

Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone

Sandy Moisan, Philippe Poulin et Alain Derré

- Résumé** Les fibres nanocomposites de nanotubes de carbone sont nées au Centre de Recherche Paul Pascal de la symbiose entre la recherche sur les matériaux carbonés et la physico-chimie des milieux dispersés. Ces fibres composites chargées en nanotubes sont obtenues par un procédé de coagulation et présentent des propriétés mécaniques et électriques originales. Les potentialités d'applications motivent actuellement des efforts de transfert technologique.
- Mots-clés** **Nanotubes, carbone, fibres, nanocomposites.**
- Abstract** **Carbon nanotube nanocomposite fibers**
Carbon nanotube nanocomposite fibers were born at the Centre de Recherche Paul Pascal from the symbiosis of research on carbon materials and physical-chemistry of liquid dispersions. These composite fibers filled with nanotubes are obtained via a coagulation process and exhibit original mechanical and electrical properties. Various application potentialities currently serve as a strong motivation for technological transfer efforts.
- Keywords** **Nanotubes, carbon, fibers, nanocomposites.**

Comme décrit dans d'autres articles de ce numéro, le Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) entretient depuis sa création d'étroites relations avec les matériaux carbonés. C'est donc naturellement que tout dernièrement, du moins à l'échelle des quelques décennies d'existence du CRPP, les nanotubes de carbone ont fait leur apparition dans ses thèmes de recherche, rapidement focalisés au début des années 2000 sur la réalisation et l'étude de fibres de nanotubes de carbone. En effet, les exceptionnelles propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes de carbone les destinaient à la réalisation de matériaux fonctionnels, solides et légers. Mais la réalisation de tels matériaux pose de véritables défis car les nanotubes issus de synthèse en masse se présentent sous forme d'une poudre fine et complètement désorganisée. Il fallait donc développer de nouvelles voies de manipulation des nanotubes pour les mettre en œuvre dans des matériaux et espérer tirer parti de leurs propriétés.

Des discussions de couloirs entre physico-chimistes habituellement intéressés à disperser des particules dans des liquides et des chimistes et physiciens du solide ont conduit aux premières expériences de dispersion de nanotubes en présence de tensioactifs ou de polymères amphiphiles. Les approches étaient directement inspirées d'approches classiques en matière molle et l'originalité provenait du système étudié. Comme souvent en recherche, des observations simples et un peu de chance ont permis de réaliser rapidement qu'en choisissant les bons agents amphiphiles, il était possible de contrôler efficacement la structuration des nanotubes dans des liquides. À partir de là, la réalisation de matériaux par des voies dites « solvant » pouvait être explorée plus en profondeur. C'est ce qui a été fait avec la réalisation de fibres composites. Les fibres ont été choisies car il s'agit d'un système simple à manipuler dans lequel les nanotubes peuvent être orientés. Par analogie avec les polymères dont les propriétés sont

exacerbées lorsqu'ils sont sous forme de fibres, nous espérons réaliser des fibres de nanotubes dont les propriétés refléteraient au moins partiellement les performances des nanotubes. Les premiers résultats furent décevants, mais des surprises et de bonnes nouvelles sont arrivées après quelques années d'efforts supplémentaires. À tel point que ce sujet constitue, une dizaine d'années après sa discrète naissance, un important programme de recherche impliquant une bonne dizaine de chercheurs au CRPP, des moyens techniques importants et des partenariats institutionnels et industriels dans la perspective d'un véritable transfert technologique. Les motivations de ces efforts sont l'ambition de réaliser des fibres à très haute énergie de rupture, des nouveaux textiles conducteurs et résistants, ou encore des structures présentant des effets de mémoire de forme particulièrement originaux.

Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTC) sont constitués des mêmes feuillets élémentaires constitutifs du graphite, le graphène, enroulés sur eux-mêmes. Ces feuillets sont l'une des formes les plus stables du carbone du fait de la force des liaisons carbone-carbone d'hybridation sp^2 . Ils peuvent être constitués d'un seul graphène refermé en cylindre et sont dits alors « monoparois », ou peuvent être constitués d'arrangements divers de plusieurs graphènes et sont alors appelés « multiparois », comme dans le cas de plusieurs cylindres de graphène co-axiaux [1] (figure 1).

