



Optimisation et contrôle de la transition dynamique de percolation au sein de matériaux nanostructurés

Mathieu Badard, Anthony Combessis, Arnaud Allais, Lionel Flandin

► To cite this version:

Mathieu Badard, Anthony Combessis, Arnaud Allais, Lionel Flandin. Optimisation et contrôle de la transition dynamique de percolation au sein de matériaux nanostructurés. Symposium de Genie Electrique, Jun 2016, Grenoble, France. <hal-01361620>

HAL Id: hal-01361620

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01361620>

Submitted on 7 Sep 2016

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.

Optimisation et contrôle de la transition dynamique de percolation au sein de matériaux nanostructurés

Mathieu Badard¹, Anthony Combessis², Arnaud Allais², Lionel Flandin¹

¹Univ. Savoie Mont Blanc, LEPMI, F-73000 Chambéry, France & CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

² Nexans Research Center, 29 rue Pré Gaudry, 69007 Lyon cedex 07

9 Mai 2016

RESUME – L'ajout de charges carbonées au sein de matrices polymères permet la mise en œuvre de composites aux propriétés électriques optimisées. La conductivité de ces matériaux dépend en grande partie de l'organisation des charges dans la matrice, notamment de la présence de réseaux percolants. L'objectif du présent travail est de comprendre les mécanismes de structuration des nanotubes de carbone au sein de différents milieux. L'architecture de ces réseaux de charges a principalement été révélée par le biais de mesures électriques et diélectriques. L'originalité de nos travaux réside dans l'utilisation de matrices liquides, notamment des huiles de silicone, afin de s'affranchir des contraintes présentes dans les plastiques d'une part, et de simplifier les processus de mise en œuvre d'autre part. Nos travaux révèlent une agrégation des charges au cours du temps, plus connue sous le nom de percolation dynamique. La conductivité de ces matériaux a ensuite été modélisée en fonction du temps et du taux de charge à partir de l'équation statique de Kirkpatrick. L'application d'un champ électrique a permis une augmentation de la conductivité ainsi qu'une diminution du seuil de percolation. Enfin, une étude des paramètres intrinsèques de la matrice a révélé une forte influence de la viscosité et de la tension de surface sur la dispersion et la vitesse d'agrégation des nanotubes de carbone.

Nanotube de carbone, Effet d'échelle, Percolation dynamique

1. INTRODUCTION

Le présent travail décrit une étude de matériaux composites à bases de matrices polymères et de charges carbonées. Dans le cas de ces systèmes, la percolation est basée sur une distribution aléatoire d'éléments conducteurs dans un milieu isolant. Pour des matrices peu chargées, ces éléments sont isolés les uns des autres et ont peu d'influence sur les propriétés électriques du système. L'augmentation du taux de charge entraîne une augmentation du nombre de contacts entre les particules qui forment ainsi des amas de plus en plus importants. A partir d'un certain taux, dit "critique" et appelé "*seuil de percolation*", une connexion s'établit entre les amas et un réseau conducteur d'électrons se forme : les propriétés électriques de la matrice augmentent alors brutalement. Très utilisé sur le plan industriel, le processus de percolation est généralement perçu de manière statique comme un résultat abouti lié à une formulation donnée[4, 10]. Les mesures en courant continu révèlent la présence et la densité du réseau de charges. La conductivité suit une loi de puissance (Eq. 1), proposée par Kirkpatrick en 1973 [10] et dépendant de la fraction volumique de charges :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (V - V_c)^\mu \quad (1)$$

Cette loi, valable au dessus du seuil de percolation, décrit la variation de la conductivité en fonction de la différence entre le taux de charge V et le seuil de percolation V_c . σ correspond à la conductivité du système en $S.m^{-1}$ et σ_0 correspond en théorie à la conductivité macroscopique des charges en $S.m^{-1}$ (bien que

ce soit relativement rare, la conductivité des composites étant plus faible de plusieurs ordres de grandeur à la conductivité des particules). L'exposant critique μ a une valeur proche de 2, bien que certains cas montrent des valeurs relativement éloignées [3, 21].

