



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1011274A6

NUMERO DE DEPOT : 09700608

Classif. Internat. : C25D D01F

Date de délivrance le : 06 Juillet 1999

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 11 Juillet 1997 à 14H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : UNIVERSITE DE LIEGE CERM
Sart Tilman B6, B-4000 LIEGE(BELGIQUE)

représenté(e)s par : VOSSWINKEL Philippe, GEVERS & VANDER HAEGHEN, Rue de
Livourne 7, -B 1060 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : PROCEDE DE FABRICATION DE MATERIAUX COMPOSITES.

INVENTEUR(S) : Mertens Marc, rue Cockerill 31, B-4900 Spa (BE); Martinot Lucien, rue
Hansez 25, B-4877 Olne (BE); Jérôme Robert, rue des Sorbiers 6, B-4130 Tilff (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Juillet 1999
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

1011274 Ag
- 1 -**"Procédé de fabrication de matériaux composites."**

La présente invention est relative à un procédé de fabrication de matériaux composites par le recouvrement électrochimique de polymère sur un support à base de carbone.

5 Le domaine des matériaux composites s'est particulièrement développé, vu l'ampleur de leurs applications dans des secteurs d'activité aussi différents que l'aérospatiale, l'automobile (les moyens de transport en général), le sport...

L'utilisation de fibres de carbone, dans de tels matériaux,
10 est non seulement due à leur faible densité mais à leurs hautes propriétés mécaniques. Cependant, l'utilisation de fibres de carbone, sans traitement préalable de leur surface, procure des matériaux composites avec une résistance en cisaillement interlaminaire faible. Ceci a été attribué à une faible adhérence, une liaison faible entre les
15 fibres et la matrice. Afin d'améliorer cette liaison interfaciale, la surface des fibres de carbone est généralement soumise à un traitement oxydant ou non-oxydant.

De tels procédés pour la fabrication de composites à base de carbone et de polymère ont fait l'objet de nombreux articles dans la
20 littératures, comme indiqué ci-après :

- 1) R. Subramanian et J. Jakubowski (Polymer Engineering, 1978, vol. 18, n° 7, 590-600 revendiquent le greffage électrochimique de différents polymères comme des méthylacrylates, le styrène, mais le greffage a lieu, selon un mécanisme qui reste inconnu, au départ

des impuretés superficielles du carbone. Le potentiel requis pour ce type de greffage n'est pas précisé.

- 2) Une autre méthode d'amorçage indirect de la polymérisation est connu : des radicaux et des espèces formées électrochimiquement (anions et cations) sont susceptibles de provoquer des réactions de polymérisation, J. Iroh, J. Bell et D. Scola (Journal of Applied Polymer Science, 1993, vol. 49, 583-592) utilisent l'apparition de radicaux H pour électropolymériser la N,N-diméthylacrylamide dans des solutions aqueuses de H_2SO_4 . Le choix du potentiel n'est pas déterminant. Dans ce type de polymérisation, le greffage du polymère sur le carbone n'a jamais pu être prouvé : il s'agit d'une précipitation sur l'électrode de carbone et l'adhérence carbone/polymère est trouvée dans un simple phénomène physique.
- 3) J. Pinson, J.M. Saveant et H. Rachid (Brevet français, 9101172) forment des radicaux aryles fonctionnels à la surface du carbone par réduction électrochimique de sels de diazonium : un groupe aromatique modifie ainsi la surface de carbone sur laquelle il est fixé. Selon ce procédé, d'autres modifications du composite ainsi formé devraient être encore possibles. Dans ce procédé, les conditions de potentiel sont fixées par le fait que le potentiel de réduction du sel de diazonium soit moins cathodique que le potentiel de réduction du radical produit initialement.
- 4) S. Shkolnik et C. Barash (Polymer, 1993, vol. 34, n° 1, 2921-2928) décrivent l'électrocopolymérisation de méthacrylate de glycidyle (GMA) et de méthacrylate de méthyle. Le cycle oxirane du GMA interviendrait dans la formation d'une liaison entre la couche polymérisée et la surface de graphite. Cette technique n'implique pas de contrôle du potentiel.
- 5) Notons qu'en 1983, N. Tsubokawa, A. Yamada et Y. Stona (Polymer Bulletin, 1983, vol. 10, 63-69) ont mis en évidence le greffage sur

carbone de polyesters résultant de la copolymérisation du GMA avec l'anhydride phtalique. Néanmoins, il faut citer, dans ce dernier cas, la présence de groupes COOK à la surface du carbone qui réagirait avec l'époxy du GMA.

5 Tsubokawa et H. Ueno (Journal of Applied Polymer Science, 1995, vol. 58, 1221-1227) suivent une démarche similaire : la polymérisation de monomères vinyliques est aussi amorcée par les groupes fonctionnels COOK à la surface du carbone. Il ne s'agit plus dans ce dernier cas que d'une polymérisation chimique mais qui
10 commence au départ d'un groupe carboxylate. Il faut remarquer que, dans les travaux repris ci-dessus, la densité des chaînes greffées est fixée et limitée par la densité superficielle des groupes fonctionnels.

