



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2002/08/05
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2003/02/20
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2011/01/11
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2004/02/05
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2002/002804
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2003/014431
(30) Priorité/Priority: 2001/08/08 (FR0110611)

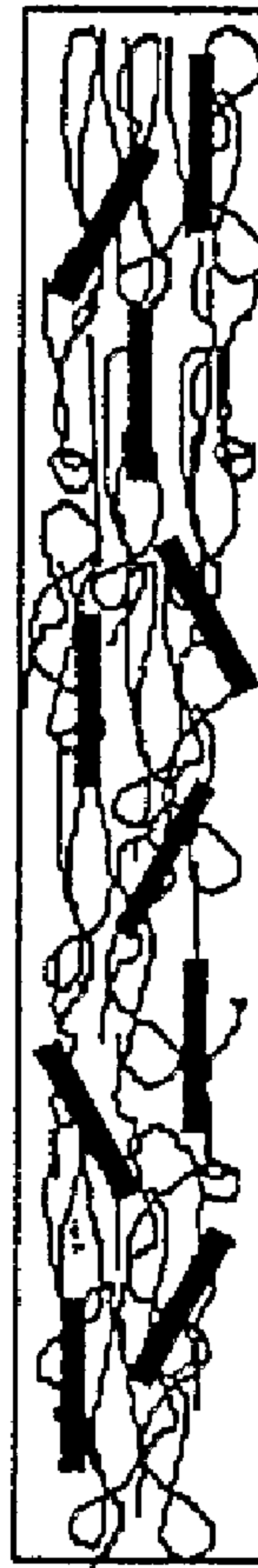
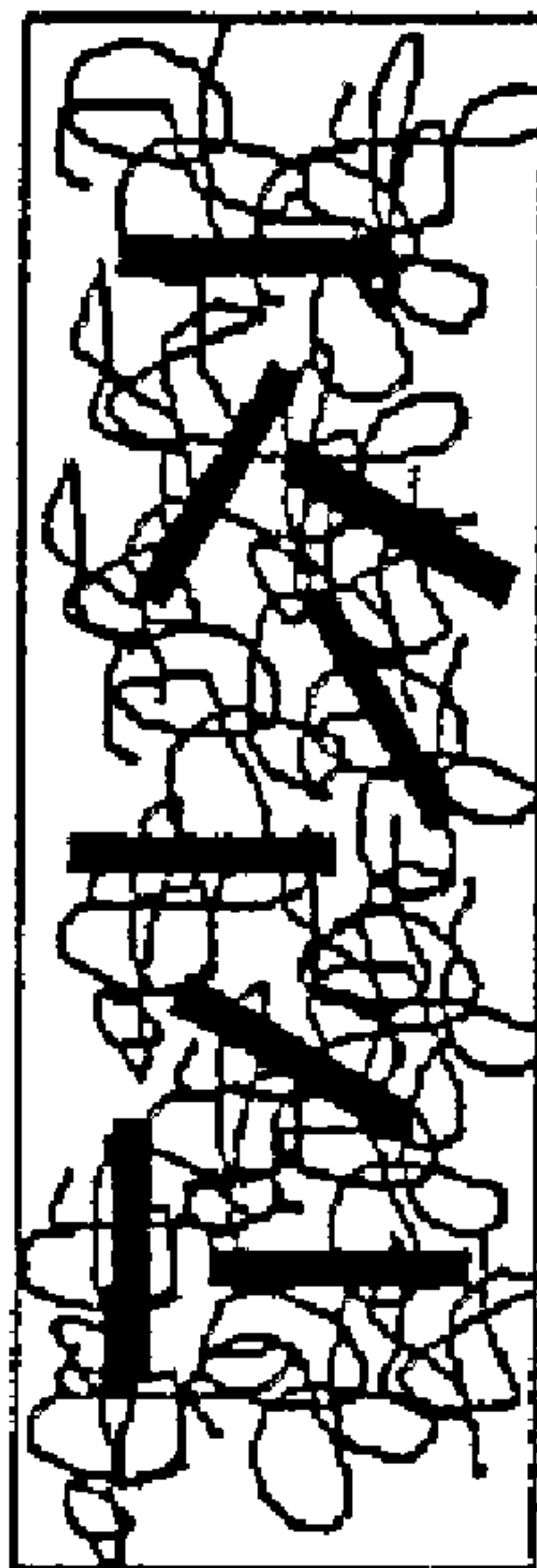
(51) Cl.Int./Int.Cl. *D01D 5/00* (2006.01),
D01F 1/10 (2006.01), *D01F 6/14* (2006.01),
D01F 9/12 (2006.01), *D02J 1/22* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
POULIN, PHILIPPE, FR;
VIGOLO, BRIGITTE, FR;
LAUNOIS, PASCALE, FR;
BERNIER, PATRICK, FR

(73) Propriétaire/Owner:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.), FR