Nous avons observé, comme d'autres d'ailleurs[5, 13, 20, 6, 23, 22], que le mécanisme de percolation est beaucoup plus complexe et ne repose pas uniquement sur la variation d'un taux de particules dispersées de manière statistique. Le principe de percolation dynamique consiste en la formation, au cours du temps, d'un amas infini à partir de migration de particules initialement isolées. La conductivité de la matrice, initialement isolante, gagne alors plusieurs ordres de grandeur suite à la formation du réseau percolant. D'un point de vue applicatif, ce processus peut être considéré comme un nouvel outil pour contrôler l'architecture des charges et ainsi optimiser les propriétés des matériaux composites. Ce contrôle sur la structuration des charges permet notamment d'abaisser la quantité de particules nécessaire pour obtenir des matériaux de propriétés électriques équivalentes.

Dans l'optique de maîtriser l'architecture des charges, l'application d'un champ électrique a été étudiée sur des particules carbonées. Certains auteurs [18, 17] ont appliqué un champ électrique sur une résine époxy chargée en noirs de carbone et ont observé l'agrégation des particules en fonction du temps. Initialement, les particules sont distribuées statistiquement dans la résine et la conductivité associée est très faible. En revanche pour des temps plus long un alignement des charges dans le sens du champ électrique est observé et la conductivité augmente de plusieurs ordres de grandeurs. D'autres auteurs[12, 16] ont étudié l'influence de différents niveaux de tension : l'application d'un champ électrique élevé augmente la vitesse de structuration du réseau. Dans le cas de particules allongées[16], telles les nanotubes ou les fibres de carbone, l'application d'un champ électrique entraîne, en plus des mouvements Brownien, une orientation des charges dans le sens du champ.

Les paramètres intrinsèques de la matrice, tels la viscosité ou la tension de surface, semble jouer un rôle prépondérant sur l'agrégation des particules. Grossiord [8], Min [14] et plus récemment Socher [19] ont réalisé des mesures électriques en fonction du temps sur des échantillons à longueur de chaîne variable et à température variable, principaux facteur d'influence sur la viscosité. Selon ces études, la percolation dynamique est favorisée lorsque la viscosité de la matrice diminue.

L'influence de la tension de surface sur l'organisation de particules carbonées a également été étudiée. En 1982 Sumita [15] a notamment démontré que le seuil de percolation dépendait de la différence de tension de surface entre la matrice et les particules selon le modèle suivant :

$$V_c^* = \left[1 + \left(\frac{(\gamma_c + \gamma_p - 2(\gamma_p \gamma_c)^{1/2}) \times S_0}{\Delta g^* \times V_0} \right) \right]^{-1} \quad (2)$$

avec V_c^* le seuil de percolation, γ_p la tension de surface du polymère, γ_c la tension de surface des charges, Δg^* l'énergie interfaciale, V_0 le volume d'une particule et S_0 sa surface. Selon l'auteur, une forte différence de tension de surface implique de faibles interactions particules-polymère, favorisant ainsi l'agrégation de particules en réseaux. A l'inverse, si les tensions de surfaces sont proches alors les charges sont dispersées dans le polymère. Cependant ces travaux peuvent être remis en cause en raison des différentes mises en œuvre utilisées : un grand nombre d'étude ont démontré que le seuil de percolation dépendait également de la phase de conception[3, 9]. D'autre part, Zhang[24] démontra que le modèle de Sumita ne fonctionne que pour des systèmes aléatoirement dispersés, ce qui est rarement le cas en pratique.

L'objectif de cette étude est de mettre à profit l'état métastable des nanoparticules qui se structurent dans les polymères fondus du fait de leur taille, pour développer de nouvelles voies de contrôle et d'optimisation des matériaux. Ce travail repose sur une méthode originale de mesure des seuils de percolation consistant à diluer progressivement un fluide chargé de nanotubes de carbone dispersés[7]. A chaque dilution des mesures électriques sont réalisées. On peut ainsi mesurer la conductivité d'une infinité de taux de charge et donc déterminer les seuils de percolation avec une inégalable précision[1]. Nous avons donc réalisé, pour en comprendre l'origine, des mesures avec un grand nombre de matrices hôtes variant de par leur tension de surface ou leur viscosité[2]. Nous avons également appliqué un champ électrique pour altérer la percolation dynamique.