Depuis maintenant une vingtaine d'années, les propriétés des nanotubes font l'objet de nombreuses études, qui montrent la richesse et la diversité des propriétés des nanotubes de carbone d'un point de vue mécanique, électronique, et thermique.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, étant donné la force de la liaison carbone-carbone, les nanotubes

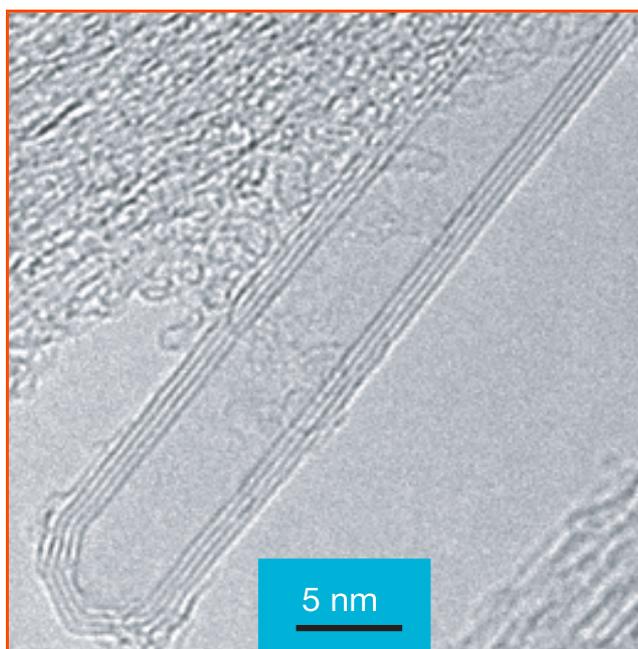


Figure 1 - Cliché de microscopie électronique à transmission d'un nanotube de carbone multiparois [1].

figurent parmi les objets les plus résistants connus. De nombreux calculs théoriques et des mesures expérimentales donnent des valeurs du module d'Young (module d'élasticité) autour de 1 TPa, ce qui est environ 25 % plus élevé que celui des meilleures fibres de carbone produites à ce jour. Leur résistance à la rupture est comprise entre 30 et 50 GPa, ce qui est nettement supérieur aux fibres de carbone commerciales les plus résistantes (Toray T1000G[®]) avec une contrainte à la rupture de 6,4 GPa [2]. Les nanotubes pourraient donc servir à la réalisation de câbles et de tissus résistants, ainsi qu'au renfort des composites.

Les nanotubes de carbone peuvent être conducteurs et présenter des différences de propriétés de conduction selon leur structure. Ils pourraient être potentiellement utiles pour l'amélioration de la conductivité de matériaux composites, notamment pour le développement de microélectrodes et de matériaux antistatiques, le blindage électromagnétique, etc.

Très rapidement, les nanotubes ont été pressentis comme d'excellents conducteurs de chaleur d'un point de

vue théorique. Des valeurs de conductivité thermique ont été estimées entre 2 800 et 6 000 W/mK, donc supérieures au diamant, le meilleur conducteur thermique actuellement connu à température ambiante (~ 1 000 à 2 000 W/mK) [3]. Mais ce qui est vrai au niveau individuel peut se révéler inaccessible au niveau macroscopique. À ce jour en effet, toutes les études menées sur des sujets tels que l'évacuation de la chaleur ou à l'inverse l'apport de calories (dégivrage d'un composite par exemple) par incorporation de nanotubes dans une matrice se sont soldées par des résultats encore insuffisants, le gain de conductivité potentielle étant affecté par la qualité et le nombre de contacts entre particules.

Ainsi, les nanotubes de carbone possèdent d'excellentes propriétés individuelles. Cependant, pour exploiter ces propriétés, ils doivent être produits purs, en grandes quantités et de manière reproductible, et surtout, il est nécessaire de les assembler à une échelle macroscopique. Ces dernières années, ces verrous technologiques commencent à être levés, notamment avec la production et la vente de nanotubes de carbone de bonnes qualités par certaines industries chimiques. Arkema, qui est aujourd'hui l'un des principaux producteurs mondiaux de nanotubes de carbone multiparois à raison de plusieurs tonnes par an, projette actuellement des productions plus importantes. Parallèlement à l'augmentation de leur production mondiale, les recherches actuelles s'intensifient pour leur mise en forme à une échelle macroscopique afin d'exploiter de manière optimale leurs propriétés, notamment par leur incorporation dans une matrice. Ces études sur la formulation des nanotubes visent également à en faciliter la manipulation. En effet, après leur synthèse, les nanotubes se présentent sous la forme d'une suie peu dense (*figure 2a*). Ils sont enchevêtrés de matière aléatoire au sein de la poudre et liés par des interactions de van der Waals (*figure 2b*). Il est ainsi nécessaire d'inclure une étape intermédiaire entre la poudre issue de la synthèse et la mise en forme macroscopique, étape permettant de disperser, d'assembler et/ou d'orienter les nanotubes au sein d'une structure contrôlée.

