



Comportement rhéologique et conductivité électrique de polyamides chargés de noir de carbone

Mathilde Leboeuf, Nessim Ghamri, Benoît Brulé, Thierry Coupez, Bruno Vergnes

► To cite this version:

Mathilde Leboeuf, Nessim Ghamri, Benoît Brulé, Thierry Coupez, Bruno Vergnes. Comportement rhéologique et conductivité électrique de polyamides chargés de noir de carbone. *Rhéologie*, 2007, 11, pp. 19-26 - <http://www.legfr.fr/larevue/?Page=article&Vol=0011&NumArticle=5>. hal-00509536

HAL Id: hal-00509536

<https://minesparis-psl.hal.science/hal-00509536>

Submitted on 13 Aug 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Comportement rhéologique et conductivité électrique de polyamides chargés de noir de carbone

M. Leboeuf^{1,2}, N. Ghamri², B. Brulé², T. Coupez¹ et B. Vergnes¹

¹⁾ Cemef, Ecole des Mines de Paris, UMR CNRS 7635, BP 207, 06904 Sophia-Antipolis Cedex

²⁾ Cerdato, Arkema, 27470, Serquigny

Reçu le 24 mars 2007 - Version finale acceptée le 3 mai 2007

Résumé : L'introduction de noir de carbone dans une matrice polyamide permet d'obtenir des matériaux conducteurs grâce à la formation d'un réseau de charges. Les propriétés électriques résultantes dépendent entre autre des conditions de mélange du matériau. Dans un premier temps, on étudiera l'influence des conditions de mélange sur les propriétés électriques. On cherchera ensuite à caractériser les propriétés du réseau conducteur par des mesures rhéologiques, puis à établir une corrélation entre la caractérisation rhéologique et les propriétés électriques. Pour cela, on réalise sur les échantillons à caractériser trois balayages successifs en déformation, à fréquence constante, le premier de 0,5 à 100 % de déformation, le deuxième de 100 à 0,5 % et, enfin, le troisième de nouveau de 0,5 à 100 %. Lors de ces essais, on constate une diminution du module entre le premier et les deux balayages suivants, que l'on attribue à la déstructuration du réseau. En suivant l'évolution des chutes de module en fonction du taux de noir et de la résistivité, on observe une nette corrélation entre les propriétés rhéologiques et électriques des produits.

Mots-clé : Polyamide, Noir de carbone, conductivité électrique, Réseau, Déstructuration

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'introduction de noir de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux conducteurs de faible résistivité, la résistivité électrique diminuant avec la concentration en charges [1]. Cette évolution des propriétés électriques est due à la formation d'un réseau continu de charges conductrices. Ce phénomène peut être décrit par différents modèles de percolation [2]. Lorsque la concentration en charge augmente, la distance moyenne entre les particules diminue et permet le passage des électrons [3], ce qui entraîne la diminution de la résistivité du composite. Dans le cas de polyamides chargés de noir de carbone, la résistivité superficielle ρ_s est inférieure à $10^6 \Omega$ pour des taux de charges supérieurs à 18 %. La valeur de la résistivité du composite dépend non seulement du type de noir de carbone introduit [4], de sa quantité, mais aussi de l'état de dispersion des charges [5], résultant entre autres des conditions de mélange des produits [6, 7]. Afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de conduction dans les polymères chargés, il semble important de pouvoir caractériser le réseau de charges formé.

Cependant, l'une des difficultés rencontrées dans l'étude de ces matériaux est qu'à haut taux de charges l'observation du réseau par des techniques de microscopie est difficile. Par conséquent, d'autres techniques d'analyses sont nécessaires pour caractériser la dispersion, et la rhéologie peut apporter de nouveaux éléments. En effet, Wu et Zheng [8] et Wu et al. [9] ont réalisé des mesures en dynamique sur des composites polyéthylène haute densité/noir de carbone et ont montré une corrélation entre la percolation électrique et une percolation viscoélastique, caractérisée par des variations brusques du rapport des modules élastiques du compound et de la matrice à basse fréquence.

Dans ce travail, nous commencerons par présenter l'influence des paramètres de mélange sur les propriétés électriques. Puis nous étudierons le comportement rhéologique de produits chargés de 10 à 28 % (en masse) de noir de carbone et mélangés dans les mêmes conditions, afin d'établir une corrélation entre les propriétés rhéologiques et électriques. Enfin, nous comparerons les résultats rhéologiques de produits mélangés dans différentes conditions, afin de déterminer les conditions de mélange les plus favorables pour la conductivité.

2. Matériels et méthodes

2.1 Préparation des échantillons

Nous utilisons comme matrice un polyamide 12 Rilsan[®], additionné de renforçant choc. Le noir de carbone est de type Ensaco 250 (Timcal, Belgique). Il a une taille moyenne de particules de 45 μm , une surface spécifique BET de 62 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et se disperse uniquement dans le polyamide. Les taux de noir étudiés varient de 10 à 28 % en masse.

Les mélanges sont préparés dans un mélangeur interne Haake Rheomix 600P, avec des conditions différentes de vitesse de rotation des rotors (50, 100 et 200 tr/min), de temps de mélange (2, 4 et 10 min) et de températures de consigne (220, 240 et 270°C). Pour chaque paramètre, une condition moyenne a été fixée : 100 tr/min pour la vitesse, 4 min pour le temps et 240°C pour la température. Pour chaque mélangeage, on se place dans les conditions moyennes pour deux des paramètres et on fait varier le troisième paramètre à étudier.

Après chaque essai, le produit est récupéré et plusieurs plaques de dimensions 100 x 50 x 2 mm sont réalisées à l'aide d'une presse chauffante, à une température de 240°C et sous une pression de 15 MPa pendant 10 min.

