



**HAL**  
open science

# Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques

Mounir El Achaby

► **To cite this version:**

Mounir El Achaby. Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat, 2012. Français. NNT: . tel-00818644

**HAL Id: tel-00818644**

**<https://theses.hal.science/tel-00818644>**

Submitted on 28 Apr 2013

**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.



**Université Mohammed V-AGDAL**  
**Faculté des Sciences**



**N° 2600**

**Thèse de doctorat**

**Présentée par : Mounir El Achaby**

**Discipline : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique:  
Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques,  
rhéologiques et mécaniques**

Dirigée par :

**Pr. Abdelilah Benyoussef**

Soutenue le : 06 Octobre 2012

Devant le jury:

Président:

**Omar Fassi-Fehri**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

Examineurs:

**Mohammed Ouadi Bensalah**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**El Mokhtar Essassi**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**Jamal Echaâbi**

**Professeur-ENSEIM de Casablanca**

**Abdelilah Benyoussef**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**Abou Elkacem Qaiss**

**Docteur-Fondation MAScIR-Rabat**





**Université Mohammed V-AGDAL**  
**Faculté des Sciences**



**N° 2600**

**Thèse de doctorat**

**Présentée par : Mounir El Achaby**

**Discipline : Physique**

**Spécialité : Physique des matériaux**

**Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique:  
Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques,  
rhéologiques et mécaniques**

Dirigée par :

**Pr. Abdelilah Benyoussef**

Soutenue le : 06 Octobre 2012

Devant le jury:

Président:

**Omar Fassi-Fehri**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

Examineurs:

**Mohammed Ouadi Bensalah**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**El Mokhtar Essassi**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**Jamal Echaâbi**

**Professeur-ENSEIM de Casablanca**

**Abdelilah Benyoussef**

**Professeur-Faculté des sciences de Rabat**

**Abou Elkacem Qaiss**

**Docteur-Fondation MAScIR-Rabat**



© *A ceux qui m'ont soutenu dans l'ombre :*

*Mes parents*

*Mes sœurs*

*Mes frères*

*Ma femme « Nabila »*

© *A mon fils « Qaiss »*

*« Believe and act as if it were impossible to fail »*

**Charles Ketterring**

## **Avant-propos**

Le présent travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V-Agdal (Laboratoire de Magnétisme et Physique des Hautes Energies (LMPHE)) en collaboration avec la Fondation MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) au sein de l'Institut des Nanomatériaux et Nanotechnologies (NANOTECH) (Centre des Composites et Nanocomposites).

Le support financier, scientifique et technique de cette thèse a été assuré par MAScIR. MAScIR est une fondation à but non lucratif qui a pour objectif de promouvoir la recherche scientifique et le développement technologique au Maroc. J'ai eu le privilège de réaliser mes expériences et l'intégralité de mes travaux dans les laboratoires de recherche de MAScIR et d'accéder à sa plate forme technique durant toute la période de ma thèse. J'adresse mes vifs remerciements à la direction générale de MAScIR pour le soutien financier de cette thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, le **Professeur Abdelilah Benyoussef**, Professeur à l'université Mohammed V-Agdal, Directeur du Laboratoire de Magnétisme et Physique des Hautes Energies (LMPHE) à la Faculté des Sciences de Rabat, Membre résident de l'Académie Hassan II des Sciences et Techniques à Rabat, Directeur du centre de matériaux et nanomatériaux à la Fondation MAScIR, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire, d'avoir pris le soin de m'initier à la recherche et pour les échanges fructueux que nous avons entretenus durant mes années de thèse.

Je remercie chaleureusement **Dr. Aboukacem Qaiss**, Responsable du Laboratoire de mise en œuvre des polymères au sein de MAScIR qui a assuré l'encadrement du projet de thèse. Je le remercie pour sa présence quotidienne à mes cotés, pour sa disponibilité et pour le grand intérêt qu'il a accordé à mes travaux. Ma grande admiration pour ses engagements professionnels était derrière l'appellation de mon premier né « *Qaiss* ».

Je tiens également à remercier les membres du jury de thèse pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail, à sa lecture et au jugement de sa valeur scientifique : **Mr. Omar FASSI-FEHRI**, Professeur à la faculté des sciences de Rabat, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury ; **Mr. Mohammed Ouadi Bensalah**, Professeur à la faculté des sciences de Rabat **et Mr. Jamal Echaâbi**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electricité et de Mécanique (ENSEM) de Casablanca, qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs

compétences en qualité de rapporteurs de ce travail de thèse ; **Mr. El Mokhtar Essassi**, Professeur à la faculté des sciences de Rabat, de bien vouloir enrichir le débat en examinant ce manuscrit.

Une attention particulière au **Professeur Mohammed Hamdoun**, ancien Professeur à l'Université Sidi Mohammed Ben Abdellah de Fes, Chef de projet au centre de matériaux et nanomatériaux de MAScIR. Pour ses conseils qui m'ont été très bénéfiques au long de cette aventure scientifique.

Au cours de ces années de thèse, j'ai eu le privilège de côtoyer plusieurs personnes qui m'ont marqué par leur savoir et savoir-faire, leur gentillesse et leur serviabilité. Je remercie tout particulièrement les chercheurs du centre des composites et nanocomposites de la fondation MAScIR pour leur conseils scientifiques, leur motivation et leur amitié.

J'adresse mes remerciements à tous mes collègues de travail et mes collaborateurs (les membres de l'administration de MAScIR, les étudiants, les chercheurs, les techniciens et les professeurs associés) pour leurs gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leurs collaborations, leurs esprits d'équipe. Je les remercie tout particulièrement pour l'accueil chaleureux et la joie de vivre rayonnant tout au long de ce travail.

Je voudrais remercier tous mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont offert le bonheur de partager cette aventure.

### Résumé

Les travaux de cette thèse ont permis de contribuer à la compréhension et au développement de la physique et de la chimie des matériaux. Dans cette étude, des nouveaux nanocomposites polymères de hautes performances structurales, thermiques et mécaniques ont été fabriqués en utilisant le graphène, l'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés comme nanocharges de renforcement ou des agents de nucléation. L'étude a porté, d'une part, sur des échantillons nanocomposites à matrices polypropylène (PP), polyéthylène haut densité (PEHD) et polyfluorure de vinylidène (PVDF) fabriqués par un procédé d'extrusion et d'autre part, sur des films nanocomposites à matrice PVDF fabriqués par un procédé de mélange en solution suivi par l'approche coulée-évaporation.

Les nanofeuillets de graphène (NFG) et ceux d'oxyde de graphène (NFOG) ont été obtenus via l'exfoliation du graphite naturel en utilisant une méthode chimique. Des techniques de caractérisation expérimentales ont confirmé que les NFG et NFOG ont été bien formés en large quantité avec une haute qualité structurale, une épaisseur entre 0,95–1 nm et des dimensions latérales entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

Les nanotubes de carbone (NTC) ont été fonctionnalisés par un surfactant polymérique, la polyvinylpyrrolidone (PVP), via le mécanisme d'adsorption physique, afin d'augmenter leur dispersion dans des solvants organiques et des matrices polymères.

Les propriétés structurales (morphologie et propriétés rhéologiques), thermiques (stabilité thermique, comportement de cristallisation et de fusion), mécaniques (traction, flexion) des matrices sélectionnées (PP, HDPE et PVDF) ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions massiques des NFG (< 3%). Les améliorations obtenues au niveau des propriétés sélectionnées des nanocomposites peuvent être élargir le champ d'application des polymères thermoplastiques.

Des approches efficaces ont été développées afin de produire des films nanocomposites à matrice PVDF chargés par les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et les nanotubes de carbone modifiés (NTC/PVP). Ces films ont été fabriqués dans le cadre de contrôler la structure cristalline du PVDF et ce en terme de phase  $\beta$  (responsable de la piézoélectricité). Ainsi que des améliorations très significatives des propriétés mécaniques et thermiques ont été réalisées par l'addition de faibles fractions massiques de NFOG et NTC (< 2 %).

Liste des abréviations

$\mu\text{m}$	: Micromètre	<b>CO</b>	: Oxyde de carbone
$\theta$	: Thêta (Angle)	<b>CO<sub>2</sub></b>	: Dioxyde de carbone
$\alpha$	: Alpha (Phase cristalline)	$^{\circ}\text{C}$	: Degré Celsius
$\beta$	: Bêta (Phase cristalline)	$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	: Degrée Celsius/min
$\delta$	: Delta (Phase cristalline)	<b>-COOH</b>	: Groupe carboxylique
$\gamma$	: Gamma (Phase cristalline)	<b>C=O</b>	: Groupe carbonyle
$\gamma_{\text{crit}}$	: Déformation critique	<b>1D</b>	: Unidimensionnel
$\zeta$	: Zêta (Phase cristalline)	<b>2D</b>	: Bidimensionnel
$\lambda$	: Lamda (Longueur d'onde)	<b>3D</b>	: Tridimensionnel
$\varepsilon$	: Epsilon (Déformation)	<b>0D</b>	: Zéro dimensionnel
$\varepsilon_{\text{b}}$	: Allongement à la rupture	<b>DWNT</b>	: Nanotubes de carbone à double parois (Double Wall Carbon Nanotubes)
$\sigma_{\text{s}}$	: Résistance à la traction	<b>DMF</b>	: Diméthylformamide
$\sigma_{\text{f5\%}}$	: Résistance à la flexion	<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons-X
$\eta^*$	: Viscosité complexe	<b>DTG</b>	: Analyse thermogravimétrique dérivée (Derived Thermogravimetric Analysis)
%	: Pourcent	<b>EG</b>	: Ethylène glycol
$^{\circ}$	: degré	<b>E</b>	: Module de Young
$\Delta H_{\text{cris}}$	: Enthalpie de cristallisation	<b>E<sub>f</sub></b>	: Module de flexion
$\Delta H_{\text{fus}}$	: Enthalpie de fusion	<b>eV/<math>\mu\text{m}</math></b>	: electron-volt par micromètre
$\text{Å}^{\circ}$	: Angstrom	<b>GPa</b>	: Giga pascal
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: Oxyde d'aluminium	<b>g</b>	: Gramme
<b>AFM</b>	: Microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy)	<b>g/cc</b>	: Gramme par centimètre carré
<b>ATG</b>	: Analyse thermogravimétrique	<b>G'</b>	: Module élastique
<b>BET</b>	: Brunauer, Emmett et Teller	<b>G''</b>	: Module visqueux
$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	: Centimètres carrés par volt-seconde	<b>h</b>	: Heure
<b>CVD</b>	: Dépôt de vapeur chimique (chemical Vapeur deposition)	<b>HCl</b>	: Acide chlorhydrique
<b>C</b>	: Carbone	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Peroxyde d'hydrogène

## Liste des abréviations

---

<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Acide sulfurique	<b>PVP</b>	: Polyvinylpyrrolidone
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Eau	<b>PVA</b>	: Poly(alcool vinylique) (Polyvinyl Alcohol)
<b>Hz</b>	: Hertz	<b>PS</b>	: Polystyrène
<b>IRTF</b>	: Infrarouge à transformé de fourrier	<b>PEN</b>	: Polynaphtalate d'éthylène (Polyethylene Naphthalate)
<b>J/g</b>	: Joule par gramme	<b>PC</b>	: Polycarbonate
<b>kg/m<sup>3</sup></b>	: Kilogramme par mètre cube	<b>PU</b>	: Polyuréthane
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Permanganate de potassium	<b>PE</b>	: Polyéthylène
<b>KClO<sub>3</sub></b>	: Chlorate de potassium	<b>PP</b>	: Polypropylène
<b>MPa</b>	: Méga pascal	<b>PMMA</b>	: Polyméthacrylate de méthyle (Poly (methyl methacrylate))
<b>MWNT</b>	: Nanotubes de carbone à parois multiples (Multi Wall Carbon Nanotubes)	<b>PCL</b>	: Polycaprolactone
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	: Mètre carré par gramme	<b>PVDF</b>	: Polyfluorure de vinylidène (Polyvinylidene fluoride)
<b>ml</b>	: Millilitre	<b>PAN</b>	: Polyacrylonitrile
<b>mm/min</b>	: Millimètre par minute	<b>PSS</b>	: Polystyrène sulfonate (Poly (styrenesulfonate))
<b>mg/ml</b>	: Milligramme par millilitre	<b>PEOX</b>	: Poly (2-éthyl-2-oxazoline)
<b>MEB</b>	: Microscopie électronique à balayage	<b>Rpm</b>	: Rotations par minute (Rotation Per Minute)
<b>nm</b>	: Nanomètre	<b>RMN</b>	: Résonance magnétique nucléaire
<b>NTC</b>	: Nanotubes de carbone	<b>SiC</b>	: Carbure de silicium
<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	: Hydrazine	<b>SWNT</b>	: Nanotubes de carbone à simple paroi (Single Wall Carbon Nanotube)
<b>NH<sub>3</sub></b>	: Ammoniaque	<b>S/cm</b>	: Siemens par centimètre
<b>NMP</b>	: N-Méthyl-2-pyrrolidone	<b>TPa</b>	: Tétra pascal
<b>NaNO<sub>3</sub></b>	: Nitrate de sodium	<b>THF</b>	: Tétrahydrofurane
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Acide Nitrique	<b>Thg</b>	: Température de transition vitreuse
<b>NFOG</b>	: Nanofeuillets d'oxyde de graphène	<b>TT</b>	: Trans-Trans
<b>NFG</b>	: Nanofeuillets de graphène		
<b>OG</b>	: Oxyde de graphite		
<b>O</b>	: Oxygène		
<b>-OH</b>	: Groupe hydroxylique		
<b>&gt;O</b>	: Groupe époxyde		

<b>TGTG</b>	: Trans-Gauche-Trans-Gauche
<b>TrFE</b>	: Trifluoroéthylène
<b>TEM</b>	: Microscopie électronique à transmission (Transmission Electron Microscopy)
<b>TEM-HR</b>	: Microscopie électronique à transmission à haute résolution (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
<b>T<sub>c</sub></b>	: Température de cristallisation
<b>T<sub>f</sub></b>	: Température de fusion
<b>T<sub>5%</sub></b>	: Température à une perte de masse de 5 %
<b>T<sub>15%</sub></b>	: Température à une perte de masse de 15 %
<b>T<sub>max</sub></b>	: Température de dégradation maximale
<b>Tan-δ</b>	: Tangent delta
<b>VDF</b>	: Fluorure de vinylidène (Vinylidene Fluoride)
<b>W/(m.K)</b>	: Watt par mètre-kelvin
<b>XPS</b>	: Spectroscopie de photoélectrons-X
<b>TiO<sub>2</sub></b>	: Oxyde de titane
<b>X<sub>c</sub></b>	: Pourcentage de cristallinité

---

**Sommaire**

---

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	<b>19</b>
<b>Motivation et objectif de la thèse</b> .....	<b>24</b>
<b>Description par chapitre</b> .....	<b>27</b>

### **Chapitre I: Présentation générale et données bibliographiques**

<b>I.1</b>	<b>Introduction du chapitre</b> .....	<b>30</b>
<b>I.2</b>	<b>Matériaux nanocomposites :</b> .....	<b>30</b>
<b>I.3</b>	<b>Graphène &amp; nanocomposites polymère-graphène</b> .....	<b>32</b>
<b>I.3.1</b>	<b>Histoire et propriétés du graphène</b> .....	<b>33</b>
I.3.1.1	Histoire et découverte du graphène .....	33
I.3.1.2	Propriétés du graphène .....	34
<b>I.3.2</b>	<b>Techniques de préparation du graphène</b> .....	<b>35</b>
I.3.2.1	Techniques « Bottom-Up » .....	35
I.3.2.2	Techniques « Top-Down » .....	36
I.3.2.3	Exfoliation directe du graphite : .....	37
I.3.2.4	Oxyde de graphite et oxyde de graphène .....	38
I.3.2.5	Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite .....	43
I.3.2.6	Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène .....	45
<b>I.3.3</b>	<b>Caractérisation du graphène</b> .....	<b>47</b>
<b>I.3.4</b>	<b>Nanocomposites polymère-graphène</b> .....	<b>50</b>
I.3.4.1	Préparation de nanocomposites polymère-graphène .....	50
I.3.4.2	Quantification de la dispersion du graphène .....	52
I.3.4.3	Propriétés de nanocomposites polymère-graphène .....	55
<b>I.3.5</b>	<b>Problématiques</b> .....	<b>59</b>
<b>I.4</b>	<b>Nanotubes de carbone (NTC) &amp; nanocomposites polymère-NTC</b> .....	<b>61</b>
<b>I.4.1</b>	<b>Découverte de NTC</b> .....	<b>61</b>
<b>I.4.2</b>	<b>Structure et propriétés de NTC</b> .....	<b>62</b>
<b>I.4.3</b>	<b>Agrégation et mauvaise dispersion des NTC</b> .....	<b>63</b>
<b>I.4.4</b>	<b>Fonctionnalisation non covalent de NTC</b> .....	<b>64</b>

<b>I.4.5</b>	<b>Nanocomposites polymère-NTC .....</b>	<b>67</b>
<b>I.5</b>	<b>Problématiques .....</b>	<b>67</b>
<b>I.6</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>68</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>69</b>

## **Chapitre II: Matériaux de base, préparation des échantillons et techniques de caractérisation**

<b>II.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>80</b>
<b>II.2</b>	<b>Composants de base .....</b>	<b>80</b>
<b>II.1.1</b>	<b>Matrices polymères .....</b>	<b>80</b>
II.1.1.1	Choix des matrices .....	80
II.1.1.2	Polypropylène (PP).....	81
II.1.1.3	Polyéthylène (PEHD) .....	81
II.1.1.4	Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).....	81
<b>II.1.2</b>	<b>Graphite naturel (G) .....</b>	<b>83</b>
<b>II.1.3</b>	<b>Nanotubes de carbone (NTC).....</b>	<b>83</b>
<b>II.1.4</b>	<b>Polyvinyle pyrrolidone (PVP).....</b>	<b>84</b>
<b>II.1.5</b>	<b>Produits chimiques .....</b>	<b>84</b>
<b>II.3</b>	<b>Synthèse des nanofeuillets du graphène (NFG) .....</b>	<b>84</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Oxydation chimique du graphite .....</b>	<b>85</b>
<b>II.3.2</b>	<b>Exfoliation d'oxyde du graphite (OG).....</b>	<b>86</b>
II.3.2.1	Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée.....	86
II.3.2.2	Exfoliation d'oxyde du graphite dans le DMF.....	87
<b>II.3.3</b>	<b>Préparation des nanofeuillets de graphène .....</b>	<b>88</b>
<b>II.4</b>	<b>Modification des NTC .....</b>	<b>89</b>
<b>II.4.1</b>	<b>Fonctionnalisation non-covalente des NTC .....</b>	<b>89</b>
<b>II.4.2</b>	<b>Dispersion des NTC modifiés .....</b>	<b>89</b>
<b>II.5</b>	<b>Mise en œuvre des nanocomposites.....</b>	<b>91</b>
<b>II.5.1</b>	<b>Préparation des nanocomposites par extrudeuse bi-vis.....</b>	<b>91</b>
II.5.1.1	Technique d'extrusion à l'état fondu.....	92
II.5.1.2	Conditions d'extrusion de nanocomposites.....	93
<b>II.5.2</b>	<b>Préparation des nanocomposites par le mélange en solution .....</b>	<b>96</b>
II.5.2.1	Technique de mélange en solution & coulée-évaporation .....	97
II.5.2.2	Conditions de mélange en solution des nanocomposites .....	97

<b>II.5.3</b>	<b>Mise en forme d'échantillons d'analyse .....</b>	<b>100</b>
<b>II.6</b>	<b>Techniques de caractérisation expérimentales .....</b>	<b>102</b>
<b>II.6.1</b>	<b>Diffraction des rayons-X (DRX) .....</b>	<b>102</b>
<b>II.6.2</b>	<b>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....</b>	<b>103</b>
<b>II.6.3</b>	<b>Analyse thermogravimétrique (ATG) .....</b>	<b>105</b>
<b>II.6.4</b>	<b>Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....</b>	<b>107</b>
<b>II.6.5</b>	<b>Microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>108</b>
<b>II.6.6</b>	<b>Microscope à Force Atomique (AFM).....</b>	<b>108</b>
<b>II.6.7</b>	<b>Spectroscopie UV/VIS/NIR .....</b>	<b>109</b>
<b>II.6.8</b>	<b>Microscopie électronique à transmission (TEM) .....</b>	<b>110</b>
<b>II.6.9</b>	<b>Rhéologie -Rhéomètre ARES-LS.....</b>	<b>111</b>
<b>II.6.10</b>	<b>Banc d'essais mécaniques - Instron .....</b>	<b>112</b>
<b>II.7</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>116</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>117</b>

### **Chapitre III: Caractérisation des nanofeuillets de graphène, oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés**

	<b>Résumé.....</b>	<b>120</b>
<b>III.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>121</b>
<b>III.2</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>123</b>
<b>III.2.1</b>	<b>Caractérisation des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène .....</b>	<b>123</b>
III.2.1.1	Etat de dispersion .....	124
III.2.1.2	Diffraction des rayons-X.....	126
III.2.1.3	Spectroscopie UV-Visible.....	128
III.2.1.4	Microscopie à force atomique .....	130
III.2.1.5	Microscope électronique à transmission .....	133
III.2.1.6	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier .....	134
III.2.1.7	Analyse thermogravimétrique .....	137
<b>III.2.2</b>	<b>Caractérisation des nanotubes de carbone modifiés .....</b>	<b>138</b>
III.2.2.1	Etat de dispersion .....	139
III.2.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier .....	141
III.2.2.3	Microscope à force atomique .....	142
III.2.2.4	Microscopie électronique à transmission .....	144

III.2.2.5	Analyse thermogravimétrique .....	144
<b>III.3</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>147</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>148</b>

## **Chapitre IV: Etude des nanocomposites à matrices polypropylène et poly(fluorure de vinylidène) renforcés par des nanofeuillets de graphène**

	<b>Résumé.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>153</b>
<b>IV.2</b>	<b>Présentation des systèmes nanocomposites.....</b>	<b>154</b>
<b>IV.3</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>155</b>
<b>IV.3.1</b>	<b>Caractérisation structurale des nanocomposites à matrices PP et PVDF ...</b>	<b>155</b>
IV.3.1.1	Analyse par diffraction des rayons X .....	155
IV.3.1.2	Observations par microscopie électronique à balayage .....	158
<b>IV.3.2</b>	<b>Propriétés des nanocomposites à matrice PP.....</b>	<b>160</b>
IV.3.2.1	Paramètres de fusion et de cristallisation .....	160
IV.3.2.2	Comportement de cristallisation.....	161
IV.3.2.3	Comportement de fusion .....	163
IV.3.2.4	Pourcentage de cristallinité .....	165
IV.3.2.5	Stabilité thermique .....	166
IV.3.2.6	Propriétés mécaniques en traction .....	169
IV.3.2.7	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	172
<b>IV.3.3</b>	<b>Propriétés des nanocomposites à matrice PVDF .....</b>	<b>177</b>
IV.3.3.1	Paramètres de fusion et de cristallisation .....	177
IV.3.3.2	Comportement de cristallisation.....	178
IV.3.3.3	Comportement de fusion .....	180
IV.3.3.4	Pourcentage de cristallinité .....	182
IV.3.3.5	Stabilité thermique .....	184
IV.3.3.6	Propriétés mécaniques en traction et en flexion.....	189
IV.3.3.7	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	194
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>201</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>203</b>

**Chapitre V: Nanocomposites à matrice PEHD renforcés par les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone: étude comparative et amélioration des propriétés**

	Résumé .....	209
V.1	Introduction du chapitre.....	210
V.2	Présentation des systèmes nanocomposites.....	211
V.3	Résultats et discussions .....	211
V.3.1	Comparaison des propriétés de NFG et NTC.....	211
V.3.2	Propriétés morphologiques des nanocomposites .....	213
V.3.3	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	214
V.3.4	Stabilité thermique .....	219
V.3.5	Propriétés mécaniques en traction.....	221
V.4	Conclusion du chapitre .....	224
	Références du chapitre .....	225

**Chapitre VI: Etude de la formation de la phase  $\beta$  dans des films nanocomposites à matrice PVDF chargés par des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés et des nanotubes de carbone modifiés et étude des propriétés mécaniques.**

	Résumé .....	229
VI.1	Introduction du chapitre.....	230
VI.2	Choix des nanocharges.....	235
VI.2.1	Nanofeuillets d'oxyde de graphène .....	235
VI.2.2	Nanotubes de carbone modifiés par la PVP.....	236
VI.3	Présentation des films nanocomposites .....	236
VI.4	Résultats et discussions .....	237
VI.4.1	Morphologies et dispersion des nanocharges.....	237
VI.4.1.1	Microscope électronique à balayage .....	238
VI.4.1.2	Microscope électronique à transmission .....	240
VI.4.1.3	Spectroscopie d'UV-Visible .....	241
VI.4.2	Etude de la formation de la phase $\beta$ .....	242
VI.4.2.1	Diffraction des rayons-X.....	243
VI.4.2.2	Infrarouge à transformé de Fourier .....	246

<b>VI.4.3</b>	<b>Interactions polymère-nanocharges .....</b>	<b>250</b>
<b>VI.4.4</b>	<b>Pourcentage de la phase <math>\beta</math>.....</b>	<b>253</b>
<b>VI.4.5</b>	<b>Mécanisme de formation de la phase <math>\beta</math>.....</b>	<b>254</b>
<b>VI.4.6</b>	<b>Stabilité thermique .....</b>	<b>256</b>
<b>VI.4.7</b>	<b>Propriétés mécanique en traction .....</b>	<b>259</b>
<b>VI.5</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>264</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>266</b>
	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>268</b>
	<b>Publications .....</b>	<b>272</b>

---

**Introduction générale**

---

## **Introduction générale**

La nanotechnologie est la compréhension et le contrôle de la matière à des dimensions inférieures à 100 nm, où des phénomènes uniques permettent de nouvelles applications. A l'échelle nanométrique, les propriétés physiques, chimiques et biologiques des matériaux diffèrent de manière fondamentale et précieuse de celles des atomes et des molécules individuelles ou de la matière à l'état massif.

Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multi-phasé où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

L'incorporation des nanoobjets dans des structures polymères permet de modifier profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières; ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Des nanocharges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisés comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances.

La découverte des nanocomposites polymères par le groupe de recherche de Toyota (1987) a ouvert une nouvelle dimension dans le domaine de la science des matériaux. En particulier, l'utilisation de nanomatériaux inorganiques comme charges dans la préparation de composites polymère /inorganique a attiré un intérêt croissant en raison de leurs propriétés uniques et de nombreuses applications potentielles dans les secteurs industriels. Jusqu'à présent, la majorité des recherches ont porté sur les nanocomposites polymères à base de matériaux lamellaires d'origine naturelle, comme l'argile de type montmorillonite ou l'argile synthétique de type hydroxyde double lamellaire. Cependant, le coût de production des nanocomposites à base de ces types d'argiles est relativement élevé, du fait que l'incorporation de l'argile dans des matrices polymères nécessite un traitement chimique compliqué. Ainsi que lorsqu'il est modifié chimiquement, l'argile devient thermiquement instables; ce qui peut limiter son utilisation comme renfort pour les nanocomposites polymères.

À l'heure actuelle, les nanocomposites polymères basés sur les dérivées de carbone comme charges sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC). Cependant, le coût relativement élevé des NTC et leurs difficultés de la dispersion et l'orientation dans les matrices polymères ont limité la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des NTC bien dispersés avec des orientations contrôlées. De nouvelles charges et de nouvelles

matrices sont en permanence en cours de développement. Au lieu d'essayer de développer de nouveaux procédés de coût plus faible pour la préparation des NTC, les chercheurs ont travaillé avec diligence pour élaborer des nanomatériaux de carbone qui présentent des propriétés comparables à celles des NTC, avec un coût de fabrication relativement plus faible. Ce développement a mené à la découverte de procédés pour la production des nanoplans individuels de graphite que l'on appelle aujourd'hui les « nanofeuillets de graphène individuels ».

Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillet à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles. Il est considéré comme le "matériau le plus mince dans l'univers" avec un potentiel d'application énorme. Des études expérimentales montrent que le graphène a d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Ces propriétés intrinsèques du graphène ont suscité un énorme intérêt pour sa mise en œuvre dans l'industrie. Une application très importante qui peut exploiter les propriétés du graphène, c'est son incorporation dans des matrices polymères pour fabriquer des nanocomposites multifonctionnels à très faible taux de chargement. La production de tels nanocomposites exige que les feuillets de graphène doivent être produits en grande quantité, mais ils doivent être aussi dispersés et distribués de façon homogène au sein des matrices polymères.

Très récemment, quelques méthodes efficaces ont été développées pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sous forme de poudre agglomérée. Grâce à ces méthodes, les nanofeuillets de graphène sont produits par une exfoliation directe du graphite naturel ou bien une exfoliation/réduction d'oxyde de graphite.

L'oxyde de graphite est couramment utilisé comme un matériau de départ pour la production des nanofeuillets de graphène ou d'oxyde de graphène. L'oxyde de graphite est obtenu par l'une des méthodes les plus connues qui ont été développées entre les années 1900-1960. De ce fait, les nanofeuillets d'oxyde de graphène peuvent être obtenus en exfoliant l'oxyde de graphite dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique à l'aide d'un traitement de sonification. En effet, l'oxyde de graphène est électriquement isolant et thermiquement instable en raison de la présence de groupes oxygénés sur les deux faces du feuillet graphène formés au cours de procédé d'oxydation de graphite.

La réduction chimique d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène présente la méthode la plus efficace pour la production des nanofeuillets de graphène sans défauts

structuraux et avec une forte surface spécifique et large rapport d'aspect; ce qui rend le graphène un nouveau candidat comme renfort pour les matrices polymères.