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

2.1. Matériaux utilisés

Les huiles de silicones de viscosité différentes ont été fournies par Bluestar Silicones, avec les références suivantes : 47-V5, 47-V10, 47-V50 et 47-V100 de tensions surface de 19.7, 20.6, 20.7, 20.9 mN.m⁻¹ et de viscosités de 5, 10, 50, 100 mPa.s. Le 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane, le Bromotrichloromethane et le 1,1,2,2-Tetrabromoethane ont été fournis par Sigma Aldrich avec des tensions de surfaces respectives de 10, 41.4 et 56.3 mN.m⁻¹ et des viscosités respectives de 1.91, 1.3 et 1.5 mPa.s. Le 1,4-Dioxane, le Tridecane et Bromobenzène ont été fournis par Acros avec des tensions de surfaces respectives 31.3, 26 et 35.5 mN.m⁻¹ et des viscosités respectives de 1.17, 1.7 and 1 mPa.s.

Ces liquides ont été chargés avec des nanotubes de carbone multiparois N7000, from Nanocyl, avec une longueur de 1.5 μm et un diamètre de 10 nm (facteur de forme ~ 150).

2.2. Préparation des échantillons

Une suspension mère est préparée en mélangeant 30 g de liquide avec 30 mg de Nanocyl 7000. L'emploi d'un sonificateur haute intensité, série Autotune, modèle 750 Watt référence 75041 fournie par Fisher Bioblock Scientific permet la dispersion des agrégats de nanotubes de carbone. Afin d'atténuer la montée en température liée à l'utilisation d'ultrasons, le bûcher contenant la suspension est placé dans un bain d'eau maintenu à 0°C. Une solution mère contenant 0.048 vol % de nanotubes de carbone est ainsi obtenue. Cette solution mère est ensuite diluée plusieurs fois afin d'étudier une grande variété de taux de charge (de 0.002 vol % à 0.048 vol %)

2.3. Test method & electrical measurements

Pour chacune des suspensions préparées, la variation de la conductivité (DC) a été enregistrée en fonction du temps et, dans

le cas des huiles de silicone, en fonction du champ électrique (de 50 mV.cm⁻¹ à 150 V.cm⁻¹). La suspension est homogénéisée par agitation mécanique avant chaque mesure (voir Fig. 1). La conductivité a été mesurée en utilisant une cellule constituée de 2 électrodes parallèles (dimensions : 4,5 cm², séparés de 2 mm) et branché à un système de test MODULAB Matériaux de Solartron analytique. Aucune variation de température a été remarqué en cours de manipulation, même au champ électrique élevé.

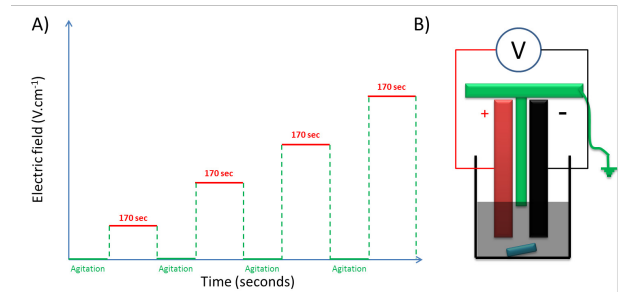


Fig. 1. A- Schéma des mesures électriques effectuées sur les solutions d'huiles de silicone chargées en nanotubes. Pour chacune, 9 champs électriques ont été appliqués plus de 170 secondes. Les mesures sur les autres liquides ont été réalisées avec un champ électrique fixe (de 400 mV / cm) sur une période de 700 secondes par taux de charge. B- Schéma des électrodes immergées dans l'huile de silicone et reliées au spectromètre diélectrique.

3. EFFET DU TEMPS

La Fig. 2 présente la conductivité en fonction du taux de charge pour 3 temps différents. En utilisant l'équation de Kirkpatrick (Eq. 1), les seuils de percolation V_c ont été respectivement mesurés à 0.02, 0.0087 et 0.0048 pour les temps suivant : 0 secondes, 17 secondes et 700 secondes. Ces faibles valeurs de V_c par rapport aux matrices polymères standards sont expliqués par la facilité des particules à s'agréger dans des milieux de faible viscosité.

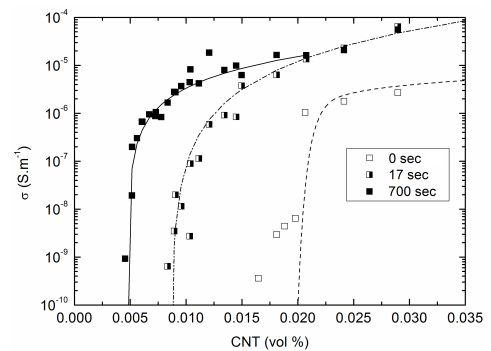


Fig. 2. Conductivité en fonction du taux de charge pour 3 temps différents.

