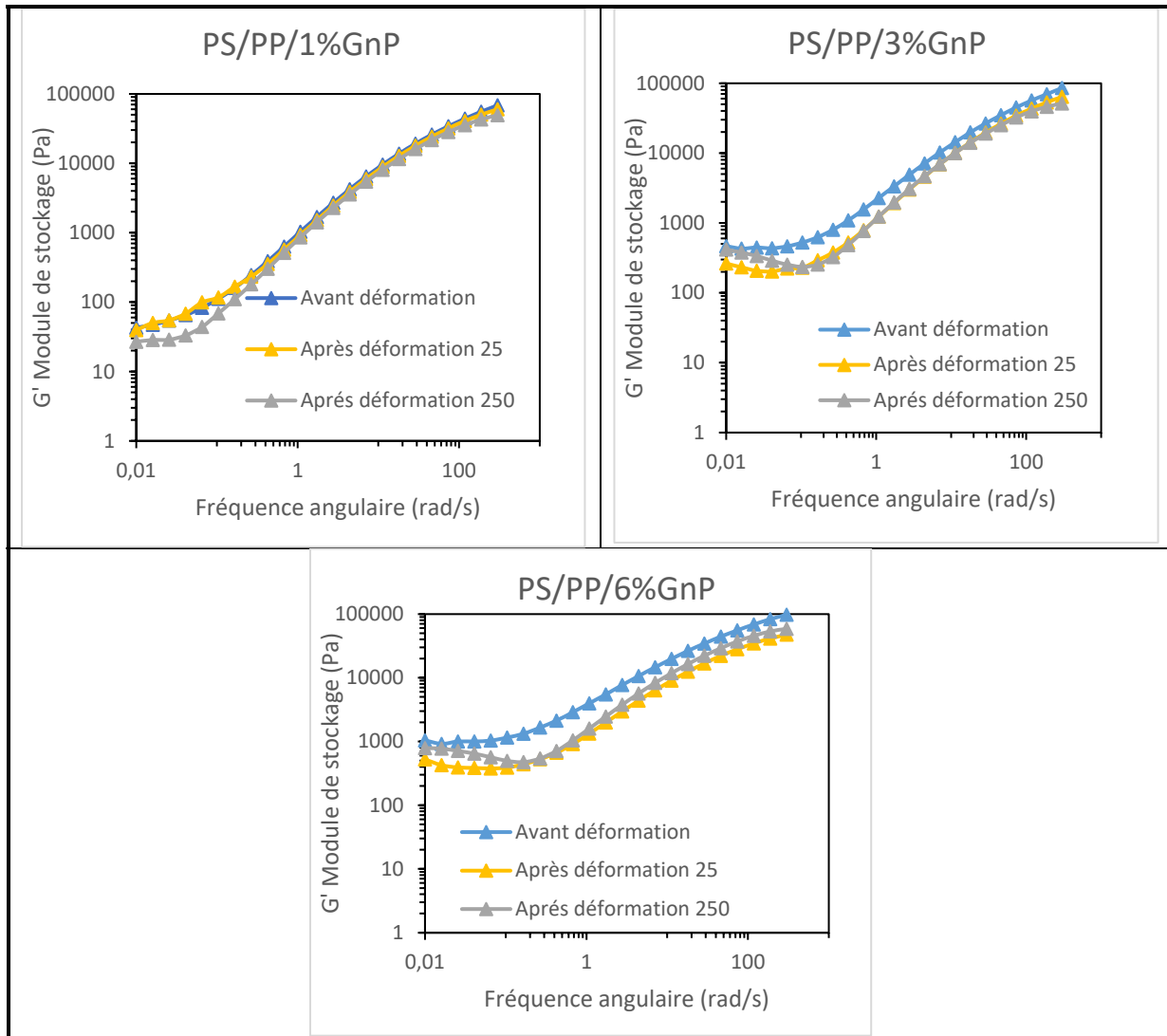


Figure A II-1 Module de stockage G' en fonction de la fréquence angulaire avant et après rupture