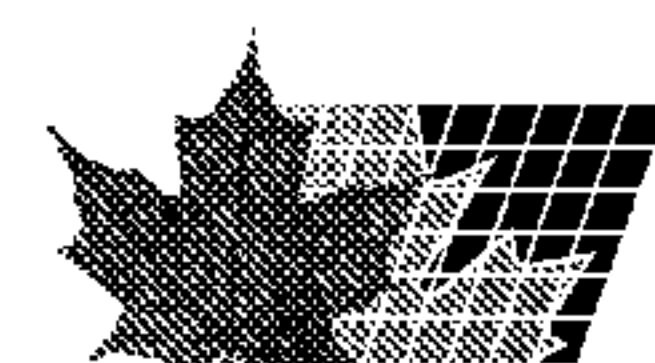
(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : PROCEDE DE REFORMAGE DE FIBRES COMPOSITES ET APPLICATIONS
(54) Title: COMPOSITE FIBRE REFORMING METHOD AND USES



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé de reformage de fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant, caractérisé en ce qu'il comprend: des moyens pour déformer, à froid à température ambiante ou à une température légèrement



(57) **Abrégé(suite)/Abstract(continued):**

supérieure à la température ambiante, ledit polymère de ladite fibre, et des moyens d'application, sur ladite fibre, de contraintes mécaniques.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
20 février 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/014431 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : **D01D 5/00**,
D02J 1/22, D01F 6/14, 1/10, 9/12(74) Mandataires : **PEAUCELLE, Chantal** etc.; Cabinet Ar-
mengaud Aine, 3, avenue Bugeaud, F-75116 Paris (FR).(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02804(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international : 5 août 2002 (05.08.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0110611 8 août 2001 (08.08.2001) FR(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCI-
ENTIFIQUE (C.N.R.S.)** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange,
F-75794 Paris Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **POULIN,
Philippe** [FR/FR]; 75 Avenue du Maréchal Leclerc,
F-33400 Talence (FR). **VIGOLO, Brigitte** [FR/FR];
Appt. 82 Rés. "Belle Epoque", 17, rue Manon Cormier,
F-33000 Bordeaux (FR). **LAUNOIS, Pascale** [FR/FR];
16, résidence du parc d'Ardenay, F-91120 Palaiseau (FR).
BERNIER, Patrick [FR/FR]; "La Baylière", 5 Avenue du
11 Novembre, F-34160 Castries (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITE FIBRE REFORMING METHOD AND USES

(54) Titre : PROCEDE DE REFORMAGE DE FIBRES COMPOSITES ET APPLICATIONS

(57) Abstract: The invention concerns a method for reforming composite fibres comprising colloidal particles and at least a binding and/or crosslinking polymer, characterised in that it comprises: means for deforming, by cold process at room temperature or at a temperature slightly higher than room temperature, said polymer of said fibre, and means for applying, on said fibre, mechanical stresses.

(57) Abrégé : Procédé de reformage de fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant, caractérisé en ce qu'il comprend: des moyens pour déformer, à froid à température ambiante ou à une température légèrement supérieure à la température ambiante, ledit polymère de ladite fibre, et des moyens d'application, sur ladite fibre, de contraintes mécaniques.



WO 03/014431 A1

**"Procédé de reformage de fibres
composites et applications"**

La présente invention concerne d'une manière générale le
5 post-traitement de fibres composites et en particulier un
nouveau procédé de reformage de fibres composites
comprenant des particules colloïdales et au moins un
polymère liant et/ou pontant, l'utilisation du procédé et
les fibres reformées obtenues par ledit procédé.

10

On entend par particules colloïdales au sens de
l'invention, les particules définies selon les normes
internationales de l'UICPA comme étant des particules dont
la taille est comprise entre quelques nanomètres et
15 quelques micromètres.

On sait, que de manière générale, les propriétés des fibres
composites, dépendent de façon critique de la structure et
de l'arrangement de leurs composants et en particulier des
20 particules qui les composent. Les principaux paramètres qui
vont alors gouverner les propriétés de la fibre sont
l'enchevêtrement des particules, leur orientation et enfin
l'intensité des éventuelles forces cohésives entre les
particules.

25

Comme dans les fibres textiles classiques, l'enchevêtrement
peut être modifié en torsadant plus ou moins la fibre et,
comme dans le cas des fibres polymères classiques,
l'orientation des particules doit pouvoir être modifiée en
30 exerçant des tractions sur la fibre, qui peuvent être
produites, par exemple, par un processus d'extrusion.
Classiquement, pour de telles fibres polymères, ces
alignements ou orientations sont obtenus à chaud. En effet,

à haute température, la fibre devient déformable et les chaînes de polymères plus mobiles peuvent alors être orientées par la traction exercée sur les fibres.