Ces mêmes auteurs décrivent par ailleurs la possibilité de greffer
15 directement sur le substrat carboné des chaînes polymères préformées (polydiméthylsiloxane-azobiscyanopentanoate, polyéthylèneglycol-azobiscyanopentanoate) et porteuses d'une fonction chimique capable de se décomposer pour former un radical ("azo polymères"). Ce macroradical réagirait avec les cycles aromatiques
20 disponibles à la surface du carbone.

6) T. Lipatova, V. Matyushova et J. Donnet (Carbon, 1985, vol. 23, n° 1, 59-64) revendiquent également le greffage électrochimique de polymère, tel le polyacrylate de 2-éthylhexyle par exemple, sur fibres de carbone. Aucun contrôle du courant ou du potentiel n'est précisé.
25 Quant au mécanisme de greffage, il n'est pas clairement établi et impliquerait selon les auteurs, des centres réactifs situés sur des zones de microhétérogénéité superficielles d'énergie favorable. Le greffage n'aurait lieu qu'au niveau de ces hétérogénéités et résulterait en un recouvrement de surface inhomogène.

- 4 -

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé permettant d'obtenir des matériaux composites à base de carbone dans lesquels le polymère est fixé directement sur le carbone sans le recours à aucun élément ou molécule chimique intermédiaire utilisé habituellement pour la fixation du polymère au carbone.

Suivant l'invention, on forme un matériau composite dans lequel le polymère est fixé par greffage au support carboné par une liaison chimique carbone-carbone qui fait partie intégrante du polymère lui-même. Il y a donc une continuité entre le carbone et le polymère.

Il s'est avéré que ceci permet d'obtenir un matériau composite ayant de très bonnes propriétés mécaniques et chimiques comparé à l'état de la technique, dont question ci-dessus.

A cet effet, le procédé suivant l'invention est caractérisé par le fait qu'il fait usage d'un système réactionnel comprenant (a) au moins un monomère pouvant former un polymère sur le support susdit, (b) un solvant aprotique et (c) un électrolyte donnant au milieu organique ainsi obtenu une conductivité électrique suffisante pour y conduire une électrolyse, dans laquelle le support de carbone forme la cathode, par l'application d'un potentiel ou d'un courant électrique amenant le système réactionnel dans la zone de passivation correspondant à un premier pic d'inhibition décelé en voltapérométrie, de manière à former un polymère greffé sur le support précité.

Avantageusement, on fait usage d'un couple monomère/solvant choisi dans le groupe formé par les systèmes acrylonitrile/acétonitrile, acrylonitrile/carbonate de propylène, acrylonitrile/diméthylformamide, acrylonitrile/diméthacrylamide, acrylonitrile/pyridine, acrylate d'éthyle/diméthylformamide, acrylate d'éthyle/pyridine, 2-hydroxyéthylméthacrylate silylé/diméthylformamide, méthylméthacrylate/diméthylformamide, méthacrylate de glycidyle/diméthylformamide, acrylate de n-

butyle/diméthylformamide, acrylate de butyle tertiaire/diméthylformamide, méthacrylate d'allyle/diméthylformamide.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple de quelques formes de réalisation particulières de l'invention avec référence aux dessins annexés dans lesquels :

La figure 1 est une vue schématique en élévation d'une cellule électrochimique permettant la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, dans laquelle les électrodes ont été omises.

La figure 2 est une vue d'en haut de cette même cellule.

La figure 3 est une coupe partielle verticale, à plus grande échelle, de deux électrodes montées dans la cellule montrée aux figures précédentes.

La figure 4 représente un voltampérogramme.

La figure 5 représente un spectre XPS de polyacrylate d'éthyle (PAE) dans la zone d'énergie de liaison du carbone.

La figure 6 est un schéma qui montre un mécanisme possible pour le greffage et la polymérisation d'un cas particulier suivant l'invention.

La figure 7 représente le spectre EDAX du poly-2-hydroxyéthylméthacrylate (PHEMA) silylé greffé sur des fibres de carbone.

Dans les différentes figures, les mêmes chiffres de référence se rapportent aux mêmes éléments.

L'invention vise la fabrication d'un composite sensiblement homogène carbone/polymère qui est caractérisé par la fixation directe et stable du polymère sur le carbone sans recours à aucun élément ou traitement intermédiaire utilisé habituellement pour la fixation du polymère au carbone, ainsi que les composites présentant cette caractéristique particulière.

- 6 -

Selon l'invention, la liaison chimique carbone-carbone, qui fixe le polymère au support carboné, fait partie intégrante du polymère lui-même.

5 L'originalité suivant l'invention peut être établie comme suit sur la base d'un exemple général.

Un monomère (acrylonitrile) est dissous dans un solvant aprotique (acétonitrile) en présence d'un électrolyte-support (Et_4NClO_4) donnant au milieu organique une conductivité électrique suffisante pour y conduire une électrolyse.