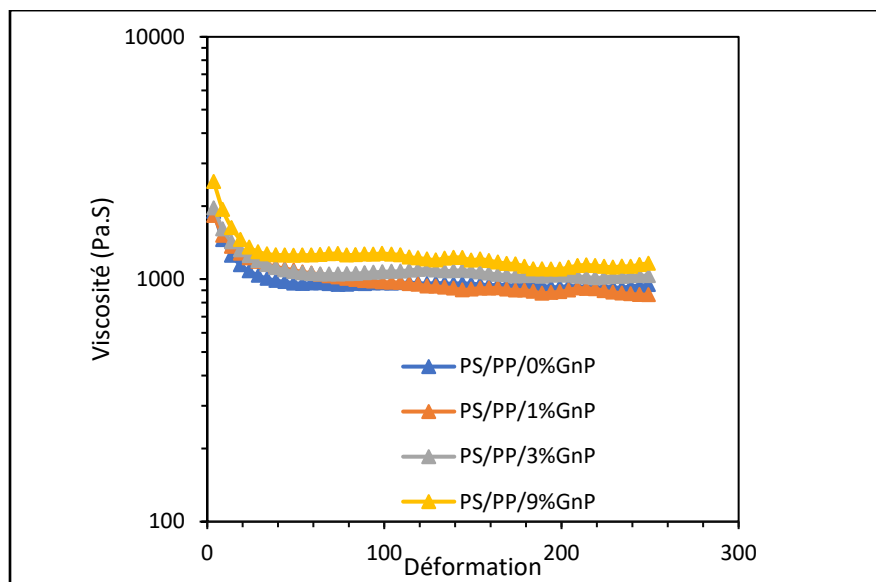


Figure A II-2 Viscosité en fonction de la déformation

BIBLIOGRAPHIE

- Besson, F. (2013). *Biomass-based thermoplastic polymer blends : Impact reinforcement of a cellulose derivative*.
- Bizhani, H., Nayyeri, V., Katbab, A., Jalali-Arani, A., & Nazockdast, H. (2018). Double percolated MWCNTs loaded PC/SAN nanocomposites as an absorbing electromagnetic shield. *European Polymer Journal*, 100, 209-218. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.016>
- Demarquette, N. R., & Carastan, D. J. (2016). 10 Rheological Behavior of Nanocomposites. *Nanocomposite Materials*, 33.
- Du, F., Fischer, J. E., & Winey, K. I. (2005). Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites. *Physical Review B*, 72(12), 121404. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.121404>
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- Galloway, J., Montminy, M., & Macosko, C. (2002). Image analysis for interfacial area and cocontinuity detection in polymer blends. *Polymer*, 43, 4715-4722. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00282-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00282-3)
- Genoyer, J., Soulestin, J., & Demarquette, N. R. (2018). *Influence of the molar masses on compatibilization mechanism induced by two block copolymers in PMMA/PS blends*. 14.
- GRACE†, H. P. (1982). DISPERSION PHENOMENA IN HIGH VISCOSITY IMMISCIBLE FLUID SYSTEMS AND APPLICATION OF STATIC MIXERS AS DISPERSION DEVICES IN SUCH SYSTEMS. *Chemical Engineering Communications*. <https://doi.org/10.1080/00986448208911047>