La percolation dynamique des nanotubes de carbone est clairement observable sur la Fig. 3 (qui montre la conductivité en fonction du temps pour 3 taux de charge : 0,003 vol %, 0,006 vol % et 0,024 vol %).

Pour la suspension la plus chargée le réseau percolant est déjà formé, la conductivité ne change pas donc au fil du temps. La conductivité reste également constante pour le taux de charge le plus bas : en raison des faibles quantités de nanotubes dans le liquide, la formation d'un réseau infini semble impossible. En revanche, pour un taux de charge proches de 0,006 vol % la conductivité augmente, gagnant ainsi plusieurs ordres de grandeur. Ces résultats soulignent que la percolation dynamique est réalisable uniquement sur quelques valeurs de taux de charge.

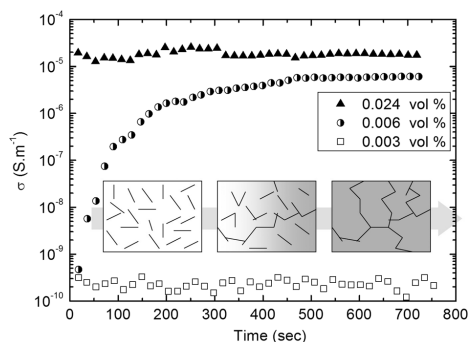


Fig. 3. Evolution de la conductivité en fonction du temps pour trois suspensions contenant des taux variables de nanotubes de carbone

Field ($V.cm^{-1}$)/time (sec)	0.05 /17	0.05/170	150 /17	150 /170
σ_{max} ($S.m^{-1}$)	4.4×10^{-4}	4.5×10^{-4}	3.9×10^{-2}	3.8×10^{-2}
V_c vol %	0.009	0.005	0.006	0.0022

Tableau 1. Seuil de percolation et conductivité maximale des courbes présentées sur la Fig. 5

4. EFFET DU CHAMP ÉLECTRIQUE

Un balayage en tension de $50 mV.cm^{-1}$ à $50 V.cm^{-1}$ a été effectué sur une huile de silicone chargée à $0,005 vol \%$ de nanotubes de carbone et la conductivité mesurée est tracée en fonction du champ électrique sur la Fig. 4. Au-dessus de $10 V.cm^{-1}$, la conductivité électrique augmente de quatre ordres de grandeur. Cette expérience tend à montrer qu'il existe une valeur critique pour le champ électrique ($U_c = 10 V.cm^{-1}$), à partir de laquelle la structure du réseau de nanotubes est fortement modifiée. En outre, lorsque le champ électrique diminue la conductivité de la suspension conserve une valeur élevée (2 ordres de grandeur par rapport à la conductivité initiale). En d'autres termes, au delà d'une valeur de champ critique, le composite subit un changement irréversible dans sa microstructure.

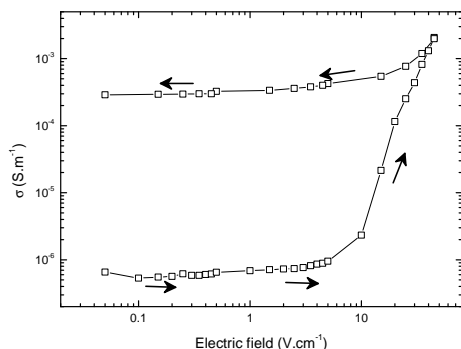


Fig. 4. Conductivité électrique d'une matrice silicone chargée avec 0.01 vol % de nanotube de carbone en fonction du champ électrique facilitant la percolation électrique (la boucle de tension révèle une hystérèse marquée)

Nous avons ensuite étudié les interactions entre le taux de charge, le temps et le champ électrique sur l'agrégation des nanotubes. La Fig. 5 présente les courbes de percolation tracées pour 4 couples temps/champ électrique : $0,05 V.cm^{-1}$, 17 s ; $0,05 V.cm^{-1}$, 170 s ; $150 V.cm^{-1}$, 17 s ; $150 V.cm^{-1}$, 170 sec. La table. 1 récapitule les valeurs de seuil de percolation déterminés par le modèle de Kirkpatrick ainsi que les conductivités maximales mesurées :