2.2 Mesures de résistivité

Des électrodes de laque d'argent sont déposées sur les plaques pour améliorer le contact lors de la mesure. Des mesures de résistance sont effectuées pour chaque formulation, avec un mégohmmètre ISO Plus. On calcule la résistivité superficielle en utilisant la formule suivante :

$$\rho_s = (r \times L) / d \quad (1)$$

où r est la résistance mesurée, L la longueur des électrodes d'argent et d la distance entre les électrodes. Chaque mesure est effectuée trois fois (en trois points différents), sur deux échantillons (deux plaques) issus du même essai. La reproductibilité est très bonne (de l'ordre de 5 %) en dessous de $10^6 \Omega$, par contre la marge d'erreur est plus importante au dessus de $10^6 \Omega$ (une demi-décade au maximum). Ces essais sont réalisés sur une gamme de produits chargés de 10 à 26 % (en masse) de noir de carbone, ce qui permet ensuite de tracer une courbe de percolation électrique, traduisant le passage progressif d'un polymère isolant ($\rho_s \approx 10^{13} \Omega$) à un polymère parfaitement conducteur ($\rho_s \approx 10^2 \Omega$).

2.3. Mesures de rhéologie dynamique.

Les essais sont réalisés avec un rhéomètre Rheometrics RMS 800 en configuration plan-plan. Des pastilles de 25 mm de diamètre sont découpées dans les plaques fabriquées à partir de la matière mélangée. Les échantillons sont préalablement séchés une nuit à 80°C sous vide. Les mesures sont effectuées à 240°C sous azote, à une fréquence constante de 1 rad/s. Nous avons choisi 240°C car c'est la condition médiane de réalisation des échantillons sur le malaxeur, et 1 rad/s pour limiter le temps total de l'expérience (chaque point de mesure nécessite environ 6 s, ce qui donne un temps total de l'ordre de 3 minutes par balayage). Trois balayages consécutifs en déformation sont réalisés : le premier, de 0,5 à 100 % de déformation, permet de "déstructurer" le produit. Le deuxième, balayage retour de 100 à 0,5 % de déformation, permet de quantifier le niveau de "déstructuration". Enfin, le troisième, de nouveau de 0,5 à 100 %, mais après un temps de repos plus ou moins long, permet de mettre en évidence une éventuelle "restructuration". Dans les essais présentés ici, nous n'avons pas choisi d'étudier ce phénomène et le troisième balayage a toujours été démarré dès la fin du deuxième.

3. Influence des paramètres de mélange du mélangeur interne sur les propriétés électriques des polyamides chargés de noir de carbone

3.1 Courbes de percolation

L'étude des propriétés électriques est réalisée en traçant des courbes de percolation, représentant la résistivité en fonction du taux de noir de carbone pour une condition de mélange donnée. La Figure 1 présente un exemple caractéristique d'une courbe de percolation. Elle est constituée de trois zones distinctes. La première zone se situe pour des taux de charges faibles (inférieurs à 12 %). La résistivité est constante et sa valeur est celle d'un produit non chargé. C'est le plateau isolant.

La seconde zone se situe à des taux de charges compris entre 12 et 22 %. Elle correspond à une chute rapide de la résistivité sur 11 décades. C'est le saut de percolation, le matériau passe d'un état isolant à un état conducteur.

Enfin, la troisième zone est située à des taux de charges élevés (supérieurs à 25 %). La résistivité y est faible (moins de 100 Ω). C'est le plateau conducteur.

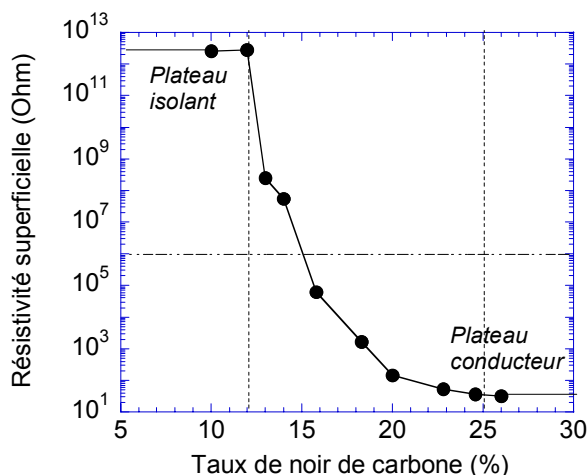


Figure 1. Courbe de percolation (% massique)
(240 °C, 100 tr/min et 4 min)

Pour l'application étudiée, on considèrera que le matériau est conducteur si sa résistivité superficielle est inférieure à $10^6 \Omega$. Sur la Figure 1, on atteint ce niveau de résistivité pour un taux de charges d'environ 15 %.

3.2 Influence de la température

Trois températures de régulation du malaxeur sont étudiées : 220, 240 et 270°C. La vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange sont constants. Leurs valeurs sont respectivement 100 tr/min et 4 min. Bien sûr, la température matière ne reste pas constante au cours du mélange. Elle augmente régulièrement par auto-échauffement et se stabilise, au bout de quatre à cinq minutes, à des valeurs voisines de 250, 265 et 290°C, pour les trois températures imposées de 220, 240 et 270°C.

Les courbes de percolation sont très proches pour les trois températures de consigne (Fig. 2). Cependant, on peut noter que, à même taux de charge, dans la zone du saut de percolation, plus la température de consigne est élevée, plus les produits sont conducteurs. Par conséquent, ces courbes semblent montrer qu'une température élevée favorise la formation d'un réseau conducteur. L'augmentation de la température engendre une viscosité moins importante de la matrice, ce qui semble faciliter la formation d'un réseau continu de noir de carbone dans la matrice polymère.

Les tendances sont peu marquées, cependant elles sont en accord avec les résultats présentés dans la littérature. En effet, Feller et Petitjean [6] ont étudié l'effet de la température sur les propriétés électriques d'une matrice poly(butylène terephthalate)/Pebax® chargée à 16 % en noir de carbone.