La supériorité des propriétés du graphène en comparaison avec les autres nanomatériaux carboniques (nanotubes et nanofibres de carbone, noir de carbone, graphite expansé, ...) peut être transposée dans la production des nanocomposites polymères de hautes performances. Récemment, il a été démontré que l'incorporation des nanofeuillets de graphène ou l'un de ses dérivés (nanofeuillets d'oxyde de graphène et nanofeuillets de graphène modifiés) dans des matrices polymères peut largement améliorer les propriétés thermiques, mécaniques, structurales et barrières.

La réduction chimique d'oxyde de graphène peut donner facilement des nanofeuillets de graphène sous forme de poudre. Cela permet l'utilisation de l'extrusion classique pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères à base de graphène. En comparaison avec la méthode de mélange en solution et la polymérisation in-situ, la méthode de mélange à l'état fondu (extrusion) en utilisant des polymères commerciaux et des systèmes d'extrusion classiques, comme les micro-extrudeuses bi-vis, est très attractive. Cette approche offre de nombreux degrés de liberté en ce qui concerne la sélection des grades de polymères et le choix du taux de chargement du graphène.

En outre, les NTC continuent de susciter un intérêt remarquable de la communauté scientifique, en incluant naturellement les physiciens et les chimistes. Ceci s'explique en particulier par leur procédé de fabrication de plus en plus élémentaire et de moins en moins onéreux au niveau industriel. Par ailleurs, les NTC bénéficient d'une spécificité à combiner plusieurs aspects qui leurs permettent de pouvoir facilement s'incorporer dans des domaines pluridisciplinaires.

En raison de leur texture en poudre, très vite est apparue l'idée d'associer les NTC à d'autres matériaux pour tirer bénéfice de leurs propriétés. C'est ainsi qu'en 1994, Ajayan fut le pionnier de la fabrication de nanocomposites à matrice polymère renforcée par des NTC afin d'améliorer les propriétés, notamment mécaniques.

Cependant, les propriétés globales de cette génération de nanocomposites demeurent encore faibles par rapport aux caractéristiques intrinsèques des NTC. Ces barrières n'ont pourtant pas arrêté l'essor des NTC, malgré la « nouvelle vague » graphène. L'une des principales explications à ces limitations s'articule autour de la mauvaise dispersion de NTC dans les solvants organiques et les matrices polymères.

En conséquence, la communauté de chercheurs en science des matériaux nanocomposites s'intéresse à la recherche de meilleures méthodes pour disperser les nanotubes dans des polymères depuis que les NTC vierges ont une mauvaise compatibilité avec la plupart des solvants organiques et les polymères thermoplastiques. Pour cette raison, un traitement additionnel de surface est nécessaire pour la fabrication des nanocomposites à base de NTC avec bonne compatibilité à l'interface polymère-NTC.

## **Motivation et objectif de la thèse**

### **➤ Motivation**

Une combinaison unique d'excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques rend le graphène un renfort multifonctionnel pour les polymères. En effet, les nanocomposites basés sur le graphène comme charge de renforcement ne sont pas encore beaucoup étudiés. Le développement des techniques efficaces, avec un faible coût, pour la production des feuillets de graphène et d'oxyde de graphène en grande quantité, facilitent leurs traitements dans des solvants organiques et des matrices polymères. Ainsi, leurs utilisations comme charges de renforcement ou comme des agents de nucléation pour les polymères thermoplastiques peuvent permettre la production des nanocomposites avec des propriétés spécifiques très améliorées.

La possibilité d'obtenir des nanofeuillets de graphène sous forme de poudre nous permet d'utiliser les techniques d'extrusion pour la production des nanocomposites polymères à haute performances à faible fraction du graphène. D'une part, en comparaison avec les techniques de polymérisation *in-situ* et le mélange en solution, le mélange à l'état fondu, en utilisant des résines commerciales et des procédés de mélange classiques, est plus attrayant, parce que cette approche offre aux expérimentateurs de nombreux avantages en ce qui concerne la sélection des grades de polymères et le choix de la fraction du graphène. Ces approches ouvrent la voie vers la réalisation des nanocomposites de hautes qualités structurales. Par l'utilisation de la technique d'extrusion, une partie de ce projet a été réalisée en développant de nouveaux matériaux nanocomposites.

D'autre part, la possibilité de traiter certains polymères thermoplastiques dans des solvants organiques, ainsi que la potentialité d'exfolier l'oxyde de graphène dans les mêmes solvants organiques, ouvrent la voie vers l'utilisation des mélanges en solution, en utilisant des solvants appropriés, pour la fabrication des films nanocomposites thermoplastiques contenant des nanofeuillets d'oxyde graphène exfoliés. De ce fait, une partie de nos travaux a été orientée vers l'utilisation de la technique de « mélange en solution » suivi par l'approche « coulée-évaporation » pour la réalisation des films nanocomposites de hautes qualités basés sur la dispersion des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans des matrices polymères thermoplastiques.

En outre, les nanotubes de carbone (NTC) sont aussi des nanomatériaux carboniques de taille nanométriques, ils sont actuellement commercialement disponibles (avec des

coûts relativement élevés). En général, les NTC ont été largement utilisés pour la production des nanocomposites polymères, cependant, la difficulté de leurs dispersions, d'une façon homogène, dans des matrices polymères reste un déficit majeur. Des recherches sont encore de développement pour résoudre le problème de la dispersion de NTC à la fois dans les solvants organiques et les matrices polymères. En effet, leur fonctionnalisation, en utilisant de nouvelles alternatives, peuvent être la solution la plus adéquate pour élargir leur application comme des charges de renforcement ou des agents de nucléation pour des polymères thermoplastiques. Une partie de ce projet de recherche a été réalisée en développant des films nanocomposites polymères, avec une structure très importante, contenant des nanotubes de carbone modifiés.

➤ **Objectifs de la thèse**

Les objectifs de ce projet de recherche peuvent être présentés comme suit:

- **Préparer des nanofeuillets de graphène (NFG) et d'oxyde de graphène (NFOG) en large quantité à partir du graphite naturel en utilisant des procédés de faible coût.**
  - Maitriser l'exfoliation du graphite en des nanofeuillets de graphène.
  - Produire des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène en large quantité pour les applications dans le domaine des nanocomposites polymères.
  - Caractériser les nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène.
- **Développer une nouvelle approche pour la modification de nanotubes de carbone (NTC) pour les applications dans les nanocomposites polymères.**
  - Développer une procédure pour la modification de NTC, afin d'augmenter leurs dispersabilité et solubilité dans les solvants organiques et les matrices polymères.
  - Caractériser ce nouveau produit (NTC modifiés) en utilisant une variété des techniques.
- **Développer une stratégie pour la fabrication des nanocomposites polymères à base de nanofeuillets de graphène, d'oxyde de graphène, nanotubes de carbone et nanotubes de carbone modifiés.**
  - Optimiser les conditions de mise en œuvre des nanocomposites polymères.
  - Maitriser la technique d'extrusion pour la production des nanocomposites polymères en utilisant des charges de tailles nanométriques (nanofeuillets de graphène et nanotubes de carbone).

- Développer une technique efficace pour la production des films nanocomposites polymères de haute qualité structurale en utilisant des charges de tailles nanométriques (nanofeuillets d'oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés).
- **Fabriquer de nouveaux matériaux nanocomposites polymères avec des propriétés spécifiques très améliorées.**
  - Expliquer la relation structure-propriétés dans les nanocomposites polymères.
  - Améliorer les propriétés thermiques et mécaniques de matrices polymères par l'utilisation des faibles taux de chargement par les nanofeuillets graphène.
  - Elargir le champ d'application des polymères dans leurs structures nanocomposites.
- **Fabriquer de nouveaux matériaux finis sous forme des films nanocomposites polymères qui peuvent trouver une place dans le domaine d'application des polymères piézoélectriques.**
  - Expliquer le mécanisme d'interaction de polymère-nanocharges dans ces nouvelles structures nanocomposites.
  - Expliquer le mécanisme de transformation des phases dans des polymères semi-cristallins en utilisant des agents de nucléation (l'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés)
  - Contrôler la nucléation d'une phase piézoélectrique pure dans des nanocomposites polymères par l'utilisation des agents de nucléation.
  - Fabriquer des films nanocomposites polymères de hautes qualités structurales et de structure piézoélectrique importante.

## **Description par chapitre**

Ce mémoire se présente sous forme de six chapitres :

**Chapitre 1 :** ce chapitre est consacré majoritairement à une revue de l'état de l'art sur les fondamentaux concernant le produit du graphène, les nanotubes de carbone et les nanocomposites polymères. Cependant, nous avons fait un point sur les résultats publiés qui nous semblent les plus intéressants au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

**Chapitre 2 :** ce chapitre décrit en détail les matériaux initialement utilisés, leurs caractéristiques principales ainsi que leurs critères de choix. Il décrit aussi les techniques de préparations des nanocharges et celles de la mise en œuvre des nanocomposites polymères, ainsi que les techniques et les conditions de caractérisation de tous les échantillons étudiés dans ce projet.

**Chapitre 3 :** dans ce chapitre les résultats obtenus en termes de caractérisation des nanocharges étudiés tels que les nanofeuillets de graphène, les nanofeuillets d'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés ont été présentés et discutés.

**Chapitre 4 :** ce chapitre présente les nanocomposites extrudés à matrices PP et PVDF chargées par des différentes fractions de nanofeuillets de graphène. Toutefois, les résultats obtenus en termes de mesure des propriétés structurales, rhéologiques, thermiques, de cristallisation et de fusion et mécaniques ont été présentés et discutés.

**Chapitre 5 :** dans ce chapitre nous présentons les nanocomposites à matrice PEHD renforcée par les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone. Dans cette partie, une étude comparative entre les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone est présentée en termes de leurs efficacités à renforcer les thermoplastiques. Les résultats obtenus en termes d'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques sont présentés et discutés.

**Chapitre 6 :** dans ce chapitre nous présentons des films nanocomposites à matrice PVDF chargée par les nanofeuillets d'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés. Les résultats montrant la transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  dans ces films nanocomposites sont présentés et discutés. Ainsi que le mécanisme de cette transformation a été proposé. D'autant plus, les propriétés mécaniques et thermiques de ces films nanocomposites sont aussi présentées et discutées.

## **Chapitre I**

---

### **Présentation générale et données bibliographiques**

---

## **Chapitre I : Présentation générale et données bibliographiques**

<b>I.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>30</b>
<b>I.2</b>	<b>Matériaux nanocomposites :.....</b>	<b>30</b>
<b>I.3</b>	<b>Graphène &amp; nanocomposites polymère-graphène .....</b>	<b>32</b>
<b>I.3.1</b>	<b>Histoire et propriétés du graphène .....</b>	<b>33</b>
I.3.1.1	Histoire et découverte du graphène .....	33
I.3.1.2	Propriétés du graphène .....	34
<b>I.3.2</b>	<b>Techniques de préparation du graphène .....</b>	<b>35</b>
I.3.2.1	Techniques « Bottom-Up » .....	35
I.3.2.2	Techniques « Top-Down » .....	36
I.3.2.3	Exfoliation directe du graphite : .....	37
I.3.2.4	Oxyde de graphite et oxyde de graphène .....	38
I.3.2.5	Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite .....	43
I.3.2.6	Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène .....	45
<b>I.3.3</b>	<b>Caractérisation du graphène.....</b>	<b>47</b>
<b>I.3.4</b>	<b>Nanocomposites polymère-graphène.....</b>	<b>50</b>
I.3.4.1	Préparation de nanocomposites polymère-graphène.....	50
I.3.4.2	Quantification de la dispersion du graphène .....	52
I.3.4.3	Propriétés de nanocomposites polymère-graphène .....	55
<b>I.3.5</b>	<b>Problématiques .....</b>	<b>59</b>
<b>I.4</b>	<b>Nanotubes de carbone (NTC) &amp; nanocomposites polymère-NTC.....</b>	<b>61</b>
<b>I.4.1</b>	<b>Découverte de NTC .....</b>	<b>61</b>
<b>I.4.2</b>	<b>Structure et propriétés de NTC .....</b>	<b>62</b>
<b>I.4.3</b>	<b>Agrégation et mauvaise dispersion des NTC .....</b>	<b>63</b>
<b>I.4.4</b>	<b>Fonctionnalisation non covalent de NTC .....</b>	<b>64</b>
<b>I.4.5</b>	<b>Nanocomposites polymère-NTC .....</b>	<b>67</b>
<b>I.5</b>	<b>Problématiques .....</b>	<b>67</b>
<b>I.6</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>68</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>69</b>

## **I.1 Introduction du chapitre**

Ce premier chapitre a pour objectif de présenter, dans un premier temps, le graphène et son utilisation comme renfort pour les matrices polymères ainsi qu'une revue bibliographique sur ses techniques de synthèse et de caractérisation. Puis, une courte revue sur les nanocomposites polymères avec le graphène en présentant leurs techniques de préparation et de caractérisation, ainsi que les propriétés physico-chimiques. Dans un deuxième temps, une présentation générale sur les nanotubes de carbone et leurs applications dans le domaine de nanocomposites polymères est donnée en décrivant les processus de fonctionnalisation non-covalent des nanotubes de carbone et l'effet de cette fonctionnalisation sur la stabilité et la dispersion de nanotubes dans les solvants organiques et les matrices polymères.

## **I.2 Matériaux nanocomposites :**

### **➤ Définitions, intérêt et différences avec les composites classiques**

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des hétérogénéités (avec une taille micron) qui sont beaucoup plus grand que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [1].

Les nanocomposites sont également composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100 nm (on l'appelle la nanocharge). Cette nanocharge peut être monodimensionnelle (les nanotubes et les fibres de carbone), bidimensionnelle (argiles en feuillets et les nanofeuillets de graphène) ou encore tridimensionnelle (nanosphères).

Les nanocomposites présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. le premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés en comparaison avec les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice améliore quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les nanocomposites présentent

souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusqu'à 20 fois inférieures, limitant ainsi la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

➤ **Nanocomposites à matrice céramique**

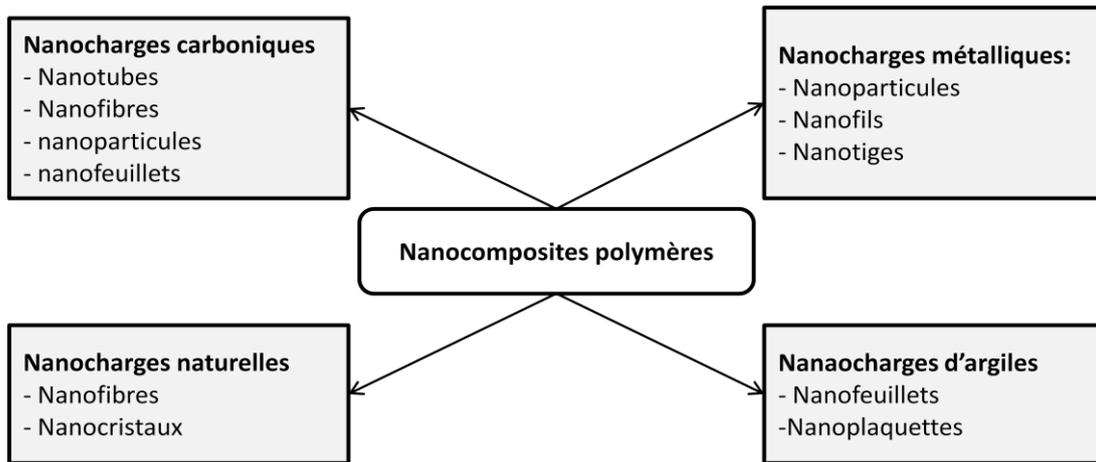
Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramiques sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendent fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composés de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers, bloquant plus efficacement la propagation des fissures.

Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles voies de préparation ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très haute pureté. Néanmoins, le passage de nanopoudres à un matériau céramique nanostructuré est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant de hautes pressions et dans certains cas de températures élevées, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains.

Un exemple de nanocomposites à matrice céramique est celui à matrice  $\text{Al}_2\text{O}_3$  renforcée par des nanoparticules de SiC [2].

➤ **Nanocomposites à matrice polymère**

La deuxième grande famille de nanocomposites regroupe les matériaux à matrices polymères. On peut classer les nanocomposites à matrice polymères en quatre sous-familles (ce sont les classes les plus importantes) selon le type de la nanocharge incorporée dans la matrice (Figure I.1) et leur intérêt scientifique. Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel.



*Figures I.1 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçante.*

Les nanocomposites polymères contenant des nanocharges carboniques forment la plus grande famille de nanocomposites à matrice polymère dû à leurs propriétés spécifiques qui peuvent être atteintes à des faibles pourcentages de nanocharges. Les fibres et le noir de carbone sont bien connus pour leur pouvoir renforçant. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nanocharges carboniques avec un pouvoir renforçant similaire, voir meilleur, que celui possible avec les fibres et le noir de carbone, avec en plus tous les avantages que leur confèrent leur aspect nanométrique. Ils sont les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène.

### **I.3 Graphène & nanocomposites polymère-graphène**

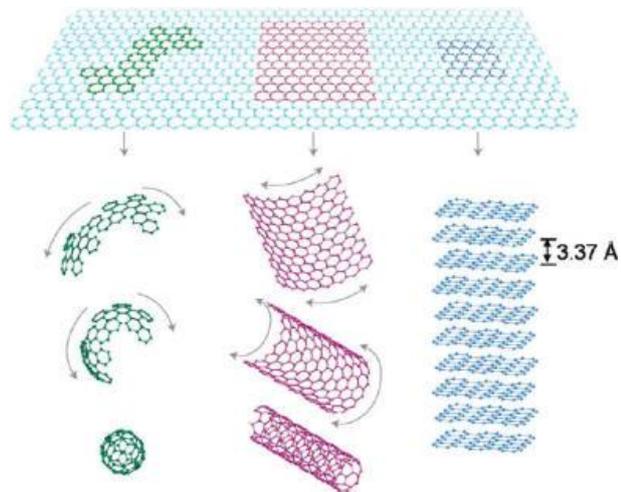
Actuellement, les nanocomposites polymères à base de nanomatériaux carboniques comme renforts sont dominés par les nanotubes de carbone (NTC). Cependant, le coût élevé des NTC et la difficulté de leur dispersion et orientation dans les matrices polymères peuvent limiter les efforts vers la réalisation des matériaux nanocomposites contenant des NTC bien dispersés avec des orientations préférées [3]. Nouvelles nanocharges et procédures sont continuellement en développement afin de produire de nouveaux nanocomposites multifonctionnels. En effet, au lieu d'essayer de développer de nouvelles méthodes de moindre coût pour la synthèse des nanotubes de carbone, les chercheurs ont travaillé avec diligence pour développer avec faible coût, des nouveaux nanomatériaux

carboniques autre que les NTC et qui présentent des propriétés comparables avec les NTC. Cette évolution a conduit à la découverte de processus pour la production de nanoplans individuels de graphite (nanofeuillet de graphène) et des nanostructures de feuillets multiples de graphène qui sont appelées des nanoplaquettes de graphène.

### **I.3.1 Histoire et propriétés du graphène**

#### **I.3.1.1 Histoire et découverte du graphène**

Le graphène est une couche à l'échelle atomique, un feuillet bidimensionnel (2D) composé d'atomes de carbone  $sp^2$  disposés en une structure en nid d'abeilles (Figure I.2). Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [4]. Par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3 D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de  $3,4 \text{ \AA}$  (Figure I.2). Le fullerène (allotropie de carbone de 0 D) peut être envisagé pour être fait en enveloppant une section de



**Figure I.2** : Le graphène c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être enveloppé pour former des fullerènes (footballène) de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 3D [4].

feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans (allotropies de carbone de 1 D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène. En réalité ces allotropies de carbone, à l'exception des nanorubans, ne sont pas synthétisées à partir de graphène. Le graphite est un matériau naturel, il a été premièrement découvert dans un gisement près de Borrowdale [5], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [6]. Les

nanotubes de carbone ont été premièrement synthétisés en 1991 [7] suite à la découverte du fullerène en 1985 [8]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction (par empilement) de graphite [9]. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester a réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène dans une expérience de table simple, lorsque le graphène a été séparée à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [10]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte.

### **I.3.1.2 Propriétés du graphène**

Avec un module de Young de 1 TPa et une résistance mécanique de 130 GPa, le graphène est le matériau le plus résistant mécaniquement [11]. Il a une conductivité thermique de 5000 W/(m.K), qui correspond à la limite supérieure des valeurs les plus élevées reportés pour les nanotubes de carbones à simple-parois (SWNT) [12]. En outre, le graphène présente une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [13], et contrairement aux NTC, la chiralité n'est pas un facteur dans sa conductivité électrique. Aussi, le graphène a une forte surface spécifique (la valeur mesurée théoriquement est 2600 m<sup>2</sup>/g) et une grande imperméabilité aux gaz [14]. Les propriétés les plus importants d'un nanofeuillet de graphène sont résumées dans le Tableau I.1.

*Tableau I.1 : Les propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène.*

propriétés	valeurs
Dimensionnalité	2D [4]
Module de Young	~1 (TPa) [11]
Résistance mécanique	~130 (MPa) [11]
Conductivité thermique	5. 10 <sup>3</sup> W/(m.K) [12]
Conductivité électrique	6.10 <sup>3</sup> (S/cm) [13]
Modilité des charges	~2.10 <sup>5</sup> (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) [15]
Surface spécifique <sup>‡</sup>	2600 (m <sup>2</sup> /g) [16]
Perméabilité aux gaz	Impermeable [14]

<sup>‡</sup> La valeur mesurée théoriquement, tandis que la surface spécifique expérimentale est reliée à la technique de préparation du graphène.

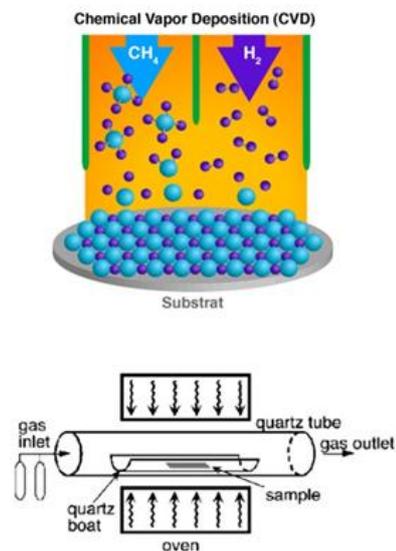
Ces excellentes propriétés indiquent le fort potentiel de graphène pour améliorer des propriétés physico-chimiques de polymères dans le domaine de nanocomposites. Dû au grand intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène et le développement de nouvelles méthodes pour leur production, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications.

### **I.3.2 Techniques de préparation du graphène**

A l'heure actuelle, plusieurs méthodes ont été développées pour la production du graphène soit sous forme de feuillet individuel supporté par un substrat où sous forme des nanofeuillets de graphène en grande quantité (poudre de graphène). C'est cette dernière voie qui est souhaitable pour les applications dans le domaine de nanocomposites polymères.

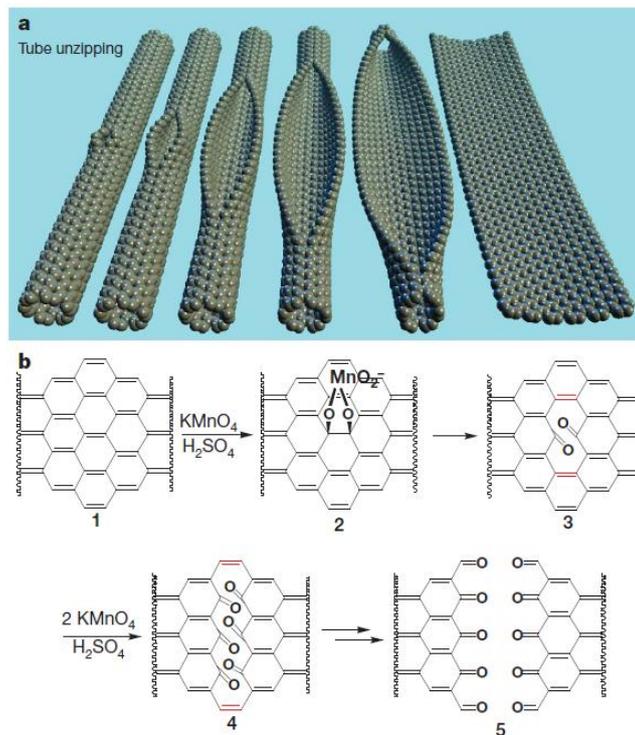
#### **I.3.2.1 Techniques « Bottom-Up »**

Dans les processus « Bottom-Up », le graphène peut être préparé par une variété de techniques expérimentales telles que : la technique de dépôt de vapeur chimique (CVD) [17-22], décharge d'arc [23-24], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [25- 31], conversion chimique [32-34], réduction de CO [35], ouverture de nanotube de carbone [36 -38] et auto-asseblage de surfactants [39]. Les techniques CVD et croissance épitaxiale permettent la préparation des faibles quantités de feuillets de graphène avec une large taille latérale et sans défauts structurales. Elles sont plus attractives que le clivage micromécanique pour la production de graphène pour les études fondamentales et les applications électroniques, mais elles ne sont pas des sources souhaitables



**Figure 1.3:** Schémat du processus de croissance du graphène par CVD (haut) et une photo d'un four pour la production du graphène par CVD (bas) [17].

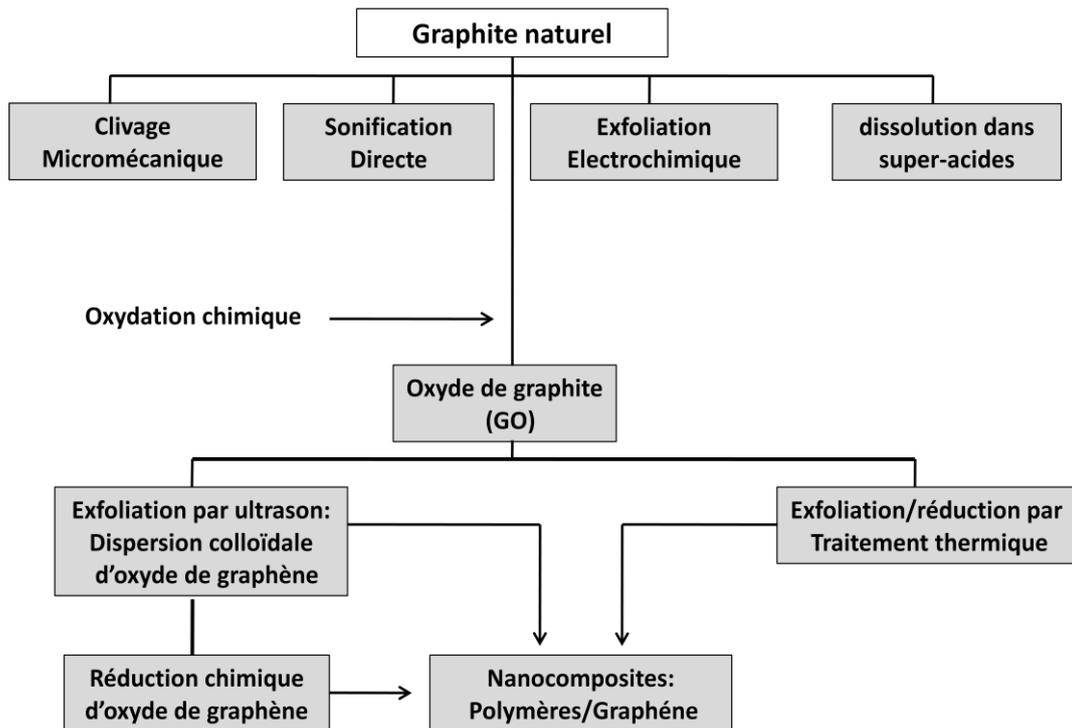
pour la production des nanofeuillets de graphène pour les nanocomposites polymères qui nécessitent une grande quantité de graphène sous forme de poudre.



**Figure I.4 :** (a) Représentation de la décompression progressive d'une paroi d'un nanotube de carbone pour former un graphène nanoruban et (b) le mécanisme chimique proposé pour la décompression du nanotube [36]

### **I.3.2.2 Techniques « Top-Down »**

Dans les processus « Top-Down », les nanofeuillets de graphène ou graphène modifié peuvent être produits par l'exfoliation directe de graphite ou d'oxyde de graphite. En général, ces processus, à l'exception du clivage micromécanique, sont souhaitables pour la production d'une large quantité des nanofeuillets de graphène qui sont nécessaires pour la fabrication des nanocomposites polymères. Les techniques « Top-Down » présentent plusieurs avantages économiques que ceux « Bottom-Up ». Dans la Figure I.6 nous schématisons les processus « Top-Down » dans lequel on utilise le graphite ou l'oxyde de graphite comme des matériaux de départ pour la production des nanofeuillets de graphène en large quantité. Ces approches Top-Down seront discutées en détail dans les sections suivantes.