Si les nanotubes doivent conférer au matériau des propriétés électriques, pour évacuer des charges électrostatiques par exemple, il sera recherché le taux de charge minimal permettant d'atteindre la résistivité souhaitée. Les nanotubes sont de ce point de vue très

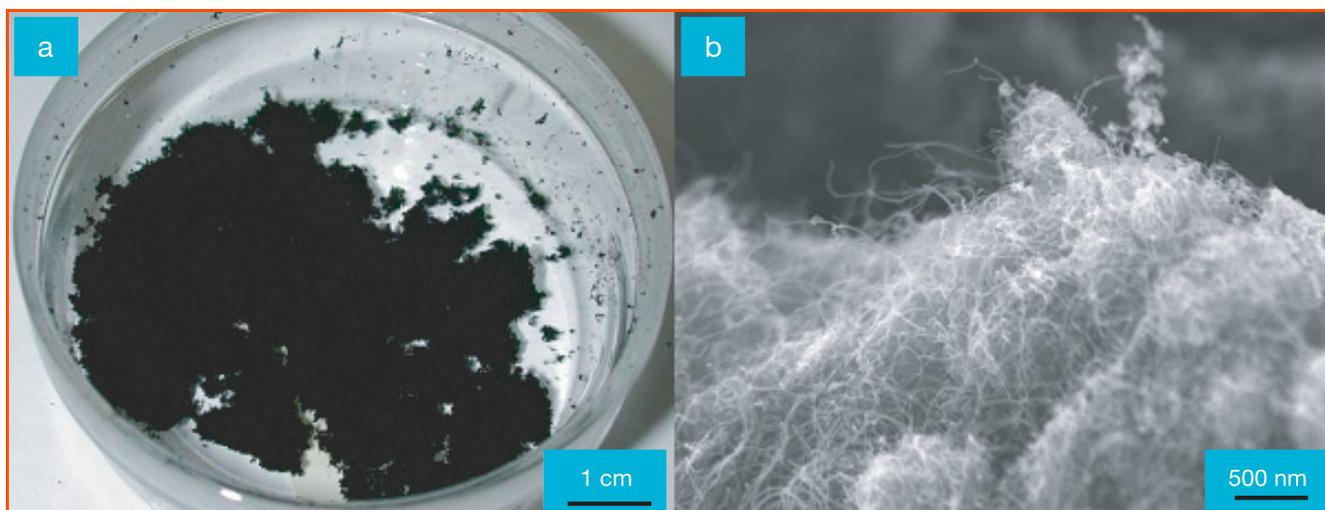


Figure 2 - Poudre de nanotubes de carbone multiparois Arkema : a) photographie, b) cliché de microscopie électronique à balayage.

intéressants, car du fait de leur fort rapport d'aspect, ils présentent un seuil de percolation très bas [4-5]. De plus, nous avons récemment montré que des interactions attractives entre les nanotubes permettaient de réduire encore ce seuil [6]. La mise en forme devra alors favoriser le nombre et la qualité des contacts au sein de la structure. Une répartition homogène et isotrope dans la structure sera alors à privilégier.

Dans le cas où le matériau final doit posséder de bonnes propriétés mécaniques, on recherchera au contraire une mise en forme qui permettra tout à la fois une forte concentration en nanotubes et leur orientation suivant un axe privilégié de sollicitation [7].

Au niveau d'un matériau composite, la formation d'une fibre macroscopique à base de nanotubes de carbone semble être une approche des plus prometteuses pour obtenir un composite à la fois conducteur électrique et thermique, léger et très résistant.