10 La réduction électrochimique de ce système est suivie par voltampérométrie où la cathode est une plaquette de graphite dont la surface immergée vaut par exemple 1 cm^2 . A la figure 4, les potentiels sont mesurés par rapport à une pseudo-électrode de référence, constituée d'une feuille de platine enroulée d'une surface de 10 cm^2
15 environ.

Le greffage et la polymérisation chimique du monomère apparaissent au niveau du pic I.

Dans une première étape, la réduction fixe le monomère par greffage au potentiel Ep1 du pic d'inhibition I à la cathode, alors que,
20 dans une deuxième étape, a lieu la polymérisation (P) des (co)monomères avec la première unité greffée sur la cathode pour former un (co)polymère sur cette dernière.

Il s'est avéré, suivant l'invention et ceci d'une façon non prévisible, que, si le potentiel appliqué ne dépasse pas cette zone, la
25 cathode est recouverte d'un film mince de polyacrylonitrile (PAN) greffé sur la cathode de carbone. Il y a donc une continuité entre le carbone et le polymère comme il a été cité plus haut.

Le greffage est mis en évidence d'une manière irréfutable : le film de PAN formé dans ces conditions est insoluble dans le
30 diméthylformamide, qui est un bon solvant du PAN. Au second pic, le

- 7 -

film de PAN produit dans le pic I est dégreffé parce que le champ électrique devient trop intense mais une polymérisation de l'acrylonitrile en solution apparaît au voisinage de la cathode, et un film épais de PAN précipite alors sur le graphite puisque le PAN est insoluble dans l'acétonitrile. Au niveau du second pic, le film épais de PAN qui s'est formé n'est plus greffé et il est totalement soluble dans le diméthylformamide (DMF).

Au potentiel Ep2 du deuxième pic, la réduction du monomère conduit à la formation d'une espèce soluble qui amorce alors la polymérisation de ce même monomère pour former un polymère qui, soit précipitera sur la cathode dans un milieu non-solvant du polymère, soit restera en solution dans le cas contraire.

Selon l'invention, plusieurs monomères sont susceptibles d'être greffés au support carboné dans les conditions de l'invention décrites ci-dessus.

Pour ce qui concerne le solvant utilisé, celui-ci doit de préférence être tel qu'il permette de mettre le monomère en solution en concentrations suffisantes, par exemple, au-dessus de 0,01 mole/litre. Il n'y a pas de limite supérieure à la concentration du monomère qui peut être employé à l'état pur, c'est-à-dire sans solvant.

Il s'est avéré que de très bons résultats sont obtenus par le choix des couples monomère/solvant suivants : acrylonitrile/acétonitrile, acrylonitrile/carbonate de propylène, acrylonitrile/diméthylformamide, acrylonitrile/diméthylacétamide, acrylonitrile/pyridine, acrylate d'éthyle/diméthylformamide, acrylate d'éthyle/pyridine, 2-hydroxyéthyl-méthacrylate silylé/diméthylformamide, méthacrylate de méthyle/diméthylformamide, méthacrylate de glycidyle/diméthylformamide, acrylate de n-butyle/diméthylformamide, acrylate de tert-butyle/diméthylformamide, méthacrylate d'allyle/diméthylformamide.

- 8 -

Tous les solvants utilisés appartiennent à la classe des solvants aprotiques dans lesquels le greffage peut être réalisé dans des conditions industriellement valables.

Par ailleurs, le choix de l'électrolite-support n'a guère
5 d'influence fondamentale.

Pour pouvoir effectuer l'électrolyse dans la zone du pic d'inhibition I, comme indiqué ci-dessus, et ainsi obtenir un greffage homogène du polymère sur le carbone, en principe, deux techniques peuvent être appliquées. Il s'agit de l'électrolyse potentiostatique où le
10 potentiel de la cathode est fixé par rapport à une électrode de référence dans le zone du pic I et de l'électrolyse galvanostatique où le courant de polymérisation est fixé à une valeur inférieure au courant maximum (ip) défini en voltampérométrie. Dans ce dernier cas, la durée de l'impulsion de courant constant doit de préférence être inférieure à la durée de la
15 polymérisation au premier pic, de façon à ne pas solliciter le deuxième mécanisme de polymérisation (pic II).

La cellule d'électrolyse, telle que représentée aux figures 1 à 3 et pouvant être utilisée pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, comprend une enceinte fermée 1 contenant une solution 2
20 formée d'un solvant, d'un monomère et d'un électrolyte. Dans le fond de cette enceinte 1 est prévu un barreau magnétique 23 tournant autour d'un axe vertical pour assurer ainsi l'homogénéité de la solution 2.

La partie supérieure de cette enceinte 1 présente un robinet 3, permettant de maintenir au-dessus de la solution 2 une
25 atmosphère inerte d'azote 2' dont la teneur en oxygène et en eau ne dépasse pas 10 ppm, et quatre logements coniques rodés intérieurement 4, 5, 6 et 7, dans lesquels sont suspendues des électrodes, notamment une électrode centrale de travail 8, deux contre-électrodes 9 et 10 situées de part et d'autre de l'électrode de travail 8 et une électrode de
30 référence 11.