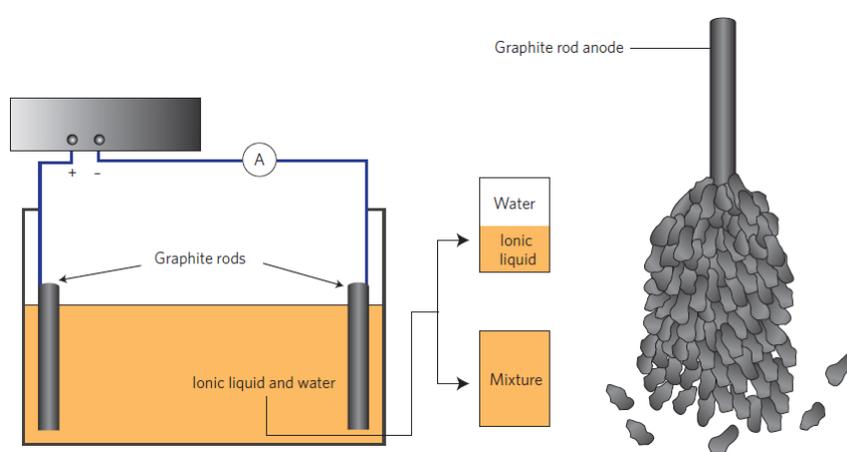


*Figure I.6 : Les processus Top-Down pour la préparation du graphène ou le graphène modifié en commençant par le graphite naturel.*

### I.3.2.3 Exfoliation directe du graphite :

Le clivage micromécanique du graphite constitue la première méthode expérimentale utilisée pour la production du graphène [10]. Grâce à cette approche, des feuillets de graphène de grande taille latérale et de haute qualité structurale peuvent être produits, mais en quantités très limitées, ce qui ne convient que pour des études fondamentales ou des applications électroniques [10]. Cependant, plus récemment le graphite a été directement exfolié en des nanofeuillets de graphène individuels ou multiples via un traitement d'ultrasonification en présence des surfactants tels que le polyvinylpyrrolidone (PVP) [40] ou N-méthylpyrrolidone (NMP) [41]. Une dissolution du graphite dans des super-acides présente aussi une méthode d'exfoliation directe qui permet l'obtention des nanofeuillets de graphène [42]. D'autant plus, une exfoliation électrochimique du graphite en présence des liquides ioniques a été développée comme une technique efficace pour produire des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés en grande quantité [43]. L'avantage de cette dernière méthode, c'est qu'elle permet de produire des nanofeuillets de graphène

fonctionnalisés avec des groupements d'imidazolium qui peut assister la dispersion des nanofeuillets dans des solvants aprotiques [43]. L'exfoliation directe du graphite *via* la sonification a l'avantage de produire des nanofeuillets en grande quantité qui peuvent être utilisés dans les applications de nanocomposites, mais la séparation de nanofeuillets exfoliés à partir de la quantité non exfoliée du graphite présente un problème majeur, parce que cette technique ne permet pas une exfoliation totale du graphite [40-41]. D'autre part, la méthode de dissolution du graphite dans l'acide chlorosulfonique [42] a le potentiel de production des nanofeuillets de graphène en grande quantité, mais la nature dangereuse de l'acide utilisé et le coût de son élimination peut limiter l'efficacité de cette technique.



*Figure I.5 : Représentation schématique de l'exfoliation électrochimique (à droite); exfoliation du graphène chimiquement modifié à partir d'une anode de graphite [43].*

#### **I.3.2.4 Oxyde de graphite et oxyde de graphène**

Actuellement, les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite (OG). L'OG a été préparé par Brodie et *al.* en 1859 [44]. Ensuite, il a été également produit par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [45] ou Hummers et *al.* [46] respectivement dans les années 1890 et 1950, dans les quelles le graphite est oxydé en utilisant des acides minéraux forts et des agents oxydants tels que  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , et  $\text{NaNO}_3$  en présence d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ou de son mélange avec de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Ces réactions pour atteindre des niveaux similaires d'oxydation (ratio C: O d'environ 2:1) [47] qui peut perturber la structure électronique délocalisée de graphite et conférer une variété de fonctions chimiques à base d'oxygène à la surface de

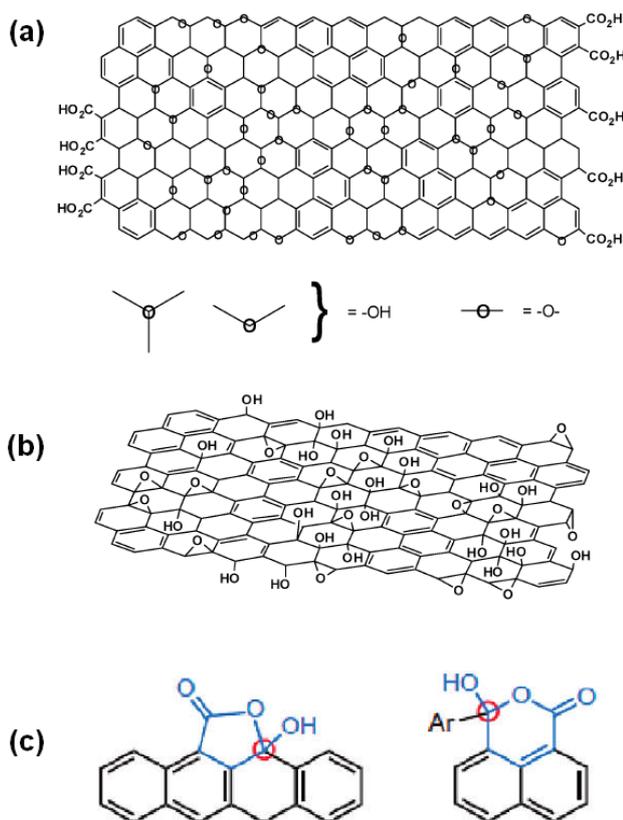
chaque plan de graphite. En effet, analogue au graphite, qui est composé d'un empilement de feuilles de graphène, l'oxyde de graphite (OG) est composé de feuilles d'oxyde de graphène empilées (Figure I.8) avec un espacement intercouche entre 6 et 10 Å en fonction de la quantité de molécules de H<sub>2</sub>O qui peut être présentes entre les plans du graphite durant les processus d'oxydation [48]. Bien que la structure précise d'OG reste encore un sujet de débat [47], elle a fait l'objet d'études expérimentales [49-56] et théoriques [57-58].

Expérimentalement, il a été démontré que des groupes hydroxyles (-OH) et époxydes (>O) sont localisés sur le plan de chaque feuillet et des groupes d'acides carboxyliques (-COOH) sont localisés sur le bord des plans (Figure I.8).

Récemment, Gao et al. ont étudié la structure d'OG en utilisant la RMN <sup>13</sup>C. Ils ont proposé que, en plus aux groupes époxydes et hydroxyles, l'OG contient des cétones, lactol à 6 chaînons, et de l'alcool tertiaire (Figure I.7.c) [53]. Théoriquement, le modèle de Lerf-Klinowski (Figure I.7.a et I.1.b) [57-58] est le plus adapté aux études expérimentales.

Avec quelques exceptions, la production des nanocomposites polymères en

utilisant les dérivées d'oxyde de graphite (OG) nécessite, dans un premier temps, l'exfoliation d'OG avant l'incorporation dans la matrice polymère. Ainsi que l'exfoliation



**Figure I.7 :** (a et b) La variation du modèle de Lerf-Klinowski indiquant une ambiguïté au niveau de la présence (a) ou de l'absence (b) des groupements carboxyliques sur le bord de de l'oxyde graphène [57-58]. (c) la proposition de Gao et al. montrant des groupes cétoniques [53].

d'OG en des feuillets d'oxyde de graphène présente une étape importante dans la production des nanofeuillets de graphène. Cependant, la technique d'exfoliation dans les solvants et celle d'exfoliation thermique à haute température (voir ci-dessous) présentent les deux voies privilégiées pour cette étape. Dans la première technique, la nature hydrophile et le large espacement intercouche de OG peuvent faciliter l'exfoliation directe dans l'eau à l'aide d'un traitement mécanique tel que l'ultrasonification ou l'agitation mécanique à des concentrations allant jusqu'à 3 mg/ml. Cette technique permet l'obtention des suspensions colloïdales stables des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) [59-60].

La Figure I.8 montre la différence entre l'oxyde de graphite et les nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés. Des mesures en utilisant le potentiel Zeta ont indiqué que les suspensions obtenues de NFOG sont électrostatiquement stabilisée par les charges négatives, qui peuvent éventuellement être générées par les groupes carboxyliques qui sont présents sur les bords de chaque feuillet d'oxyde de graphène [60]. En effet, les suspensions produites par un traitement de sonification sont vérifiées, par la microscopie à force atomique (AFM), et se composent essentiellement de nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène (Figure I.9) [62-63].

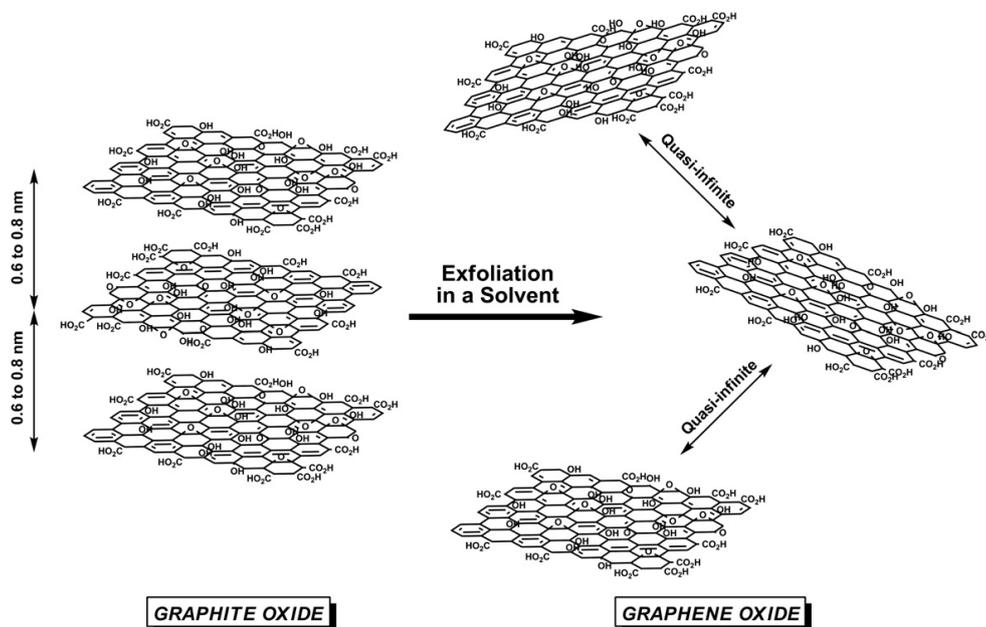
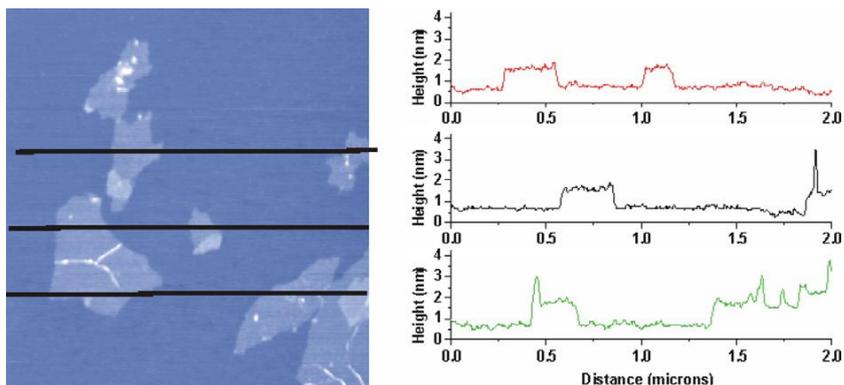


Figure I.8 : Schémat de la structure chimique de l'oxyde de graphite (OG) (a) et celle de l'oxyde de graphène (b) montrant ainsi la différence structurale entre les deux composés [61].



**Figure I.9 :** Images d'AFM pour des nanafeuillettes d'oxyde de graphène (à gauche) avec profils de hauteurs correspondants aux positions indiquées sur l'image, montrant une épaisseur moyenne de l'ordre de 1 nm [59].

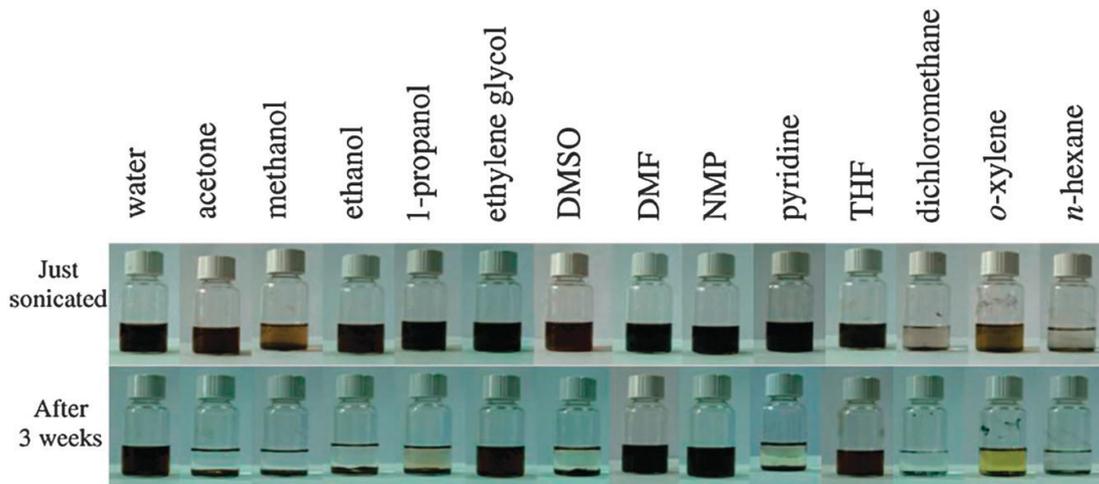
Cependant, le traitement de sonification peut fragmenter les feuillets d'oxyde de graphène qui peut entraîner la réduction de leurs dimensions latérales [47-64]. La préparation, la structure et la chimie de l'oxyde de graphène sont détaillées dans la revue récemment rapportée par Dreyer et *al.* [47].

Très récemment, Prades et *al.* ont montré aussi que l'OG peut être exfolié en des nanofeuillettes d'oxyde de graphène via la sonification dans des solvants organiques comme le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG) sans aucune fonctionnalisation additionnel, résultant dans des suspensions colloïdales stables dans ces solvant comparables avec celle possible dans l'eau, mais d'autres solvants ne peuvent pas être utilisés pour exfolier et disperser l'OG comme le méthanol, l'acétone, l'éthanol, le propanol, l'o-xylene et le n- hexane (Figure I.10) [65].

Des analyses par l'AFM ont montré qu'une exfoliation complète peut être obtenue en utilisant de tels solvants comme des milieux d'exfoliation (Figure I.10). En conséquence, la préparation des suspensions stables des nanofeuillettes de graphène en grande quantité dans des solvants organiques est fortement désirable et peut en outre élargir les champs d'applications et de faciliter l'utilisation de l'oxyde de graphène dans la fabrication des nanocomposites polymères en utilisant des approches de mélange en solution [59-66].

Alternativement, l'oxyde de graphite peut être exfolié dans des solvants aprotiques à l'aide des réactions avec des composés organiques comme l'isocyanate [59] et

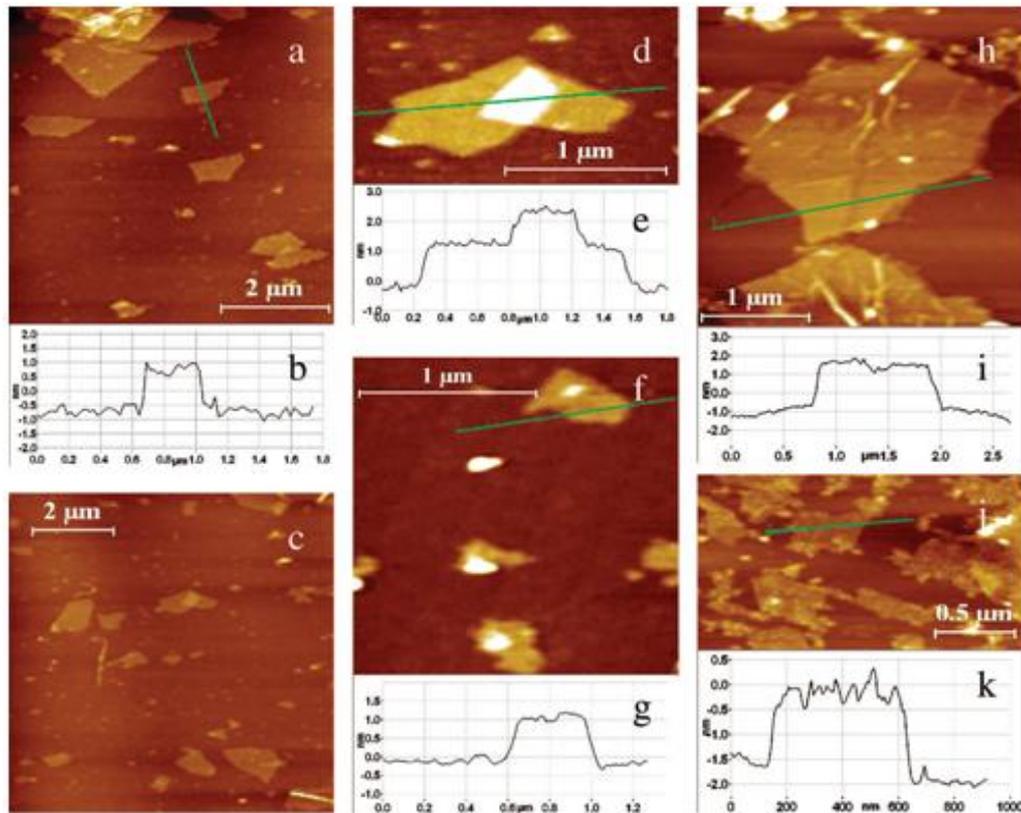
l'octadécylamine [67] ou à l'aide d'un traitement avec des surfactants organiques [67-68]. Bien que ces suspensions peuvent être utilisées pour la production de nanocomposites polymères/oxyde de graphène, cependant, la faible conductivité électrique et une mauvaise stabilité thermique de l'oxyde de graphène présente des inconvénients.



**Figure I.10** : Photographies des suspensions, obtenues par un traitement de sonification (1 h), des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans l'eau et 13 solvants organiques. Les images en haute sont des images prises juste après la sonification et celles en bas sont prises 3 semaines après la sonification [65].

D'autre part, l'agitation mécanique est aussi une route alternative pour l'exfoliation d'OG en des nanofeuillets d'oxyde de graphène avec de grandes dimensions latérales et un large rapport d'aspect en comparaison avec les nanofeuillets produits par le traitement de sonification. Cependant, il a été rapporté que l'agitation magnétique peut exfolier l'OG très lentement et avec un faible rendement [47].

Dû à la présence des groupements contenus dans sa structure chimique, l'oxyde de graphène est thermiquement instable et électriquement isolant, ceci peut limiter son utilisation à haute température pour la production des nanocomposites polymères et aussi pour des applications électriques. Par conséquent, au moins une réduction partielle de l'oxyde de graphène est nécessaire pour rétablir la conductivité électrique et la stabilité thermique. Plusieurs méthodes ont été développées pour la réduction de l'oxyde de graphène, afin de préparer des nanofeuillets de graphène en large quantité avec haute qualité structurale et forte stabilité thermique.



**Figure I.11 :** Images d'AFM et les lignes de profils correspondants pour des nanofeuillets d'oxyde de graphène obtenus par un dépôt à partir des suspensions dans des différents solvants sur un substrat de meca. (a) nanofeuillets exfolié dans l'eau avec (a) son profile de hauteur. (c,d) des nanofeuillets exfolié dans le solvant DMF avec (e) le profile de hauteur correspond à l'image (d). (f, h) des nanofeuillets exfolié dans le solvant THF avec (g,i) les profiles de hauteur correspond respectivement aux images (f) et (h). (j) nanofeuillets exfolié dans le solvant éthylène glycol avec (k) son profile de hauteur [65].

### I.3.2.5 Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite

L'obtention des nanofeuillets de graphène en utilisant la méthode de réduction de l'oxyde de graphite a été premièrement reportée par Schniepp et al. [69]. Cependant, des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits peut être obtenus par un chauffage rapide d'oxyde graphite dans un environnement inerte et à haute température [69-71]. En effet, le chauffage d'OG à 1050 °C pendant 30 s dans un environnement inerte résulte dans la réduction et l'exfoliation d'OG produisant des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits (Figure I.12).

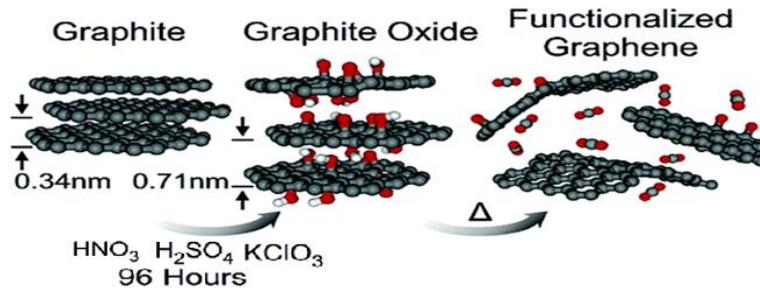


Figure I.12 : Les étapes principales de la réduction thermique de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets de graphène [69].

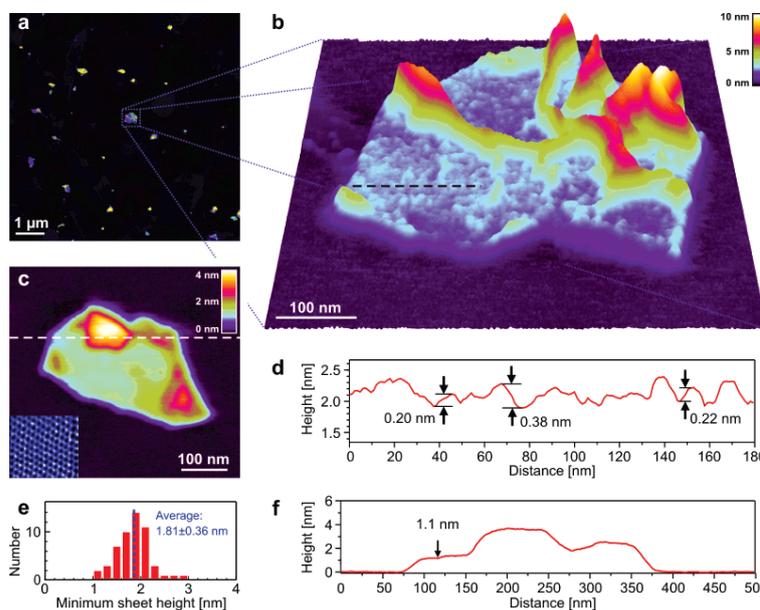


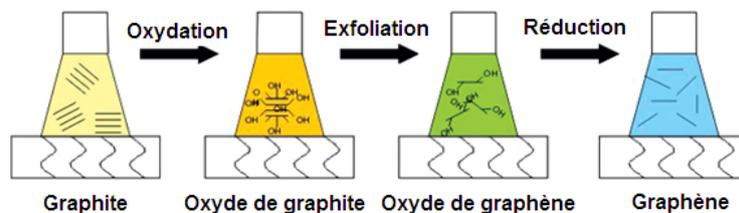
Figure I.13 : (a) Image d'AFM en mode « Tapping » des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits. (b) Représentation 3 D d'un feuillet individuel de graphène montrant une structure froissée et une surface très rugueuse. (c) Image d'AFM en mode « contact » du même feuillet montré dans l'image (b). (d) le profil de hauteur de l'image (b). (e) Histogramme de distribution de taille pour les nanofeuillets observés dans la figure (a). (f) le profil de hauteur de l'image (c) avec une épaisseur de 1,1 nm [69].

L'exfoliation a lieu lorsqu'une pression est générée par le gaz CO<sub>2</sub> qui peut être émis due à la décomposition des groupes hydroxylique et époxyde d'OG, et qui peut surmonter les forces de Van der Waals existantes entre les feuilles d'oxyde de graphène [69]. Cependant, une quantité de 30 % peut être perdue durant le processus de chauffage, qui

peut être liée à la décomposition des groupes contenant l'oxygène et l'évaporation de l'eau [69-71]. Parce que des défauts structuraux peuvent être causés par la perte de CO<sub>2</sub>, les nanofeuillets résultants sont froissés et pliés (Figure I.13) [69]. L'avantage de cette technique s'explique par le fait que l'exfoliation et la réduction se font en une seule étape, ainsi cette technique permet l'obtention du graphène sans passer par l'étape de dispersion d'OG dans des solvants.

### **I.3.2.6 Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène**

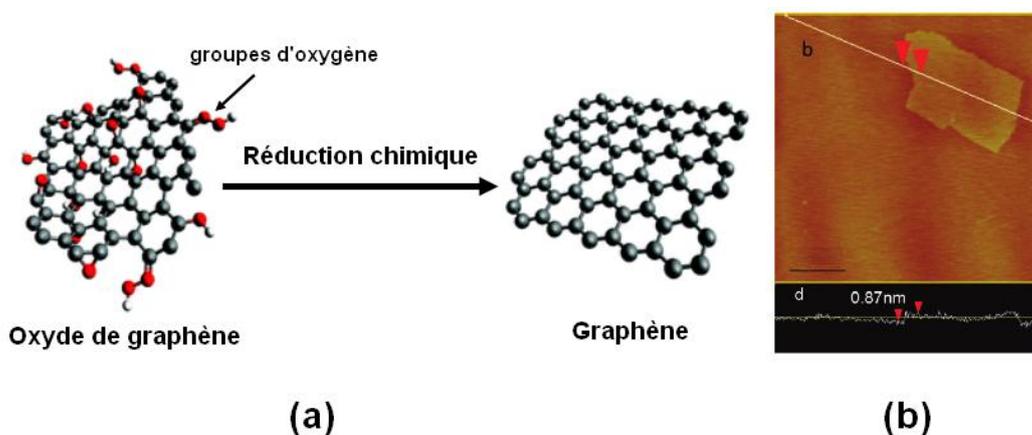
Dans les méthodes de la réduction chimique, une dispersion stable de l'oxyde de graphène est produite suivi par une réduction des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfolié (Figure I.14). Cependant, comme indiqué ci-dessus, des dispersions stables de l'oxyde de graphène peuvent être obtenues en utilisant l'eau ou des solvants organiques à l'aide d'un traitement de sonification ou agitation mécanique. La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène (Figure 1.12.a). La méthode de réduction chimique résulte en général dans la production des nanofeuillets de graphène individuels sans défauts structuraux; un exemple est montré sur la Figure I.15.b.



**Figure I.14** : Représentation schématique du processus d'exfoliation/réduction des d'oxyde de graphite en des nanofeuillets de graphène

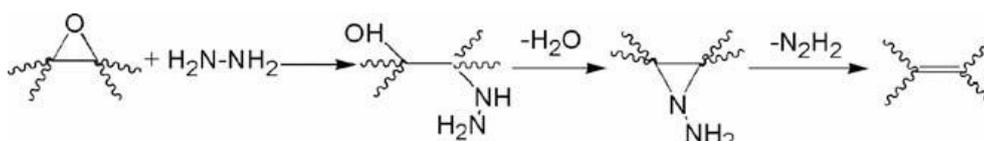
Les suspensions colloïdales de l'oxyde de graphène et sa version traitée organiquement peuvent être chimiquement réduits en des nanofeuillets de graphène en utilisant des différents réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine [59;68 ;72], la diméthylhydrazine [73], le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine [74], l'hydroquinone [75], le TiO<sub>2</sub> irradiée par UV [76], les composés contenant du soufre [77], le Vitamine C [78], les atomes de Fer [79] et l'hydroxyde de sodium [80]. Stankovitch et

al. ont proposé le mécanisme de réduction chimique de l'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine (Figure I.16) [59].



**Figure I.15 :** (a) Réduction chimique d'oxyde de graphène en graphène et (b) AFM image d'un nanofeuillets de graphène chimiquement réduit [77].

Parmi les méthodes de réduction chimique, l'hydrazine ou ses dérivés [59;68;72-73] sont bien acceptés comme agents réducteurs pour leur efficacité de réduction de l'oxyde de graphène. Cependant, l'hydrazine est très toxique et explosive, et il devrait être évitée pour une production à une échelle industrielle [77]. Bien que le borohydrure de sodium a montré une excellente capacité de la réduction de l'oxyde de graphène, sa propriété d'hydrolyse peut générer la difficulté à obtenir une solution aqueuse stable de borohydrure de sodium, résultant dans une faible efficacité de réduction [77]. Les autres agents de réduction peuvent réduire l'oxyde de graphène, mais la capacité de désoxydation est beaucoup plus faible que celle possible avec de l'hydrazine.



**Figure I.16:** Le mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine hydraté [59].

### **I.3.3 Caractérisation du graphène**

Il est important de vérifier que les méthodes de préparation, surtout celles basées sur la réduction chimique de l'oxyde de graphène, décrites ci-dessus font la production de feuilles individuelles de graphène. En outre, la taille de ces feuilles et leur structure chimique sont importantes dans le cas de l'utilisation de ces feuillets pour le renforcement des matrices polymères. Dans cette section, nous présentons brièvement les techniques les mieux adaptées pour la caractérisation des feuilles de graphène en large quantité.

➤ **Identification du nombre et la taille :**

- La diffraction des rayons-X est utilisée pour la confirmation de l'intercalation du graphite (oxyde de graphite) et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des nanofeuillets de graphène (Figure I.17.a) [69;81-82].
- Le microscope à force atomique (AFM) est généralement utilisé pour la mesure des dimensions latérales et l'épaisseur, la topographie, les défauts structurales et les propriétés de flexion des nanofeuillets de graphène exfoliés, des exemples sont donnés dans les Figures I.15.b pour le graphène et l'oxyde de graphène [59;65;69;77;83].
- Le microscope électronique à balayage (MEB) peut donner un aperçu qualitatif de la structure tridimensionnelle de feuilles de graphène comme illustré sur les Figures I.17.b et I.17.c [85].
- Le microscope électronique à transmission (TEM) est aussi utilisé pour la détermination de la taille des nanofeuillets ainsi qu'à partir de la diffraction d'électrons on peut différencier si les feuillets sont individuels ou multiples; un exemple est donné dans les Figures I.17.d et I.17.e [75]. D'autant plus, le TEM à haute résolution (TEM-HR) peut identifier les bandes atomiques dans le cas des nanofeuillets fonctionnalisés [84].