La mise en forme des poudres de nanotubes de carbone dans un matériau macroscopique nécessite un travail intermédiaire sur la dispersion des nanotubes [8], notamment par l'étude des diagrammes de phases de dispersion, la recherche de dispersants adaptés, la caractérisation des nanotubes dispersés, ainsi que leurs modifications chimiques. Une fois l'obtention de dispersions stables de nanotubes, la première fibre composite polymère-nanotubes de carbone a été obtenue au laboratoire en 2000 [9]. Cette approche originale, basée sur des concepts de physico-chimie des fluides complexes et des milieux dispersés, est décrite ci-après.

Une approche du filage

Les fibres contenant des nanotubes de carbone sont produites aujourd'hui suivant diverses méthodes qui peuvent être divisées en quatre types de procédés : procédé de croissance à l'état solide [10], filage à partir de brosses de nanotubes [11-12], filage de fibres composites par voie fondue [13] et filage par coagulation en solution [9, 14]. Les voies de filage par voie fondue et en solution semblent les techniques les plus prometteuses pour une production à grande échelle et continue. Le filage en voie fondue fait appel à des méthodes de filage classiques déjà industrielles ; cependant, il ne permet pas d'atteindre, à l'heure actuelle, des taux de charges de nanotubes supérieurs à 10 % en masse. Les fibres obtenues par coagulation en solution aqueuse, méthode développée au CRPP, possèdent des taux de charges en nanotubes largement supérieurs.

Dans ce procédé, les nanotubes sont initialement dispersés dans une solution aqueuse et sont stabilisés par des tensioactifs. Il est très important que les dispersions de nanotubes soient homogènes et sans agrégats, facteurs de défauts dans les fibres, ce qui diminue leur résistance mécanique. Le procédé de filage par coagulation en solution consiste ensuite à injecter la dispersion de nanotubes préalablement dispersés dans l'écoulement d'une solution aqueuse de polymère coagulant (*figure 3*) [9].

Le principal apport de ce procédé est la possibilité d'organiser les nanotubes en les orientant de façon préférentielle dans l'axe des fibres qui correspond au sens de l'écoulement. Le polymère coagulant est choisi pour sa capacité à s'adsorber très rapidement à la surface des nanotubes pour créer des interactions de pontage, qui donnent lieu à la formation de la fibre. Plusieurs polymères peuvent être utilisés mais les résultats les plus intéressants

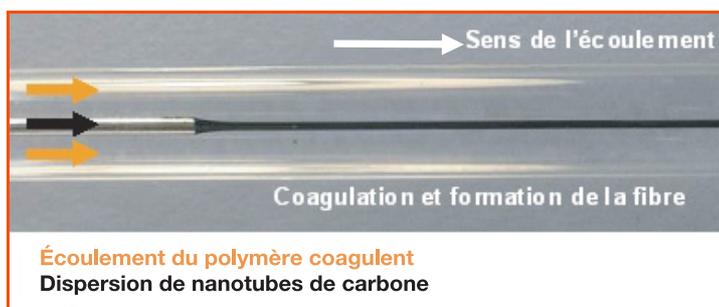


Figure 3 - Photographie du dispositif expérimental de filage par coagulation. Au centre de l'écoulement, la dispersion de nanotubes de carbone est injectée au centre de l'écoulement du polymère coagulant. Des interactions de pontage entre le polymère et les nanotubes entraînent la formation de la fibre.

ont été obtenus jusqu'à présent avec l'alcool polyvinylique (PVA). Les fibres résultant de ce procédé ont une structure avec une haute fraction de nanotubes liés entre eux par le PVA (*figure 4*). Par ailleurs, ce polymère fait l'objet de nombreuses études depuis près d'un siècle qui montrent des propriétés et applications très variées, allant des adhésifs aux filets de pêche et à la câblerie marine en passant par les emballages hydrosolubles et le renfort de matériaux pour le bâtiment.

Les fibres PVA-NTC ainsi formées peuvent être traitées thermiquement, mécaniquement ou chimiquement. La fraction massive de nanotubes au final dans les fibres peut varier entre 10 et 100 % selon les conditions de synthèse et les traitements.