- 9 -

Ces électrodes sont montrées plus en détail à la figure 3. L'électrode de travail 8 comprend à son extrémité libre inférieure une plaque de carbone vitreux 24 à recouvrir présentant par exemple une largeur de 1 cm, une hauteur de 2 cm et une épaisseur de 2 mm. Cette
5 plaque 24 est suspendue par une pince 25 à un conducteur 12 qui s'étend à l'intérieur, dans l'axe, d'un manchon en verre 13, dont l'ouverture supérieure 14 est fermée par un bouchon de colle époxy 15. Le manchon 13 présente une paroi extérieure conique rodée 16 s'adaptant d'une manière sensiblement étanche dans le logement 6 de
10 l'enceinte 1.

L'électrode de référence 11 et les contre-électrodes 9 et 10 sont de la même construction et comprennent une feuille en platine enroulée sous forme de cylindre 17 présentant une surface de l'ordre de 10 cm². Ce cylindre 17 est suspendu à un conducteur 18 s'étendant dans
15 l'axe d'un manchon en verre 19 fermé à son extrémité supérieure 20 par un bouchon de colle époxy 21.

Comme pour l'électrode 8, les électrodes 11, 9 et 10 présentent une paroi extérieure conique 22 s'adaptant d'une manière étanche dans les logements correspondants 7, 4 et 5 de l'enceinte 1.

20 Dans une variante, l'électrode de travail 8 peut être formée par un barreau de carbone vitreux, par exemple de 2 mm de diamètre et 2 cm de longueur, ou encore par des fibres de carbone, par exemple du type AS-4.

Les électrodes de travail 8 sont de préférence
25 préalablement dégraissées et rincées avec différents solvants non polaires, tels que de l'heptane, ou polaires, tels que de l'acétone, puis séchées pendant plusieurs heures sous vide à 40°C.

Les exemples concrets donnés ci-après, qui sont appliqués dans une cellule d'électrolyse du type tel que montré dans les figures 1 à

3 et décrite ci-dessus, permettent d'illustrer davantage le procédé suivant l'invention.

EXEMPLES

Exemple 1 : Plaquette de carbone vitreux/acrylonitrile (AN)/acétonitrile (ACN)

Dans cet exemple, on réalise le greffage et l'électropolymérisation de l'acrylonitrile sur plaquette de carbone vitreux, utilisé comme cathode, dans un non-solvant du polyacrylonitrile (PAN), l'acétonitrile. La technique électrochimique consiste en une électrolyse à potentiel constant.

Le bain d'électrolyse a été préparé sur base des constituants suivants :

- 150 ml de ACN (ACROS, PA) : séché sur hydrure calcique (CaH_2) pendant 48 heures, puis distillé sous pression réduite.
- 1,9 g de Et_4NClO_4 (FLUKA, >99%) : séché sous vide ($p=10^{-2}$ mbar) à 80°C pendant 24 heures.
- 23 ml de AN (ALDRICH, 99%) : séché sur CaH_2 pendant 48 heures, puis distillé sous pression réduite.

Par rapport à une pseudo-référence en platine plongeant dans le bain d'électrolyse, on applique un potentiel constant de -1,8V, correspondant au potentiel de 1^{er} pic (potentiel de greffage sur les voltampérogrammes), à l'électrode de travail : une électrode de carbone vitreux et ce pendant 10 secondes. L'électrode de carbone est recouverte d'un fin film de PAN. Celui-ci est fixé à la cathode de carbone au point de ne pas être dissous dans le DMF, bon solvant du PAN.

Exemple 2, Barreau de carbone vitreux/acrylate d'éthyle (AE)/N,N-diméthylformamide (DMF)

Dans cet exemple, on réalise le greffage de l'AE sur un barreau de carbone vitreux, utilisé comme cathode, dans un solvant du

polymère, le polyacrylate d'éthyle (PAE). La technique électrochimique choisie est la voltampérométrie cyclique.

Le bain d'électrolyse a été préparé sur base des constituants suivants :

- 5 – 150 ml de DMF (ACROS, PA): séché sur P_2O_5 pendant 72 heures, puis distillé sous pression réduite.
- 1,9 g de Et_4NClO_4 (FLUKA, >99%) : séché sous vide ($p=10^{-2}$ mbar) à 80°C pendant 24 heures.
- 30 ml de AE (ACROS, <99,5%) : séché sur CaH_2 pendant 24 heures,
- 10 puis distillé sous pression réduite.

Par rapport à une pseudo-référence de platine plongeant dans le bain d'électrolyse, l'électroréduction et la polymérisation de l'AE, donnant lieu à la formation de PAE greffé, s'effectue à -1,7V. On réalise le greffage du film de PAE en appliquant ce potentiel de -1,7V à la

15 cathode pendant 15 secondes. La formation d'un film isolant sur le carbone dans un solvant du polymère est démontrée en réalisant un second balayage de potentiel cathodique sur l'électrode recouverte : le courant est pratiquement nul à -1,7V.