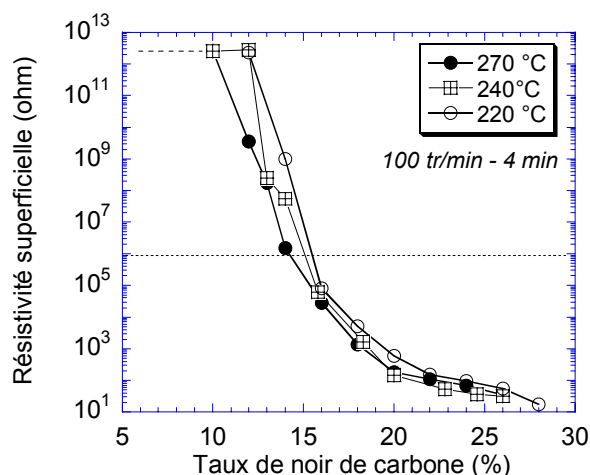


Figure 2. Influence de la température sur les courbes de percolation (% massique) (100 tr/min, 4 min. Températures : 220, 240 et 270°C).

Les produits sont mélangés dans une extrudeuse monovis à une vitesse de 25 tr/min, à trois températures de régulation : 240°C, 260°C et 280°C. En augmentant la température de consigne de 240°C à 260°C, la résistivité diminue d'un facteur 2. Elle ne bouge pas ensuite entre 260 et 280 °C. Le même résultat a été trouvé pour une vitesse de vis de 50 tr/min.

Ces résultats sont contraires aux résultats habituellement trouvés pour les problèmes de dispersion, pour lesquels la dispersion est favorisée par une température basse. Ce premier résultat nous montre donc que la formation d'un réseau de noir continu ne suit pas nécessairement une loi classique de dispersion.

3.3 Influence de la vitesse de rotation des rotors.

La Figure 3 présente les courbes de percolation tracées à trois vitesses de rotation des rotors différentes (50, 100 et 200 tr/min). On constate que plus la vitesse est élevée, plus les courbes sont décalées vers des taux de noir élevés. En effet, on atteint un niveau de résistivité de $10^6 \Omega$ pour un taux de charges de 14 % à 50 tr/min, et de 18 % à 200 tr/min. Par conséquent, l'augmentation de la vitesse défavorise la conductivité électrique.

On sait que l'augmentation de la vitesse génère une baisse de la viscosité de la matrice, à la fois par augmentation du cisaillement et de la température (par exemple, pour les essais à 14 %, les températures en fin d'essais étaient respectivement de 247, 260 et 278°C pour 50, 100 et 200 tr/min). L'effet positif d'un accroissement de température semble donc ici moins important que l'effet négatif entraîné par une augmentation des contraintes.

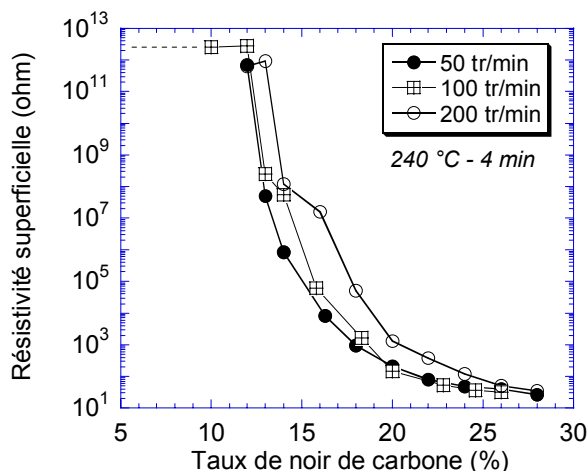


Figure 3. Influence de la vitesse de rotation des rotors sur les courbes de percolation (% massique) (240°C, 4 min. Vitesses des rotors : 50, 100 et 200 tr/min).

Dans la littérature, Das et al. [7] ont mélangé différents élastomères avec du noir de carbone dans un mélangeur interne et ont étudié l'influence des paramètres du procédé sur la résistivité. Dans le cas de la vitesse, ils observent les mêmes tendances que nous, à savoir que la conductivité est favorisée par des vitesses faibles. Les auteurs expliquent ces résultats par le fait que les fortes vitesses engendrent de forts taux de cisaillement qui endommageraient des structures présentes à des vitesses plus faibles.

Ceci montre clairement que la formation d'un réseau conducteur met en jeu des mécanismes différents de ceux mis en jeu lors de la dispersion. En effet, à nouveau, l'influence de la vitesse des rotors est inverse à celle observée en dispersion classique, à savoir qu'une vitesse de rotation élevée améliore la dispersion.

Ces résultats sont observés uniquement pour des taux de charges inférieurs à 24 % car, pour des taux de charges importants, le réseau de noir de carbone est très dense et l'influence des paramètres du procédé n'est plus visible.

3.3 Influence du temps de mélange

La Figure 4 présente les résultats concernant l'influence du temps de mélange sur les propriétés électriques. Trois temps de mélange sont étudiés (2, 4 et 10 min).

Les courbes de percolation tracées à partir des essais réalisés avec des temps de mélange de 2 min et 4 min sont quasiment superposées. Ceci indique que les réseaux sont équivalents en terme de continuité. En revanche, la courbe de percolation tracée pour un

temps de mélange de 10 min est décalée vers des résistivités plus importantes. Par conséquent, un

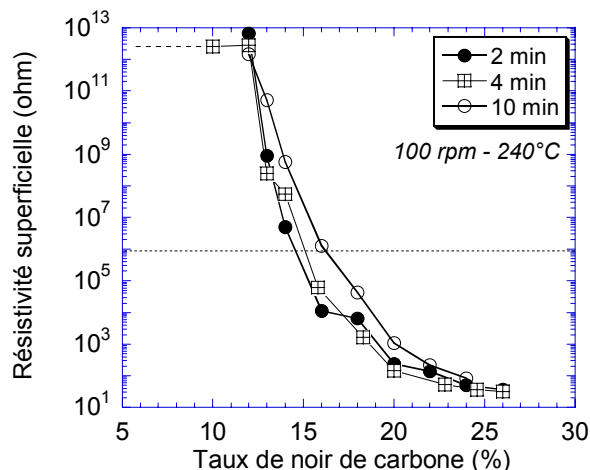


Figure 4. Influence du temps de mélange sur les courbes de percolation (% massique) (240°C, 100 tr/min. Temps de mélange : 2, 4 et 10 min).

temps de mélange trop long semble endommager les structures formées. A nouveau, la tendance observée est inverse à celle obtenue dans le cas d'une dispersion classique.