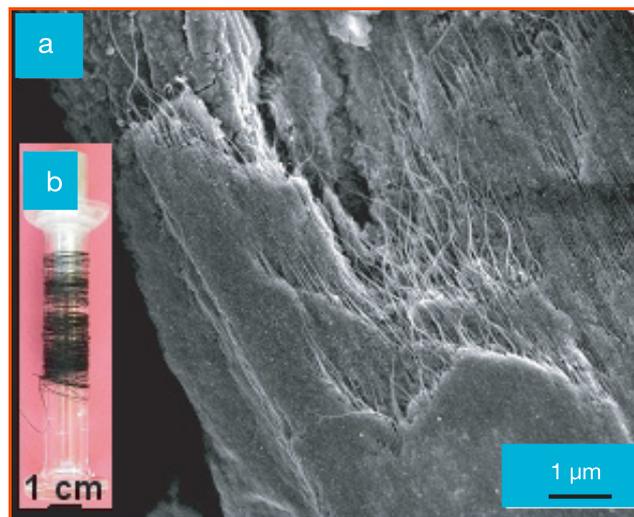


Figure 4 - a) Cliché de microscopie électronique à balayage de la structure à l'intérieur d'une fibre PVA-NTC ; b) Photographie d'une bobine de fibre. On peut voir les nanotubes et leur orientation dans l'axe de la fibre.

Propriétés des fibres

Des traitements de fibre post-filage thermiques et/ou mécaniques sont effectués, permettant d'obtenir des variations de propriétés mécaniques et thermomécaniques, électriques, thermoélectriques et piezorésistives en fonction de l'application désirée.

Propriétés mécaniques

Les fibres PVA-NTC initiales présentent un module d'Young compris entre 7 et 15 GPa et une contrainte à la

rupture de 600 MPa au maximum. Ces fibres possèdent des énergies de rupture pouvant atteindre près de 900 J/g. Il s'agit là de l'énergie que la fibre est capable d'absorber, sous forme de déformation plastique essentiellement, avant de rompre. Cette valeur d'énergie à la rupture correspond à cinq fois celle de la soie d'araignée, matériau jamais égalé jusqu'alors par les matériaux synthétiques [15].

Par des étirements à chaud, traitements classiquement appliqués aux fibres de polymères, les propriétés mécaniques des fibres PVA-NTC sont grandement modifiées. Ces étirements, réalisés en dessous de la température de fusion du polymère, induisent des modifications structurales, telles que l'amélioration de l'orientation des chaînes de polymères mais aussi des nanotubes de carbone, et l'augmentation de la cristallinité du polymère. Il semble que ce soit la structure et l'orientation dans les fibres qui jouent un rôle sur les propriétés mécaniques plus que la composition chimique. Ces modifications structurales œuvrent dans le sens d'une amélioration du module d'Young et de la contrainte à la rupture des fibres. Les modules de fibres étirées dépassent 40 GPa et les contraintes de ruptures approchent les 2 GPa. En fonction de l'allongement, l'énergie de rupture peut être modulée [16].

Les fibres de nanotubes de carbone, en plus d'une grande capacité à absorber de l'énergie, sont également capables de la restituer par des effets de mémoire de forme.

De plus, un effet de mémoire de température a été observé pour la première fois pour un matériau : après un premier étirement à chaud à une certaine température (étape de « programmation »), les fibres ainsi préformées présentent la particularité étonnante de garder en mémoire la température de « programmation » et de restituer les contraintes emmagasinées majoritairement à cette température [17]. On peut ainsi envisager de faire varier les conditions de « programmation » en fonction des propriétés désirées et des applications visées, sans avoir à modifier la structure chimique du matériau. Les origines de cette mémoire de température sont encore incertaines. Elle pourrait être due aux modifications de propriétés du polymère confiné à l'interface des nanotubes, comme l'apparition de gradients de température de transition vitreuse. Des recherches sont en cours pour valider ce scénario.

En plus d'une mémoire de température, les fibres de nanotubes sont capables de générer des contraintes exceptionnelles lors du recouvrement de formes. Pour les fibres pré-déformées à des températures proches de la transition vitreuse du PVA (80 °C), les contraintes générées atteignent pratiquement 150 MPa. Ces valeurs, de deux ordres de grandeur supérieures à celles des polymères classiques à mémoire de forme, sont plus proches des contraintes générées par les alliages métalliques à mémoire de forme qui varient entre 200 et 800 MPa pour les meilleurs alliages NiTi. Mais comme les matériaux polymères, les fibres de nanotubes de carbone présentent l'avantage d'être beaucoup plus légères (1,4 g/cm³ contre 6,5 g/cm³ pour NiTi). De plus, les taux de déformation des alliages métalliques ne dépassent pas 10 %, alors que les fibres de nanotubes peuvent se déformer de plusieurs dizaines de %.