Le taux de charge, le temps et le champ électrique montrent des synergies sur le niveau de conductivité et sur diminution du seuil de percolation :

1. La conductivité augmente à partir du seuil de percolation avec le seul effet du taux de charge.

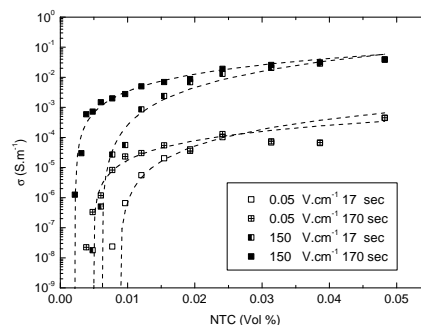


Fig. 5. Conductivité en fonction du taux de charge pour deux temps (17 s et 170 s) et 2 champs électriques ($50 mV.Cm^{-1}$ et $50 V.cm^{-1}$).

2. Avec le seul effet du temps, V_c diminue de $0,009 vol \%$ à $0,005 vol \%$ en raison de la percolation dynamique des nanotubes de carbone
3. Avec le seul effet du champ électrique, deux effets sont observés : une diminution de V_c de $0,009 vol \%$ à $0,006 vol \%$ combinée à une amélioration de la conductivité maximale de deux ordres de grandeur. Cela signifie que l'application d'un champ électrique sur un composite juste au-dessous V_c entraîne une connexion entre les particules et la formation d'un réseau percolant. Au-dessus de V_c , le réseau est déjà constitué et le champ électrique renforce les connexions entre charges.
4. Les valeurs de seuils de percolation peuvent être diminuées à des niveaux particulièrement faibles si ces champs élevés sont appliqués sur une longue période. Nous avons mesuré des seuils de percolation pouvant atteindre **22 ppm**, ce qui constitue à notre connaissance la plus faible valeur de seuil de percolation de la littérature.

5. VISCOSITÉ

L'effet de la viscosité sur la percolation a été étudié en utilisant des huiles ayant des masses moléculaires différentes. La conductivité en fonction du taux de charge est représentée sur la Fig. 6 pour deux viscosités (5 et 100 mPa.s). Les seuils de percolation ont été déterminés par le modèle de Kirkpatrick (lignes pleines dans la figure 6), pour les deux huiles : $0,0024 vol \%$ pour l'huile de faible viscosité et $0,009 vol \%$ pour l'huile la plus visqueuse.

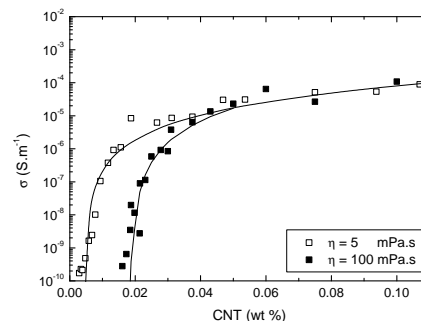


Fig. 6. La conductivité en fonction du taux de charge pour deux viscosités différentes, pour un temps de 17 secondes. Les données expérimentales (pointillés) ont été comparées avec le modèle de Kirkpatrick (lignes).

La différence de viscosité entre les 2 huiles induit une grande différence de V_c (facteur 4). Ce résultat est attendu et correspond aux observations faites dans des polymères fondus [19, 22, 8].

Selon les auteurs, la difficulté pour les nanotubes à migrer et percoler à travers les grandes chaînes polymères explique les différences de valeurs des seuils entre des liquides de différentes viscosités.