Dans leur étude, Das et al. [7] ont travaillé sur une gamme de temps allant de 2 à 10 min. Ils montrent que la résistivité commence par diminuer lors des premiers instants du mélangeage, puis elle augmente avec le temps de mélange. Ils attribuent ce phénomène à la formation d'un réseau conducteur aux tous premiers instants du mélangeage, puis à la destruction par le cisaillement des structures formées initialement. Ces résultats sont en accord avec les résultats présentés ici. De même, Tchoudakov et al. [10], sur des mélanges noir de carbone / polypropylène / polyamide, indiquent une augmentation de la résistivité lorsque le temps de mélange augmente entre 1 et 15 min.

L'ensemble des courbes de percolation est présenté Figure 5. En faisant varier les paramètres de mise en oeuvre, on atteint une résistivité de $10^6 \Omega$ pour des taux de noir de carbone compris entre 14 et 18 %. Les trois conditions les plus favorables sont 50 tr/min, 4 min et 240°C, 100 tr/min, 2 min et 240°C, et 100 tr/min, 4 min et 270°C.

Les influences observées sont faibles car la gamme de paramètres choisie est peu étendue. Cependant, ces résultats sont en accord avec les travaux de Pécastaings [11] qui a montré, à l'aide d'images réalisées au résiscope, une diminution du nombre de chemins conducteurs avec l'intensité du mélangeage. Au regard de ces résultats, il est clair que l'influence des conditions de mise en oeuvre reste difficile à

caractériser car la gamme de paramètres choisie est peu étendue, mais ces résultats montrent que les pa-

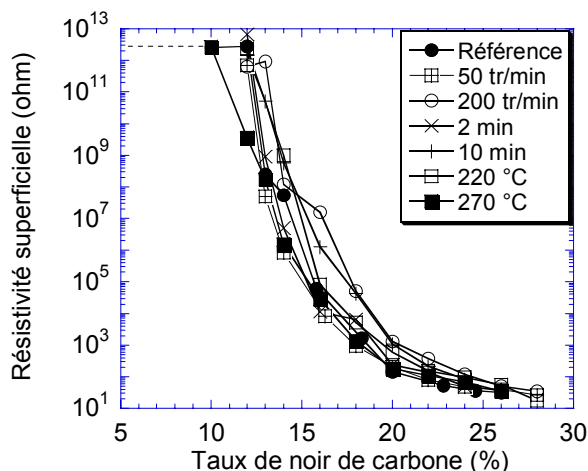


Figure 5. Influence des paramètres de mélange sur les courbes de percolation (% massique). Courbe de référence : 240°C, 100 tr/min et 4 min. Puis, variation des paramètres température : 220°C, 270°C ; vitesse de rotation des rotors : 50 tr/min, 200 tr/min et temps de mélange : 2, 10 min.

paramètres favorisant une faible résistivité sont contraires aux conditions optimales de dispersion classique. En effet, ceci semble indiquer que la formation d'un réseau conducteur nécessite de faibles cisaillements, de fortes températures et des temps courts.

4. Caractérisation rhéologique

4.1. Résultats pour une formulation chargée à 16 % en noir de carbone

La Figure 6 présente les résultats des trois balayages consécutifs réalisés sur un produit chargé à 16 % de noir de carbone, mélangé dans les conditions de référence (100 tr/min, 4 min, 240°C). Seul le module élastique est représenté, le module visqueux présentant les mêmes tendances, mais avec une amplitude plus faible.

Sur le premier balayage, on observe un module élevé et un domaine linéaire très réduit (γ limite $\approx 0,60$ %). On observe ensuite une chute du module élastique sur toute la gamme de déformation lors du balayage retour et du deuxième balayage aller. Cette diminution du module est supposée être due à une évolution de la structure du réseau de charges du matériau initial [12]. Bien entendu, le même traitement effectué sur la matrice non chargée conduit à des trajets aller-retour parfaitement superposables. Cette hypothèse de "déstructuration" du réseau initial est aussi confortée par le fait que,

lors du deuxième balayage aller, le domaine linéaire est très sensiblement agrandi (γ limite ≈ 5 %).

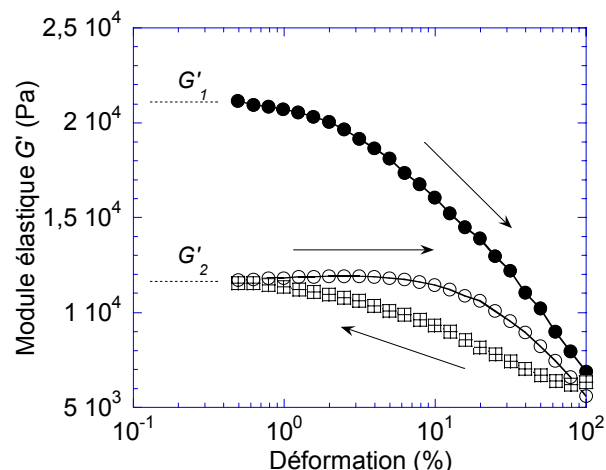


Figure 6. Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation, sur un polyamide chargé avec 16 % en masse de noir de carbone.

Les écarts entre les deux balayages aller, en particulier les valeurs initiales, notées G'_1 et G'_2 , vont donc permettre de caractériser le réseau de noir. De plus, on va calculer une valeur notée $\Delta G'/G'$, telle que :

$$\frac{\Delta G'}{G'} = \frac{G'_1 - G'_2}{G'_1} \quad (2)$$

où G'_1 est la valeur du module élastique du domaine linéaire du premier balayage et G'_2 celle du troisième balayage.