Propriétés électriques

Bien que les nanotubes aient une faible résistivité électrique, les fibres présentent une résistivité supérieure de 4 à 5 ordres de grandeur d'environ 0,1 à 10 ohm.cm. Contrairement aux propriétés mécaniques, il apparaît que la

résistivité des fibres est principalement affectée par leur composition chimique, plus que par leur structure. Les traitements chimiques permettent donc d'augmenter le nombre et la nature des contacts entre nanotubes et de diminuer la résistivité d'un ou de deux ordres de grandeur [6].

Les fibres présentent de plus une résistivité qui peut varier en fonction de la température et du degré de cristallisation du polymère. Cette propriété thermoélectrique peut être intéressante dans le cadre de l'utilisation de ces fibres dans le textile ou dans des matériaux composites conducteurs.

La résistivité varie également lorsque la fibre est soumise à des sollicitations mécaniques. Ces propriétés de piezorésistivité pourraient être intéressantes pour utiliser ces fibres en tant que capteurs de déformation ou de contraintes.

Applications potentielles

Les propriétés des fibres nanocomposites PVA-NTC décrites précédemment les rendent particulièrement intéressantes pour de futures applications. La capacité d'absorption d'énergie mécanique est une propriété recherchée dans les matériaux et textiles de protection [16], tels que par exemple casques, gants, gilets pare-balles, équipements et vêtements de manutention. La conductivité électrique et la souplesse des fibres PVA-NTC laissent entrevoir la possibilité de réaliser des textiles conducteurs électriques. De tels textiles existent déjà mais les solutions technologiques aujourd'hui disponibles présentent des limitations. En effet, certaines fibres de carbone ont de très bonnes propriétés de conduction mais leur rigidité limite la réalisation de textiles fonctionnels. Les fibres enduites de particules de carbone ou métalliques sont aussi des solutions intéressantes, mais elles présentent l'inconvénient d'être sensibles à l'usure. De plus, leur conductivité électrique n'est pas toujours très élevée. Les polymères conducteurs sont aussi étudiés pour ces applications mais leur point faible est leur mauvaise stabilité chimique. Enfin, les fibres métalliques présentent l'inconvénient d'être lourdes et difficiles à mettre en œuvre.

Les fibres nanocomposites de nanotubes contournent la plupart de ces limitations. Elles pourraient donc servir de futurs textiles conducteurs qui présenteraient des fonctions antistatiques (ameublement, vêtements pour salles blanches, sacs ou ceintures de convoyage pour transport de poudres), de chauffage (sièges automobiles, gaines de tuyaux, textiles chauffants), ou de capteurs (vêtements capteurs de déformation et de mouvements).

Perspectives

Compte tenu de l'apparition somme toute récente des fibres de nanotubes, ces résultats sont particulièrement encourageants ; mais ils n'ont été démontrés qu'à l'échelle du laboratoire sur des échantillons de petites dimensions. Ils nous encouragent à poursuivre les travaux en allant vers de réelles validations d'applications. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer des changements d'échelle de production. Ces changements d'échelle doivent être progressifs mais demandent une révision complète du procédé très spécifique du filage par coagulation en voie aqueuse, des conditions physico-chimiques à la conception de nouveaux instruments. Ce changement d'échelle a été initié par le développement d'une première ligne de filage continue



Figure 5 - a) Photographie de la première ligne de filage continue « monofilament » de fibres nanocomposites de nanotubes ; b) Zoom sur la zone d'extraction de la fibre.
© CNRS Photothèque/François Vrignaud.

« monofilament », co-financée par le Conseil régional d'Aquitaine et le CNRS (figure 5).

Le développement de cette ligne fait actuellement l'objet de travaux de recherche pour lesquels le CRPP s'est engagé dans un partenariat étroit avec Arkema, avec la création d'un laboratoire commun de recherche permettant de combiner de façon optimale les moyens de recherche pointus d'un laboratoire public avec le pragmatisme et le savoir-faire industriel d'un leader mondial de la chimie. De plus, l'équipe « Nanotubes » du CRPP est impliquée dans un projet européen et dans le consortium NACOMAT du pôle de compétitivité Aerospace Valley dans le domaine de l'aéronautique, de l'espace et des systèmes embarqués. Ce projet vise le développement d'une nouvelle génération de matériaux composites pour l'aéronautique.