- 5 Ces modifications structurales ou reformage nécessitent que la fibre soit suffisamment déformable, mais toutefois assez résistante de façon à subir des actions mécaniques dans des conditions simples. Dans le cas des fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un
- 10 polymère liant et/ou pontant, on applique en général les procédés connus de reformage de fibres à chaud. Ces méthodes nécessitent donc de travailler au moins à la température de transition vitreuse du polymère, de manière à l'assouplir et favoriser les possibilités de mouvement
- 15 des particules dans/avec le polymère. Il s'ensuit une consommation énergétique importante et un équipement particulier permettant de travailler à ces températures qui sont en général suffisamment élevées pour favoriser les oxydations. Par ailleurs, ces montées en température
- 20 peuvent occasionner une dégradation, si infime soit elle, du polymère ou des particules constituant ladite fibre, principalement par oxydation des constituants du polymère ou des particules, dégradation qui peut s'avérer à la
- 25 longue préjudiciable à la bonne tenue de la fibre et à sa cohésion. Cette dégradation est proportionnelle à la durée du traitement et fonction des différents groupements chimiques terminaux du polymère et des constituants des particules.
- 30 L'invention se propose donc de remédier à ces inconvénients en fournissant un procédé de reformage de fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant d'une mise en œuvre

particulièrement simple, ne nécessitant pas ou peu d'énergie, préservant l'intégrité de tous les constituants de la fibre et ne demandant pas l'installation d'un équipement particulier.

5

A cet effet et conformément à l'invention, un procédé de reformage des fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant comprend :

10

- des moyens pour déformer, à froid, à température ambiante, ou à une température légèrement supérieure à la température ambiante, ledit polymère de ladite fibre, et

15

- des moyens d'application, sur ladite fibre, de contraintes mécaniques.

20

En effet, les inventeurs ont découvert, ce qui fait l'objet de l'invention, que ces fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant pouvaient parfaitement être traitées "à froid" ou encore à température ambiante ou même légèrement à la température ambiante par l'utilisation de moyens simples de déformation dudit polymère pontant et/ou liant.

25

On entend par reformage à froid, à température ambiante ou à température légèrement supérieure à la température ambiante tout traitement des fibres appliquées dans ledit procédé à une température allant de 0°C à une température légèrement supérieure à l'ambiante celle-ci étant généralement considérée comme étant de l'ordre de 20 à 30 25°C. Des températures supérieures sont avantageusement comprises entre 25°C et 50°C.

De manière préférentielle, lesdits moyens pour déformer ledit polymère sont constitués par un ajout de plastifiant.

En effet, la plupart des polymères ont des affinités pour
5 certains plastifiants appliqués à froid qui, permettent d'assouplir leur conformation.

Une autre possibilité de déformation de ces polymères consiste en une immersion de ladite fibre dans un solvant
10 ou un mélange de solvants tel que la solubilité réciproque dudit polymère dans ledit solvant ou ledit mélange de solvants conditionne l'optimisation desdites contraintes mécaniques appliquées.

15 De manière avantageuse, et selon les contraintes mécaniques auxquelles on souhaite soumettre la fibre, ledit solvant est choisi parmi les solvants dans lequel le polymère est soluble ou partiellement soluble.

20 La fibre est alors assouplie par solubilisation partielle du polymère et devient donc facilement malléable et transformable.

Selon un autre mode de mise en œuvre du procédé, ledit
25 solvant est choisi parmi les solvants dans lequel le polymère est insoluble ou pratiquement insoluble.

En effet, si l'on souhaite soumettre la fibre à des contraintes importantes sans risquer de la rompre ou de la
30 détériorer de manière définitive, il est souhaitable de ne pas dissoudre complètement ledit polymère mais simplement de le solvater partiellement de manière à lui conférer une certaine souplesse et donc autoriser l'application de

contraintes mécaniques, tout en maintenant sa cohésion.

En effet, un des avantages du procédé selon l'invention est que la solvatisation d'une fibre composite comprenant des
5 particules et au moins un polymère liant et/ou pontant autorise le mouvement des particules les unes par rapport aux autres sans détruire la cohésion du polymère liant et/ou pontant du fait des forces de pontage existant entre le polymère et les particules.

10

Une fibre classique constituée de particules dans une matrice polymérique soumise au procédé selon l'invention conduirait à la dissolution complète du polymère et donc à une destruction de la fibre.

15

Bien entendu, le procédé pourra être mis en œuvre en choisissant comme solvant tous les mélanges volumiques et/ou pondéraux d'au moins un solvant dans lequel le polymère est soluble ou partiellement soluble et d'au moins
20 un solvant dans lequel le polymère est insoluble ou pratiquement insoluble.

Ainsi, toute une gamme de déformation est alors obtenue, permettant l'application d'une gamme correspondante de
25 contrainte fonction des propriétés désirées de la fibre finale.

De manière avantageuse, ledit solvant pourra contenir au moins un agent réticulant.

30

En effet, ledit polymère pouvant être particulièrement soluble dans certains solvants, l'ajout d'un agent réticulant conduira au durcissement dudit polymère tout en

évitant les glissement sans réorientation desdites particules colloïdales qui risque de se produire si ledit polymère est rendu trop plastique puisque le polymère ne joue pas ici le rôle de matrice mais qu'il est par
5 définition liant et/ou pontant entre les particules. On a alors une rigidification dudit polymère qui autorise alors une meilleure transmission des contraintes mécaniques appliquées à la fibre et par incidence aux particules colloïdales dont on souhaite la réorientation à
10 l'intérieure de ladite fibre. Ces agents réticulant seront, bien entendu, choisis en fonction de la nature dudit polymère et de celle dudit solvant. Ils pourront par exemple être des sels ou des composés organiques.