Dans certains systèmes tels que polypropylène/silice ou polystyrène/silice, il a été montré qu'une étape de recristallisation, entre deux balayages consécutifs en déformation de 0.01 à 100 %, permet d'obtenir un recouvrement total des modules [13]. Ceci montrerait que la cristallisation aide à la réorganisation du réseau de charges. Dans notre étude, une étape de recristallisation (refroidissement jusqu'à 50°C, à une vitesse de 10°C/min, palier de 3 min à 50°C, puis remontée à 240°C) entre le second et le troisième balayage en déformation n'a pas permis d'observer le recouvrement total des modules, comme le montre la Figure 7. On peut alors supposer que les déformations appliquées lors du premier balayage ont engendré certaines modifications non réversibles dans le réseau de noir de carbone. Dans la suite, le second balayage ne sera jamais suivi d'une étape de recristallisation et la valeur de G'_2 sera donc celle correspondant à la fin du balayage retour.

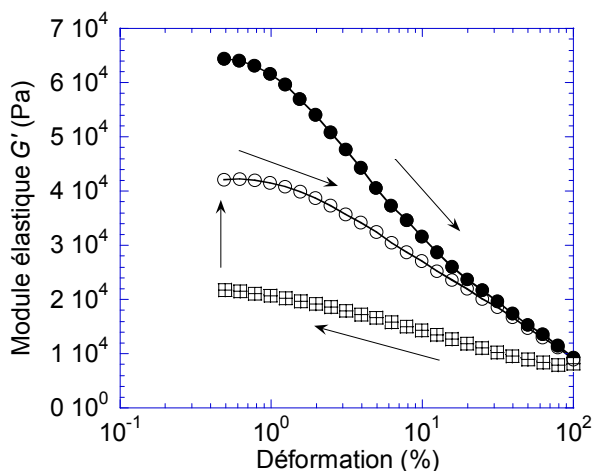


Figure 7. Balayages en déformation pour un mélange chargé à 20 % en masse de noir de carbone. Etape de recristallisation entre les balayages 2 et 3.

4.2. Résultats pour une gamme de formulations chargées de 10 à 26 % de noir de carbone

Cette étude est réalisée avec des produits chargés de 10 à 26 % de noir de carbone, fabriqués dans les conditions de mélange standard (240°C, 100 tr/min et 4 minutes). Les Figures 8 et 9 présentent les résultats obtenus pour des produits chargés respectivement à 13 et 26 % de noir. On constate que plus le produit est chargé, plus la valeur du module G'_1 est importante. Bar-Chaput et Carrot [14] ont aussi montré que la valeur du module de plateau est dépendante de l'état de dispersion et de la taille des charges. De plus, le domaine linéaire est quasi-inexistant dans cette gamme de déformation pour le produit chargé à 26 %, alors qu'il est de 3 % pour le produit chargé à 13 %. Plus le mélange est chargé, plus le domaine linéaire est réduit.

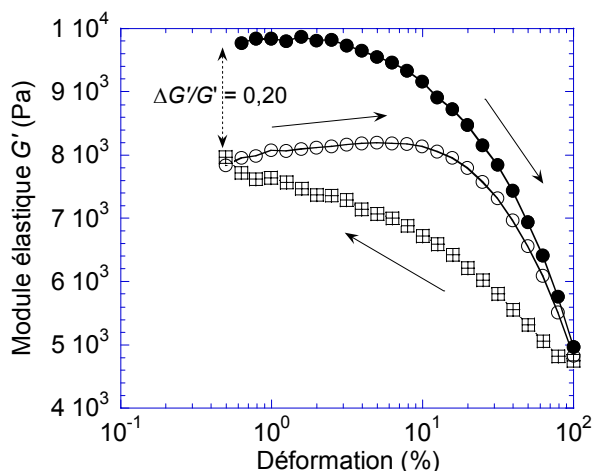


Figure 8. Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation sur un polyamide chargé avec 13 % en masse de noir de carbone.

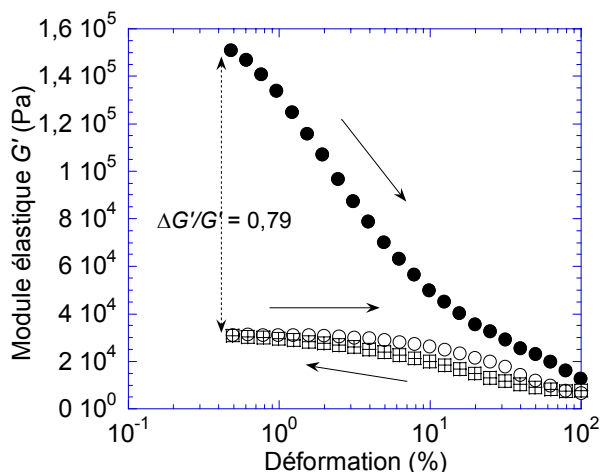


Figure 9. Evolution du module élastique lors de trois balayages consécutifs en déformation sur un polyamide chargé avec 26 % en masse de noir de carbone.

En traitant les courbes obtenues pour des produits ayant la même résistivité, mais des taux de charges et des conditions de mélanges différents, on constate que les domaines linéaires des courbes du premier balayage sont similaires (Fig. 10). Le domaine linéaire semble donc bien dépendre du niveau d'organisation du réseau.

On constate également que l'écart entre les valeurs de G'_1 et G'_2 augmente avec le taux de charges. La déstructuration induite par les déformations appliquées dépend donc du réseau initial.

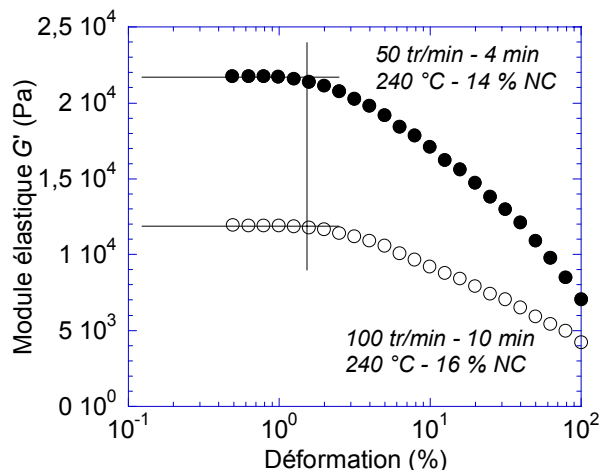


Figure 10. Domaines linéaires de deux mélanges de même résistivité (1 MΩ), mais ayant été mélangés dans deux conditions différentes et ayant deux taux de noir différents.