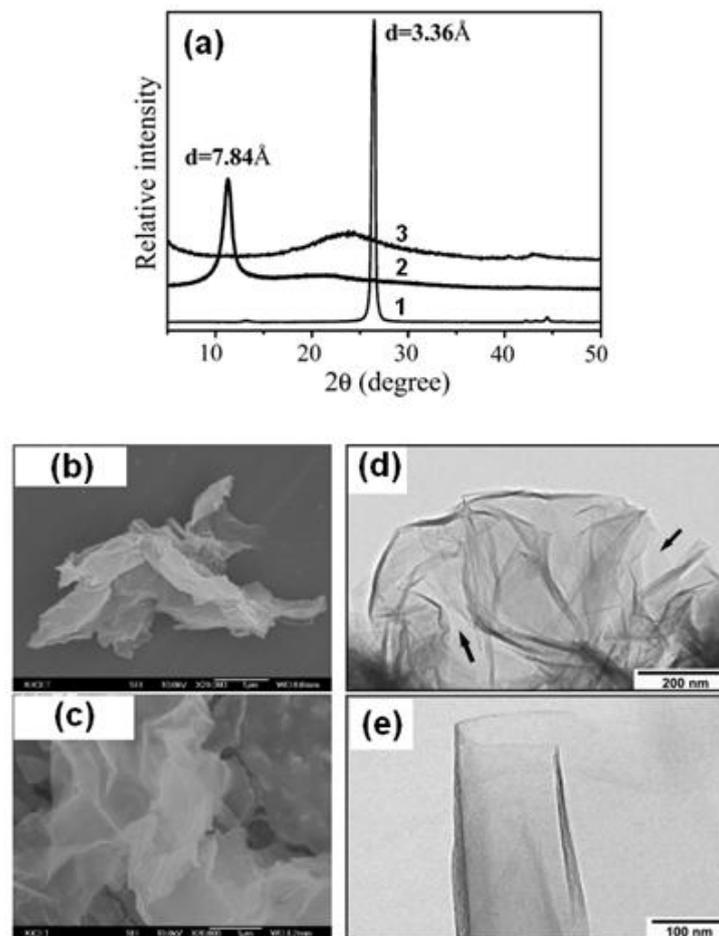
➤ **Identification de la structure chimique**

Comme indiqué ci-dessus, les méthodes les plus appropriées pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont celle basées sur l'oxyde de graphite comme matériau de départ qui contient une variété de groupes contenant l'oxygène. Cependant, pendant les étapes d'oxydation, d'exfoliation et de réduction chimique, plusieurs techniques peuvent être couplées pour étudier la nature de la structure dans chaque étape.

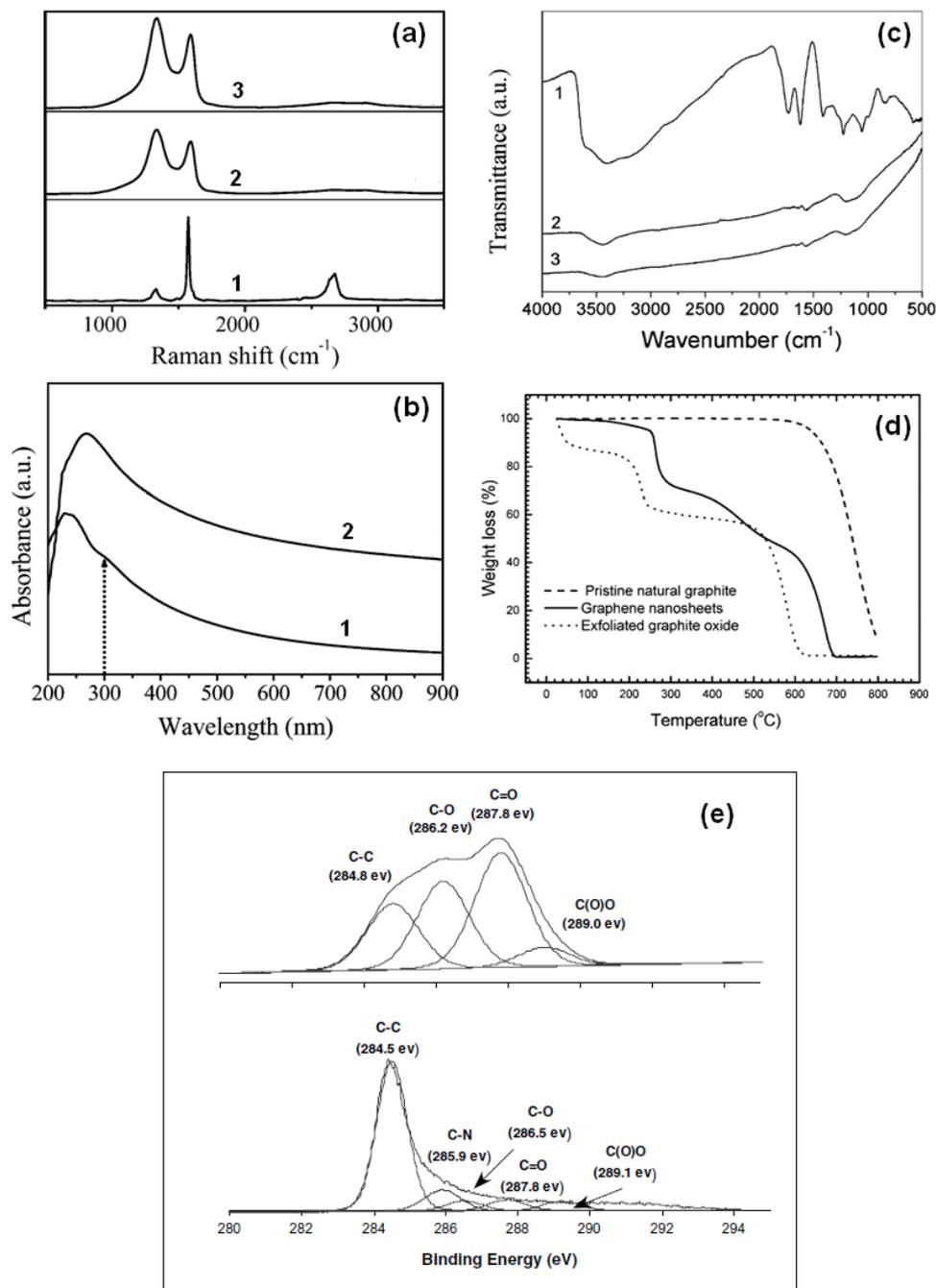
- La spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) peut être utilisée pour quantifier la quantité d'oxygène sur la surface des dérivés du graphite et aussi pour quantifier les

types de liaisons d'oxygène en présence dans la structure d'OG et l'oxyde de graphène (Figure I.18.e) [59]. Il peut être utilisé aussi pour la confirmation de l'enlèvement des groupes contenant l'oxygène dans la structure du graphène après la réduction (Figure I.18.e). La même étude peut être faite par la spectroscopie infrarouge en termes de détermination de la nature de différentes liaisons d'oxygène avant et après la réduction (Figure I.18.c).

- La spectroscopie UV-visible est utilisée pour confirmer la réduction chimique d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène (Figure I.18.b) [81]. elle peut être aussi utilisée pour vérifier l'efficacité d'un solvant à disperser les dérivés du graphène [65].



**Figure I.17 :** (a) Diffraction des rayons-X du graphite (1), oxyde de graphite (2) et graphène chimiquement réduit (3) [81]. (b) images du MEB du graphène thermiquement réduit et (c) image du MEB du graphène chimiquement réduit [85]. (d,e) images du TEM du graphène chimiquement réduit [75].



**Figure I.18 :** (a) Les spectres de Raman de (1) le graphite, (2) l'oxyde de graphite et (3) le graphène chimiquement réduit [81]. (b) les spectres d'absorption d'UV-Visible d'oxyde de graphène (1) et de graphène chimiquement réduit [81]. (c) les spectres de la spectroscopie infrarouge pour (1) l'oxyde de graphite et (2,3) le graphène chimiquement réduit [66]. (d) Les courbes de l'ATG pour le graphite, l'oxyde de graphite et le graphène chimiquement réduit [75] et (e) les spectres de XPS  $C_{1s}$  pour (1) l'oxyde de graphite et (2) le graphène chimiquement réduit [59].

- La spectroscopie Raman peut être utilisée pour quantifier la transformation d'hybridation  $sp^3$  à celle  $sp^2$  dans le cas de la réduction de l'oxyde de graphène en graphène (Figure I.18.a) [59;81].
- L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut être utilisée pour déterminer le niveau de la stabilité thermique des nanofeuillets de graphène avant et après la réduction (Figure I.18.d) [59;75].

### **I.3.4 Nanocomposites polymère-graphène**

#### **I.3.4.1 Préparation de nanocomposites polymère-graphène**

Dans ce paragraphe nous présentons une revue de la littérature sur les techniques les plus efficaces et qui sont couramment utilisées pour la fabrication des nanocomposites polymères avec les dérivés du graphène.

Comme indiqué ci-dessus, l'oxyde de graphène peut être facilement exfolié/dispersé dans l'eau ou dans des solvants organiques, par l'intermédiaire des liaisons d'hydrogène. Plusieurs systèmes nanocomposites polymères avec l'oxyde de graphène ont été développés par l'utilisation de la technique de mélange en solution. Des nanocomposites ont été fabriqués avec l'oxyde de graphène et les polymères solubles dans l'eau tels que le poly (alcool de vinyle) (PVA) [86] et le chitosan [87-88]. Après une modification chimique d'oxyde de graphène avec l'isocyanate, des molécules d'amine et d'autres agents de modifications, des nanocomposites en utilisant l'oxyde de graphène modifié ont été préparés dans des solvants aprotiques avec des polymères hydrophobes [73;89]. Cette approche de préparation des nanocomposites polymère/oxyde de graphène, *via* le mélange en solution, présente aussi une voie efficace pour la préparation des nanocomposites polymères avec le graphène chimiquement réduit. Cependant, l'oxyde de graphène peut être réduit chimiquement en présence du polymère dans une solution aqueuse ou organique. Par exemple, d'après la découverte expérimentale du graphène, Stankovith et *al.* sont les premières qui ont développé des nanocomposites polymère/graphène par un mélange en solution de l'oxyde de graphène avec le polystyrène (PS) suivi par une réduction chimique, *in-situ*, d'oxyde de graphène en graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine [73]. Après cette étude, une variété de systèmes nanocomposites, en utilisant

des matrices polymères, ont été développées grâce à la méthode de réduction chimique *in-situ* [81;90- 92].

En utilisant la méthode de mélange dans des solvants organiques, le graphène thermiquement réduit a été aussi largement incorporé dans une variété de matrices polymères [89;93-99]. Ceci, est possible, parce que le graphène thermiquement réduit est dispersable dans plusieurs solvants organiques; ce qui facilite son mélange avec les polymères qui sont solubles dans tels solvants.

Les nanocomposites à base du graphène ou l'un de ses dérivés peuvent être fabriqués par la méthode de polymérisation *in-situ*. En effet, le graphène ou l'un de ses dérivés est premièrement ajouté à une solution du monomère. Un initiateur approprié est alors diffusé et la polymérisation est initiée, soit par la chaleur ou par le rayonnement [100-101]. Grâce à cette technique, une variété de nanocomposites polymères a été préparée en utilisant les différents types de nanocharges à base de graphène [89;100-112].

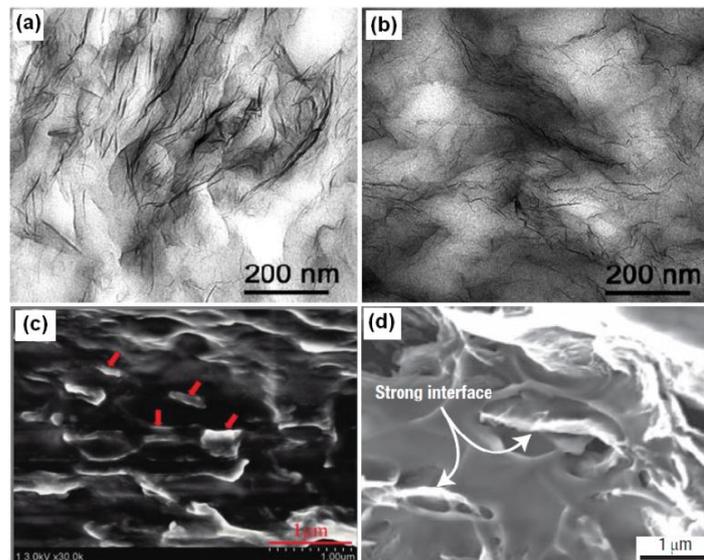
Il a été démontré que les techniques de mélange en solution, représentent les méthodes les plus efficaces pour la dispersion des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères, afin de fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites de hautes performances. Cependant, les limites économiques et environnementales rendent ces méthodes moins souhaitables [89].

La méthode la plus économique et la plus intéressante pour disperser des nanoparticules dans des polymères, est la méthode de mélange à l'état fondu. Cette technique est aussi utilisable pour l'incorporation des nanofeuillets de graphène dans des matrices polymères. Ceci est possible, depuis que le graphène est obtenu sous forme de poudre en large quantité. Par l'utilisation de micro-extrudeuse bi-vis, Kim et *al.* ont développé de nouvelles stratégies pour fabriquer de nouveaux systèmes nanocomposites par l'incorporation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduit dans une variété de matrices polymères tels que le poly (naphtalate d'éthylène) (PEN) [97], le polycarbonate (PC) [98], le polyuréthane (PU) [89] et le polyéthylène (PE) [99]. Ils ont démontré que les propriétés de ces nanocomposites ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions du graphène. D'autres systèmes nanocomposites ont été développés grâce à cette technique en utilisant le graphène thermiquement réduit [82;113-114]. Par l'utilisation de la méthode d'extrusion, le graphite naturel a été exfolié directement dans une matrice polypropylène (PP) via un processus de pulvérisation sous cisaillement à l'état solide [115].

### I.3.4.2 Quantification de la dispersion du graphène

#### ➤ Structure et morphologie

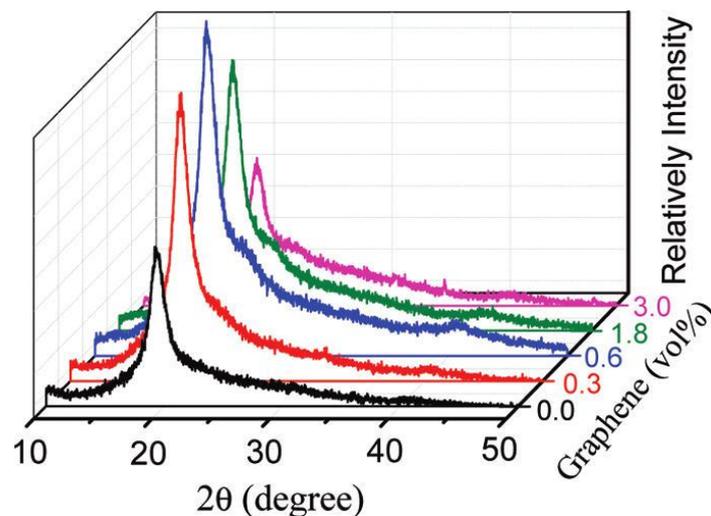
Pour les nanocomposites à base du graphène ou l'un de ses dérivés, les améliorations des propriétés sont fortement corrélées avec l'état de la dispersion des nanofeuillets graphitiques et la microstructure nanocomposite. La caractérisation de la morphologie est importante pour établir des relations structure-propriété pour ces nouveaux matériaux. Le microscope électronique à transmission (TEM) peut fournir des informations importantes sur la qualité de dispersion des nanofeuillets de graphène à l'intérieur de la matrice polymère [82;89;97-99;116]. Un exemple d'observation par le TEM est donné dans les Figures I.19.a et I.19.b. En effet, la faible épaisseur des nanofeuillets, rend leurs observations par le TEM très difficile [117]. En outre, la fonctionnalisation ou la présence des défauts structuraux, surtout dans le graphène thermiquement réduit, exige les feuillets à disperser d'une façon froissés ou pliés à l'intérieur de la matrice polymère (Figures I.19.a et I.19.b).



**Figure I.19** : Images du TEM obtenus pour des nanocomposites de polyuréthane avec les nanofeuillets de graphène thermiquement réduit (a, b) [119]. Images du MEB obtenus pour (c) des nanocomposites de PVA avec le graphène chimiquement réduit (a) [81] et (d) des nanocomposites poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) avec le graphène thermiquement réduit (d) [93].

Le microscope électronique à balayage (MEB) peut être aussi utilisé pour la caractérisation de la morphologie et l'état de la dispersion du graphène dans les matériaux nanocomposites. Un exemple est donné dans les Figures I.19.c et I.19.d, Ainsi le MEB peut fournir des informations sur le niveau d'adhésion entre le graphène et le polymère. [73;81-82;88;93;100;106;118].

En comparaison avec les techniques de microscope (MEB et TEM), la diffraction des Rayons-X peut donner plus rapidement un aperçu sur l'état de dispersion sur un grand volume de nanocomposites. Cette méthode est largement utilisée pour vérifier la re-exfoliation des nanofeuillets graphitiques à l'intérieur de la matrice polymère [81;98-99]. Ceci est important parce que dans la plupart des cas, le graphène est produit à partir de graphite ou l'oxyde de graphite qui ont une structure d'empilement. La DRX donne des

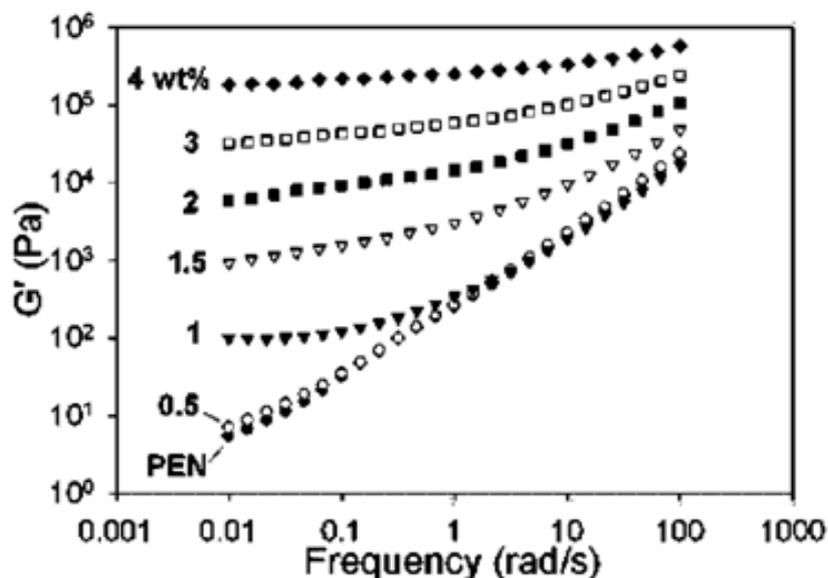


**Figure I.20:** Spectres de DRX pour des nanocomposites de PVA avec le graphène chimiquement réduit [81]. L'absence des pics correspond à la structure graphitique confirme l'exfoliation totale du graphène à l'intérieur de la matrice polymère.

informations sur le niveau de l'enlèvement de la structure d'empilement lorsque le graphène est re-exfolié dans une matrice polymère, surtout dans le cas de l'exfoliation *in-situ* du graphite ou l'oxyde de graphite à l'intérieur de la matrice polymère [81;86;98-99]. Un exemple est donné dans la Figure I.20.

➤ Propriétés rhéologiques dynamiques

Les mesures rhéologiques dynamiques peuvent être un outil efficace pour quantifier la dispersion du graphène dans les systèmes nanocomposites [117]. Dans les comportements viscoélastiques linéaires, le module élastique ( $G'$ ) (de conservation) à faible fréquence peut donner des informations très importantes sur la qualité de dispersion des nanofeuillets de graphène à l'intérieur de la matrice polymère; cependant, le développement d'un plateau linéaire au niveau de  $G'$  à faible fréquence est une indication sur le seuil de percolation rhéologique qui est relié à la formation d'un réseau interconnecté des nanofeuillets de graphène [119]; un exemple est illustré dans la Figure I.21 pour des nanocomposites de PEN avec le graphène thermiquement réduit [98]. Le seuil de percolation déterminé à partir de ces mesures peut être utilisé pour quantifier approximativement la dispersion et le niveau d'interaction entre les nanofeuillets et les chaînes du polymère [97;98]. Les mêmes observations peuvent être fournies par la mesure de la viscosité complexe des systèmes nanocomposites polymères.



**Figure I.21 :** Le module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour des nanocomposites de PEN avec le graphène thermiquement réduit [97].

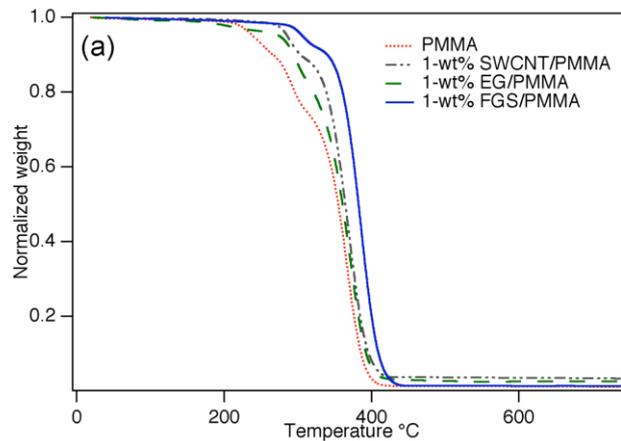
### **I.3.4.3 Propriétés de nanocomposites polymère-graphène**

#### **➤ Propriétés de cristallisation**

Le graphène, ou l'un de ses dérivés, a été aussi utilisé comme agents de nucléation pour certains polymères semi-cristallins. Par exemple, pour la polycaprolactone (PCL) et le PVA, la cristallisation, à partir de l'état fondu, s'effectue à une température plus élevée et le degré de cristallinité devient supérieur après une cristallisation iso-thermique en présence de l'oxyde de graphène [120-121] ou le graphène thermiquement réduit [92;122]. Ce qui a été interprété par la présence de fortes interactions entre le polymère semi-cristallin et la surface du graphène. Aussi, le graphène thermiquement réduit a aussi induit un changement de phases cristallines dans le polymère PVDF [94]. Des tendances contradictoires (suppression de la cristallisation par l'addition de graphène) ont été aussi rapportées, c.à.d l'addition d'oxyde de graphène chimiquement modifié à la matrice semi-cristallin PVA, rend ce dernier totalement amorphe [123].

#### **➤ Stabilité thermique**

Parmi les avantages d'incorporation du graphène dans des matrices polymères c'est l'amélioration de la stabilité thermique de la matrice vierge. Des études récentes ont montré que la stabilité thermique des systèmes nanocomposites a été largement augmentée en comparaison avec celle du polymère non-chargé [86;123-124]. En effet, la température de dégradation thermique, caractérisée par le maximum de perte de masse dans les analyses thermogravimétriques (ATG), a été augmentée par 10–100 °C avec l'addition des fractions massiques de graphène inférieures à 10 % dans le PS [124], le PVA [86;123] et le PMMA [125]. La décomposition des nanocomposites contenant le graphène est sensiblement plus lente que les polymères non chargés, ce qui est attribuée à la restriction de la mobilité des chaînes polymères à la proximité de la surface de graphène, comme il a été expliqué par Liu et *al.* [124]. Cependant, la présence du graphène empêche l'évaporation des produits volatiles qui résultent de la dégradation des éléments du polymère, entraînant l'augmentation de la stabilité vers les fortes températures. En outre, Ramanathan et *al.* ont montré que le graphène a une forte efficacité à augmenter la stabilité thermique de polymères que les nanotubes de carbone ou le graphite expansé [93], cet exemple est montré dans la Figure I.22.

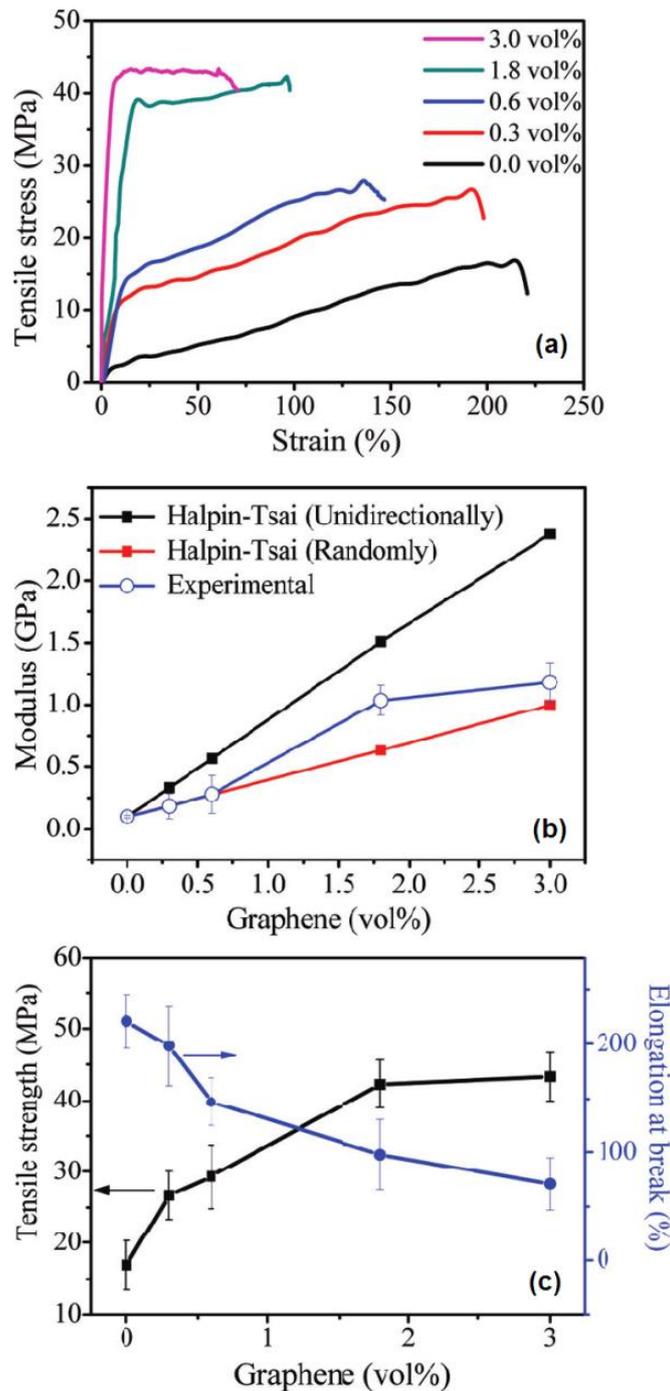


**Figure 1.22 :** Courbes d'analyses thermogravimétrique (ATG) obtenus pour des nanocomposites de poly méthacrylate de méthyle avec 1 % de nanotubes de carbone d'une seule paroi (SWCNT), graphite expansé (GE) et le graphène thermiquement réduit (FGS) [93]. Ces nanocomposites ont été préparés par la méthode mélange en solution.

### ➤ Propriétés mécaniques

Le graphène est le matériau le plus rigide mécaniquement [11]; son incorporation dans une matrice polymère peut donner des améliorations très significatives des propriétés mécaniques de systèmes nanocomposites [117; 126-127]. Il a été démontré que le graphène a un avantage supérieur comme renfort mécanique en comparaison avec les autres renforts à base de carbone comme par exemple le noir de carbone, les nanotubes de carbone à simple paroi ou le graphite expansé [70;93;114;106]. Le graphène ou l'un de ses dérivés a été largement utilisé comme un renfort mécanique pour une variété de matrices polymères, afin de développer de nanocomposites avec des propriétés très améliorées. En effet, les propriétés mécaniques présentent un intérêt très important dans les applications industrielles, comme dans le domaine de l'automobile ou l'aéronautique.

Très récemment, Kim et *al.* [117], Kuila et *al.* [126] et Potts et *al.* [127] ont publiés trois revues sur le graphène et son utilisation dans les nanocomposites polymères. Ils ont cité les derniers résultats en termes de propriétés mécaniques ainsi que d'autres propriétés. En effet, les nanocomposites obtenus avec le graphène ont montré des améliorations significatives du module de Young et de la résistance à la traction à très faible taux de chargement par le graphène ou l'un de ses dérivés [81;86;89;93-95;97-99;104;114;120-121;128-130].



**Figure 1.23 :** (a) Les courbes typiques de contrainte-déformation obtenus pour des nanocomposites de PVA avec le graphène chimiquement réduit. (b) la variation du module de young en fonction de la fraction volumique du graphène. Les résultats du module ont été comparé avec des calculs théoriques en utilisant le modèle de Halpin-Tsai dans le cas de la dispersion unidirectionnel (Unidirectionnaly) et aléatoires (Randomlly). (c) la variation de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture en fonction de la fraction volumique de graphène [81].

Par exemple, Zhao et *al.* ont fabriqué, via le mélange en solution avec une réduction in-situ du graphène, des nanocomposites de PVA avec le graphène [81]. Ils ont obtenu que le module de Young a été augmenté de dix fois en comparaison avec la matrice non-chargée et la résistance à la traction a été également augmentée de 150 % avec l'addition seulement d'une fraction volumique de 1,8 % du graphène, cet exemple est montré dans la Figure I.23. Par l'utilisation de la méthode de mélange à l'état fondu, H Kim et *al.* ont montré que le module de Young du PC a été augmenté par 25 % avec l'addition d'une fraction massique de 2,5 % du graphène thermiquement réduit, et pour le PEN le module a été augmenté de 57 % avec l'addition de 4 % du même type de graphène [97-98]. Il a été démontré que la bonne adhésion, les fortes interactions entre le graphène et la matrice polymère et aussi la bonne qualité de dispersion du graphène à l'intérieur de la matrice polymère sont les facteurs nécessaires pour l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites [81;86;131]. En contre partie, la mauvaise dispersion du graphène et l'incompatibilité entre les phases peuvent résulter dans un faible transfert de la contrainte à l'interface graphène-polymère. D'autant plus, tandis que le graphène est une nanoparticule très rigide, son incorporation dans des matrices polymères peut résulter la réduction de l'allongement à la rupture (Figure I.23) [81]

### ➤ **Autres propriétés**

Grâce à ses propriétés exceptionnelles, le graphène a été aussi utilisé pour introduire de nouvelles propriétés à des matrices polymères. Le graphène thermiquement ou chimiquement réduit présente une forte conductivité électrique, en effet, son incorporation dans des matrices polymères a permis la production de nanocomposites électriquement conducteurs. Stankovich et *al.* ont préparé, via la méthode de mélange en solution, des nanocomposites de PS avec le graphène chimiquement réduit (réduction in-situ); ils ont observé un seuil de percolation électrique à une fraction volumique de 0,1 % [73]. Les revues de Kim et *al.* [117], Kuila et *al.* [126] et Potts et *al.* [127] montrent les derniers résultats sur le nanocomposites conducteurs en utilisant le graphène ou l'un de ses dérivés comme charge conductrice.