15 Préférentiellement et en fonction du polymère, les solvants utilisés pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention seront choisis parmi l'eau, l'acétone, les éthers, le diméthylformamide, le tetrahydrofurane, le chloroforme, le toluène, l'éthanol, et/ou les solutions aqueuses dont le pH
20 et/ou les concentrations en éventuels solutés sont contrôlés.

De préférence, ledit polymère sera choisi parmi les polymères s'adsorbant sur lesdites particules colloïdales.

25

Par exemple, les polymères liants et/ou pontant selon l'invention seront choisis parmi le polyvinylalcool, les polymères flocculants couramment utilisés dans l'industrie de dépollution des effluents liquides, comme les
30 polyacrylamides, qui sont des polymères neutres, les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique, qui sont chargés négativement, les copolymères d'acrylamide et de monomère cationiques, qui sont chargés positivement, les

polymères inorganiques à base d'aluminium, et/ou les polymères naturels comme le chitosan, le guar et/ou l'amidon.

- 5 On pourra également choisir comme polymère un mélange de polymères chimiquement identiques mais se différenciant les uns des autres par leur masse moléculaire.

De manière préférentielle, ledit polymère est du
10 polyvinylalcool (PVA), couramment utilisé lors de la synthèse de fibres composites comprenant des particules et au moins un polymère liant et/ou pontant.

Plus particulièrement encore, ledit polymère est du
15 polyvinylalcool de masse molaire comprise entre 10 000 et 200 000.

Dans le cas du polyvinylalcool, un exemple de choix de solvants pourra être le suivant : l'eau, dans lequel le PVA
20 est soluble, l'acétone dans lequel le PVA est insoluble ou un mélange d'eau et d'acétone dans lequel le PVA aura une solubilité contrôlée.

Toujours dans le cas du polyvinylalcool, les borates
25 constitueront un exemple d'agents réticulant utilisables lors de l'immersion de la fibre dans l'eau.

De manière connue en soi dans le domaine du post-traitement des fibres, les contraintes mécaniques sont des torsions
30 et/ou des tractions.

Préférentiellement, les particules colloïdales seront choisies parmi les nanotubes de carbone, le sulfure de

tungstène, le nitrure de bore, les plaquettes d'argile, les whiskers de cellulose et/ou les whiskers de carbure de silicium.

5 De manière classique, le procédé pourra comprendre des étapes supplémentaires d'extraction de ladite fibre hors du solvant et/ou de séchage de ladite fibre de manière à obtenir une fibre débarrassée de tout plastifiant et/ou de toute trace de solvant. Ces opérations pourront
10 avantageusement s'effectuer de manière connue comme, par exemple, un séchage en étuve à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition du solvant..

Le procédé objet de l'invention pourra être utilisé pour
15 fabriquer des fibres ayant une orientation desdites particules composant ladite fibre majoritairement dans le sens de l'axe principal de ladite fibre.

Le procédé objet de l'invention pourra également être
20 utilisé pour fabriquer des fibres ayant une longueur accrue et/ou un diamètre réduit par rapport à la fibre originale.

Enfin, le procédé objet de l'invention pourra être utilisé pour fabriquer des fibres densifiées et/ou affinées par
25 rapport à la fibre originale.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-après, en référence au dessin qui illustre un exemple de mise en
30 œuvre du procédé selon l'invention, dépourvu de tout caractère limitatif. Sur le dessin :

- la figure 1, représente des coupes de fibres comprenant

des particules et un polymère utilisé en tant que matrice avant et après étirement à chaud, et
- la figure 2 représente des coupes de fibres comprenant des particules colloïdales et un polymère pontant entre les
5 particules avant et après mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Dans l'exemple ci-après décrit, des fibres de nanotubes de carbone sont utilisées de manière à prouver l'efficacité et
10 les avantages du procédé selon l'invention.

Ces fibres sont avantageusement élaborées selon le procédé de la demande de brevet FR 00 02 272 au nom du CNRS. Ce procédé comprend la dispersion de façon homogène des
15 nanotubes dans un milieu liquide. La dispersion peut être réalisée dans l'eau en utilisant des tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface des nanotubes. Une fois dispersés, les nanotubes peuvent être recondensés sous forme d'un ruban ou d'une préfibre en injectant la
20 dispersion dans un autre liquide qui provoque la déstabilisation des nanotubes. Ce liquide peut être par exemple une solution de polymères. Les écoulements mis en jeu peuvent être modifiés de façon à favoriser l'alignement des nanotubes dans la préfibre ou le ruban. De plus, les
25 débits et les vitesses d'écoulements permettent aussi de contrôler la section des préfibres ou rubans.