La Délégation Générale pour l'Armement participe au développement de la production des fibres et à l'optimisation de leurs propriétés par l'intermédiaire de financements de thèses et de programmes de recherche. L'objectif est la fabrication de textiles à haute énergie de rupture par tissage de fibres de nanotubes de carbone pour la protection balistique.

Toujours dans le but de valider les applications, le Conseil régional d'Aquitaine finance actuellement l'installation d'un pilote pour la fabrication de multifilaments sur le plateau technique de l'École Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux. Cette ligne pilote permettra la production de quantités suffisantes de fibres pour réaliser les premiers prototypes textiles au monde à haute teneur en nanotubes de carbone.

Conclusion

La vision d'Adolphe Pacault, il y a un demi-siècle, de voir le carbone comme un élément d'avenir pour la recherche est toujours vraie. Elle continue aujourd'hui avec les nanotubes

et l'histoire n'est pas finie avec par exemple le graphène qui arrive au CRPP, digne héritier du graphite et de ses composés d'intercalation que ne renierait pas le promoteur de ces études pionnières [18].

Références

- [1] Monthieux M., Nanotubes et nanofilaments de carbone, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 109.
- [2] Peebles L.H., Yanovsky Y.G., Sirota A.G., Bogdanov V.V., Levit P.M., *Carbon Fibers*, Chap. 5, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, T.K. Wang, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker Inc., **1998**.
- [3] Fisher J.E., *Nanotubes and Nanofibers*, Chap. 1, Y. Gogotsi (ed.), Taylor and Francis Group, **2006**.
- [4] Balberg I., Binenbaum N., Wagner N., *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 52, p. 1465.
- [5] Carmona F., Prudhon P., Barreau F., *Solid State Commun.*, **1984**, 51, p. 255.
- [6] Vigolo B., Coulon C., Maugey M., Zakri C., Poulin P., *Science*, **2005**, 309, p. 920.
- [7] Koziol K., Vilatela J., Moiala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A., *Science*, **2007**, 318, p. 1892.
- [8] Poulin P., Fibres de nanotubes de carbone, *L'Act. Chim.*, **2005**, 282, p. 11.
- [9] Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Paillet R., Journet C., Bernier P., Poulin P., *Science*, **2000**, 290, p. 1331.
- [10] Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H., *Science*, **2004**, 304, p. 276.
- [11] Jiang K., Li Q., Fan S., *Nature*, **2002**, 419, p.801.
- [12] Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H., *Science*, **2004**, 306, p. 1358.
- [13] Haggmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I., *Chemical Physics Letters*, **2000**, 330, p. 219.
- [14] Ericson L.M., Fan H., Peng H., Davis V.A., Zhou W., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Vavro J., Guthy C., Parra-Vasquez A.N.G., Kim M.J., Ramesh S., Saini R.K., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W.W., Billups W.E., Pasquali M., Hwang W.-F., Hauge R.H., Fischer J.E., Smalley R.E., *Science*, **2004**, 305, p. 1447.
- [15] Dalton A.B., Collins S., Muñoz E., Razal J.M., Ebron V.H., Ferraris J.P., Coleman J.N., Kim B.G., Baughman R.H., *Nature*, **2003**, 423, p. 703.
- [16] Miaudet P., Badaire S., Maugey M., Derré A., Pichot V., Launois P., Poulin P., Zakri C., *NanoLetters*, **2005**, 5, p. 2212.
- [17] Miaudet P., Derré A., Maugey M., Zakri C., Piccione P.M., Inoubli R., Poulin P., *Science*, **2007**, 318, p. 1294.
- [18] Pénicaud A., Delhaes P., *L'Act. Chim.*, **2009**, 336, p. 36.



S. Moisan



P. Poulin



A. Derré

Sandy Moisan (auteur correspondant) est post-doctorante, **Philippe Poulin**, directeur de recherche, et **Alain Derré**, chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal*.

* Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS-UPR 8641, 115 avenue Schweitzer, 33600 Pessac.
Courriel : moisan@crpp-bordeaux.cnrs.fr