La formation d'un film de polyacrylate d'éthyle (PAE) sur

20 l'électrode de carbone est confirmée par XPS.

La figure 5 montre le spectre XPS du PAE, dans la zone d'énergie de liaison du carbone 1s, obtenu par la technique électrochimique décrite ci-dessus. Ce spectre est en bon accord avec le spectre référencé dans la littérature.

25 **Exemple 3 : Fibres de carbone graphite/hydroxyéthylméthacrylate silylé (HEMA silylé)/DMF**

Dans cet exemple, on réalise le greffage de l'HEMA silylé sur des fibres de carbone graphite utilisées comme cathode. Une mèche de fibres (2 à 3 cm), maintenue par une pince, est plongée dans la

- 12 -

solution d'électrolyse. La technique électrochimique choisie est la voltampérométrie cyclique.

Le bain d'électrolyse a été préparé sur base des constituants suivants :

- 5 – 150 ml de DMF (ACROS, PA): séché sur P_2O_5 pendant 72 heures, puis distillé sous pression réduite.
- 1,9 g de Et_4NClO_4 (FLUKA, >99%) : séché sous vide ($p=10^{-2}$ mbar) à $80^\circ C$ pendant 24 heures.
- 10 – 42 ml de HEMA silylé (produit de synthèse) : distillé sous pression réduite.

Par rapport à une pseudo-référence en platine dans le bain d'électrolyse, l'électroréduction du monomère donnant lieu à la formation du polymère greffé, s'effectue à -2V. On réalise le greffage du film de PHEMA silylé en appliquant ce potentiel de -2V pendant 60 secondes.

- 15 La formation d'un film sur les fibres dans un milieu solvant du polymère est prise comme première preuve de la forte interaction entre le polymère et le carbone. Un rinçage prolongé des fibres dans un solvant du polymère (DMF) ne suffit pas pour détruire le lien entre la cathode et le polymère. L'analyse EDAX confirme la présence de silicium sur les
- 20 fibres lavées (figure 7).

Exemple 4 : Noir de carbone dispersé dans du polyéthylène haute densité (PEHD)/acrylonitrile (AN)/DMF

- Dans cet exemple, on réalise le greffage de l'AN sur du noir de carbone. De manière à assurer le contact électrique de cette poudre,
- 25 donc de polariser le carbone et permettre le greffage, le noir de carbone est dispersé dans une matrice inerte électrochimiquement, le PEHD. Le composite, façonné en plaquette (épaisseur et dimension variables) est maintenu par une pince crocodile dans le bain d'électrolyse et constitue la cathode. La teneur en noir de carbone dans le PEHD est de 30 %

pondéral. La technique électrochimique choisie est la chronoampérométrie.

Le bain d'électrolyse a été préparé sur base des constituants suivants :

- 5 – 150 ml de DMF (ACROS, PA), séché sur P_2O_5 pendant 72 heures, puis distillé sous pression réduite.
- 1,9 g de Et_4BClO_4 (FLUKA, >99%), séché sous vide (10^{-2} mbar) à 80°C pendant 24 heures.
- 11 ml de AN (ALDRICHT, 99%), séché sur CaH_2 pendant 48 heures,
- 10 puis distillé sous pression réduite.

Par rapport à une pseudo-référence en platine, on applique un potentiel constant de -2,2V, correspondant au potentiel du 1^{er} pic (potentiel de greffage sur les voltampérogrammes) à l'électrode de travail (noir de carbone/PEDH) et ce pendant 15 secondes. La formation
15 d'un film isolant est confirmée par voltampérométrie cyclique : en effet, l'électrode ne conduit plus de courant dans la gamme de potentiel du greffage. La forte adhérence du film est prouvée par lavage répété au DMF, solvant du polymère.

La formation d'un film de polyacrylate d'éthylène (PAE) sur
20 l'électrode de carbone vitreux est confirmée par XPS.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux formes de réalisation décrites ci-dessus et que bien d'autres variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de l'invention, notamment en ce qui concerne la cellule d'électrolyse utilisée pour la mise en
25 oeuvre du procédé. Ainsi, dans le cas où le support carboné est formé par des fils ou feuilles, il est possible d'appliquer le procédé en continu en faisant défiler le support carboné à travers le bain d'électrolyse sur un tambour mis à un potentiel négatif.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication de matériaux composites par le recouvrement électrochimique de polymère ou copolymère d'un support à base de carbone, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un système réactionnel comprenant (a) au moins un monomère pouvant former un polymère sur le support susdit, (b) un solvant aprotique et (c) un électrolyte donnant au milieu organique ainsi obtenu une conductivité électrique suffisante pour y conduire une électrolyse, dans laquelle le support de carbone forme de manière permanente la cathode, par l'application d'un potentiel ou d'un courant électrique amenant le système réactionnel dans la zone de passivation correspondant à un premier pic d'inhibition décalé en voltapérométrie, de manière à former un polymère greffé sur le support précité.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un solvant dans lequel le monomère est soluble mais dans lequel le polymère obtenu à partir de ce monomère est soluble ou non soluble.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un couple monomère/solvant acrylique et/ou méthacrylique tel que le groupe formé par les systèmes acrylonitrile/acétonitrile, acrylonitrile/ carbonate de propylène, acrylonitrile/diméthylformamide, acrylonitrile/diméthacrylamide, acrylonitrile/pyridine, acrylate d'éthyle/diméthylformamide, acrylate d'éthyle/pyridine, 2-hydroxyéthyl-méthacrylate silylé/diméthylformamide, méthylméthacrylate/diméthylformamide, méthacrylate de glycidyle/diméthylformamide, acrylate de n-butyle/diméthylformamide, acrylate de butyle tertiaire/diméthylformamide, méthacrylate d'allyle/diméthylformamide.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, afin de maintenir les conditions de l'électrolyse dans la zone du premier pic d'inhibition, le potentiel de la cathode est