Les préfibres ou rubans ainsi formés peuvent ensuite être, ou non, lavés par des rinçages qui permettent de désorber
30 certaines espèces adsorbées (polymère ou tensioactifs notamment). Les préfibres ou les rubans peuvent être produits de façon continue et extraits de leur solvant de façon à être séchés. On obtient alors des fibres sèches et

facilement manipulables de nanotubes de carbone.

Le mode d'obtention de ces fibres est connu pour laisser des traces de polymère, en général du polyvinylalcool (PVA) en tant que polymère résiduel. La cohésion de la fibre n'est pas directement assurée par la rigidité du polymère, mais par son adsorption sur des nanotubes de carbone voisins, c'est-à-dire par le phénomène connu sous le nom de pontage.

10

Le séchage dans la fabrication initiale de la fibre induit des modifications importantes qui perturbent l'alignement des nanotubes de carbone et, quel que soit le mode d'obtention de ces fibres, celles-ci ne présentent que peu de différence d'orientation des nanotubes de carbone.

15

Pour améliorer l'orientation, il est nécessaire de reformer la fibre dans une étape ultérieure par les actions mécaniques précédemment décrites dans la mise en œuvre du procédé.

20

En particulier, on solvate la fibre dans un solvant donné pour la soumettre à des torsions et/ou des tractions.

Comme le montre la figure 1, dans les procédés connus, une fibre de polymère peut être orientée par simple extrusion ou étirage à chaud. Si la fibre contient des particules comme des nanotubes de carbone ou des whiskers, ceux-ci s'orientent également. Le polymère joue alors le rôle de matrice et c'est la déformation de ce support qui entraîne les modifications de structures de la fibre.

25

30

Comme le montre la figure 2, et selon la mise en œuvre du

procédé selon l'invention, les particules colloïdales sont directement liées entre elles les unes aux autres. La cohésion de la structure ne vient plus du polymère lui-même, mais directement des particules qui sont liées par un polymère pontant. La structure de la fibre peut être
5 modifiée par traction ou torsion, si le polymère liant est plastique, ou rendu déformable par solvatation.

Par exemple, pour une fibre constituée de nanotubes de carbone et dont le polymère pontant est le PVA, une telle
10 mise en œuvre s'effectue à température ambiante en trempant simplement la fibre dans de l'eau ou dans un autre solvant ayant une certaine affinité pour le PVA.

15 D'autres solvants, comme l'acétone, dans lequel le PVA n'est pas soluble peuvent également être appliqués.

A titre d'exemple, est donné un tableau présentant les résultats obtenus lors de la mise sous différentes
20 tractions de fibres de nanotubes de carbone obtenues avec différents PVA et pour une gamme de solvants comprise entre les deux extrêmes constitués par l'eau et l'acétone.

Les fibres utilisées sont obtenues selon le procédé
25 mentionné et comprenant :

- la dispersion de nanotubes (0,4% massique) dans une solution aqueuse de SDS (1,1% en masse),
- l'injection de la dispersion de nanotubes à un débit de
30 100 ml/h à travers un orifice de 0,5 mm dans un écoulement d'une solution de PVA à une vitesse de 6,3 m/min. Deux types de PVA sont utilisés un de masse 50000 et un de masse 100000 grammes.

Le ruban est ensuite rincé à l'eau pure plusieurs fois et extrait de l'eau de façon à former un fil sec.

Dans cette mise en œuvre du procédé selon l'invention,
5 l'eau est qualifiée de bon solvant et l'acétone de mauvais solvant.

Les autres paramètres importants correspondent aux caractéristiques des fibres et des nanotubes de carbone.
10 Comme il est connu dans l'industrie textile, par exemple, ces paramètres sont critiques pour les propriétés finales d'un fil composé de fibres plus petites. Le problème est ici identique dans la mesure où le fil est constitué de nanotubes de carbone.

15

Les modifications structurales sont caractérisées par des mesures d'allongements et par des expériences de diffraction de Rayons X qui donnent quantitativement l'orientation moyenne des nanotubes de carbone.

20

Dans le tableau ci-après, les exemples de fibres de nanotubes de carbone ont été obtenues par le même procédé en utilisant les mêmes paramètres de mise en œuvre avec deux PVA de poids molaires différents, le premier ayant un poids
25 molaire de 50000, le second, un poids molaire de 100000.

Les fibres ainsi obtenues sont alors immergées dans un solvant et soumises à des tractions qui sont exprimées en grammes. Les tractions sont réalisées en accrochant des
30 masses bien définies aux fibres. Les fibres sont ensuite extraites du solvant et mises ainsi à sécher sous tension. Les fibres sèches sont récupérées et leur structure caractérisée.

Les nanotubes de carbone dans les fibres sont organisés en fagots et forment un réseau hexagonal perpendiculairement à l'axe de la fibre. L'alignement des fagots de nanotubes de carbone par rapport à l'axe de la fibre peut être
5 caractérisé par la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la dispersion angulaire à vecteur d'onde constant sur un pic de Bragg du réseau hexagonal (ajustement Gaussien) ou par la valeur de l'intensité diffractée le long de l'axe de la fibre, c'est-à-dire par des nanotubes de carbone
10 perpendiculaires à cet axe.