6. EFFET DE LA TENSION DE SURFACE

Les travaux de Sumita [15] ont démontré qu'il existait une relation entre le seuil de percolation d'un système et la différence de tension de surface des charges et de la matrice. A l'aide de notre protocole de dilution nous avons pu étudier l'influence de la tension de surface sur la percolation dynamique des nanotubes de carbone (tension de surface 80 mN.m^{-1}). La Fig. 7 montre des courbes de percolation réalisées dans 3 matrices de viscosités proches mais de tension de surface différente (10, 30 et 50). Les mesures ont été réalisées sous agitation (état de particules dispersées de manière homogène) et 17 secondes après arrêt de l'agitation (état de particules en cours d'agrégation). Les résultats montrent de très grands écarts entre les seuils de percolation déterminés sous agitation (respectivement 0.003, 0.01 et 0.09 vol % pour les tensions de surface à 10, 30 et 50 mN.m^{-1} sous agitation). Ces résultats sont en accords avec la théorie de Sumita et démontrent clairement que les nanotubes sont plus facilement dispersés dans un liquide avec une tension de surface proche. En revanche, lorsque l'agitation est stoppée, on constate que les courbes de percolation sont similaires pour les 3 liquides et les seuils de percolation diminuent d'un facteur 1 (0.0028 vol %), 4 (0.0025 vol %) et 9 (0.01 vol %) respectivement pour les tensions de surface égales à 10, 30 et 50 mN.m^{-1} . Ces résultats indiquent que, indépendamment de leur tension de surface, ces 3 systèmes convergent vers un même état lors de la percolation dynamique des particules. Ainsi la tension de surface joue un rôle prépondérant sur la dispersion des particules mais ne semblent pas avoir d'influence sur l'état d'équilibre de ces systèmes.

La figure. 8 décrit le seuil de percolation en fonction de la tension de surface sous agitation, 17 et 700 secondes après arrêt de l'agitation. Les résultats ont été comparés au modèle établi par Sumita et une excellente corrélation est obtenue avec les systèmes sous agitation.

Nos travaux confirment des résultats relativement anciens[15] et qui suggéraient que la transition de percolation présente un caractère thermodynamique et notamment une dépendance de la tension de surface entre les particules et la matrice hôte. Nous montrons que cette affirmation est d'autant plus vraie que les matériaux sont éloignés de leur état d'équilibre. Une diminution prononcée de l'effet de tension de surface est observée au fur et à mesure de l'agglomération des charges. En d'autres termes, la différence de tension de surface entre les charges affecte de manière plus importante la dispersion que l'état d'équilibre finalement établi.

7. CONCLUSIONS

Nos travaux s'inscrivent dans un processus d'optimisation de matériaux à propriétés électriques. Nous montrons qu'a priori les nanotubes de carbone sont enchevêtrés, ils ne révèlent pas leur caractère «nano» et conduisent à des seuils de percolation extrêmement élevés. Un traitement, par exemple ultrasonore, permet de distribuer et disperser[11] les charges et les prépare à montrer une forte réduction du seuil de percolation. Ce procédé d'auto assemblage a été observé et compris en fonction de :

1- Du temps : L'assemblage des nanotubes de carbone engendre la percolation des charges. Le seuil de percolation diminue donc progressivement au cours du temps.

2- Du champ électrique : Le champ électrique entraîne, selon une loi à seuil également, une augmentation de la conductivité du réseau de plusieurs ordres de grandeur ainsi qu'une diminution du seuil de percolation. Cette diminution de V_c est d'autant plus importante si la tension est appliquée sur de longues périodes ; des seuils ont été mesurés pour 22 ppm de nanotubes.