fixé par rapport à une électrode de référence dans la zone du premier pic d'inhibition.

5 5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le courant de polymérisation est fixé à une valeur inférieure à celle du courant maximum (i_p) défini en voltapérométrie, en maintenant la durée de l'impulsion de courant sensiblement constant inférieure à celle de la polymérisation au premier pic d'inhibition, de manière à éviter un deuxième mécanisme de polymérisation.

10 6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un support à base de carbone formé essentiellement de graphite.

15 7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un support à base de carbone vitreux.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on fait usage d'un support formé essentiellement de noir de carbone ou de poudre de graphite dispersé dans une matrice inerte électrochimiquement, telle qu'une matrice de polyéthylène, ou encore aggloméré par un liant organique quelconque d'une manière telle à obtenir une conductivité électrique suffisante.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on forme un film dudit polymère greffé directement sur le support à base de carbone.

25 10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le support à base de carbone se présente sous la forme de fibres, fils, feuille ou plaque.

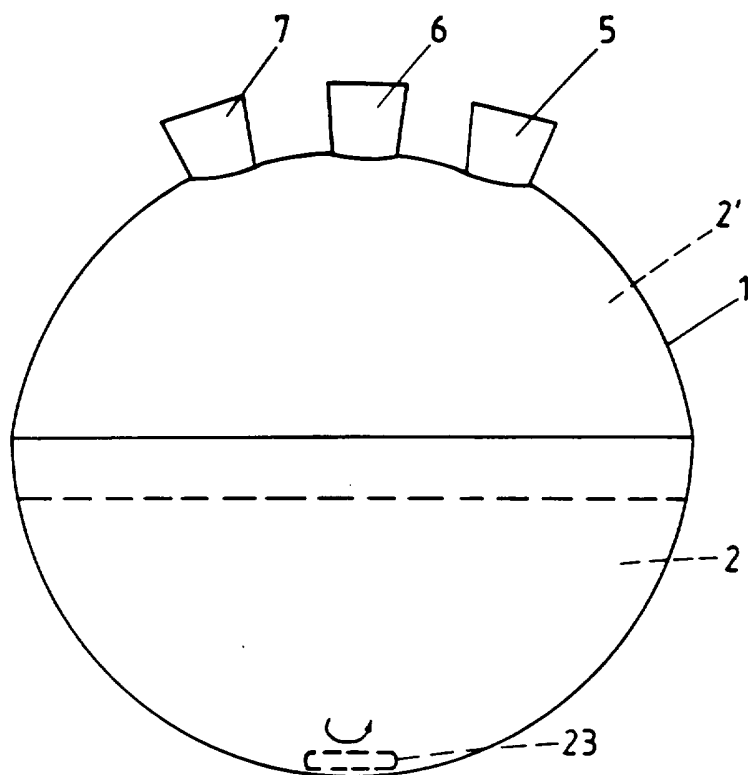


Fig.1

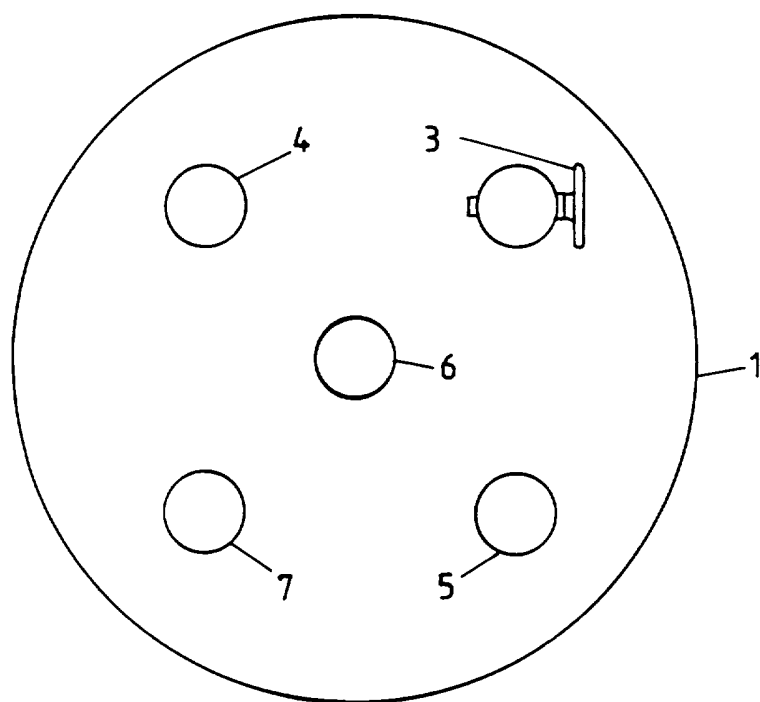
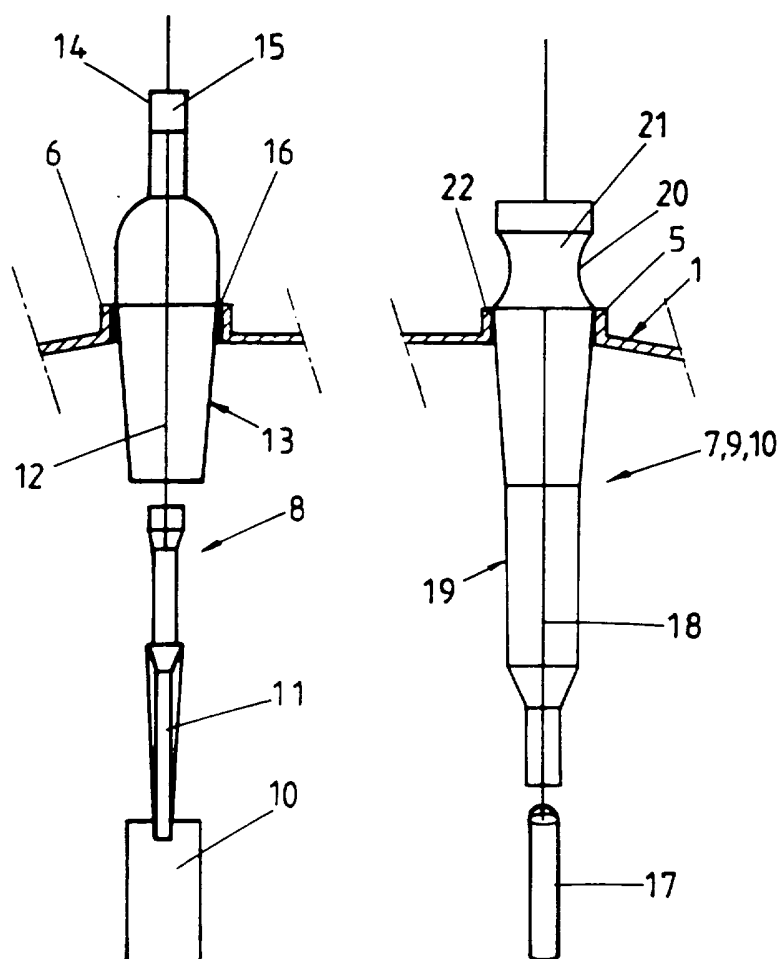
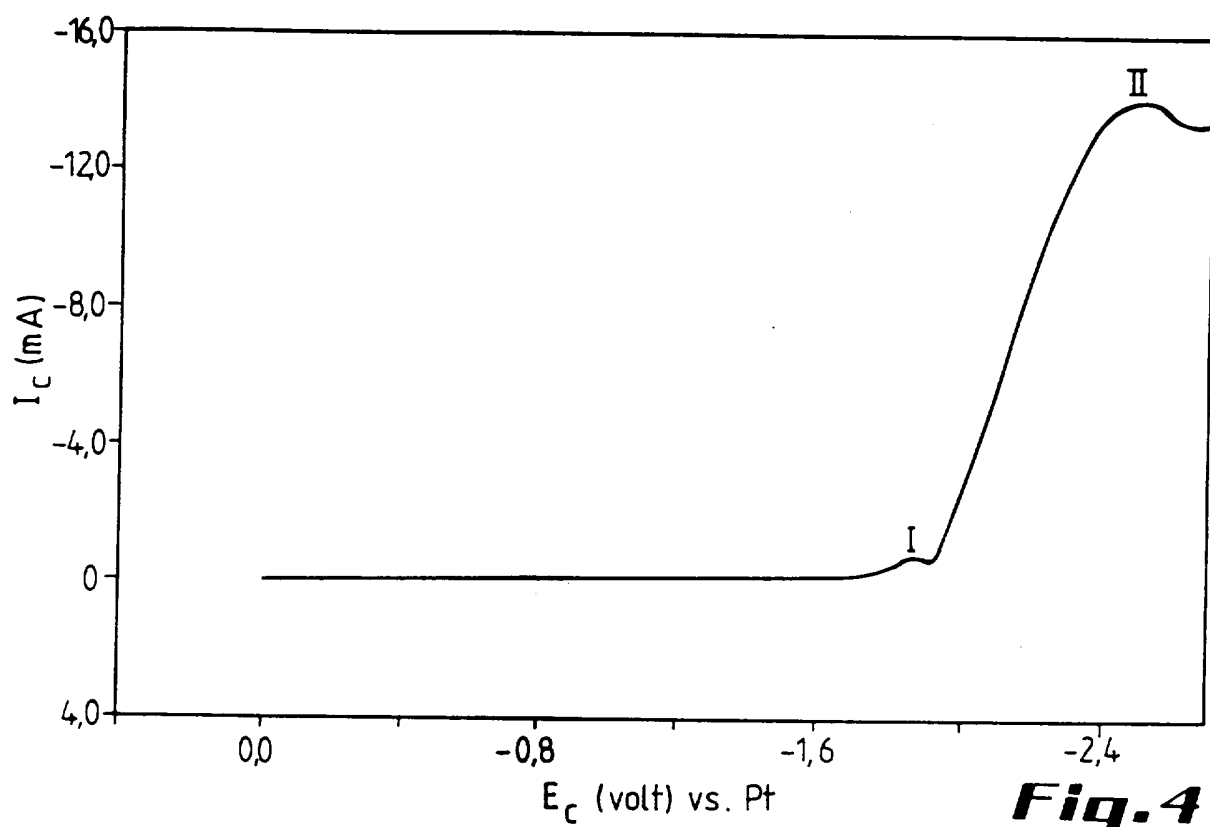
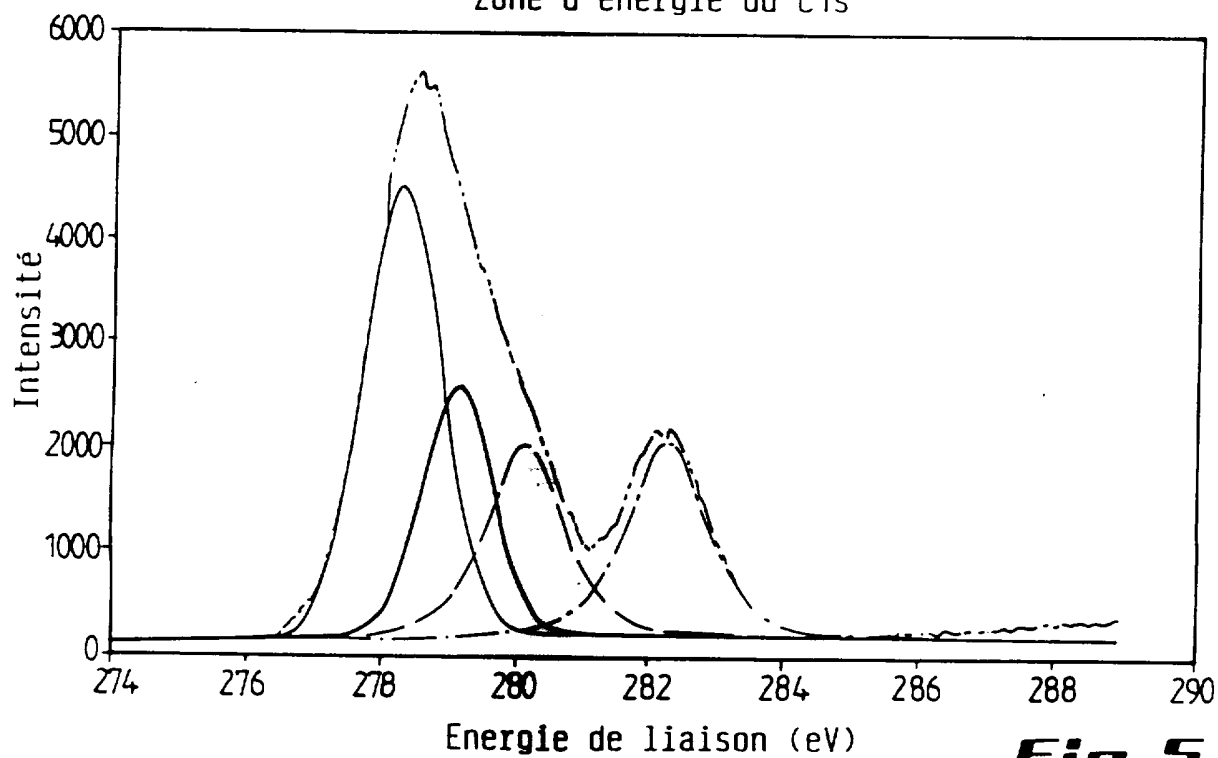


Fig.2

***Fig.3***

**Fig.4**

Spectre XPS du PAE greffé sur Carbone vitreux.
Zone d'énergie du C1s

**Fig.5**

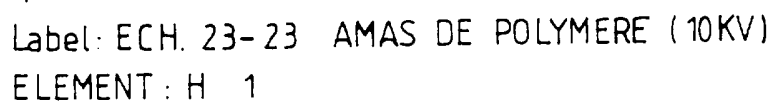


Fig.7