Afin d'évaluer ce comportement, la Figure 11 présente l'évolution de $\Delta G'/G'$ (Eq. (2)) en fonction du pourcentage de noir de carbone. Cette courbe est superposée à la courbe de percolation électrique des produits testés, qui représente la résistivité superficielle en fonction du taux de noir de carbone.

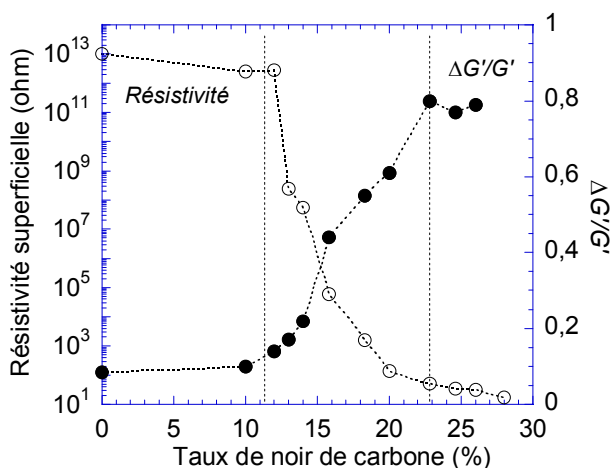


Figure 11. Courbes représentant la résistivité superficielle et les valeurs de $\Delta G'/G'$ en fonction du pourcentage en masse de noir de carbone.

Les deux courbes sont symétriques. On observe trois zones distinctes. La zone 1 correspond à un taux de noir de carbone inférieur à 12 % : les valeurs de $\Delta G'/G'$ sont faibles et constantes. La résistivité électrique est également constante, à une valeur voisine de $10^{13} \Omega$. La seconde zone est située à des pourcentages de charges compris entre 12 et 22 %. Les valeurs de $\Delta G'/G'$ augmentent et la résistivité diminue. Cette zone, où les mélanges deviennent conducteurs, correspond au saut de percolation. Enfin, la troisième zone est située à des taux de noir de carbone supérieurs à 22 %. Les valeurs de $\Delta G'/G'$ et de résistivité sont constantes, c'est le plateau conducteur.

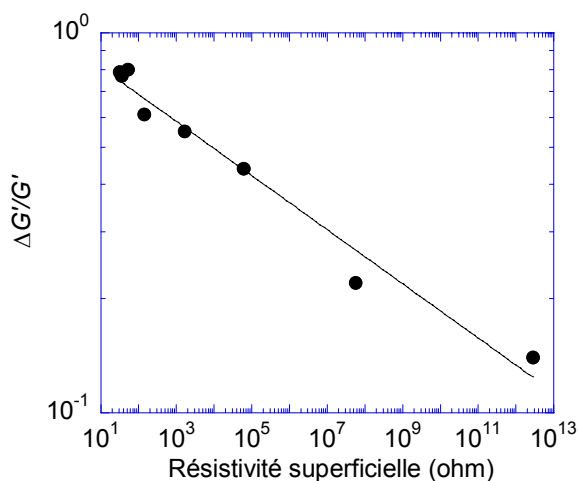


Figure 12. Evolution de $\Delta G'/G'$ avec la résistivité superficielle.

On voit donc une corrélation très nette entre le paramètre $\Delta G'/G'$ mesuré en rhéométrie et les propriétés conductrices des mélanges chargés de noir de carbone. La Figure 12 confirme cette

corrélation et semble montrer que la dépendance entre $\Delta G'/G'$ et la résistivité peut être exprimée par une loi puissance.

On peut également suivre l'évolution de la chute du module lors des balayages successifs en traçant G'_1 en fonction de G'_2 (Fig. 13). On distingue deux comportements distincts. Pour les modules faibles (taux de charges faibles), les points suivent une droite de pente proche de 1. G'_1 et G'_2 sont du même ordre de grandeur, ce qui signifie que la déformation induite par les balayages n'engendre quasiment pas d'évolution du module. Le comportement est ici contrôlé par la matrice et aucune structure n'est encore mise en place. En revanche, pour les modules élevés (forts taux de noir), on peut tracer une droite de pente inférieure à 1. Ceci signifie donc que les modules ont évolué entre le premier et le second balayage aller. La déformation a modifié le réseau, et l'écart à la droite initiale nous renseigne sur la "robustesse" de celui-ci. On peut également remarquer que la rupture de pente a lieu ici pour un taux de 18 % de noir de carbone, ce qui correspond au seuil de percolation. Ceci confirme le fait que l'évolution des modules serait liée à une évolution de la structure percolée.

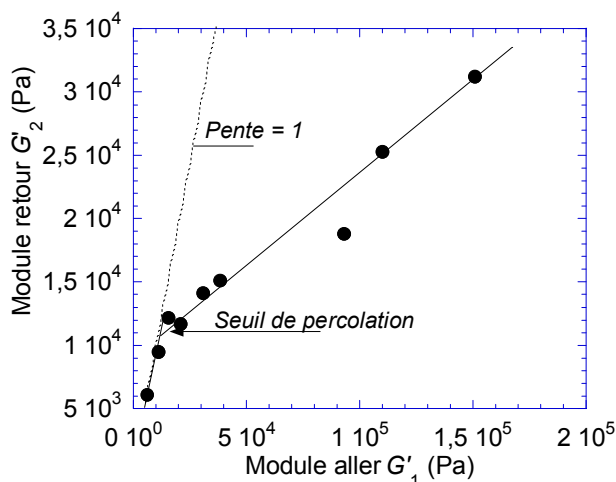


Figure 13. Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone et mélangés dans les conditions de référence (100 tr/min, 240°C, 4 min)

Par conséquent, l'ensemble de ces résultats montre nettement une évolution des propriétés rhéologiques lors de la transition électrique, et conforte l'hypothèse d'une corrélation entre les propriétés électriques et rhéologiques. Les mesures rhéologiques peuvent donc être utilisées pour caractériser le réseau de charges (solidité du réseau et niveau de percolation).