Le graphène peut être aussi utilisé pour améliorer la conductivité thermique des matériaux nanocomposites. Des études sur la conductivité thermique des systèmes nanocomposites en utilisant le graphène ou ses dérivés ont été focalisées sur l'utilisation

d'une matrice d'époxy [132-137]. En effet, des améliorations très significatives ont été réalisées dans ces systèmes nanocomposites.

En outre, des augmentations très significatives de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de certains polymères ont été observées par l'addition du graphène thermiquement réduit ou l'un de ses dérivés [93;104;123]. Ramanathan et *al.* ont démontré que l'addition du graphène thermiquement réduit à la matrice PMMA a permis une augmentation de la  $T_g$  de 30 % avec à une fraction massique de 0.05 % du graphène et une augmentation de 47 % a été observée pour le poly acrylonitrile (PAN) à 1 % du graphène [93].

Il a été montré que le graphène est un matériau imperméable à tous les gaz [14], en effet, son incorporation dans des matrices polymères a résulté dans la production de nouveaux nanocomposites avec une perméabilité aux gaz très réduite. Une revue très détaillée de cette application peut être consultée dans les références [89;98;138-141].

### **I.3.5 Problématiques**

Le graphène est un matériau de renforcement multifonctionnel qui peut améliorer les propriétés physico-chimiques des matrices polymères (mécaniques, thermiques, électriques et de barrière) à faible taux de chargement. Le graphène, comme un renfort, présente plusieurs avantages que les silicates lamellaires et des autres dérivés de carbone (les nanotubes et les nanofibres de carbone). Ces nanofeuillets de carbone peuvent être produits par une variété de techniques en incluant les processus « Top-Down » et « Bottom-Up ». Parmi ces techniques, les approches basées sur l'utilisation du graphite comme matériau initial présentent les voies les plus efficaces pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité. Récemment, il a été démontré que l'exfoliation/réduction thermique et l'exfoliation /réduction chimique de l'oxyde de graphite sont les deux méthodes qui sont efficaces à produire des nnaofeuillets de graphène en grandes quantités, qui sont souhaitables pour la préparation des nanocomposites polymères de hautes performances.

En comparaison avec les méthodes de mélange en solution et la polymérisation in-situ, la technique de mélange à l'état fondu (extrusion) constitue la voie la plus répondue à l'échelle industrielle pour la préparation des systèmes nanocomposites polymères. Cette méthode n'est pas encore beaucoup utilisée pour la préparation des nanocomposites polymères/graphène. Parce que l'utilisation de cette technique présente la difficulté de manipulation des nanofeuillets de graphène pendant le traitement des mélanges. En effet, la

faible densité et la grande surface spécifique des nanofeuillets de graphène rend leur incorporation dans des matrices polymères, via l'approche d'extrusion, très difficile (la difficulté de l'alimentation dans l'extrudeuse).

A l'heure actuelle, les travaux relatifs à la préparation des nanocomposites polymères/graphène, *via* la méthode de mélange à l'état fondu, sont focalisés sur l'utilisation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits (réduction thermique de OG). En effet, la température de la réduction la plus élevée (1050 °C), la formation des défauts structuraux sur les surfaces des nanofeuillets (peuvent être générés pendant l'exfoliation thermique à cause de l'évaporation de CO<sub>2</sub>) et la réduction de la taille des nanofeuillets sont des inconvénients qui peuvent limiter l'utilisation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits comme des renforts pour les polymères.

La méthode de réduction chimique d'OG exfolié (des nanofeuillets d'oxyde de graphène) permet la production des nanofeuillets de graphène sans défauts structuraux et avec de grandes tailles latérales. Cependant, les nanofeuillets de graphène chimiquement réduits ont été largement utilisés pour la préparation des nanocomposites polymères via les méthodes de mélange en solution (réduction *in-situ*) et la polymérisation *in-situ*. En effet, ces méthodes ne sont pas désirables dans les secteurs industriels, dû à l'utilisation des solvants organiques. D'autant plus, l'incorporation des nanofeuillets de graphène chimiquement réduit dans des matrices polymères via la méthode de mélange à l'état fondu (extrusion) n'a été pas encore réalisée.

Le graphène chimiquement réduit n'a pas encore été introduit dans des matrices polymères via les techniques d'extrusion. D'autant plus, la réduction chimique d'oxyde de graphène peut donner facilement des nanofeuillets de graphène de haute qualité structurale sous forme de poudre. Cela permettra l'utilisation de l'extrusion classique pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères à base de graphène. En comparaison avec la méthode de mélange en solution et la polymérisation *in-situ*, la méthode de mélange à l'état fondu (extrusion), en utilisant des polymères commerciaux et les systèmes d'extrusion classiques, comme les micro-extrudeuses bi-vis, est très attractive. Cette approche offre de nombreux degrés de liberté en ce qui concerne la sélection des grades de polymères et le choix du taux de chargement du graphène.

D'autre part, l'oxyde de graphène est un matériau largement envisagé pour une variété d'applications. En effet, la majorité des travaux reportés sur la manipulation de l'oxyde de graphène dans des phases solutions ont été focalisés sur la dispersion de l'oxyde de

graphène dans des milieux aqueux. Cependant, l'exfoliation/dispersion de l'oxyde de graphène dans les solvants organiques est largement désirable, parce qu'elle peut faciliter considérablement l'utilisation pratique de ce matériau. Récemment, les travaux reportés sur la préparation des nanocomposites polymères/oxyde de graphène ont été focalisés sur l'utilisation des fonctionnalisations covalentes pour disperser les nanofeuillets d'oxyde de graphène dans les solvants organiques, cependant, ces fonctionnalisations ne sont pas souhaitables pour certaines applications. A ce jour, l'exfoliation/dispersion de l'oxyde de graphène dans les solvants organiques n'a été pas encore exploitée pour la préparation des nanocomposites polymères/oxyde de graphène en utilisant des solvants organiques comme des milieux de mélange.

#### **I.4 Nanotubes de carbone (NTC) & nanocomposites polymère-NTC**

La découverte des nanotubes (NTC) de carbone offre de possibilités intéressantes pour le développement de nouveaux matériaux de hautes performances. La désagrégation et la dispersion uniforme sont les défis majeurs qui doivent être respectés pour réussir la production de tels matériaux, depuis que les NTC ont la tendance à s'auto-rassembler en d'agrégats d'une grande taille. Ceci est résulté dans la limitation de l'application des NTC, spécialement dans le domaine de production de nanocomposites polymères chargés par les NTC. Reconnaissant ce problème, des recherches approfondies ont été rapportées dans la littérature sur le développement des technologies de dispersion basées sur des approches à la fois mécanique et chimique. Nous allons dans cette partie faire un point sur les notions qui nous semblent les plus intéressantes au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

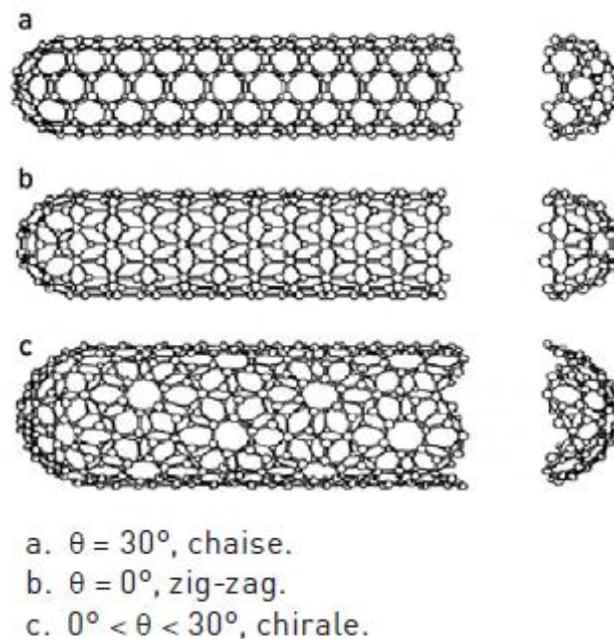
##### **I.4.1 Découverte de NTC**

Les nanotubes de carbone ont été découverts par Sumo Iijima en 1991, ils sont constitués de feuilles de carbone dans un réseau hexagonal qui sont roulée dans un cylindre [8]. Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone ont été gagné en popularité dans le domaine de la recherche, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques les plus intéressantes [142].

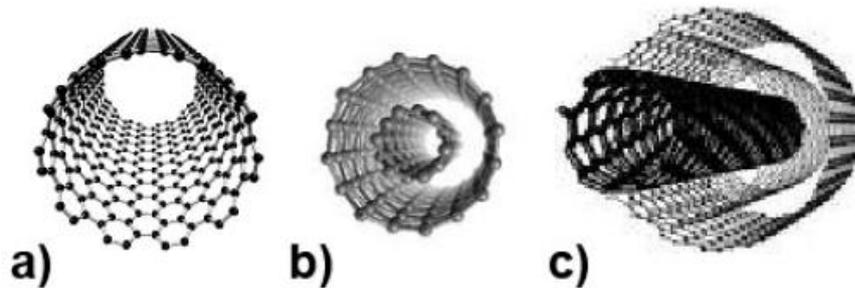
### **I.4.2 Structure et propriétés de NTC**

Un nanotube de carbone est un petit cylindre de 0,5 à une dizaine de nanomètres de diamètre et sa longueur ne dépasse pas quelques micromètres. Sa structure est unidimensionnelle et de symétrie axiale. Théoriquement, il est possible à construire un nanotube de carbone par enroulement d'un feuillet de graphène, comme montré dans la Figure I.24. L'angle d'enroulement du feuillet de graphène, appelé hélicité, fixe la structure du nanotube. Cet angle varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories appelées « chaise », « zig-zag » et chirale » (Figure I.24).

Il y a trois types de nanotubes de carbone ; ils sont les nanotubes de carbone mutiparois (MWCNT), double parois (DWCNT) et simple paroi (SWCNT) (Figure I.25). les MWCNT constitués d'un tube central de diamètre nanométrique entouré par des cylindres graphitiques séparés par environ 0,34 nm (Figure I.25.c). DWCNT ont deux feuilles de graphène enroulées pour former un cylindre (Figure I.25.b). SWCNT ont un seul tube central (Figure I.25.a).



**Figure I.24** : Les différents types d'enroulement de nanotubes de carbone [143].



**Figure I.25 :** Représentation schématique de nanotubes de carbone de (a) paroi simple (SWCNT), (b) double parois (DWCNT) et (c) parois multiples (MWCNT) [144].

Les propriétés uniques des nanotubes de carbone résultent directement de leur filiation structurale avec le graphite, de leur forme tubulaire et de leur diamètre nanométrique. Le procédé de synthèse et la méthode de purification utilisée influent également les propriétés physico-chimiques de nanotubes de carbone. Les propriétés typiques des nanotubes de carbone sont données dans le Tableau I.2.

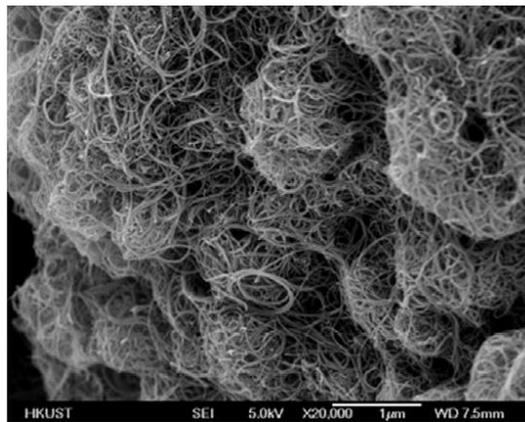
*Table I.2 ; Propriétés typiques des NTC [145-150].*

propriétés	SWNTC	DWNTC	MWNTC
Dimensionnalité		0D	
Densité (g/cc)	1,3-1,5	1,5	1,8-2,0
Module de Young (TPa)	~1	-	0,3-1
Résistance mécanique (GPa)	50-500	23-63	10-60
Conductivité électrique (S/m)		~10 <sup>6</sup>	

### I.4.3 Agrégation et mauvaise dispersion des NTC

Due à leur taille nanométrique et aux interactions de van der Waals, les nanotubes de carbone synthétiques sont regroupés entre eux et formés d'agglomérats de grande taille [151-152]. Il a été démontré que les agrégats (Figure I.26) contiennent des centaines de serrées de NTC, étroitement liés par une énergie d'attraction de van der Waals de l'ordre de 500 eV/μm, pour un contact tube-tube [153]. En raison de cette tendance à rester groupés, même si des tentatives sont faites pour les disperser, l'obtention de dispersions stables des

nanotubes individuels dans les acides, l'eau ou les solvants organiques reste un défi majeur [154-156]. La réalisation de cette dispersion pourrait être une condition préalable pour leurs nouvelles applications futures des NTC [156-158]. Particulièrement, dans le domaine de nanocomposites polymères/NTC, la réalisation d'une dispersion uniforme des nanotubes de carbone est hautement préférable. Par exemple, la présence des NTC sous formes d'agglomérats peut réduire leur efficacité comme agents de renforcement, ce qui résulte dans la réduction de propriétés recherchées de nanocomposites polymères. Deux méthodes principales sont largement utilisables pour obtenir des dispersions uniformes des NTC dans des matrices polymères : la fonctionnalisation chimique des nanotubes (fonctionnalisation covalent) [159-160] et leur recouvrement par des surfactants, *via* un traitement d'ultrasonification (fonctionnalisation non covalent) [161-166].



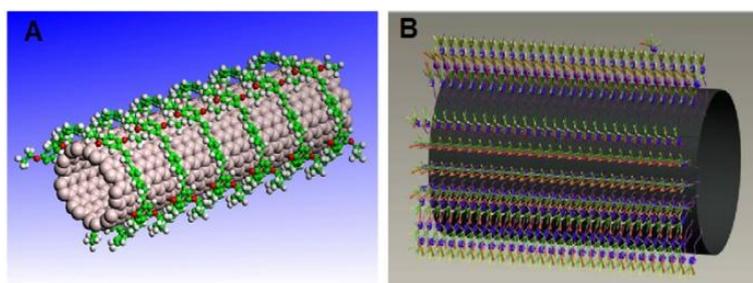
*Figure I.26: Image du MEB montrant des agrégats des nanotubes de carbone [167]*

#### **I.4.4 Fonctionnalisation non covalent de NTC**

Les NTC sont toujours fonctionnalisés par les processus d'oxydation via un reflux du mélange de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour générer des défauts sur les parois latérales, ces défauts peut servir en tant que groupes d'ancrage pour la fonctionnalisation et/ou peuvent fournir des sites pour la chimie de coordination [168]. Cependant, telle méthode d'oxydation peut réduire habituellement la conductivité électrique et la résistance à la corrosion des NTC, en raison de l'introduction d'un grand nombre de défauts. Pour cette raison, le développement

d'un procédé de fonctionnalisation de meilleure qualité et plus efficace, qui pourrait non seulement présenter une densité élevée et de groupes homogènes de surface, mais a aussi un peu ou pas de dommages structuraux de la surface des NTC. Récemment, la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone a attirée une attention particulière, car elle n'induit pas la transformation structurelle et la structure secondaire.

La fonctionnalisation non-covalente est une méthode alternative pour la modification de la surface des NTC. La suspension des NTC en présence des polymères, conduit à l'encapsulation des nanotubes de carbone pour former des complexes supramoléculaire. Ceci est un exemple typique d'une fonctionnalisation non-covalente des NTC (Figure I.27). Les polymères amphiphiles ou les polymères solubles sont souvent utilisé pour solubiliser les NTC. Le principal avantage de l'utilisation de polymères au lieu de petits surfactants moléculaires, c'est que les polymères peuvent réduire la pénalité entropique de la formation de micelles [169].



**Figure I.27 :** Schémat de la fonctionnalisation non-covalente des NTC en utilisant l'encapsulation par polymère (A) ou l'adsorption d'un surfactant (B) [167].

O'Connell et *al.* ont rapporté que les NTC, à parois simple, peuvent être réversiblement solubilisés dans l'eau, à travers leurs fonctionnalisation non-covalente par des polymères linéaires, tels que le polyvinyle pyrrolidone (PVP) et le poly (sulfonate styrène) (PSS) [162]. Hong et *al.* a rapporté également un processus d'encapsulation des NTC, à parois multiples, par le polymère poly (2-éthyl-2-oxazoline) (PEOX). D'autres polymères ont été aussi utilisés pour l'encapsulation des NTC, comme le PS [170] ou le poly (phénylène vinylène) [171]. L'adsorption physique des polymères sur les surfaces de nanotubes de carbone a pour l'objectif d'améliorer la dispersion des NTC à la fois dans

l'eau et dans les solvants organiques, ainsi que pour permettre la séparation des nanotubes d'impuretés métalliques.

En outre, des interactions non-covalentes très fortes peuvent être existées entre les nanotubes et des molécules fonctionnelles, comme les anilines [172], les amines [173], et les pyrènes [174;175], augmentant ainsi la solubilité des NTC dans les solvants organiques. Ceci peut s'expliquer par la formation des complexes de type donneur-accepteur. Cette fonctionnalisation douce des nanotubes de carbone par formation de liaisons non-covalentes permette la physisorption des diverses entités chimiques sur la surface des nanotubes sans changer leurs propriétés.

Autres que les polymères, des surfactants moléculaires ont été aussi largement utilisés pour l'encapsulation des NTC, à travers une fonctionnalisation non-covalente (Figure I.27). Plusieurs travaux ont contribué à l'étude des effets de surfactants sur la dispersabilité et d'autres propriétés des NTC [163;176-185].

Dans le cas de la fonctionnalisation non-covalente, le polymère ou (le surfactant) agit comme agent de solubilisation pour disperser les NTC [165]. En effet, durant le processus de dispersion des NTC, en présence du polymère (ou le surfactant), via un traitement de sonification, les caractéristiques locales générées par la cavitation d'ultrason peuvent aider la séparation des agglomérats des NTC en des nanotubes individuels, sans aucune oxydation ou dommage de la structures des nanotubes, et en même temps la molécule du surfactant peut être adsorbée sur la surface des parois des nanotubes, résultant dans une modification non-covalente des NTC. Les approches de la fonctionnalisation non-covalente sont basées sur des interactions de la partie hydrophobe de la molécule adsorbée avec la surface des NTC, via les interactions de Van Der Waals, de type  $\pi-\pi$  ou CH- $\pi$  et d'autres types d'interactions [165]. Il est bien connu que les NTC sont des molécules riches en électrons et toutes les molécules déficients en électrons peuvent interagir avec eux et former des complexes donneur-accepteur, de la même manière que les molécules riches en électrons peuvent former des complexes à travers les interactions de type  $\pi-\pi$ . Cependant, les interactions  $\pi-\pi$  des NTC avec les molécules riches en électrons ont été utilisées pour la fonctionnalisation non-covalente [165-166]. En outre, les interactions non-covalentes des NTC avec de petites molécules, autres que l'interactions  $\pi-\pi$ , conduisent à un mécanisme de physisorption [165]. Ce dernier pourrait également se produire des interactions moléculaires entre les groupes carbone-hydrogène (groupes CH) et les systèmes  $\pi$  (CH- $\pi$ ) [165;186].

#### **I.4.5 Nanocomposites polymère-NTC**

Grâce à leurs excellentes propriétés électriques, thermiques et mécaniques, les NTC peuvent être utilisées comme agents de renforcement pour les nanocomposites de hautes performances. Ajayan *et al.* [187] sont les premiers qui ont rapporté des nanocomposites polymères en utilisant les NTC comme nanocharges. Puis, le nombre d'articles et de brevets dans les composites polymères contenant des NTC est en augmentation chaque année [188]. Presque toutes les matrices polymères ont été utilisées pour ce type de matériaux composites, en incluant les thermoplastiques [168;189-190], les résines thermodurcissables [191;192], les polymères solubles dans l'eau [193], les polymères cristallins liquides [194-195]. Les propriétés des composites polymères qui peuvent être améliorées grâce à la présence des nanotubes de carbone comprennent la résistance à la traction [196-197], le module de young [198-199], la ténacité [200], la température de transition vitreuse [176;201], la conductivité thermique [202-203], la conductivité électrique [204-205], la résistance au solvant [206], les propriétés optiques [207-208], etc.

#### **I.5 Problématiques**

La mauvaise solubilité et la difficulté de manipulation dans les solvants organiques, peuvent limiter l'utilisation des NTC comme des nanocharges de renforcement dans la préparation des nanocomposites polymères/NTC, *via* l'approche de mélange en solution. En revanche, les NTC synthétisés sont insolubles dans presque tous les solvants organiques et les milieux aqueux. Ils peuvent être dispersés dans certains solvants *via* un traitement de sonification, mais leur précipitation se produit immédiatement lorsque le processus de sonification est interrompu. D'autre part, pour la préparation des nanocomposites polymères à base des NTC, une bonne compatibilité à l'interface polymère-NTC doit être réalisée, afin de développer des nanocomposites avec une dispersion uniforme des NTC au sein de la matrice polymère. En effet, la communauté scientifique en matériaux nanocomposites s'intéresse inévitablement aux meilleures méthodes pour disperser les nanotubes dans des solvants organiques et dans des matrices polymères, parce que les NTC vierges ont une mauvaise compatibilité avec la plupart des solvants organiques et les polymères thermoplastiques. Pour cette raison, un traitement additionnel des NTC

(fonctionnalisation) est nécessaire pour la fabrication des nanocomposites à base des NTC avec une bonne compatibilité à l'interface polymère-NTC.

## **I.6 Conclusion du chapitre**

Ce premier chapitre a été consacré majoritairement à l'état de l'art sur les études fondamentales concernant le graphène et son utilisation dans la fabrication des nanocomposites polymères. Ainsi, l'histoire, les propriétés et les techniques de préparation et de caractérisation du graphène ont été présentés. D'autant plus, l'utilisation du graphène comme nanocharge de renforcement pour les polymères a été également présentée, en incluant les techniques de préparation et de caractérisation et les propriétés des systèmes nanocomposites à base du graphène. Des problématiques liées au développement des nanocomposites polymères renforcés par le graphène ont été aussi discutées. Dans une deuxième partie, une courte revue sur les NTC a été présentée en citant l'histoire, les propriétés et la fonctionnalisation non covalente des NTC, ainsi que leur utilisation comme des renforts pour les polymères nanocomposites. Finalement des problématiques liées à la dispersion des NTC dans les solvants organiques et les matrices polymères ont été présentées. Ce chapitre a fait l'objet de recueil des résultats publiés et les problématiques qui en sont liées et qui nous semblent les plus intéressants au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

**Références du chapitre**

1. A.I.P.G. Ciarlet, R.V. Kohn, M.H Wright, theory of composites, Editeur, *C.U. Press*, (2004).
2. F.D. Brian Cantor, I. Stone. Metal and Ceramic matrix composites, Editeur: *Institute of physics publishing* (2004).
3. N. A. Kotov. *Nature* (2006); **vol. 442**: p. 254.
4. A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater.* (2007); **vol. 6**: p. 183.
5. A. Lax, R. Maxwell. *Natl. Trust Ann. Archaeol. Rev.* (1998-1999), 18.
6. S. S. Weinberg. The Stone Age in the Aegean, *10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge* (2007); **vol. 1**.
7. S. Iijima. *Nature* (1991); **vol. 354**: p. 56.
8. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. *Nature* (1985); **vol. 318**: p. 162.
9. P. R. Wallace. *Phys Rev* (1947); **vol. 71**: p. 622.
10. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. *Science* (2004); **vol. 306**: p. 666.
11. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008); **vol. 321**: p. 385.
12. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 902.
13. X. Du, I. Skachko, A. Barker et al. *Nature Nanotechnol.* (2008); **vol. 3**: p. 491.
14. J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 2458.
15. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang et al. *Solid State Commun.* (2008); **vol. 146**: p. 351.
16. M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 3498.
17. A. Reina, X. Jia, J. Ho et al. *Nano Letters* (2009); **vol. 9**: p. 30.
18. Y. Wang, X. Chen, Y. Zhong et al. *Appl. Phys. Lett.* (2009); **vol. 95**: p.063302/1–063302/3.
19. S. J. Chae, F. Geunes, K. K. Kim et al. *Adv. Mater.* (2009); **vol. 21**: p. 2328.
20. E. Dervishi, Z. Li, F. Watanabe et al. *Chem. Commun.* (2009); **vol. 27**: p. 4061.
21. X. Li, W. Cai, J. An et al. *Science* (2009); **vol. 324**: p. 1312.
22. W. Xianbao, Y. Haijun, L. Fangming et al. *Chem. Vapor Dep.* (2009); **vol. 15**: p. 53.
23. N. Li, Z. Wang, K. Zhao et al. *Carbon* (2009); **vol. 48**: p. 255.
24. S. Karmakar, N. V. Kulkarni, A. B. Nawale et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.* (2009); **vol. 42**: p. 115201/1.
25. E. Rollings, G.-H. Gweon, S. Y. Zhou et al. *J. Phys. Chem. Solids* (2006); **vol. 67**: p. 2172.

26. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu et al. *Solid State Commun.* (2007); **vol. 143**: p. 92.
27. M. Alexander, P. Oleg. *Phys. Status Solidi B* (2008); **vol. 245**: p. 1425.
28. Z. H. Ni, W. Chen, X. F. Fan et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* (2008); **vol. 77**: p. 115416/ 1.
29. P. W. Sutter, J.-I. Flege, E. A. Sutter. *Nature Mater.* (2008); **vol. 7**: p. 406.
30. T. Seyller, A. Bostwick, K. V. Emtsev et al. *Phys. Status Solidi B* (2008); **vol. 245**: p. 1436.
31. M. Sprinkle, P. Soukiassian, W. A. de Heer et al. *Phys. Status Solidi RRL* (2009); **vol. 3**: p. A91.
32. C. Yannick, K. Wim. *Chem. Phys. Chem.* (2006); **vol. 7**: p. 1770.
33. X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2008); **vol. 130**: p. 4216.
34. L. Zhi, K. Muellen. *J. Mater. Chem.* (2008); **vol. 18**: p. 1472.
35. C.-D. Kim, B.-K. Min, W.-S. Jung. *Carbon* (2009); **vol. 47**: p. 1610.
36. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii et al. *Nature* (2009); **vol. 458**: p. 872.
37. A. Hirsch. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2009); **vol. 48**: p. 6594.
38. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang et al. *Nature* (2009); **vol. 458**: p. 877.
39. W. Zhang, J. Cui, C.-a. Tao et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2009); **vol. 48**: p. 5864.
40. A. B. Bourlinos, V. Georgakilas, R. Zboril et al. *Small* (2009); **vol. 5**: p. 1841.
41. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya et al. *Nature Nanotechnol.* (2008); **vol. 3**: p. 563.
42. N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green et al. *Nature Nanotechnol.* (2010); **vol. 5**: p. 406.
43. N. Liu, F. Luo, H. Wu et al. *J. Adv. Funct. Mater.* (2008); **vol. 18**: p. 1518.
44. B. Brodie, C. Philos. *Trans. R. Soc. London* (1859); **vol. 149**: p. 249.
45. L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* (1898); **vol. 31**: p. 1481.
46. W. S. Hummers, R. E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* (1958); **vol. 80**: p. 1339.
47. D. R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski et al. *Chem Soc Rev* (2010); **vol. 39**: p. 228.
48. M. Acik, C. Mattevi, C. Gong et al. *ACS Nano* (2010); **vol. 4**: p. 5861.
49. D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson. *J. Am. Chem. Soc.* (2008); **vol. 130**: p. 10697.
50. R. J. W. E. Lahaye, H. K. Jeong, C. Y. Park et al. *Phys. Rev. B: Condens. Matter* (2009); **vol. 79**: p. 125435/1.
51. J. T. Paci, T. Belytschko, G. C. Schatz. *J. Phys. Chem. C* (2007); **vol. 111**: p. 18099.