3- De la viscosité : Des essais ont été réalisés sur des huiles de

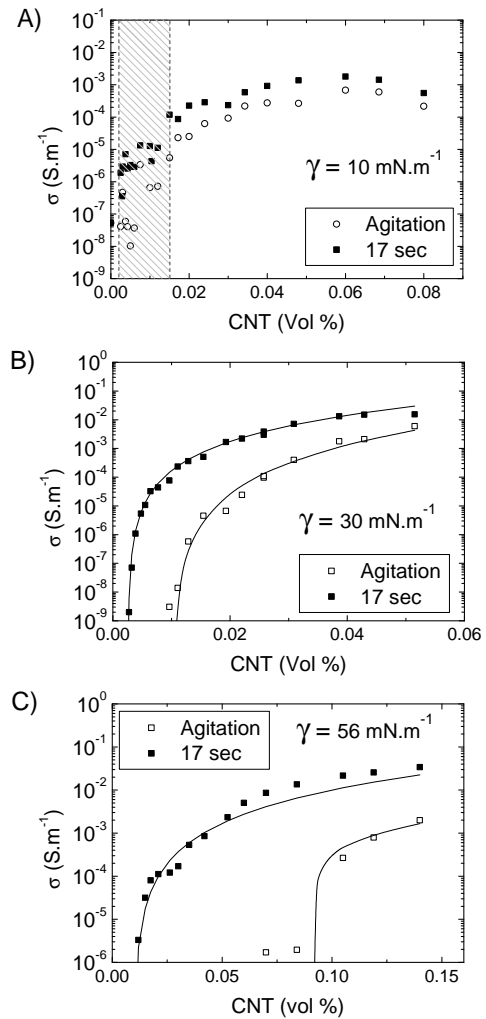


Fig. 7. Conductivité en fonction du taux de charge pour trois différentes tension de surface : A- decafluoropentane ($\gamma = 10 \text{ mN.m}^{-1}$), B- dioxane ($\gamma = 30 \text{ mN.m}^{-1}$) et C- tetrabromoethane ($\gamma = 56 \text{ mN.m}^{-1}$). La conductivité a été mesurée sous agitation et 17 secondes après arrêt de l'agitation.

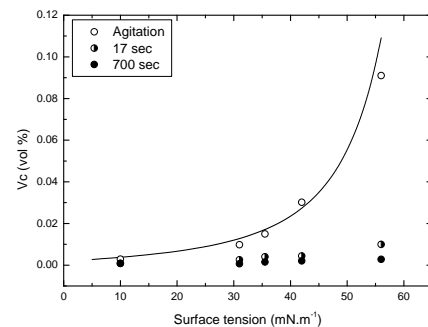


Fig. 8. Seuil de percolation en fonction du temps pour différents temps. Les résultats ont été comparés au modèle de Sumita (Eq. 2) avec les paramètres suivant : $R = 5 \text{ nm}$, $\gamma_c = 75 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\Delta g^* = 56 \text{ kJ.m}^{-3}$.

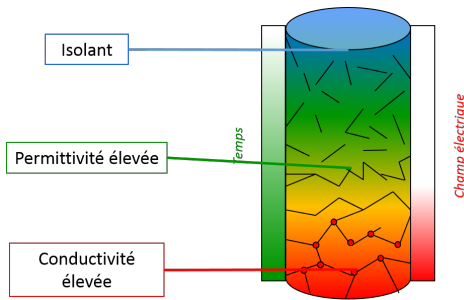


Fig. 9. Stratégie de développement de matériaux architecturés à formulation homogène et forts gradients de conductivité.

silicone de différentes masses moléculaires. Les résultats obtenus sur les huiles de silicone sont en accord avec les données de la littérature sur les polymères : V_c augmente avec la viscosité.

4- De la tension de surface. La différence de tension de surface entre les nanotubes et la matrice liquide joue un rôle primordial sur la structuration des nanotubes de carbone. Une différence de tension de surface faible favorise les interactions charge-matrice et conduit à une isolation des tubes à travers la matrice ; les seuils de percolation correspondants sont par conséquent très élevés. En revanche, si la différence de tension de surface est importante, l'agrégation des nanotubes est favorisée conduisant à de faibles valeurs de V_c .

D'un point de vue pratique, cet ensemble de résultat peut être compris avec une loi unique de percolation dont les paramètres varient en fonction du temps et des systèmes. Cette loi de percolation généralisée permettrait de préparer des matériaux présentant des propriétés nouvelles en altérant peu la formulation. Les conductivités finales des matériaux dépendent finalement plus de la mise en oeuvre que de la formulation ! Un exemple d'un tel matériau, effectivement réalisé, est proposé Fig. 9

8. REMERCIEMENTS

Nous remercions l'Assemblée des Pays de Savoie (APS) pour son support financier.