Le tableau ci-après présentent les résultats obtenus pour l'alignement des nanotubes de carbone selon la masse molaire du PVA, le solvant utilisé et la traction exercée
15 sur la fibre.

PVA	Solvant	Traction	Allongement	FWHM
50K	Eau	0	0	80-90°
50K	Eau	0,15g	21%	70°
50K	70 eau/30 acétone	0,28g	22%	60-65°
50K	50 eau/50 acétone	0,65g	23%	55-60°
100K	Eau	0,15g	9%	70-75°

100K	Eau	0,28g	16%	65°
100K	Eau	0,44g	25%	60°
100K	Eau	0,65g	36%	60°

On constate que plus le solvant est bon pour le PVA, plus la fibre solvatée est facilement déformable.

5

En revanche, un mauvais solvant permet d'appliquer des contraintes plus importantes avec des déformations moindres ou équivalentes. Le couplage de la qualité du solvant avec la nature du polymère est donc un paramètre qui permet
10 d'optimiser à la fois les contraintes mécaniques à imposer et les déformations souhaitées.

Plus la masse du polymère est élevée, plus la fibre solvatée est résistante et peut donc subir des contraintes
15 plus importantes sans se rompre ou se détériorer et son module élastique est plus important.

Le rôle prépondérant du polymère liant et/ou pontant est ainsi particulièrement souligné dans l'obtention de
20 propriétés mécaniques optimisées pour la fibre solvatée. En particulier, c'est la forte adsorption du polymère sur les particules et le pontage important qui s'effectue sur les particules qui est ici mis en jeu.

25 Bien évidemment, on constate également que plus la traction appliquée est importante, plus l'allongement obtenu est grand.

D'autre part, plus l'allongement est grand, meilleur est
30 l'alignement des nanotubes de carbones.

On constate également qu'à allongement constant, l'alignement est meilleur pour des mélanges bon solvant - mauvais solvant que pour le bon solvant utilisé seul.

5

Les fibres solvatées supportent de fortes torsions sans se rompre, jusqu'à plus de cent tours par centimètre.

Ces torsions permettent d'affiner et de densifier les
10 fibres.

Les fibres de nanotubes de carbone sont ainsi déformables et réformables par un simple traitement à froid. Ces déformations, et la mise en œuvre du procédé objet de
15 l'invention permettent de contrôler l'arrangement des nanotubes par la combinaison des nombreux paramètres variables modulables comme la torsion, la tension, la qualité du solvant, la nature et la masse du polymère et les caractéristiques géométriques des fibres et des rubans
20 utilisés pour le reformage.

Une fibre directement issue de sa fabrication aura un FWHM minimum de 80° , alors qu'après un reformage selon une mise en œuvre du procédé selon l'invention, la fibre aura un
25 FWHM inférieur à 80° et donc une dispersion angulaire comprise entre $+40^\circ$ et -40° .

Les propriétés physiques des fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant
30 et/ou pontant sont donc améliorées de manière significative. Elles deviennent ainsi plus performantes pour toutes les applications auxquelles elles peuvent être destinées comme la confection de câbles de haute

résistance, de fils conducteurs légers, de détecteurs chimiques, de capteurs de force et de contraintes mécaniques ou sonores, d'actionneurs électromécaniques et muscles artificiels, l'élaboration de matériaux composites, 5 de nanocomposites, d'électrodes et de microélectrodes par exemple.

Il demeure bien entendu que la présente invention n'est pas limitée aux exemples de réalisation décrits ou représentés 10 ci-dessus, mais qu'elle en englobe toutes les variantes.

1. Procédé de reformage de fibres composites comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou portant, ledit procédé comprenant:

- obtenir lesdites particules colloïdales et ledit polymère liant et/ou portant,
- déformer ledit polymère de fibres composites à une température entre 0° et 50°C où la déformation comprend l'ajout d'un plastifiant ou l'immersion de ladite fibre dans un solvant ou un mélange de solvants, et
- appliquer sur lesdites fibres une contrainte mécanique à une température entre 0 et 50°C,

où les fibres reformées on un FWHM inférieur à 80° et où les particules colloïdales sont directement liées entre elles les unes aux autres.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'ajout du plastifiant est utilisé pour déformer ledit polymère.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solubilité réciproque dudit polymère dans ledit solvant ou ledit mélange de solvants conditionne l'optimisation desdites contraintes mécaniques appliquées.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi parmi les solvants dans lequel le polymère est soluble ou partiellement soluble.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi parmi les solvants dans lequel le polymère est insoluble ou pratiquement insoluble.