52. W. H. Zhang, V. Carravetta, Z. Y. Li et al. *J. Chem. Phys.* (2009); **vol. 131**: p. 244505/1.
53. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci et al. *Nature Chem.* (2009); **vol. 1**: p. 403.
54. H.-K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2008); **vol.130**: p. 1362.
55. W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann et al. *Science* (2008); **vol. 321**: p. 1815.
56. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo et al. *Chem. Mater.* (2006); **vol. 18**: p. 2740.
57. A. Lerf, H. He, M. Forster et al. *J. Phys. Chem. B* (1998); **vol. 102**: p. 4477.
58. H. He, J. Klinowski, M. Forster et al. *Chem. Phys. Lett.* (1998); **vol. 287**: p. 53.
59. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1558.
60. S. Park, R. S. Ruoff. *Nat. Nanotechnol.* (2009); **vol. 5**: p. 217.
61. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 5.
62. H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu et al. *ACS Nano* (2008); **vol. 2**: p. 463.
63. C. G. Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner et al. *Nano Lett* (2007); **vol. 7**: p. 3499.
64. Z. Li, W. Zhang, Y. Luo et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2009); **vol. 131**: p. 6320.
65. J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. M. Alonso et al. *Langmuir* (2008); **vol. 24** : p. 10560.
66. D. Chen, H. Zhu, T. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2010); **vol. 2**: p. 3702.
67. G. Wang, X. Shen, B. Wang et al. *Carbon* (2009); **vol. 47**: p. 1359.
68. J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V.Kosynkin et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2008); **vol. 130**: p. 16201.
69. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister et al. *J. Phys. Chem. B* (2006); **vol. 110**: p. 8535.
70. R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, D. Adamson et al. *U.S. Patent* (2007) N° 0092432.
71. M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson et al. *Chem. Mater.* (2007); **vol. 19**: p. 4396.
72. H. Wang, J. T. Robinson, X. et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2009); **vol. 131**: p. 9910.
73. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett et al. *Nature* (2006); **vol. 442**: p. 282.
74. Y. Si, E. T. Samulski. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 1679.
75. G. Wang, J. Yang, J. Park et al. *J. Phys. Chem. C* (2008); **vol. 112**: p. 8192.
76. G. Williams, B. Seger, P. V. Kamat. *ACS Nano* (2008); **vol. 2**: p. 1487.
77. W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 19885.
78. M. J. F. Merino, L. Guardia, J. I. Paredes et al. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 6426.
79. Z. -J. Fan, W. Kai, J. Yan et al. *ACS Nano* (2011); **vol. 5**: p. 191.

80. X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li et al. *Adv. Mater.* (2008); **vol. 20**: p. 4490.
81. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 2357.
82. H. B. Zhang, W.-G. Zheng, Q. Yan et al. *Polymer* (2010); **vol. 5**: p. 1191.
83. H. C. Schniepp, K. N. Kudin, J.-L. Li et al. *ACS Nano* (2008); **vol. 2** : p. 2577.
84. K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox et al. *Nano Lett.* (2009); **vol. 9**: p. 1058.
85. H.-M. Ju, S. H. Huh, S.-H. Choi, H.-L. Lee. *Mat. Lett.* (2010); **vol. 64**: p. 357.
86. Y. Xu, W. Hong, H. Bai et al. *C Carbon* (2009); **vol. 47**: p. 3538.
87. X. Yang, Y. Tu, L. Li et al. *ACS Applied materials interfaces* (2010); **vol. 2**: p. 1707.
88. D. Han, L. Yan, W. Chen et al. *Carbohydrate Polymers* (2010); **vol. 82**: p. 227.
89. H. Kim, Y. Miura, C. W. Macosko. *Chem. Mater.* (2010); **vol. 22**: p. 3441.
90. Z. Yang, X. Shi, J. Yuan et al. *Appl. Surf. Sc.* (2010); **vol. 257**: p. 138.
91. K. Zhang, L. L. Zhang, X. S. Zhao et al. *Chem. Mater.* (2010); **vol. 22**: p. 1392.
92. B. Das, K. E. Prasad, U. Ramamurty et al. *Nanotechnology* (2009); **vol. 20**: p. 125705/1.
93. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich et al. *Nature Nanotechnol.* (2008); **vol. 3**: p. 327.
94. S. Ansari, E.P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2009); **vol. 47**: p. 888.
95. D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu et al. *Polym. Int.* (2009); **vol. 58**: p. 412.
96. M. A. Rafiee, J. Rafiee, I. Srivastava et al. *Small* (2010); **vol. 6**: p. 179.
97. H. Kim, C. W. Macosko. *Macromolecules* (2008); **vol. 41**: p. 3317.
98. H. Kim, C. W. Macosko. *Polymer* (2009); **vol. 50**: p. 3797.
99. H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 1837.
100. Z. Xu, C. Gao. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 6716.
101. A. S. Patole, S. P. Patole, J-B Yoo et al. *J. Colloid Interface Sci.* (2010); **vol. 350**: p. 530.
102. A. S. Patole, S. P. Patole, S.-Y. Jung et al. *European Polymer Journal* (2012), **vol. 48**: p. 252.
103. S. Bose, T. Kuila, M. E. Uddin et al. *Polymer* (2010); **vol. 51**: p. 5921.
104. J. Y. Jang, M. S. Kim, H. M. Jeong et al. *Compos. Sci. Technol.* (2009); **vol. 69**: p. 186.
105. T. Kuila, S. Bose, P. Khanra et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* (2011); **vol. 42**: p. 1856.
106. M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang et al. *ACS Nano* (2009); **vol. 3**: p. 3884.

107. J. Liang, Y. Wang, Y. Huang et al. *Carbon* (2009); **vol. 47**: p. 922.
108. Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong et al. *Macromol. Chem. Phys.* (2009); **vol. 210**: p. 1247.
109. N. D. Luong, U. Hippi, J. T. Korhonen et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 5237.
110. P. Fabbri, E. Bassoli, S. B. Bon et al. *Polymer* (2012); **vol. 53**: p. 897.
111. H. Hu, X. Wang, J. Wang et al. *Chem. Phy. Lett.* (2010); **vol. 484**: p. 247.
112. J. Yan, T. Wei, B. Shao et al. *Carbon* (2010) **vol. 48**: p. 487.
113. A.L. Higginbotham, J. Lomeda, A.B. Morgan. *ACS Appl. Mat. Int.* (2009); **vol. 1**: p. 2256.
114. P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann et al. *Macromol. Rapid Commun.* (2009); **vol. 30**: p. 316.
115. K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin et al. *Macromolecules* (2008); **vol. 41**: p. 1905.
116. J. Y. Jang, H. M. Jeong. *Macromolecular Research* (2009); **vol. 17**: p. 626.
117. H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 6515.
118. L. Al-Mashat, K. Shin, K. K. Zadeh et al. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 16168.
119. H. Kim, processing, Morphology and properties of graphène reinforced polymer nanocomposites, *Thèse de doctrat, Faculty of the graduate school of the university of minnesota*, (2009).
120. W. Kai, Y. Hirota, L. Hua et al. *J. Appl. Polym. Sci.* (2008); **vol. 107**: p. 1395.
121. D. Cai, M. Song. *Nanotechnology* (2009); **vol. 20**: p. 315708/1.
122. K. E. Prasad, B. Das, U. Maitra et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2009); 106: 13186-13189, S13186/ 1-S13186/3.
123. H. J. Salavagione, M. A. Gomez, G. Martinez. *Macromolecules* (2009); **vol. 42**: p. 6331.
124. N. Liu, F. Luo, H. Wu et al. *Adv. Funct. Mater.* (2008); **vol. 18**: p. 1518.
125. S. V. Rodil, J. I. Paredes, A. M. Alonso et al. *J. Mater. Chem.* (2009); **vol. 19**: p. 3591.
126. T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao et al. *Progress in Polymer Science* (2010); **vol. 35**: p. 1350.
127. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 5.
128. R. K. Prud'homme, B. Ozbas, I. A. Aksay et al. *Patent* (2008) N° 2008045778 A1.

129. R. Verdejo, F. B. Bujans,; A. R. Perez et al. *J. Mater. Chem.* (2008); **vol. 18**: p. 2221.
130. M. Fang, K. Wang, H. Lu et al. *J. Mater. Chem.* (2009); **vol. 19**: p. 7098.
131. D. R. Paul, L. M. Robeson. *Polymer* (2008); **vol. 49**: p. 3187.
132. S. Ganguli, A. K. Roy, D. P. Anderson. *Carbon* (2008); **vol. 46**: p. 806.
133. J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore et al. *Science* (2010); **vol. 328**: p. 213.
134. A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis et al. *J. Phys. Chem. C* (2007); **vol. 111**: p. 7565.
135. L. M. Veca, M. J. Meziani, W. Wang et al. *Adv Mater* (2009); **vol. 21**: p. 2088.
136. S. R. Wang, M. Tambraparni, J. J. Qiu et al. *Macromolecules* (2009); **vol. 42**: p. 5251.
137. B. Debelak, K. Lafdi. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1727.
138. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1446.
139. I. H. Kim, Y. G. Jeong. *J Polym Sci Part B Polym Phys* (2010) ; **vol. 48**: p. 850.
140. X. Jiang, L. T. Drzal. *Polym. Compos.* (2009); **vol. 31**: p. 1091.
141. O. C. Compton, S. Kim, C. Pierre et al. *Adv. Mater.* (2010); **vol. 22**: p. 4759.
142. A. J. Kennedy, M. S. Hull, J. A. et al. *Environ. Toxicol. Chem.* (2008); **vol. 27**: p. 1932.
143. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito. *Carbon* (1995); **vol. 33**: p. 883.
144. C. Uzunpinar. Effect of dispersion of swcnts on the viscoelastic and final properties of epoxy based nanocomposites, *Thèse de doctorat, Auburn University* (2010).
145. M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer et al. *Science* (2000); **vol. 287**: p. 637.
146. Y. Li, K. Wang, J. Wei et al. *Carbon* (2005); **vol. 43**: p. 31.
147. J. P. Lu. *Phys. Rev. Lett.* (1997); **vol. 79**: p. 1297.
148. P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun. Nanocomposite science and technology. *Weinheim, Germany: Wiley-VCH, GmbH & Co. Kga A.* (2003).
149. C. Ma, W. Zhang, Y. Zhu. *Carbon* (2008); **vol. 46**: p. 706.
150. H. G. Chae, J. Liu, S. Kumar. Carbon nanotubes properties and applications. In: O'Connell MJ, editor. Carbon nanotube-enabled materials. *Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC* (2006).
151. O. Lourie, D. E. Cox, H. D. Wagner. *Phys. Rev. Lett.* (1998); **vol. 81**: p. 1638.
152. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev et al. *Phys. Rev. B* (2000); **vol. 62**: p. 13104.
153. J. Tour, K.D. Ausman, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, (2001); **vol. 342**: p. 265.
154. R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev et al. *Nano Lett* (2002); **vol. 2**: p. 25.
155. Y. Kang, T. A. Taton. *J. Am. Chem. Soc.* (2003); **vol. 125**: p. 5650.
156. Z. Liu, X. M. Sun, N. R. Nakayama et al. *ACS Nano* (2007); **vol. 1**: p. 50.

157. R. N. Goyal, S. P. Singh. *Carbon* (2008); **vol. 46**: p. 1544.
158. C.-Y. Hu, X. N. Liao, F.-Y. Li et al. *J. Chin. Chem. Soc.* (2007); **vol. 54**: p. 1471.
159. V. N. Khabashesku. *Russian Chemical Reviews* (2011); **vol. 80**: p. 705.
160. C. A. Dyke, J. M. Tour. *J. Phys. Chem. A* (2004); **vol. 108**: p. 11151.
161. A. Star, J. F. Stoddart, M. Diehl et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2001); **vol. 40**: p. 1721.
162. M.J. O'Connell, P. Boul, L.M. Ericson et al. *Chem. Phys. Lett.*, (2001); **vol. 342**: p. 265.
163. M.S. Strano, C. M. Moore, M. K. Miller et al. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2003); **vol. 3**: p. 81.
164. Y. Huang, Y. Zheng, W. Song et al. *Composites: Part A* (2011); **vol. 42**: p. 1398.
165. H. Kocharova, T. Aaritalo, J. Leiro et al. *Langmuir* (2007); **vol. 23**: p. 3363.
166. J.-K. Lee, Y. Wu, R. W. Murray. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 403.
167. P.-C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom et al. *Composites: Part A* (2010); **vol. 41**: p. 1345.
168. L. Li, C. Y. Li, C. Ni et al. *Polymer* (2007); **vol. 48**: p. 3452.
169. C.-Y. Hu, Y.-J. Xu, S.-W. Duo et al. *J. Chin. Chem. Soc.* (2009); **vol. 56**: p. 234.
170. D. E. Hill, Y. Lin, A. M. Rao. *Macromolecules* (2002); **vol. 35**: p. 9466.
171. B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw et al. *Synth. Met.* (2001); **vol. 121**: p. 1225.
172. Y. Sun, S.R. Wilson, D.I. Schuster. *J. Am. Chem. Soc.* (2001); **vol. 123**: p. 5348.
173. J. Kong, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* (2001); **vol. 105**: p. 2890.
174. M. J. Niedziolka, K. Szot, J. Rogalski et al. *Electrochemistry Communications* (2009); **vol. 11**: p. 1042.
175. C. Ehli, G. M. A. Rahman, N. Jux et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2006); **vol. 128**: p. 11222.
176. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran et al. *Chem. Mater.* (2000); **vol. 12**: p. 1049.
177. S. Cui, R. Canet, A. Derre et al. *Carbon* (2003); **vol. 41**: p. 797.
178. L. Vaisman, G. Marom, H. D. Wagner. *Adv. Funct. Mater.* (2006); **vol. 16**: p. 357.
179. Y. Geng, M. Y. Liu, J. Li et al. *Composites Part A* (2008) ; **vol. 39**: p. 1876.
180. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey et al. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 269.
181. J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 618.
182. E. A. Whitsitt, A. R. Barron. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 775.
183. N. Grossiord, J. Loos, O. Regev et al. *Chem. Mater.* (2006); **vol. 18**: p. 1089.
184. L. Vaisman, H. D. Wagner, Marom G. *Adv. Colloid Interface Sci.* (2006); **vol. 128–130**: p. 37.

185. T. H. Kim, C. Doe, S. R. Kline et al. *Adv. Mater.* (2007); **vol. 19**: p. 929.
186. V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz et al. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 1379.
187. P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex et al. *Science* (1994); **vol. 265**: p. 1212.
188. M. Moniruzzaman, K. I. Winey. *Macromolecules* (2006); **vol. 39**: p. 5194.
189. A. Jamal, R. Ali, M. Somayeh. *J Macromol. Sci. Part B: Phys* (2007); **vol. 46**: p. 877.
190. O. M. Teyssier, S. S. Valdes, L. F. R. Valle. *Macromol. Mater. Eng.* (2006); **vol. 291**: p. 1547.
191. O. Gryshchuk, J. K. Kocsis, R. Thomann. *Compos. Part A* (2006); **vol. 37**: p. 1252.
192. S. Ghose, K. A. Watson, D. M. Delozier. *Compos. Part A* (2006); **vol. 37**: p. 465.
193. B. Zhao, H. Hu, R. C. Haddon. *Adv. Funct. Mater.* (2004); **vol. 14**: p. 71.
194. R. A. Mrozek, B. S. Kim, V. C. Holmberg et al. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 1665.
195. V. N. Bliznyuk, S. Singamaneni, R. L. Sanford et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 3915.
196. S. Kanagaraj, F. R. Varanda, T. V. Zhil'tsova. *Compos. Sci. Technol.* (2007); **vol. 67**: p. 3071.
197. J. Y. Kim, S. I. Han, S. H. Kim. *Polym. Eng. Sci.* (2007); **vol. 47**: p. 1715.
198. S. H. Jin, Y. B. Park, K. H. Yoon. *Compos. Sci. Technol.* (2007); **vol. 67**: p. 3434.
199. Z. Wang, P. Ciselli, T. Peijs. *Nanotechnology* (2007); **vol. 18**: p. 455709/1.
200. B. X. Yang, J. H. Shi, K. P. Pramoda et al. *Nanotechnology* (2007); **vol. 18**: p. 125606/1.
201. J. Q. Pham, C. A. Mitchell, J. L. Bahr. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* (2003) ; **vol. 41**: p. 3339.
202. S. Sergei, L. Xue, O. Rahmi et al. *J. Appl. Phys.* (2004); **vol. 95**: p. 8136.
203. I. V. Singh, M. Tanaka, J. Zhang et al. *Int. J. Numer. Meth. Heat Fluid Flow* (2007); **vol. 17**: p. 757.
204. N. Grossiord, H. E. Miltner, J. Loos et al. *Chem. Mater.* (2007); **vol. 19**: p. 3787.
205. B. R. Sankapal, K. Setyowati, J. Chen et al. *Appl. Phys. Lett.* (2007); **vol. 91**: p. 173103/1.
206. H. Guo, T. V. Sreekumar, T. Liu et al. *Polymer* (2005); **vol. 46**: p. 3001.
207. U. D. Weglikowska, M. Kaempgen, B. Hornbostel et al. *Phys. Stat. Sol. B* (2006); **vol. 243**: p. 3440.
208. M. Ichida, S. Mizuno, H. Kataura et al. *Appl. Phys. A* (2004); **vol. 78**: p. 1117.

## **Chapitre II**

---

### **Matériaux de base, préparation des échantillons et techniques de caractérisation**

---

## **Chapitre II: Matériaux de base, préparation des échantillons et techniques de caractérisation**

<b>II.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>80</b>
<b>II.2</b>	<b>Composants de base .....</b>	<b>80</b>
<b>II.1.1</b>	<b>Matrices polymères .....</b>	<b>80</b>
II.1.1.1	Choix des matrices .....	80
II.1.1.2	Polypropylène (PP).....	81
II.1.1.3	Polyéthylène (PEHD).....	81
II.1.1.4	Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF).....	81
<b>II.1.2</b>	<b>Graphite naturel (G) .....</b>	<b>83</b>
<b>II.1.3</b>	<b>Nanotubes de carbone (NTC).....</b>	<b>83</b>
<b>II.1.4</b>	<b>Polyvinyle pyrrolidone (PVP).....</b>	<b>84</b>
<b>II.1.5</b>	<b>Produits chimiques .....</b>	<b>84</b>
<b>II.3</b>	<b>Synthèse des nanofeuillets du graphène (NFG) .....</b>	<b>84</b>
<b>II.3.1</b>	<b>Oxydation chimique du graphite .....</b>	<b>85</b>
<b>II.3.2</b>	<b>Exfoliation d'oxyde du graphite (OG).....</b>	<b>86</b>
II.3.2.1	Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée.....	86
II.3.2.2	Exfoliation d'oxyde du graphite dans le DMF.....	87
<b>II.3.3</b>	<b>Préparation des nanofeuillets de graphène .....</b>	<b>88</b>
<b>II.4</b>	<b>Modification des NTC .....</b>	<b>89</b>
<b>II.4.1</b>	<b>Fonctionnalisation non-covalente des NTC .....</b>	<b>89</b>
<b>II.4.2</b>	<b>Dispersion des NTC modifiés .....</b>	<b>89</b>
<b>II.5</b>	<b>Mise en œuvre des nanocomposites.....</b>	<b>91</b>
<b>II.5.1</b>	<b>Préparation des nanocomposites par extrudeuse bi-vis.....</b>	<b>91</b>
II.5.1.1	Technique d'extrusion à l'état fondu.....	92
II.5.1.2	Conditions d'extrusion de nanocomposites.....	93
<b>II.5.2</b>	<b>Préparation des nanocomposites par le mélange en solution .....</b>	<b>96</b>
II.5.2.1	Technique de mélange en solution & coulée-évaporation .....	97
II.5.2.2	Conditions de mélange en solution des nanocomposites .....	97
<b>II.5.3</b>	<b>Mise en forme d'échantillons d'analyse .....</b>	<b>100</b>
<b>II.6</b>	<b>Techniques de caractérisation expérimentales .....</b>	<b>102</b>
<b>II.6.1</b>	<b>Diffraction des rayons-X (DRX) .....</b>	<b>102</b>
<b>II.6.2</b>	<b>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....</b>	<b>103</b>
<b>II.6.3</b>	<b>Analyse thermogravimétrique (ATG) .....</b>	<b>105</b>

<b>II.6.4</b>	<b>Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF).....</b>	<b>107</b>
<b>II.6.5</b>	<b>Microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>108</b>
<b>II.6.6</b>	<b>Microscope à Force Atomique (AFM).....</b>	<b>108</b>
<b>II.6.7</b>	<b>Spectroscopie UV/VIS/NIR .....</b>	<b>109</b>
<b>II.6.8</b>	<b>Microscopie électronique à transmission (TEM) .....</b>	<b>110</b>
<b>II.6.9</b>	<b>Rhéologie -Rhéomètre ARES-LS .....</b>	<b>111</b>
<b>II.6.10</b>	<b>Banc d'essais mécaniques - Instron .....</b>	<b>112</b>
<b>II.7</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>116</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>117</b>

## **II.1 Introduction du chapitre**

Ce chapitre a pour objectif de présenter : i) les composants de base (les produits commerciaux) qui ont été initialement utilisés pour la préparation des échantillons et les critères de choix, ii) les techniques de préparation des nanocharges tels que les nanofeuillets de graphène, les nanofeuillets d'oxyde de graphène et la modification des nanotubes de carbone, iii) les techniques de mise en œuvre des nanocomposites et la nomenclature des différentes formulations et iv) les techniques de caractérisations physico-chimiques et d'analyse structurale des nanocharges, des polymères et des nanocomposites et également les conditions expérimentales pour chaque technique.

## **II.2 Composants de base**

Le but de ce paragraphe est de présenter les produits initialement utilisés et les critères de choix. Les caractéristiques de ces produits sont données directement par le fournisseur.

### **II.1.1 Matrices polymères**

#### **II.1.1.1 Choix des matrices**

Les polymères utilisés comme matrices dans la préparation des nanocomposites sont le polypropylène (PP), le polyéthylène haute densité (PEHD) et le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF). Ce sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins largement utilisés au niveau industriel dû à leur faible coût, faible densité et leurs facilités de transformation. Le renforcement de ces thermoplastiques par des charges nanométriques pour formuler des nanocomposites est une approche efficace pour améliorer leurs propriétés structurales, thermiques et mécaniques.

En général, le choix de la matrice a un grand impact sur les propriétés finales de nanocomposites. Toutefois, dans un premier temps, le choix de PP, PEHD et PVDF a été basé sur leurs polarités les plus distingués, le PVDF est un polymère polaire, tandis que le PP et le PEHD sont des polymères non-polaires qui appartiennent à la classe des polyoléfines.

Le PP et le PVDF sont largement utilisés comme des polymères de commodité, mais leurs applications sont limitées par quelques contraintes qui sont liées à leurs propriétés qui sont relativement faibles. Il est très intéressant d'améliorer les propriétés de ces

thermoplastiques par l'addition de faibles quantités de nanocharges externes, afin d'élargir leurs champs d'applications en profitant leurs disponibilités dans le marché mondial comme des polymères vierges.

En outre, dans un deuxième temps, le PEHD a été choisi comme matrice polyoléfine pour le renforcer par deux nanocharges telles que les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone. En effet, la mise en place du PEHD comme matrice polymère pour la production des nanocomposites de haute qualité peut le rendre un matériau d'ingénierie; ce qui lui permet une utilisation dans une variété d'applications technologiques.

Dans un troisième temps, le choix de la matrice PVDF a été aussi basé sur ses propriétés piézoélectriques et pyroélectriques qui sont liées à sa structure cristalline. En général la transformation de phases cristallines dans le PVDF peut être obtenue après un traitement spécial de ce dernier. Cependant, nous avons développé des techniques efficaces afin de produire des films nanocomposites à matrice PVDF avec une phase  $\beta$  pure qui est primordiale pour utiliser le PVDF dans le domaine piézoélectrique.

#### **II.1.1.2 Polypropylène (PP)**

La matrice polypropylène (PP) utilisée dans cette étude a été achetée chez « Exxon Mobil chemical », sa référence est PP 5032 E. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.1.

#### **II.1.1.3 Polyéthylène (PEHD)**

La matrice polyéthylène (PEHD) utilisée dans cette étude a été achetée chez « LyondellBasell Industries», sa référence est Hostalen ACP 5831 D. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.2.

#### **II.1.1.4 Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)**

La matrice poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) utilisée dans cette étude a été fournie par « Arkema », sa référence est Kynar PVDF 1000 HD. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.3.

**Tableau II.1 :** Les caractéristiques physiques du PP utilisé dans cette étude

Propriétés	Unité	Valeur	ISO
Indice de fluidité (230°C/2.16 kg)	g/10min	3,0	ISO 1238
Densité	g/cm <sup>3</sup>	0,9	ExxonMobil method
Tensile Stress at Yield	MPa	34	ISO 527-2/1B/50
Tensile Strain at Yield	%	10	ISO 527-2/1B/50
Module de traction	MPa	1440	ISO 527-2/1A/1
Module de flexion (2.0 mm/min)	MPa	1430	ISO 178
Température de fusion	°C	161	ASTM D3418

**Tableau II.2 :** Les caractéristiques physiques du PEHD utilisé dans cette étude.

Propriétés	Unité	Valeur	ISO
Indice de fluidité (190°C/2.16 kg)	g/10min	0,25	ISO 1133
Densité	g/cm <sup>3</sup>	0,959	ISO 1183
Tensile Stress at Yield	MPa	28,0	ISO 527-1
Tensile Strain at Yield	%	10	ISO 527-1
Module de traction	MPa	1320	ISO 527-1
Température de fusion	°C	180-220	-

**Tableau II.3:** Les caractéristiques physiques du PVDF utilisé dans cette étude.

Propriétés	Unité	Valeur	ISO
Indice de fluidité (230°C/2.16 kg)	g/10min	1,1	ISO 1133
Densité	g/cm <sup>3</sup>	1,77	ASTM D792
Tensile Stress at Yield	MPa	50	ISO 527-1/-2
Tensile Strain at Yield	%	9	ISO 527-1/-2
Module de traction	MPa	2000	ISO 527-1/-2
Module de flexion	MPa	1650	ASTM D790
Température de fusion	°C	169	ISO 11357-1/-3

### **II.1.2 Graphite naturel (G)**

Les nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène, qui ont été utilisés comme nanocharges pour le renforcement des matrices polymères, ont été obtenus par l'exfoliation du graphite naturel. Ce produit a été choisi dû à son faible coût. Cependant, le graphite utilisé dans cette étude a été acheté chez « sigma aldrich » avec une pureté de 99.99 %. Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le Tableau II.4.

**Tableau II.4 :** Les caractéristiques physiques du graphite utilisé dans cette étude.

Numéro de référence	Taille des Particules	Densité	Masse molaire	Point de fusion
7782-42-5	$\leq 20 \mu\text{m}$	1,900 g/cc	12,01	3652 - 3697 °C

### **II.1.3 Nanotubes de carbone (NTC)**

Actuellement, les nanotubes de carbone (NTC) sont largement connus dû à leurs plusieurs applications technologiques.

**Tableau II.5:** Les caractéristiques physiques des nanotubes de carbone multiparois utilisés dans cette étude.

référence	caractéristiques	description
GRAPHISTRENGTH® C100	Méthode de préparation	CVD
	Contenu en C	> 90%
	Contenu de carbone libre	Non détecté (MEB/TEM)
	Densité	50 – 150 kg/m <sup>3</sup>
	La taille moyenne des agglomérés	200 – 500 $\mu\text{m}$
	Le nombre moyen de parois	5 – 15
	Le diamètre moyen extérieur	10 – 15 nm
La longueur	0,1 – 10 $\mu\text{m}$	

Les NTC ont été choisis dû à leur composition chimique semblable à celle du graphène. Dans cette étude ils ont été utilisés i) pour le développement de nouvelles structures nanocomposites ii) et pour la comparaison en termes d'efficacité de renforcement avec le graphène. En effet, les NCT utilisés dans cette étude sont de type

multi-parois, qui ont été achetés chez ‘Arkema’ sous forme poudre (agglomérés). Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le Tableau II.5.

#### **II.1.4 Polyvinyle pyrrolidone (PVP)**

Avant leurs utilisations, les nanotubes de carbone (NTC) ont été modifiés par le surfactant polymérique Polyvinylpyrrolidone (PVP), le choix de ce surfactant a été basé sur son caractère non-ionique et non toxique, ainsi que sa biocompatibilité et sa solubilité dans l’eau et dans les solvants polaires. La PVP utilisé dans cette étude est PVP10 avec une masse moléculaire moyenne de 10000, il a été acheté chez « Sigma Aldrich », sa référence est ‘9003-39-8’.

#### **II.1.5 Produits chimiques**

Nous résumons dans le Tableau II.6 les produits chimiques principaux qui ont été utilisés au cours de cette étude :

**Tableau II.6:** Présentation des produits chimiques de base utilisés dans cette étude

Produit	Fournisseur	Référence (No.CAS)
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sigma Aldrich	7664-93-9
Acide chlorhydrique (HCl)	Sigma Aldrich	7647-01-0
Nitrate de sodium (NaNO <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich	7631-99-4
Permanganate de potassium (KMnO <sub>4</sub> )	Sigma Aldrich	7722-64-7
Peroxyde d’hydrogène (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Sigma Aldrich	7722-84-1
Hydraté d’hydrazine (N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O)	Sigma Aldrich	302-01-2
Ammoniaque (NH <sub>3</sub> )	Sigma Aldrich	7664-41-7
N,N-diméthylformamide (DMF)	Sigma Aldrich	68-12-2

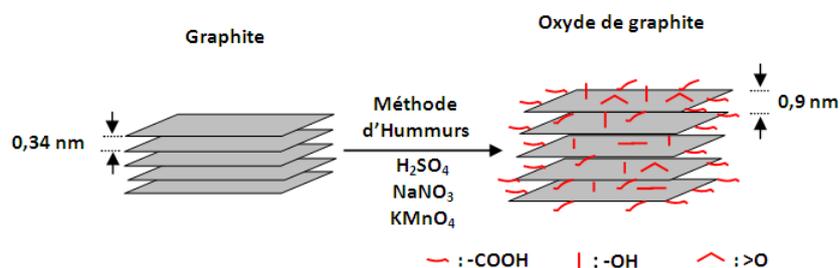
### **II.3 Synthèse des nanofeuillets du graphène (NFG)**

L’oxydation du graphite, son exfoliation en des feuillets d’oxyde de graphène suivie d’une réduction chimique présentent les étapes principales pour obtenir des nanofeuillets de graphène en large quantité et de haute qualité structurale [1-5]. Les nanofeuillets individuels de graphène et ceux d’oxyde de graphène ainsi obtenus peuvent être incorporés, sans formation de réarrangement ou d’agglomérats significatifs, dans des polymères thermoplastiques afin d’obtenir de matériaux nanocomposites en utilisant des

méthodes conventionnelles de préparation des nanocomposites, tels que le mélange à l'état fondu et le mélange en solution (par l'utilisation des solvants appropriés). Les procédures expérimentales utilisées pour la synthèse des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène sont décrites dans ce chapitre, tandis que les résultats de caractérisation de tous les produits graphitiques sont donnés et interprétés dans le Chapitre III.