9. RÉFÉRENCES

- [1] Badard, M., Combessis, A., Allais, A., and Flandin, L. (2015). Cnt aggregation mechanisms probed by electrical and dielectric measurements. *J. Mater. Chem. C*, 3 :5769–5774.
- [2] Badard, M., Combessis, A., Allais, A., and Flandin, L. (2016). Electric field as a tuning key to process carbon nanotube suspensions with controlled conductivity. *Polymer*, In press :in press.
- [3] Bauhofer, W. and Kovacs, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Compos. Sci. Technol.*, 69(10) :1486 – 1498.
- [4] Carmona, F. (1989). Conducting filled polymers. *Physica A*, 157(1) :461 – 469.
- [5] Combessis, A., Bayon, L., and Flandin, L. (2013a). Effect of filler auto-assembly on percolation transition in carbon nanotube/polymer composites. *Appl. Phys. Lett.*, 102(1) :011907/1–4.
- [6] Combessis, A., Charvin, N., Allais, A., Fournier, J., and Flandin, L. (2014). Understanding dynamic percolation mechanisms in carbonaceous polymer nanocomposites through impedance spectroscopy : Experiments and modeling. *J. Appl. Phys.*, 116 (3) :034103.
- [7] Combessis, A., Mazel, C., Maugin, M., and Flandin, L. (2013b). Optical density as a probe of carbon nanotubes dispersion in polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 130-3 :1778–1786.
- [8] Grossiord, N., Wouters, M. E., Miltner, H. E., Lu, K., Loos, J., Mele, B. V., and Koning, C. E. (2010). Isotactic polypropylene/carbon nanotube composites prepared by latex technology : Electrical conductivity study. *Eur. Polym. J.*, 46(9) :1833 – 1843.
- [9] Jing Li, Peng cheng Ma, J.-K. K. (2007). Correlation between percolation threshold, dispersion state and aspect ration of carbon nanotubes. *Adv. Funct. Mater.*, 17 :3207–3215.

- [10] Kirkpatrick, S. (1973). Percolation and conduction. *Rev. Mod. Phys.*, 45 :574–588.
- [11] Manas-Zloczower, I. (1997). Analysis of mixing in polymer processing equipment. *Rheology Bulletin*, 66(1) :5–8.
- [12] Martin, C., Sandler, J., Windle, A., Schwarz, M.-K., Bauhofer, W., and et al., K. S. (2005). Electric field-induced aligned multi-wall carbon nanotube networks in epoxy composites. *Polymer*, 46(3) :877 – 886.
- [13] McClory, C., McNally, T., Baxendale, M., Petschke, P., Blau, W., and Ruether, M. (2010). Electrical and rheological percolation of pmma/mwcnt nanocomposites as a function of cnt geometry and functionality. *Eur. Polym. J.*, 46(5) :854 – 868.
- [14] Min, K.-T. and Kim, G.-H. (2011). Effect of the viscosity and processing parameters on the surface resistivity of polypropylene/multiwalled carbon nanotube and ethylene-propylene-diene/multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 120(1) :95–100.
- [15] Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M., and Ishikawa, K. (1982). Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *J. Mater. Sci.*, 17 :1610–1616.
- [16] Pang, H., Chen, C., Zhang, Y.-C., Ren, P.-G., Yan, D.-X., and Li, Z.-M. (2011). The effect of electric field, annealing temperature and filler loading on the percolation threshold of polystyrene containing carbon nanotubes and graphene nanosheets. *Carbon*, 49(6) :1980 – 1988.
- [17] Prasse, T., Flandin, L., Schulte, K., and Bauhofer, W. (1998). In situ observation of electric field induced agglomeration of carbon black in epoxy resin. *Appl. Phys. Lett.*, 72(22) :2903–2905.
- [18] Schwarz, M.-K., Bauhofer, W., and Schulte, K. (2002). Alternating electric field induced agglomeration of carbon black filled resins. *Polymer*, 43(10) :3079 – 3082.
- [19] Socher, R., Krause, B., Mueller, M. T., Boldt, R., and Poetschke, P. (2012). The influence of matrix viscosity on mwcnt dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer*, 53(2) :495 – 504.
- [20] Villmow, T., Poetschke, P., Pegel, S., Haussler, L., and Kretschmar, B. (2008). Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*, 49(16) :3500 – 3509.
- [21] Vionnet-Menot, S., Grimaldi, C., Maeder, T., Strässler, S., and Ryser, P. (2005). Tunneling-percolation origin of nonuniversality : theory and experiments. *Phys. Rev. B*, 71 :067201/1–12.
- [22] Wu, G., Asai, S., and Sumita, M. (2002). Carbon black as a self-diagnosing probe to trace polymer dynamics in highly filled compositions. *Macromolecules*, 35(5) :1708–1713.
- [23] Wu, G., Miura, T., Asai, S., and Sumita, M. (2001). Carbon black-loading induced phase fluctuations in pvdf/pmma miscible blends : dynamic percolation measurements. *Polymer*, 42(7) :3271 – 3279.
- [24] Zhang, C., Wang, P., an Ma, C., Wu, G., and Sumita, M. (2006). Temperature and time dependence of conductive network formation : Dynamic percolation and percolation time. *Polymer*, 47(1) :466 – 473.