6. Procédé selon la revendication 1 ou 3, caractérisé en ce que ledit solvant est un mélange d'au moins un solvant dans lequel le polymère est soluble ou partiellement soluble et d'au moins un solvant dans lequel le polymère est insoluble ou pratiquement insoluble.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, caractérisé en ce que ledit solvant comprend au moins un agent réticulant.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi parmi le groupe comprenant l'eau, l'acétone, les éthers, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane, le chloroforme, le toluène, l'éthanol, et les solutions aqueuses dont le pH et/ou les concentrations en éventuels solutés sont contrôlés.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit polymère est un polymère s'adsorbant sur lesdites particules colloïdales.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit polymère est choisi parmi le groupe comprenant le polyvinylalcool et les polymères floculants.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les polymères floculants sont choisis parmi le groupe comprenant les polyacrylamides, les copolymères d'acrylamide et d'acide acrylique, les copolymères d'acrylamide et de monomère cationiques, les polymères inorganiques à base d'aluminium et les polymères naturels.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les polymères naturels sont choisis parmi le groupe comprenant le chitosan, le guar et l'amidon.

13. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit polymère est du polyvinylalcool (PVA) de masse molaire comprise entre 10 000 et 200 000.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit solvant est choisi parmi le groupe comprenant l'eau, l'acétone et un mélange d'eau et d'acétone.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les contraintes mécaniques sont choisies parmi le groupe comprenant des torsions et des tractions.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que lesdites particules sont choisies parmi le groupe comprenant les nanotubes de carbone, le sulfure de tungstène, le nitrure de bore, les plaquettes d'argile, les whiskers de cellulose et les whiskers de carbure de silicium.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il comprenne l'extraction de ladite fibre et/ou le séchage de ladite fibre.

18. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer des fibres ayant une orientation desdites particules composant ladite fibre majoritairement dans le sens de l'axe principal de ladite fibre.

19. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer des fibres ayant une longueur accrue et/ou un diamètre réduit par rapport à la fibre originale.

20. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, pour fabriquer des fibres densifiées.

21. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendication 1 à 17, pour la fabrication des fibres affinées par rapport à la fibre originale.

22. Fibre composite comprenant des particules colloïdales et au moins un polymère liant et/ou pontant, caractérisée en ce que le FWMH de ladite fibre est inférieur à 80° .

23. Fibre selon la revendication 22, caractérisée en ce que la dispersion angulaire desdites particules est comprise entre $+40^\circ$ et -40° .