- Helal, E., Kurusu, R. S., Moghimian, N., Gutierrez, G., David, E., & Demarquette, N. R. (2019). Correlation between morphology, rheological behavior, and electrical behavior of conductive cocontinuous LLDPE/EVA blends containing commercial graphene nanoplatelets. *Journal of Rheology*, 63(6), 961-976. <https://doi.org/10.1122/1.5108919>
- Kong, M., Huang, Y., Lv, Y., Wang, S., Yang, Q., & Li, G. (2014). Flow-induced morphological instability in nanosilica-filled polyamide 6/polystyrene blends. *Polymer*, 55(16), 4348-4357. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.060>
- Kurusu, R. S., Helal, E., Moghimian, N., David, E., & Demarquette, N. (2018). The Role of Selectively Located Commercial Graphene Nanoplatelets in the Electrical Properties, Morphology, and Stability of EVA/LLDPE Blends. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(9), 1800187. <https://doi.org/10.1002/mame.201800187>
- Macosko, C. W. (2000). Morphology development and control in immiscible polymer blends. *Macromolecular Symposia*, 149(1), 171-184. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200001\)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200001)149:1<171::AID-MASY171>3.0.CO;2-8)
- Miles, I. S., & Zurek, A. (1988). Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends. *Polymer Engineering & Science*, 28(12), 796-805. <https://doi.org/10.1002/pen.760281205>
- Otero-Navas, I., Arjmand, M., & Sundararaj, U. (2017). Carbon nanotube induced double percolation in polymer blends: Morphology, rheology and broadband dielectric properties. *Polymer*, 114, 122-134. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.02.082>
- Palierne, J. F. (1990). Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29(3), 204-214. <https://doi.org/10.1007/BF01331356>
- Pötschke, P., & Paul, D. R. (2003). Formation of Co-continuous Structures in Melt-Mixed Immiscible Polymer Blends. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 43(1), 87-141. <https://doi.org/10.1081/MC-120018022>

- Salehiyan, R., & Ray, S. S. (2019). Tuning the Conductivity of Nanocomposites through Nanoparticle Migration and Interface Crossing in Immiscible Polymer Blends: A Review on Fundamental Understanding. *Macromolecular Materials and Engineering*, 304(2), 1800431. <https://doi.org/10.1002/mame.201800431>
- Strugova, D. (2023). *Use of Tailored Blend Morphologies to Obtain Electrically Conductive Composites*.
- Strugova, D., David, É., & Demarquette, N. R. (2022). Linear viscoelasticity of PP/PS/MWCNT composites with co-continuous morphology. *Journal of Rheology*, 66(4), 671-681. <https://doi.org/10.1122/8.0000441>
- Strugova, D., Ferreira Junior, J. C., David, É., & Demarquette, N. R. (2021). Ultra-Low Percolation Threshold Induced by Thermal Treatments in Co-Continuous Blend-Based PP/PS/MWCNTs Nanocomposites. *Nanomaterials*, 11(6), 1620. <https://doi.org/10.3390/nano11061620>
- Taylor, G. I. (1932). The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 138(834), 41-48. <https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0169>
- Tucker III, C. L., & Moldenaers, P. (2002). Microstructural Evolution in Polymer Blends. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 34(1), 177-210. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.34.082301.144051>
- Versavaud, S. (2012). *Mise en forme des thermoplastiques chargés de nanotubes de carbone : Application à la microinjection de Polyamide 12*. ENAM.
- Vieira, L. de S., dos Anjos, E. G. R., Verginio, G. E. A., Oyama, I. C., Braga, N. F., da Silva, T. F., Montagna, L. S., & Passador, F. R. (2021). A review concerning the main factors that interfere in the electrical percolation threshold content of polymeric antistatic packaging with carbon fillers as antistatic agent. *Nano Select*, n/a(n/a). <https://doi.org/10.1002/nano.202100073>

- Wu, S. (1971). Calculation of interfacial tension in polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 34(1), 19-30.
<https://doi.org/10.1002/polc.5070340105>
- Yu, W., Zhou, W., & Zhou, C. (2010). Linear viscoelasticity of polymer blends with co-continuous morphology. *Polymer*, 51, 2091-2098.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.005>
- Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2018). A power model to predict the electrical conductivity of CNT reinforced nanocomposites by considering interphase, networks and tunneling condition. *Composites Part B: Engineering*, 155, 11-18.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.028>
- Zhong, J., Isayev, A. I., & Zhang, X. (2016). Ultrasonic twin screw compounding of polypropylene with carbon nanotubes, graphene nanoplates and carbon black. *European Polymer Journal*, 80, 16-39.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.028>