4.3. Influence des conditions de mélange sur les résultats rhéologiques.

Nous avons voulu utiliser les mesures rhéologiques pour caractériser le réseau de charges formé dans différentes conditions de mise en œuvre.

Les courbes représentant les valeurs de G'_1 en fonction de G'_2 s'avèrent être les plus discriminantes pour comparer les conditions de mélange. Nous avons vu dans la partie précédente que l'écart entre les deux pentes caractérise la capacité du réseau à résister à une déformation. On peut donc classer les conditions de mélange en caractérisant le réseau et sa résistance à la déformation. Les droites tracées donneront les tendances observées.

Dans le cas de la vitesse de mélange (Fig. 14), la condition la plus favorable est 50 tr/min, puis 100 tr/min et enfin 200 tr/min. Ce classement correspond au classement établi pour les conditions de mélange (Fig. 3).

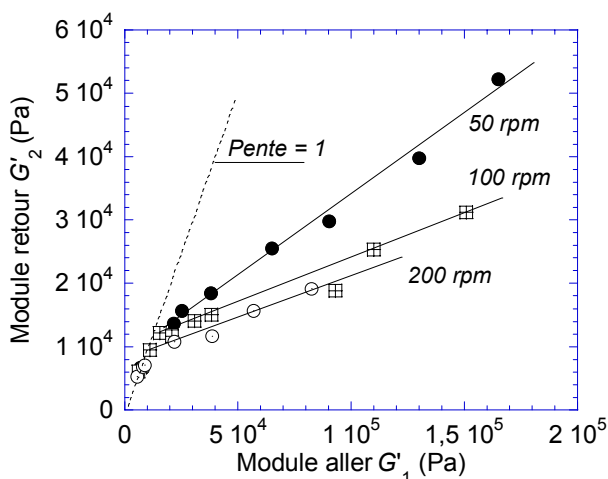


Figure 14. Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (240°C, 4 min, et trois vitesses : 50, 100 et 200tr/min).

Dans le cas des temps de mélange (Fig. 15), le classement est le suivant : 2 min, 4 min et 10 min. Ceci correspond également à l'ordre établi lors de l'étude sur l'influence des paramètres sur la résistivité (Fig. 4).

Enfin, dans le cas des températures (Fig. 16), le classement est 220°C, 240°C, puis 270°C. Dans ce cas, l'ordre établi lors des courbes de percolation n'est pas respecté (Fig. 2). Nous n'avons pas aujourd'hui d'interprétation claire de ce résultat. Il faut toutefois garder en mémoire que les mesures électriques sont réalisées à l'ambiante, alors que la caractérisation rhéologique est faite à haute température.

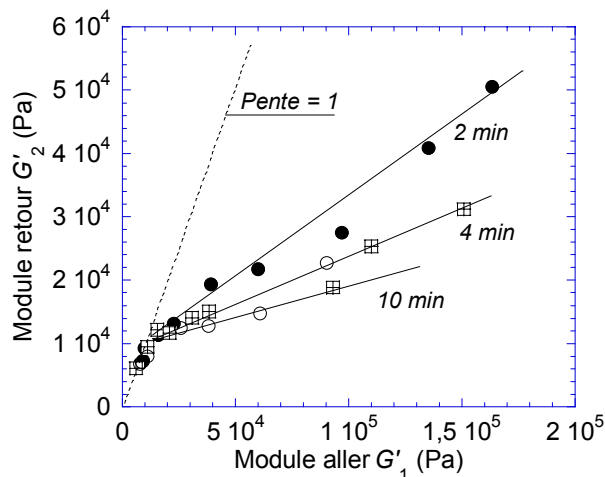


Figure 15. Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (240°C, 100 tr/min, et trois temps de mélange : 2, 4 et 10 min).

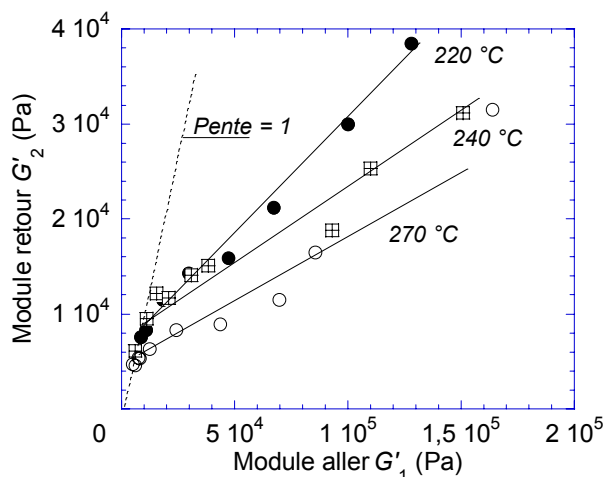


Figure 16. Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour une gamme de produits chargés de 10 à 26 % en masse de noir de carbone (100 tr/min, 4 min, et trois températures : 220, 240 et 270 °C).

En superposant l'ensemble des courbes représentant G'_1 en fonction de G'_2 , on peut établir un classement des conditions de mélange (des plus favorables aux moins favorables) générant les réseaux les plus résistants à la déformation (Fig. 17). Le classement est le suivant : 50 tr/min, 2 min, 220°C, la condition de référence, puis 10 min, 200 tr/min, et 270°C.

On observe que la condition de référence se situe au milieu du classement. On remarque également que les conditions en vitesse et en temps permettant d'obtenir le réseau le plus résistant (50 tr/min et 2 min) sont également les conditions qui améliorent la conductivité électrique.