1/1

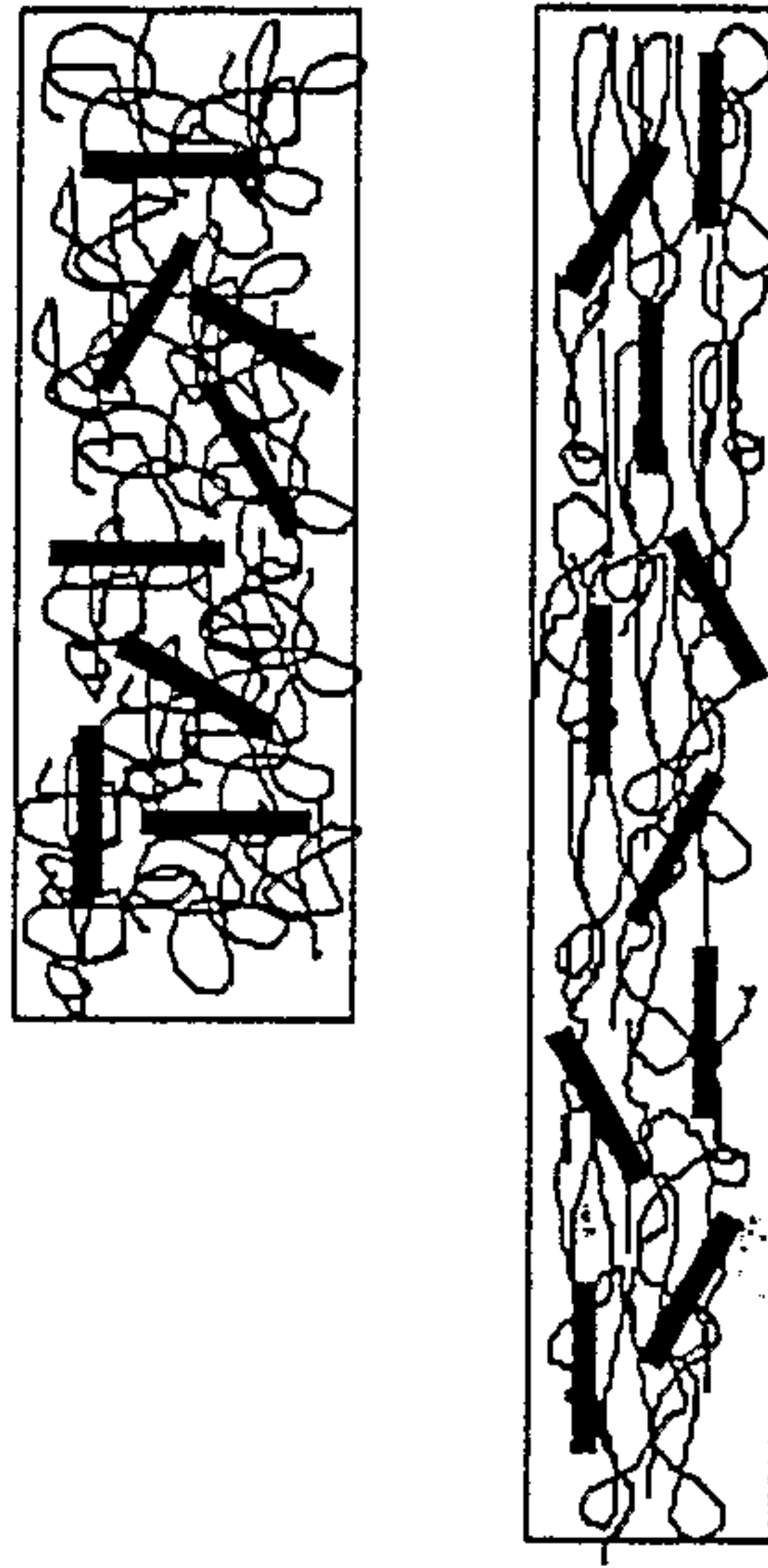


Figure 1

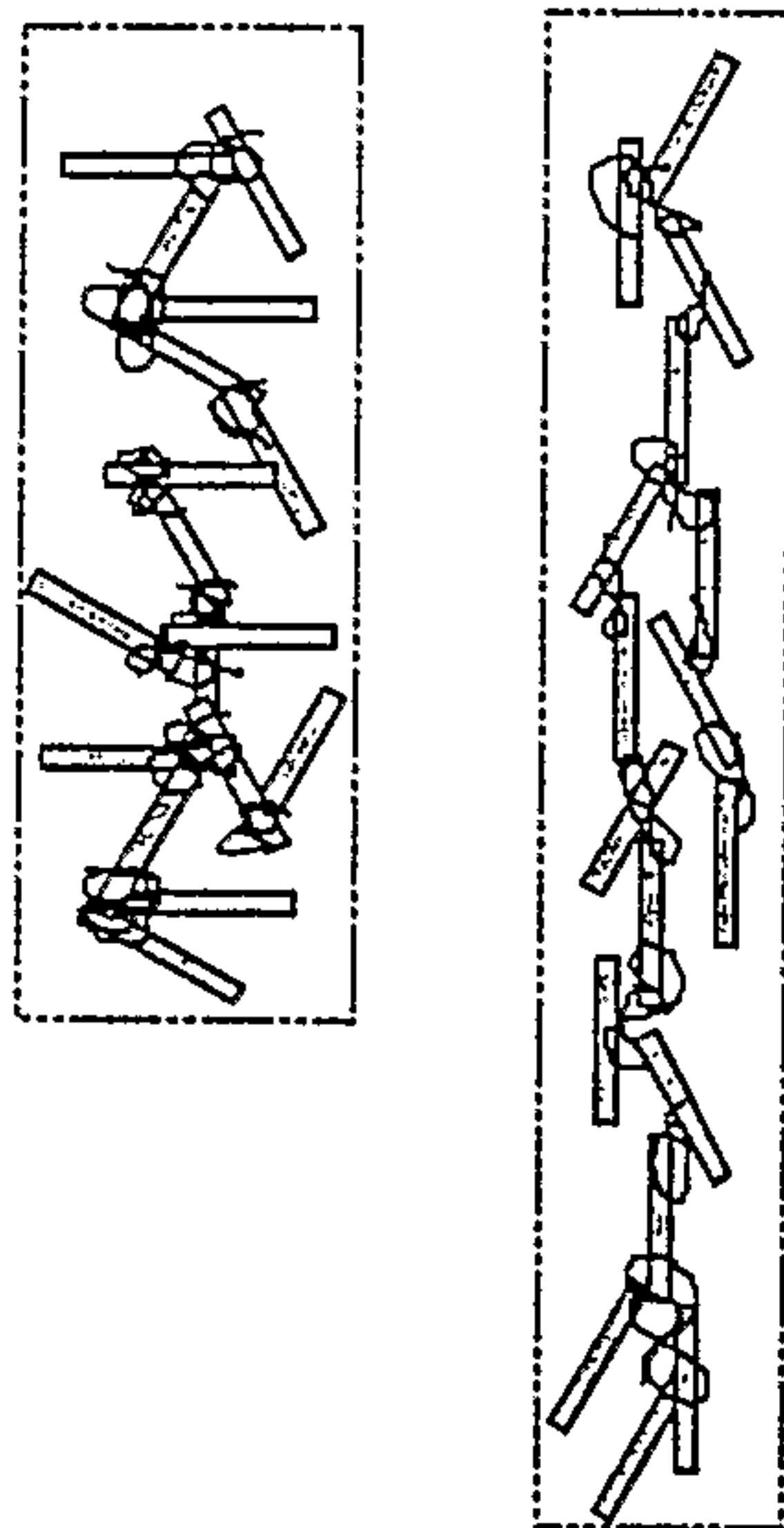


Figure 2