### II.3.1 Oxydation chimique du graphite

En se basant sur la méthode d'Hummers [6], une oxydation complète du graphite (intercalation) a été obtenue par l'utilisation du graphite naturel de taille de particules de l'ordre de 20  $\mu\text{m}$ . Les étapes principales de préparation d'oxyde de graphite sont résumées dans la Figure II.1. Dans une procédure typique, 6 g de poudre de graphite et 3 g de nitrate de sodium ont été mélangées dans un ballon de réaction à trois tubulures. Puis, 150 ml d'acide sulfurique concentré ont été ajoutés au mélange et uniformément agitée dans un bain de glace ( $\sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ ). Sous une agitation vigoureuse, 18 g du permanganate de potassium ont été lentement ajoutés à un taux soigneusement contrôlé pour maintenir la température



**Figure II.1:** Schématisation de la procédure de préparation d'oxyde de graphite

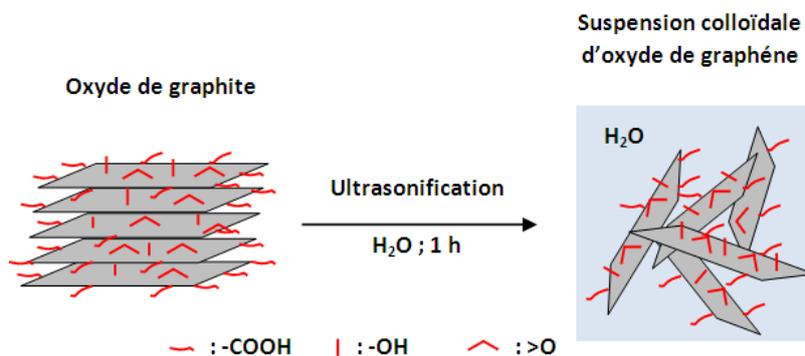
en dessous de  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . La suspension a été ensuite agitée pendant 2 h après l'enlèvement du bain de glace. Après une agitation de la solution pendant 30 min à une température de  $35\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ml d'eau distillé ont été lentement ajoutés, donnant une réaction exothermique permettant la solution à atteindre une température de  $95\text{ }^\circ\text{C}$ . Pour compléter la réaction, la solution a été agitée pendant 30 min à la température de  $95\text{ }^\circ\text{C}$ , ensuite, la solution a été diluée par une grande quantité d'eau distillée (450 ml), et traitée par une solution de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %) pour réduire le permanganate résiduel en des ions de manganèse solubles jusqu'à ce que le dégagement gazeux cesse. Enfin, le mélange a été filtré, après son refroidissement dans l'air, donnant un produit pâteux de couleur jaune-

brun. Ce dernier a été lavé par une solution d'HCl (37 %) puis par l'eau distillée (plusieurs fois). L'oxyde de graphite a été obtenu par la méthode de centrifugation suivie d'un séchage pendant 24 h, à 60 °C.

### **II.3.2 Exfoliation d'oxyde du graphite (OG)**

#### **II.3.2.1 Exfoliation de l'oxyde de graphite dans l'eau distillée**

L'exfoliation d'oxyde de graphite dans l'eau distillée, présente une étape intermédiaire importante dans la préparation des nanofeuillets de graphène en grande quantité 1-5.. Cependant, nous avons utilisé la méthode d'ultrasonification dans l'eau distillée afin d'exfolier l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène. Les étapes principales de cette approche sont schématisées dans la Figure II.2. Dans une procédure typique, pour obtenir une suspension aqueuse colloïdale des feuillets d'oxyde de graphène exfolié, une quantité d'oxyde de graphite sous forme de poudre obtenue précédemment a été dispersée dans l'eau distillée avec une concentration de (1 mg/ml).



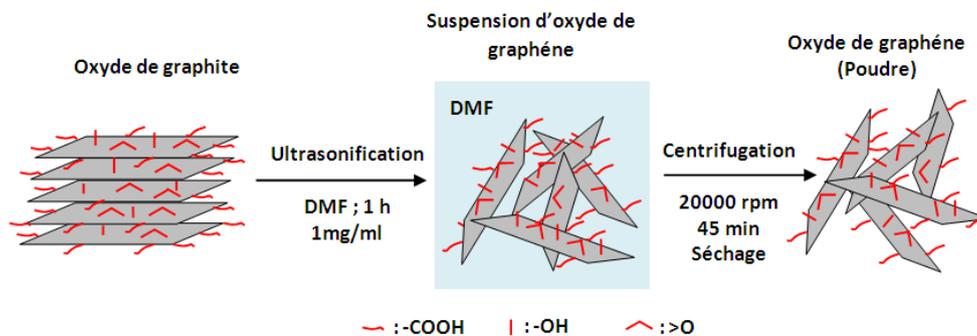
**Figure II.2:** Schématisation de la procédure de préparation d'une suspension colloïdale des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés dans l'eau par la méthode d'ultrasonification.

Ensuite une forte sonification a été appliquée à cette dispersion pendant 1 heure, permettant l'exfoliation complète d'oxyde de graphite en des feuillets individuels d'oxyde de graphène suspendus dans l'eau distillée (suspension colloïdale d'oxyde de graphène). Au cours de l'opération d'ultrasonification, il a été noté que la dispersion d'oxyde de graphite a été graduellement transformée en une solution jaune-brun; ce qui indique que

la poudre d'oxyde de graphite a été transformée en feuillets d'oxyde de graphène [2]. En conséquence, la suspension obtenue a été ensuite utilisée pour obtenir des nanofeuillets de graphène chimiquement réduit.

### II.3.2.2 Exfoliation d'oxyde de graphite dans le DMF

Comme noté précédemment, l'oxyde de graphite peut aussi être exfolié en des nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène via l'approche de sonification dans des solvants organiques tels que le N, N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG), sans avoir besoin d'une fonctionnalisation chimique additionnelle [7]. Au cours de nos études cette méthode d'exfoliation d'oxyde de graphite dans des solvants organiques nous a permis d'utiliser directement l'oxyde de graphène comme charge pour fabriquer des films nanocomposites en utilisant la méthode de mélange en solution (Chapitre VI). Néanmoins, nous avons choisi le DMF comme solvant organique pour obtenir des suspensions stables des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés.



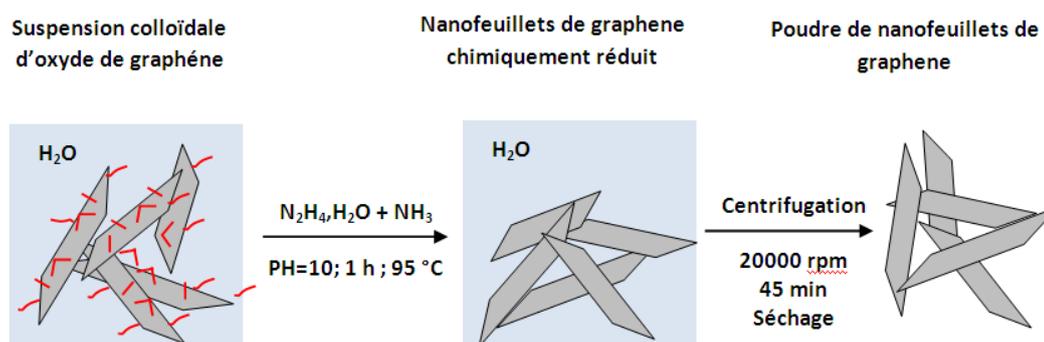
**Figure II.3:** Schémat de la procédure d'exfoliation des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans le solvant DMF par la méthode d'ultrasonification.

Dans un procédé simple, une quantité d'oxyde de graphite a été dispersée dans le DMF (1 mg/ml), puis sonifié pendant 2 h; ce qui conduit à l'obtention d'une suspension colloïdale des nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène complètement exfoliés dans le DMF [7-8]. Ensuite, une forte centrifugation (20 000 rpm, 45 min) a été appliquée à la suspension obtenue afin de séparer une phase solide d'oxyde de graphène (sous forme

d'agglomérats). La Figure II.3 présente les étapes principales suivies. La formations des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés a été confirmée par quelques méthodes de caractérisation, et les résultats obtenus ont été comparés avec ceux fournis par des caractérisations similaires de l'oxyde de graphite non-exfolié (Chapitre III).

### II.3.3 Préparation des nanofeuillets de graphène

Il est bien connu que l'oxyde de graphène est un matériau thermiquement instable, dû à la présence des groupes fonctionnels oxygénés, dans les bords et les surfaces de chaque feuillet, et qui sont formés durant l'oxydation chimique du graphite [1-5]; Ce qui limite son utilisation comme nanocharge pour la préparation de nanocomposites polymères en utilisant la technique de mélange à l'état fondu à haute température. Cependant, les méthodes de réduction chimique, qui ont été développées récemment [1-5] permettent la préparation des nanofeuillets de graphène avec une stabilité thermique relativement élevée, un fort rapport d'aspect et une grande surface spécifique; ce qui rend le graphène un nouveau candidat pour les nanocomposites polymères multifonctionnels, en utilisant le procédé d'extrusion. Dans ce contexte, nous avons utilisé l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique pour désoxygéner l'oxyde de graphène afin de préparer le graphène chimiquement réduit [1].



**Figure II.4:** Schématisation de la procédure de préparation des nanofeuillets du graphène par la technique de réduction chimique en utilisant l'hydrazine hydratée comme réducteur chimique.

Dans un procédé typique, l'hydrazine a été ajoutée à la suspension d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau distillée (voir le paragraphe II.2.2.1), ensuite la réaction a été effectuée à

95 °C pendant 1 h, en utilisant la solution d'ammoniaque pour ajuster le pH à environ 10. Ensuite, le mélange a été maintenu à la température, puis lavé plusieurs fois par l'eau distillée et l'éthanol, en utilisant la centrifugation à haute vitesse. Finalement, une quantité des nanofeuillets de graphène sous forme poudre agglomérée a été obtenue après un séchage à 80 °C pendant 24 heures. La Figure II.4 résume les étapes suivies pour la préparation des nanofeuillets de graphène.

## **II.4 Modification des NTC**

Nous avons utilisé le surfactant polymérique PVP comme une molécule biocompatible et thermiquement stable pour modifier la surface des NTC à travers une fonctionnalisation non-covalente. Cette encapsulation des NTC par la PVP (NTC/PVP) a été faite en vue de pouvoir disperser les NTC dans des solvants organiques et les distribuer dans des matrices polymères [9-10]. Cette modification a été effectuée dans une solution aqueuse via un traitement de sonification en présence de la PVP. Dans la partie suivante nous décrivons la procédure utilisée, tandis que les résultats de caractérisation sont présentés et interprétés dans le Chapitre III.

### **II.4.1 Fonctionnalisation non-covalente des NTC**

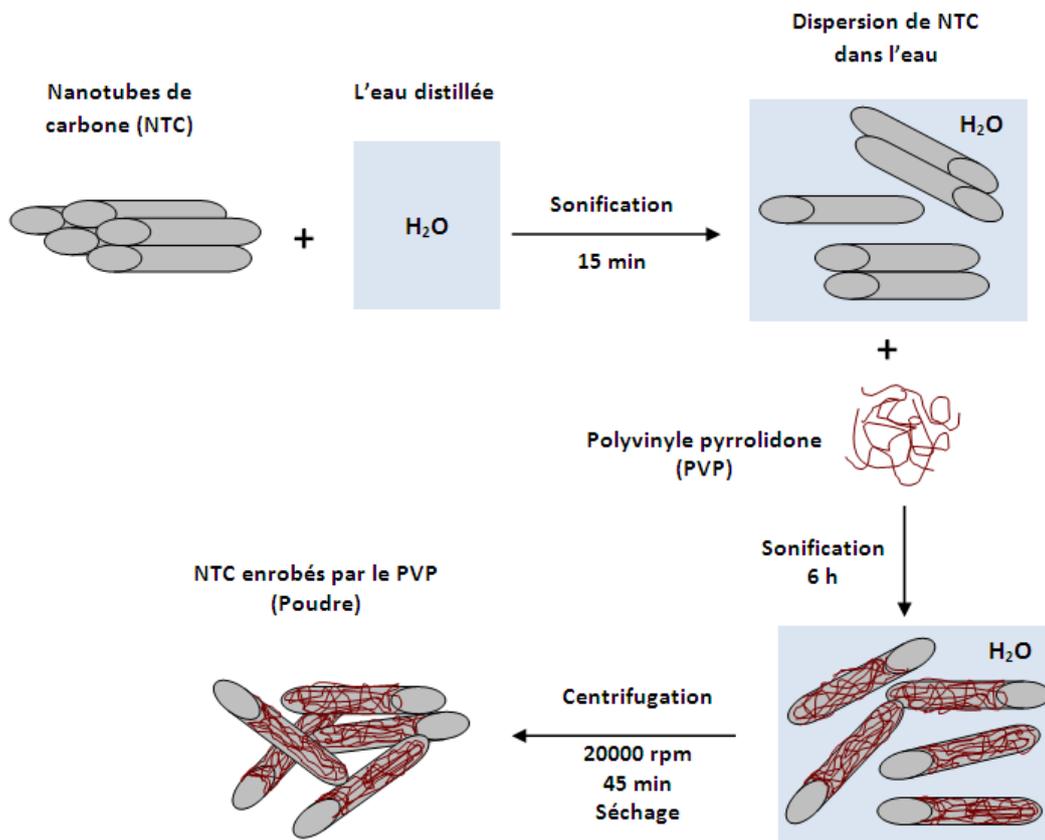
Dans une solution aqueuse, les NTC ont été enrobés par le polymère amphiphilique PVP en utilisant un traitement d'ultrasonication (Figure II.5). Pour cette réalisation, 150 mg de NTC purs ont été premièrement dispersés dans 200 ml d'eau distillée et sonifiés pendant 15 min pour préparer une pré-exfoliation de NTC. Ensuite 65 mg de la PVP ont été ajoutés à la solution de NTC (le rapport massique de PVP:NTC est 30:70) après lequel le mélange PVP/NTC/eau a été sonifié pendant 6 h à la température ambiante. Le produit obtenu a été ensuite séparé par une centrifugation à forte vitesse (20 000; 45 min) et séché à 60 °C pendant 24 h. La Figure II.5 schématise la procédure utilisée.

### **II.4.2 Dispersion des NTC modifiés**

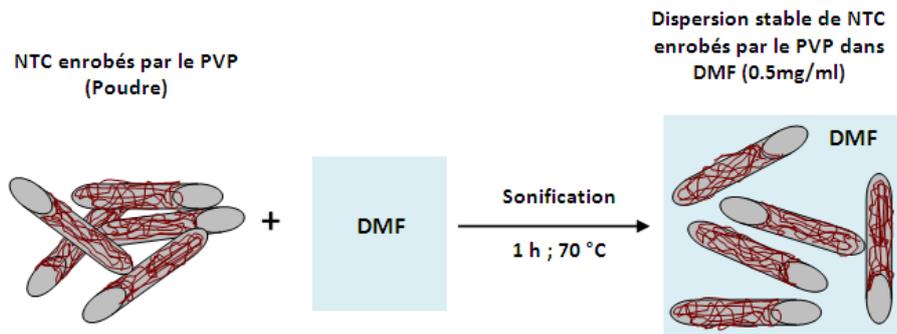
Les NTC ont été modifiés dans l'objectif d'augmenter leurs homogénéité de dispersion/distribution dans la matrice PVDF, ainsi que pour créer une forte interaction

entre la surface des NTC et les chaînes macromoléculaires de PVDF. Cependant, la technique de fabrication de ces nanocomposites à matrice PVDF (mélange en solution) retenue dans cette étude nécessite une pré-dispersion stable de NTC/PVP dans le DMF.

Afin de vérifier l'état de dispersion et la stabilité de NTC/PVP dans les conditions utilisées dans la préparation de nanocomposites, des tests de dispersion de NTC/PVP dans le DMF ont été réalisés *via* un traitement d'ultrasonification à une température de 70 °C. Pour cette réalisation, les NTC modifiés dans une solution aqueuse, séparés par la centrifugation (Paragraphe II.3.1), ont été dispersés dans le DMF avec une concentration de 0,5 mg/ml et sonifiés pendant 1 h à 70 °C. La procédure de cette réalisation est schématisée dans la Figure II.6.



**Figure II.5:** Schémat de la procédure suivie pour la modification non-covalente des NTC par la PVP (NTC/PVP) dans une solution aqueuse, via un traitement de sonification.



**Figure II.6:** Schémat de la procédure de préparation d'une suspension de NTC/PVP dans le DMF, via un traitement d'ultrasonification.

## II.5 Mise en œuvre des nanocomposites

Dans cette partie, nous présentons les techniques de mise en œuvre de mélanges nanocomposites qui ont été utilisés dans cette étude.

Deux techniques de préparation des mélanges nanocomposites ont été utilisés : la technique de mélange à l'état fondu en utilisant une micro-extrudeuse bi-vis et la technique de mélange en solution en utilisant le DMF comme solvant.

Tous les mélanges de nanocomposites obtenus ont, ensuite, été moulés par compression à chaud dans des moules ayant des formes et dimensions spécifiques pour les tests de caractérisations des propriétés des nanocomposites développés. Les conditions de moulage sont aussi présentées en détail.

Ainsi, six séries de systèmes nanocomposites ont été préparés:

- Polypropylène (PP) avec les nanofeuillets de graphène (NFG)
- Polyéthylène à haute densité (PEHD) avec les nanofeuillets de graphène (NFG)
- Polyéthylène haute densité (PEHD) avec les nanotubes de carbone non modifiés
- Poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) avec les nanofeuillets de graphène (NFG)
- Poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) avec l'oxyde de graphène (NFOG)
- Poly(fluorure de vinyldène) (PVDF) avec les NTC modifiés (NTC-PVP).

### II.5.1 Préparation des nanocomposites par extrudeuse bi-vis

Nous avons utilisé le procédé d'extrusion pour préparer des nanocomposites polymères. Quatre séries de nanocomposites ont été préparées grâce à cette technique. Dans trois séries, nous avons utilisé les nanofeuillets de graphène (NFG) avec trois

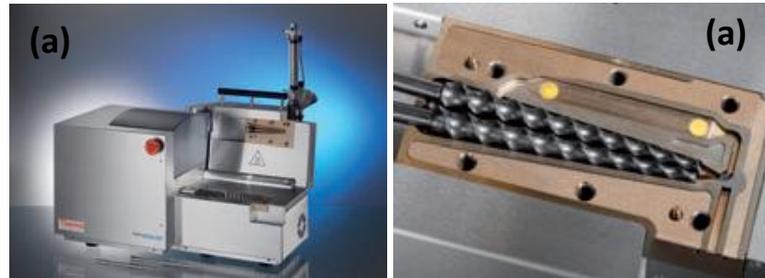
matrices polymères différentes. Les matrices polymères utilisées dans la préparation de ces trois séries sont les polyoléfines PP et polyéthylène PEHD et le polymère polaire PVDF dont les caractéristiques physiques sont données dans les Tableaux II.1, II.2 et II.3. Les nanofeuillets de graphène (NFG) dispersés dans ces matrices sont ceux décrites, en termes de préparation, dans le paragraphe II.2.3 de ce chapitre. Les fractions massiques utilisées sont 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2 et 3 % pour la série de nanocomposites à matrice PP; 0,5; 1 et 3 % pour la série de nanocomposites à matrice PEHD et 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2; 3 et 4 % pour la série de nanocomposites à matrice PVDF. En outre, la quatrième série de nanocomposites a été préparée en utilisant les nanotubes de carbone (NTC) non-modifiés avec la matrice PEHD ; cependant, les fractions massiques de NTC ont été fixées à 0,5; 1 et 3 %.

### **II.5.1.1 Technique d'extrusion à l'état fondu**

La possibilité de production des nanofeuillets de graphène (NFG) en grande quantité sous forme de poudre, ainsi, que la disponibilité de NTC, aussi en poudre, nous permet d'utiliser le procédé d'extrusion pour la production des nanocomposites de hautes performances à faible fraction massique de ces nanocharges. En comparaison avec les techniques de polymérisation *in-situ* et le mélange en solution, le mélange à l'état fondu (extrusion), en utilisant des grades polymériques commerciales et des appareillages de mélange classiques, comme la micro-extrudeuse et le mélangeur interne, est plus attractif pour les chercheurs académiques et industriels; parce que cette approche offre aux expérimentateurs de nombreux avantages en ce qui concerne la sélection des grades de polymères et le choix du contenu de la nanocharge. Ces approches ouvrent la voie vers la réalisation des nanocomposites de hautes qualités structurales contenant des feuillets de graphène dispersés dans des matrices thermoplastiques.

Dans cette étude, la machine utilisée dans la préparation des formulations à base de nanofeuillets de graphène, est la micro-extrudeuse Thermo Scientific HAAKE Minilab II (Figure II.7). Cet appareil a été spécialement conçu pour mélanger des échantillons de faible volume (7 cm<sup>3</sup>). Il est idéal pour effectuer des recherches en sciences des matériaux, tester des additifs coûteux, ou rares et mettre au point de nouvelles formulations. Il s'agit d'une extrudeuse bi-vis conique avec un canal de recirculation (Figure II.7). Grâce à ce canal et à la valve bypass, le temps de séjour de l'échantillon est réglé avec précision.

Deux capteurs de pression positionnés dans le canal de recirculation permettent d'évaluer la perte de charge dans la filière plate sous un gradient de vitesse donné, donc la viscosité à la température réglée. Il peut être utilisé facilement avec des vis corotatifs et contra-rotatifs, l'alimentation peut être inertée.



**Figure II.7:** (a) Photo de la micro-extrudeuse Thermo Scientific HAAKE Minilab II utilisée dans cette étude et (b) la géométrie des vis co-rotatifs, le canal de recirculation et les deux capteurs de pression.

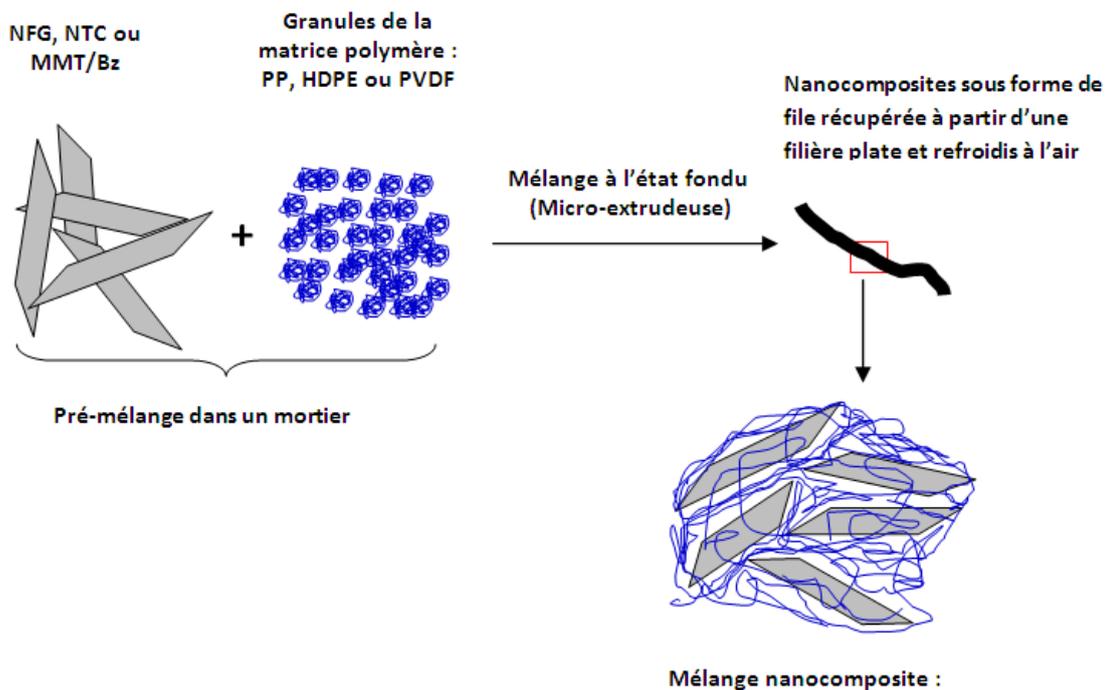
Les conditions opératoires utilisées et la nomenclature des nanocomposites préparés sont donnés en détail dans les paragraphes suivants.

### **II.5.1.2 Conditions d'extrusion de nanocomposites**

En général, pour une géométrie des vis donnée, la micro-extrudeuse permet de contrôler les différents paramètres tels que : la température, le temps de mélange et la vitesse. Nous avons optimisé ces paramètres pour la préparation de chaque série de nanocomposites, prenant en considération la température de fusion de chaque polymère et la stabilité thermique de chaque produit.

Avant la réalisation des mélanges, tous les produits ont été séchés à une température de 60-70 °C. Les deux séries de nanocomposites du PP et de PVDF chargé par les NFG ont été réalisées dans les mêmes conditions de préparation. Tandis que les deux autres séries de nanocomposites à matrice PEHD chargés par les NFG et NTC sont préparées dans les mêmes conditions. Cependant, les étapes principales de préparations de tous les systèmes nanocomposites sont les mêmes (Figure II.8). Comme illustré dans la Figure II.8, des pré-mélanges, à l'état solide, ont été effectués en mélangeant la quantité désirée de la nanocharge avec celle de la matrice polymère dans un mortier à gâche avant l'introduction de la matière dans la micro-extrudeuse. Puis, ce pré-mélange a été introduit dans la micro-

extrudeuse préchauffée à la température choisie pour la préparation de chaque série de nanocomposites. Cependant, au cours de l'introduction de la matière, la vitesse des vis a été fixée à 25 tr/min. Néanmoins, le temps de mélange est chronométré à partir de l'introduction totale de la matière où la vitesse de vis est à la vitesse désirée pour chaque mélange. Une fois le temps de mélange est écoulé, la matière mélangée est récupérée à partir d'une filière plate et refroidie à la température ambiante. Les conditions de préparations pour chaque série de nanocomposites sont résumées dans les Tableau II.7.



**Figure II.8:** Les étapes principales suivies dans la préparation de tous les systèmes nanocomposites.

**Tableau II.7 :** Les paramètres de mélange fixés dans la préparation de tous les systèmes nanocomposites PP-NFG, PVDF-NFG, PEHD-NFG et PEHD-NTC.

	Configuration de Vis	T (°C)	V (tr/min)	t (min)
Série du PP-NFG	Contra-rotative	200	100	10
Série du PVDF-NFG	Contra-rotative	230	100	5
Série du PEHD-NFG	Contra-rotative	190	150	10
Série du PEHD-CNT	Contra-rotative	190	150	10

Dans chaque série de nanocomposites, nous avons choisi plusieurs fractions massiques de la nanocharge (Paragraphe II.4.1). Dans les Tableaux II.8, II.9, II.10 et II.11, nous résumons la formulation, la nomenclature d'échantillons nanocomposites de chaque série et les fractions massiques des nanocharges (NFG, NTC) dans chaque échantillon.

**Tableau II.8 :** La nomenclature de la série de nanocomposites de PP/nanofeuillets de graphène (NFG) fabriqués par micro-extrusion, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction massique du NFG	Fraction massique du PP
	PP	0	100
	PP-NFG0,2	0,2	99,8
	PP-NFG0,5	0,5	99,5
PP-NFG	PP-NFG1,0	1	99,0
	PP-NFG1,5	1,5	98,5
	PP-NFG2,0	2	98,0
	PP-NFG3,0	3	97,0

**Tableau II.9:** La nomenclature de la série de nanocomposites de PVDF/nanofeuillets de graphène (NFG) fabriquée par micro-extrusion, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction massique de NFG (%)	Fraction massique de PVDF (%)
	PVDF	0	100
	PVDF-NFG0,5	0,5	99,5
	PVDF-NFG0,75	0,75	99,25
PVDF-NFG	PVDF-NFG1,0	1	99,0
	PVDF-NFG1,5	1,5	98,5
	PVDF-NFG2,0	2	98,0
	PVDF-NFG3,0	3	97,0
	PVDF-NFG4,0	4	96,0

**Tableau II.10** : La nomenclature de la série de nanocomposites de PEHD/nanofeuillets de graphène (NFG) fabriquée par micro-extrusion, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction massique de NFG (%)	Fraction massique de PEHD (%)
	PEHD	0	100
	PEHD-NFG0,5	0,5	99,5
	PEHD-NFG1	1	99,0
PEHD-NFG	PEHD-NFG3	3	97,0

**Tableau II.11** : La nomenclature de la série de nanocomposites de PEHD/nanotubes de carbone (NTC) fabriquée par micro-extrusion, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction massique de NTC (%)	Fraction massique de PEHD (%)
	PEHD	0	100
	PEHD- NTC0,5	0,5	99,5
PEHD-NTC	PEHD- NTC1	1	99,0
	PEHD- NTC3	3	97,0

## **II.5.2 Préparation des nanocomposites par le mélange en solution**

Nous avons utilisé la technique de mélange en solution suivie par une étape de coulée-évaporation du solvant pour fabriquer des films nanocomposites flexibles par l'utilisation d'une matrice du PVDF et deux types de nanocharges différentes telles que les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) (Paragraphe II.2.2.1) et les nanotubes de carbone enrobés par la PVP (NTC/PVP) (Paragraphe II.3). Cependant deux séries de films nanocomposites ont été développées séparément en utilisant différentes fractions massiques de chaque type de nanocharges (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2% pour la série de nanocomposites à base de NFOG et 0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 pour la deuxième série de nanocomposites à base de NTC/PVP). Le DMF a été utilisé comme solvant commun pour

la solubilité du PVDF, la dispersion de chaque type de nanocharge et le traitement des mélanges PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP. L'étude des propriétés de ces nanocomposites est développée dans le Chapitre VI.