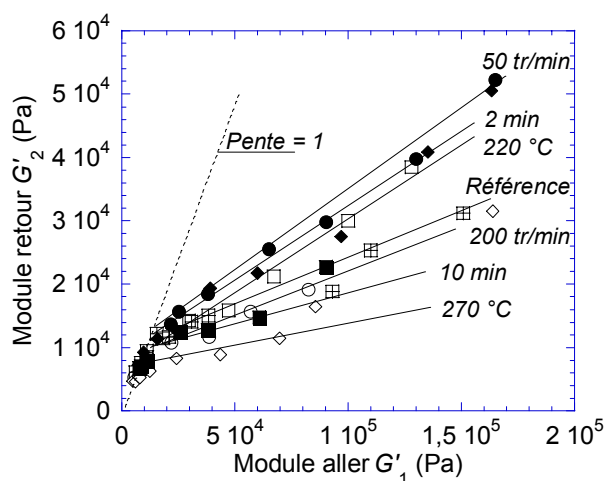


Figure 17. Evolution de G'_2 en fonction de G'_1 pour différentes conditions de vitesse de rotation des rotors (50 tr/min, 100 tr/min, 200 tr/min), de température de consigne (220°C, 240°C, 270°C) et de temps de mélange (2 min, 4 min, 10 min).

5. Conclusions

Un travail préliminaire sur l'influence des conditions de mélange du mélangeur interne sur la résistivité des compounds a montré que les paramètres du procédé ont une influence limitée sur les propriétés électriques des mélanges. Cependant, des tendances ont pu être dégagées. Les conditions favorables sont une vitesse faible, une température élevée et un temps court.

Des mesures rhéologiques, faites de balayages successifs en déformation, ont permis de caractériser la solidité du réseau de noir carbone et d'évaluer le niveau de percolation de la structure, en exploitant l'évolution des modules au cours des différents balayages. En comparant ces mesures aux valeurs de résistivité des compounds, on a pu montrer une corrélation entre les propriétés électriques et les propriétés rhéologiques.

Toutefois, comme expliqué dans le texte, les mesures de résistivité ont jusqu'ici été faites à température ambiante, alors que les mesures rhéologiques étaient réalisées à 240°C. Or, il est bien connu que les propriétés électriques sont sensibles à la température [15]. C'est pourquoi nous avons récemment démarré des essais de mesure simultanée des propriétés rhéologiques et électriques, dont les premiers résultats confirment bien les résultats présentés ici [16].

5-Références

- [1] Medalia A.I., Electrical conduction in carbon black composites, *Rubber Chem. Tech.*, 59, 432-454 (1986).
- [2] Lux F., Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials, *J. Mat. Sci.*, 28, 285-301 (1993).
- [3] Kohjiya S., Katoh A., Shimanuki J., Hasegawa T., Ikeda Y., Nanostructural observation of carbon black dispersion in natural rubber matrix by three dimensional transmission electron microscopy, *J. Mat. Sci.*, 40, 2553-2555 (2005).
- [4] Boonstra B. B., Medalia I. A., Effect of carbon black dispersion on the mechanical properties of rubber vulcanizates, *Rubber Chem. Tech.*, 36, 115-42 (1963).
- [5] Yu J., Zhang L.Q., Rogunova M., Summers J., Hiltner A., Baer E., Conductivity of polyolefins filled with high-structure carbon black, *J. Appl. Polym. Sci.*, 98, 1799-1805 (2005).
- [6] Feller J.F., Petitjean E., Conductive polymer composites (CPC) : influence of processing conditions, shear rates and temperatures on electrical properties of poly(butylene terephthalate)/poly(amide12-b-tetramethyleneglycol) - carbon black blends, *Macromol. Symp.*, 203, 309-315 (2003).
- [7] Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D., Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites, *Carbon*, 40, 807-816 (2002).
- [8] Wu G., Zheng Q., Estimation of the agglomeration structure for conductive particles and fiber-filled high-density polyethylene through dynamic rheological measurements, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 42, 1199-1205 (2004).
- [9] Wu G., Lin J., Zheng Q., Zhang M., Correlation between percolation behavior of electricity and viscoelasticity for graphite filled high density polyethylene, *Polymer*, 47, 2442-2447 (2006).
- [10] Tchoudakov R., Breuer O., Narkis M., Siegmans A., Conductive polymer blends with low carbon black loading: polypropylene/polyamide, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1336-1346 (1996).
- [11] Pecastaings, G., *Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone*, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2005).
- [12] Vergnes B., Della Valle G., Colonna P., Rheological properties of biopolymers and applications to cereal processing, in : *Characterization of Cereals and Flours*, G. Galetunk, K.J. Breslauer, Eds., Marcel Dekker, New York (2003).
- [13] Cassagnau P., Mélis F., Non-linear viscoelastic behaviour and modulus recovery in silica filled polymer, *Polymer*, 44, 6607-6615 (2003).

- [14] Bar-Chaput S., Carrot C., Rheology as a tool for the analysis of the dispersion of carbon filler in polymers, *Rheol. Acta*, 45, 339-347 (2006).
- [15] M. Narkis, A. Vaxman, Resistivity behaviour of filled electrically conductive crosslinked polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1639-1652 (1984).
- [16] Leboeuf M., Ghamri N., Brulé B., Vergnes B., Correlation between rheological and electrical behaviours of conductive polyamides filled with carbon black, 4th *Annual European Rheology Conference*, Napoli (2007).

[Abridged English version]

Rheological behaviour and electrical conductivity of polyamides filled with carbon black

The introduction of carbon black in a polyamide matrix allows one to obtain conductive materials, due to the formation of a filler network. Resulting electrical properties depend among other of the processing conditions. In a first part, we investigate the influence of mixing conditions on electrical conductivity. Then, in a second part, we try to characterize the conducting network by rheological measurements and to establish relationships between rheological parameters and electrical properties. For that purpose, we propose to perform successive strain sweep experiments at constant frequency, from 0.5 to 100%, then from 100 to 0.5 %, and finally again from 0.5 to 100 %. Between two successive strain sweeps, we observe a drop in the moduli values that can be attributed to the breakdown of the carbon black network. A clear relationship is established between rheological and electrical properties of the compounds.