### **II.5.2.1 Technique de mélange en solution & coulée-évaporation**

La technique de mélange en solution est une approche qui utilise un solvant dans lequel la charge et le polymère se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble et le solvant est évaporé soit à température ambiante soit à haute température. Il a été montré que le choix du solvant et les conditions d'évaporation conditionnent la qualité de la dispersion finale des charges dans la matrice [11]. En d'autres termes, il faut trouver un bon solvant pour la solubilité du polymère et dans lequel les charges peuvent se disperser et rester stables [11].

Cette technique est largement utilisée pour la fabrication des films nanocomposites polymères flexibles; ceci consiste à couler la solution sur un support non adhésif et à faire évaporer le solvant. Le solvant du mélange est choisi de telle sorte que son point d'ébullition ne soit ni trop bas, pour que l'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, ni trop haut, sinon son élimination sera difficile à la pression atmosphérique [12]. La solution doit devenir peu visqueuse (par une pré-évaporation au cours des étapes de mélange) pour faciliter son coulage, qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre. Cette technique est souvent appelée la technique coulée-évaporation du solvant, Généralement c'est un procédé facilement utilisable au laboratoire. Néanmoins, il est difficilement transposable à l'échelle industrielle à cause de l'utilisation de solvants, qu'il faut récupérer et éliminer.

### **II.5.2.2 Conditions de mélange en solution des nanocomposites**

Les deux séries de systèmes nanocomposites ont été fabriquées dans les mêmes conditions de traitement. Les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et les nanotubes de carbone enrobés par la PVP (NTC/PVP), utilisés comme agents de chargement du PVDF, sont ceux décrites, en termes de préparation, respectivement dans les paragraphes II.2.2.1 et II.3.1 de ce chapitre.

Dans une procédure typique, le PVDF a été solubilisé dans le DMF (100 g/ml) à l'aide d'une agitation magnétique pendant 2 h à une température de 70 °C. Ensuite, la quantité

désirée de NFOG (ou NTC/PVP) suspendue dans le DMF avec une concentration de 0.5 mg/ml a été sonifiée pendant 1 h à 70 °C et ajoutée à la solution du PVDF afin de former un pré-mélange de PVDF-NFOG (ou PVDF-NTC/PVP). Puis, ce dernier a été agité pendant 30 min, sonifié pendant 1 h et encore agité pendant une autre 30 min à 70 °C.

Des films nanocomposites ont été coulés sur une surface de verre à 70 °C pour évaporer le solvant, puis subissent un séchage pendant 24 h à 70 °C pour assurer l'évaporation totale du solvant.

Une série de films nanocomposites PVDF-NFOG avec des fractions massiques de NFOG de 0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2 %; et une deuxième série de films nanocomposites PVDF-NTC/PVP avec des fractions massiques de NTC/PVP de 0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 % a été préparés séparément. Un film de PVDF vierge a été aussi préparé dans les mêmes conditions que les films nanocomposites comme référence pour l'étude et la comparaison des propriétés. La Figure II.9 montre les étapes principales suivies, dans la fabrication de ces films nanocomposites.

Les Tableaux II.12 et II.13 suivants montrent la formulation et la présentation de chaque série de films nanocomposites.

**Tableau II.12 :** La nomenclature de la série de nanocomposites de PVDF//nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) fabriquée par la méthode de mélange en solution, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction massique du NFOG	Fraction massique du PVDF
	PVDF	0	100
	PVDF- NFOG0,05	0,05	99,95
PVDF-NFOG	PVDF- NFOG0,075	0,075	99,925
	PVDF- NFOG0,1	0,1	99,9
	PVDF- NFOG0,5	0,5	99,5
	PVDF- NFOG1	1	99
	PVDF- NFOG2	2	98

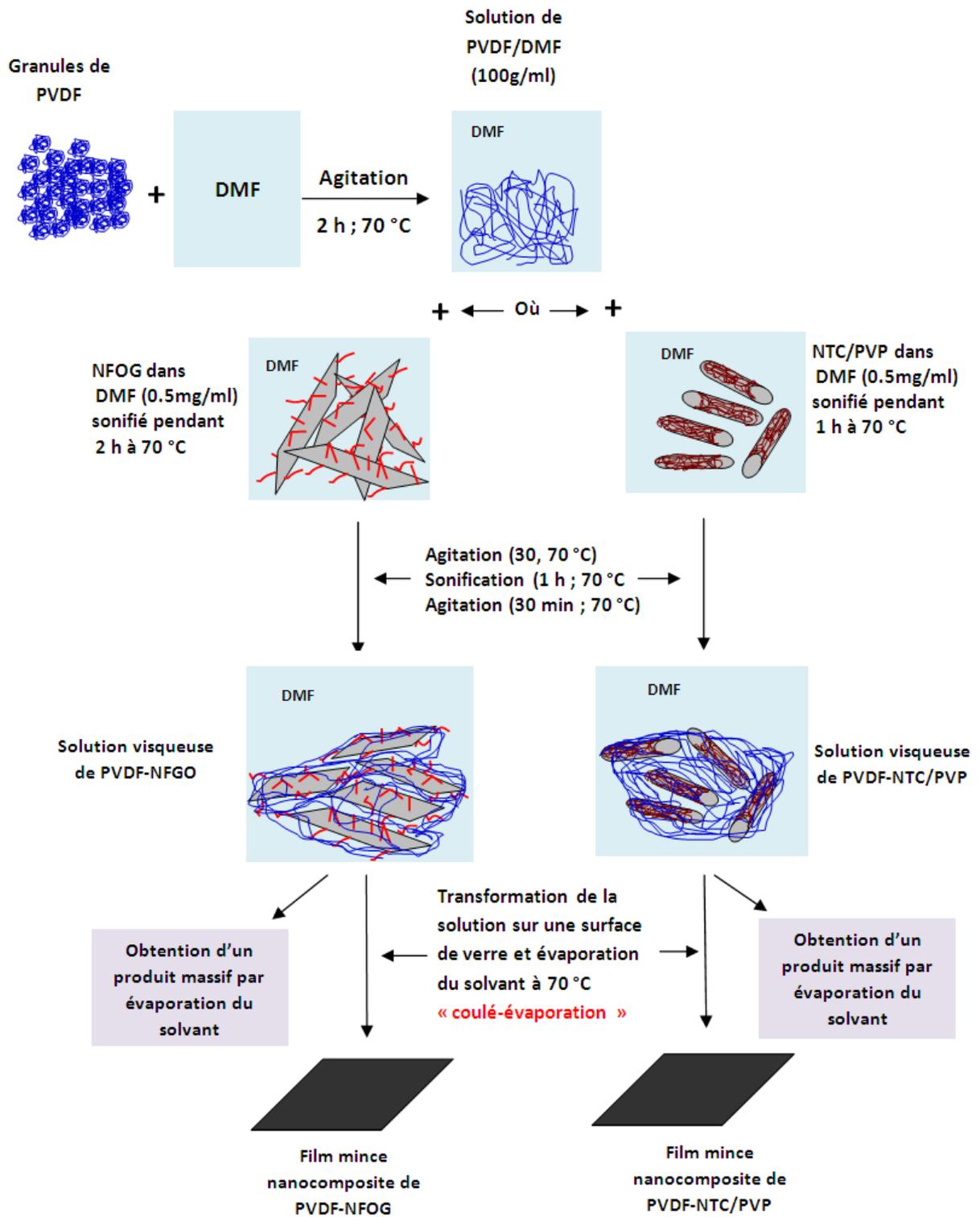


Figure II.9: Les étapes principales suivies dans la de préparation de nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP.

**Tableau II.13** : La nomenclature de la série de nanocomposites de PVDF/nanotubes de carbone modifiés par la PVP (NTC/PVP) fabriquée par la méthode de mélange en solution, la nomenclature de ses formulations et la composition massique dans chaque formulation.

Nomenclature de la série	Nomenclature de nanocomposites	Fraction du NFOG	Fraction du PVDF
	PVDF	0	100
	PVDF-NTC/PVP0,1	0,1	99,9
PVDF-NTC/PVP	PVDF-NTC/PVP0,3	0,3	99,7
	PVDF-NTC/PVP0,5	0,5	99,5
	PVDF-NTC/PVP1	1	99
	PVDF- NTC/PVP2	2	98

### II.5.3 Mise en forme d'échantillons d'analyse

Dans une seconde étape de mise en œuvre, les mélanges ont été transformés en plaques de dimensions spécifiques par différents moules donnant des éprouvettes appropriées aux différents tests de caractérisation tels que les analyses structurales, mécaniques (traction et flexion) et rhéologiques. Les dimensions de plaques ont été fixées suivant des normes pour les essais mécaniques et rhéologiques.

#### ➤ Conditions de mise en forme des échantillons d'analyse

Les échantillons ont été préparés à l'aide d'une presse chauffante de marque « carver » avec des plateaux régulés en température.

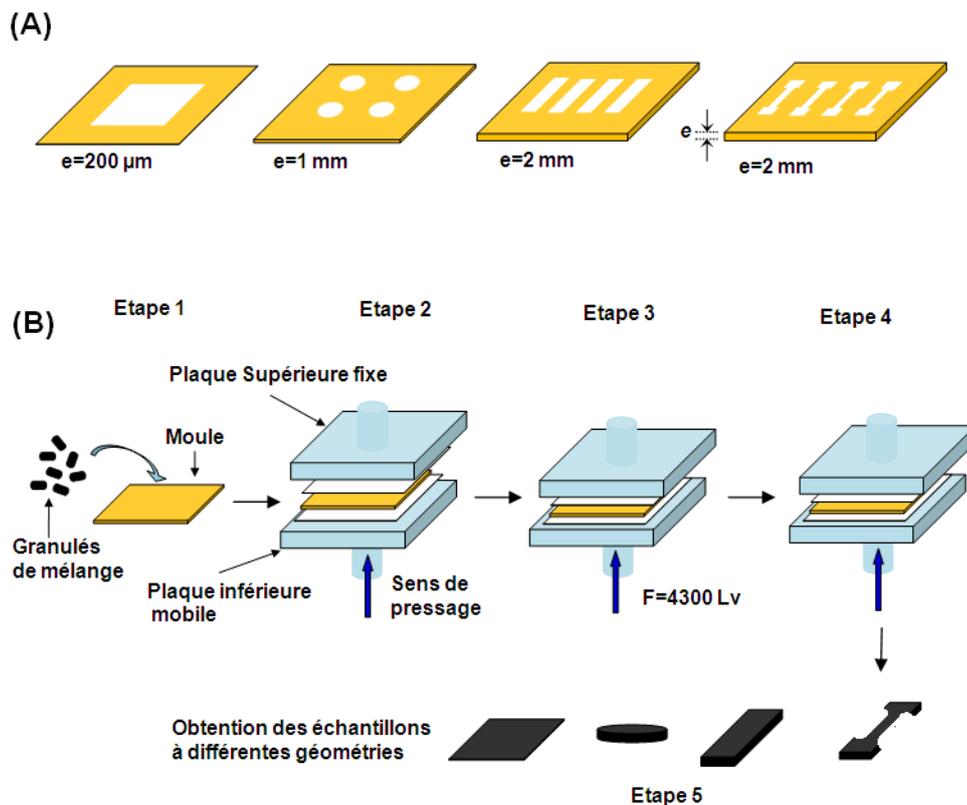
Après l'étape d'extrusion ou bien de mélange en solution, les échantillons nanocomposites obtenus, pour toutes les séries, ont été d'abord découpés manuellement en granules pour qu'on puisse les introduire dans les moules (en aluminium) avant pressage.

Les différentes géométries de moules utilisés et les principales étapes de mise en forme des différents échantillons sont schématisés dans la Figure II.10.

Les étapes de la Figure II.10 sont définies comme suit :

- **Etape 1** : Remplissage du moule par des granulés de mélange.

- **Etape 2** : Mise en température des granulés de mélanges : les granulés sont mis dans un moule entre deux plaques teflonées, puis introduits dans la presse chauffante au contact des plateaux, à 200°C pour les mélanges nanocomposites à matrice PP, à 230 °C pour ceux à matrice PVDF et à 190 °C pour ceux à matrice PEHD.
- **Etape 3** : Mise sous pression à chaud, pendant 5 min, en une seule étape.
- **Etape 4** : Refroidissement sous pression par l'air jusqu'à 150 °C puis par l'eau jusqu'à la température ambiante.
- **Etape 5** : Récupération des échantillons solides pressés à différentes géométries.



**Figure II.10:** (A) Les différentes géométries des moules utilisés dans cette étude et (B) la représentation schématique des différentes étapes suivies dans la procédure de moulage des différentes échantillons d'analyses.

Les différentes géométries d'échantillons, les dimensions de chaque géométrie et les techniques de caractérisations correspondantes, peuvent être résumés comme suit :

- des films avec une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  ont été moulés pour les tests d'analyses structurales (la microscopie électronique à balayage et diffraction des rayons-X). des haltères avec une épaisseur de 2 mm, une largeur de 5 mm et une longueur à étiré (gauge length) de 25 mm ont été préparés pour les tests mécaniques. D'autant plus, des plaques rectangulaires avec une épaisseur de 1,6 mm, une largeur de 10 mm et une longueur de 70 mm ont été préparées pour les tests de flexion trois points.

- Des disques avec une épaisseur de 1 mm et un diamètre de 25 mm ont été préparés pour les tests rhéologiques.

## **II.6 Techniques de caractérisation expérimentales**

### **II.6.1 Diffraction des rayons-X (DRX)**

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Dans cette étude, les analyses par XRD ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre 'Bruker D8 Discover' avec une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54184 \text{ nm}$ ) qui fonctionne à un voltage d'accélération de 45 kV et un courant d'intensité 100 mA.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier la structure cristalline et la distance inter-planaire dans le graphite et ses dérivés tels que l'oxyde de graphite (OG), les nanofeuillets de graphène (NFG) et ceux d'oxyde de graphène (NFOG), afin de confirmer l'oxydation complète du graphite et son exfoliation en des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et de graphène chimiquement réduit (NFG).
- Etudier les caractéristiques structurales des nanocomposites polymères. Cependant, les séries de nanocomposites qui ont été caractérisées sont : PP-NFG ; PVDF-NFG ; PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP, afin de vérifier l'état de dispersion des charges dans les matrices polymères et étudier les phases cristallines en présence (effet de taux de chargement sur les phases cristallines présentent dans les matrices semi-cristallines vierges, PP et PVDF).

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante. Pour le graphite et ses dérivés, les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre et pour les nanocomposites polymères les échantillons ont été utilisés sous formes de films pressés.

### **II.6.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique déterminant ce qui arrive aux matériaux, lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis. Il permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endo- ou exothermiques qui accompagnent un changement de l'état physique d'un matériau. Lors d'un chauffage ou d'un refroidissement, toute transformation dans le matériau est accompagnée d'un échange de chaleur (fusion, changement de phase, décomposition). Dans le domaine des polymères, les valeurs caractéristiques qui peuvent être déterminées lors de cette mesure sont d'une part, la transition vitreuse ( $T_g$ ) et la capacité de chaleur associée dans le cas des polymères amorphes et d'autre part les températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) et leurs enthalpies ( $\Delta H_{cris}$  et  $\Delta H_{fus}$ ) et aussi le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins.

Dans le cas des polymères semi-cristallins, le protocole de mesure par DSC nous permet d'étudier deux comportements :

- Comportement de cristallisation : il est caractérisé par la température de cristallisation correspondante au maximum du pic de cristallisation ( $T_{c\ pic}$ ) et la température correspondante à l'entrée du pic durant le refroidissement ( $T_{c\ entrée}$ ). Il est également possible de mesurer l'aire du pic, qui est la valeur de la chaleur latente de cristallisation du polymère, qui peut être transformé en enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_{cris}$ ) par l'introduction de la vitesse de refroidissement ( $V_{ref}$ ).
- Comportement de fusion : il est aussi caractérisé par la température de fusion correspondante au minimum du pic de fusion ( $T_{f\ pic}$ ) et la température correspondante à l'entrée du pic durant le deuxième cycle de chauffage ( $T_{f\ pic}$ ). Il est également possible de mesurer l'aire du pic, qui est la valeur de la chaleur latente de fusion du polymère, qui peut être transformée en enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ) par l'introduction de la vitesse de chauffage ( $V_{chau}$ ).

Pour calculer l'enthalpie de fusion (cristallisation) ( $\Delta H_{fus(cris)}$ ), La première chose que nous devons faire est de mesurer l'aire du grand creux de fusion (cristallisation) du

polymère. Pour ce faire, la courbe est tracée en écoulement de chaleur par gramme de matière (W/g). Le flux de chaleur est un flux dégagé par seconde, ainsi, l'aire du creux est donnée en :

$$\text{la chaleur latente} = \text{air} = \frac{\text{Chaleur} \times \text{Température}}{\text{Temps} \times \text{Masse}} = \frac{\text{Joule} \times \text{°C}}{\text{Second} \times \text{Gramme}}$$

Pour remonter à l'enthalpie de fusion (cristallisation) ( $\Delta H_{fus(cris)}$ ), on divise l'aire de fusion (cristallisation) par la vitesse de chauffage (refroidissement)  $V_{chau(ref)}$  utilisée durant la mesure DSC. L'expression alors devient :

$$\Delta H_{fus(cris)} = \frac{\text{Air}}{V_{chau(ref)}} = \frac{\frac{J \cdot \text{°C}}{s \cdot g}}{\frac{\text{°C}}{s}} = \frac{J}{g}$$

Le taux de cristallinité  $X_c$  est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_{fus}}{(1 - x)\Delta H_0} \times 100$$

Où  $x$  est la fraction massique de la charge dans chaque échantillon nanocomposite,  $\Delta H_{fus}$  est l'enthalpie de fusion spécifique de l'échantillon considéré et  $\Delta H_0$  la valeur théorique de l'enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin à la température d'équilibre thermodynamique.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées à l'aide d'une machine de type DSC Q100 V9.9 Build 303 (Instrument TA).

Cette technique a été utilisée pour étudier les paramètres de cristallisation et de fusion dans les nanocomposites polymères, afin d'étudier l'influence d'addition de la nanocharge (à différentes fractions massiques) sur la cristallisation et la fusion du polymère, ainsi que le taux de cristallinité dans les nanocomposites polymères. Cependant, les échantillons qui ont caractérisés sont ceux des deux séries de nanocomposites à matrice semi-cristalline PP et PVDF chargés par les nanofeuillets du graphène (PP-NFG et PVDF-NFG), ceux fabriqués par la technique de mélange à l'état fondu à différentes fractions massique de NFG.

➤ **Protocole adopté pour les nanocomposites à matrice PP (PP-NFG)**

Les paramètres de cristallisation et de fusion du PVDF ont été étudiés en fonction du taux de chargement par NFG.

- Un chauffage de 25 °C jusqu'à 200 °C à 10 °C/min, donne accès au comportement thermique des échantillons après leur mise en œuvre.
- une stabilisation à 200 °C pendant 5 minutes, efface l'histoire thermique du matériau.
- un refroidissement de 200 °C à -40°C à 10 °C/min, permet la cristallisation des différents échantillons dans les mêmes conditions ( $T_{cris}$  : température de cristallisation ;  $\Delta H_{cris}$  : enthalpie de cristallisation).
- un re-chauffage de 25 °C à 200 °C à 10°C/min, donne le comportement thermique des échantillons ayant subi les mêmes conditions de refroidissement ( $T_{fus}$  : température de fusion ;  $\Delta H_{fus}$  : enthalpie de fusion).

➤ **Protocole adopté pour les nanocomposites à matrice PVDF (PVDF-NFG)**

Dans cette série de nanocomposites, les paramètres de cristallisation et de fusion du PVDF ont été étudiés en fonction du taux de chargement par les NFG et aussi en fonction de vitesse de chauffage/refroidissement. Les vitesses de chauffage/refroidissement choisies sont 5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min.

- Un chauffage de 25 °C jusqu'à 230 °C à 5 °C/min (puis 10 °C/min et 20 °C/min).
- une stabilisation à 230 °C pendant 5 minutes.
- un refroidissement de 230 °C à -70 °C à 5 °C/min (puis 10 °C/min et 20 °C/min).
- un re-chauffage de 25°C à 230°C à 5°C/min (puis 10 °C/min et 20 °C/min).

Les échantillons ont été pesés à 10-12 mg et encapsulés dans une coupelle en aluminium puis placés dans le four de la DSC. La référence est une coupelle vide en aluminium. Tous les tests ont été effectués dans une atmosphère d'azote.

Les valeurs théoriques de l'enthalpie de fusion du PP et PVDF 100% cristallins ont été prises comme 165 J/g pour le polymère PP et 104,6 J/g pour le polymère PVDF.

### **II.6.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps, dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation de

la décomposition et la stabilité thermique et permet aussi la détermination des cinétiques des processus physico-chimiques de matériaux.

**Tableau II.14:** Les conditions de mesure fixées pour chaque échantillon dans les analyses par ATG.

Echantillons	Atmosphère	Taux de chauffage (°C)	Gamme de mesure (°C)
Graphite (G)			
Oxyde de graphite (OG)	air	5	25-1000
Nanofeuillet du graphène (NFG)			
Nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG)	air	10	25-600
Nanotube de carbone purs (NTC)			
Polyvénylepyrrolidone (PVP)	Air et azote	10	25-800
Nanotubes de carbon modifié (NTC/PVP)			
La série de nanocomposites de PP-NFG	azote	10	25-600
Les séries de nanocomposites PEHD-NFG ; PEHD-NTC	Azote	10	25-700
La série de nanocomposites de PVDF-NFG	Air et azote	10	25-700
La série de nanocomposites de PVDF-NFOG	Air et azote	10	25-600
La série de nanocomposites de PVDF-NTC/PVP	Air et azote	10	25-700

Dans cette étude, les tests ont été réalisés sur un appareil de type TGA Q500 V6.7 build 203 (Instrument TA).

L'analyse thermogravimétrique a été utilisée pour :

- Étudier la décomposition, l'oxydation et la stabilité thermique de différentes nanocharges utilisées, ainsi que les produits de base qui ont été utilisés pour la préparation et la modification des ces nanocharges.
- Evaluer la stabilité thermique des différentes séries de nanocomposites préparés dans cette étude, afin d'étudier l'influence du taux de chargement sur la dégradation thermique des matrices polymères. Cependant, les niveaux de stabilité thermique mesurés pour les nanocomposites de chaque série ont été comparés avec la stabilité de la matrice vierge dans les deux environnements, air et azote.

Les échantillons ont été pesés à  $10 \pm 2$  mg et déposés dans des nacelles en aluminium pré-nettoyés, maintenue à une suspente métallique. Un passeur automatique permet d'analyser jusqu'à 20 échantillons.

Les conditions de tests pour chaque échantillon sont résumées dans le Tableau II.14.

#### **II.6.4 Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

Les analyses Infra-Rouge (IR) permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges (2,5 à 50  $\mu\text{m}$ ) de fréquences comprises entre 4000 et 200  $\text{cm}^{-1}$ . Des absorptions spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Lorsque la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées, toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (rocking), cisaillement (scissoring), balancement (wagging oop) et torsion (twistoop).

Dans cette étude, les analyses IRTF ont été réalisées sur un appareil de type Bomem FTLA 2000- ABB (SPECAC *GOLDEN GATE : ATR*). Tous les échantillons ont été caractérisés avec une résolution de  $\text{cm}^{-1}$  et le nombre d'accumulations utilisées pour chaque expérience est 32, et tous les tests ont été réalisés en transmission.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier les compositions chimiques de différentes nanocharges utilisées pour le renforcement de polymères, ainsi que les produits de base qui ont été utilisés pour la préparation et la modification des ces nanocharges.
- Evaluer les phases cristallines dans les échantillons nanocomposites, afin d'étudier l'influence d'addition des nanocharges sur la structure cristalline et la transformation de phases dans le polymère PVDF.

Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante. Pour les nanocharges et leurs produits de base, les échantillons ont été utilisés sous forme de poudre et pour les nanocomposites polymères les échantillons ont été utilisés sous formes de films pressés.

### **II.6.5 Microscope électronique à balayage (MEB)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface de, pratiquement, tous les matériaux solides. Il est l'un des instruments les plus disponibles pour étudier et analyser les caractéristiques structurales des nanocomposites à l'échelle micrométrique. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille ou encore la distribution des charges dans une matrice.

Dans cette étude, les observations par le MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des «échantillons nanocomposites, afin de vérifier l'état de dispersion/distribution des charges dans les matrices polymères étudiés. Toutes les séries de nanocomposites ont été caractérisés à différentes concentrations de nanocharges et à différents grossissements.

Le type d'appareil et les protocoles adoptés pour l'analyse de chaque série sont donnés comme suit :

- Pour la série de nanocomposites de PP-NFG : les observations du MEB ont été effectuées sur les surfaces latérales des échantillons en utilisant l'équipement JEOL JSM-5500. Les photographes ont été prises à deux niveaux de grossissement 4000 et 8000 et à différentes fractions massiques de NFG.
- Pour les autres séries de systèmes nanocomposites: les observations du MEB ont été effectuées sur des surfaces fracturées (des sections transversales) des échantillons nanocomposites. La fracture de surfaces a été réalisée dans l'azote liquide (fracture cryogénique) et l'équipement utilisé est un MEB environnemental de la société FEI modèle QUANTA 200. Les échantillons ont été caractérisés à différents niveaux de grossissements et pour différentes fractions massiques des nanocharges.

Les observations ont réalisés sur des films pressés. Cependant, avant l'observation, les échantillons ont été couverts par une couche très fine de carbone en utilisant une machine de métallisation sous vide, pour assurer la conductivité de la surface à observer.

### **II.6.6 Microscope à Force Atomique (AFM)**

Le microscope à force atomique (AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique et mesurer la taille des particules dans certains cas. La

caractérisation par AFM est basé sur la mesurer des différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...).

Les mesures par AFM ont été réalisées sur un équipement de type « ICON de dimensions Veeco » en utilisant le mode « Tapping ».

La technique d'AFM a été utilisée pour visualiser des nanofeuillets de graphène (NFG), des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et aussi les nanotubes de carbone, afin de vérifier l'exfoliation complète dans le cas de NFG et NFOG, mesurer l'épaisseur et les dimensions latérales des nanofeuillets individuels de graphène et d'oxyde de graphène et des nanotubes individuels de carbone.

Les échantillons ont été préparés par des dépôts simples (par goutte) des suspensions colloïdales de nanofeuillets exfoliés de graphène et d'oxyde de graphène et de nanotubes de carbone sur des surfaces de meca (en choisissant un solvant approprié pour chaque types de produits indiqués), puis subissent des étapes d'évaporation de solvant sous air.

### **II.6.7 Spectroscopie UV/VIS/NIR**

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie, très commune dans les laboratoires, mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm -1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Cette méthode est largement utilisée pour quantifier l'état de dispersion des nanoparticules dans des solvants et leurs stabilités en dispersion. Cependant, il permet d'avoir une idée supplémentaire sur la capacité d'un solvant à disperser des nanoparticules. Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère cette technique peut être utilisés pour déterminer les caractéristiques locales de la dispersion des charges dans les nanocomposites. La formation d'agglomérats au sein de la matrice est généralement disperse et absorbe la lumière et donc réduit la transmission de la lumière et la clarté optique des composites. Il présente une approche rapide et facile pour comprendre la taille moyenne des particules dans les nanocomposites.

Dans cette étude, les analyses par la spectroscopie UV/VIS/NIR ont été réalisées sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 équipé d'une sphère intégratrice.

Cette technique a été utilisée pour :

- Etudier la stabilité et la qualité de dispersion d'oxyde de graphène dans l'eau et le DMF, afin de vérifier la capacité de ces solvants (eau et DMF) à exfolier et disperser les nanofeuillets d'oxyde de graphène.

Pour réaliser ces mesures, des suspensions colloïdales d'oxyde de graphène, dans l'eau et DMF, ont été préparées dans les mêmes conditions en termes de concentration, de niveau de sonification et de coefficient de dilution (pour réduire l'absorbance). Les analyses ont été effectuées quatre semaines après la préparation des suspensions avec une concentration de 0.25 mg/ml. Juste après l'analyse des suspensions ont été diluées par un facteur de 3. Pour les échantillons nanocomposites, des films isolés de PVDF-NFOG ont été utilisés caractérisés.

### **II.6.8 Microscopie électronique à transmission (TEM)**

La microscopie électronique à transmission (TEM) est une technique indispensable pour la caractérisation structurale des nano-objets, en particulier les nanostructures de carbone (nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène, ...). Elle permet l'observation à l'échelle atomique de ces nanostructures et la caractérisation de leur morphologie. Dans un microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électron accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon (nanoparticules ou film ultramince) de faibles épaisseurs (Inférieure à 100 nm). L'interaction électron matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales.

Dans cette étude, les analyses ont été réalisées avec un 'MET FEI tecnai' à une tension de fonctionnement de 120 kV.

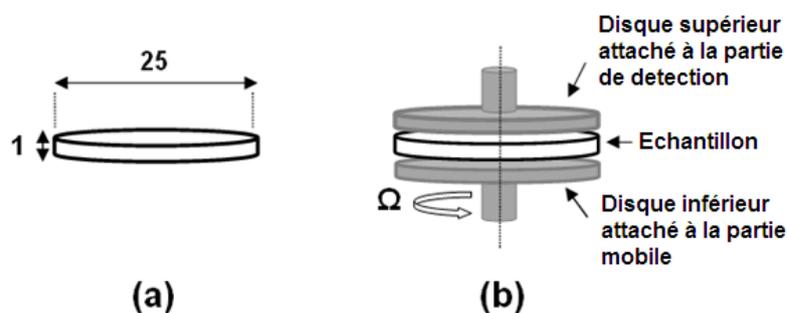
Cette technique a été utilisée pour l'observation des échantillons de nanotubes de carbone enrobés par la PVP (NCT/PVP) et des nanofeuillets de graphène (NFG), afin de confirmer l'existence des couches de la PVP sur les surfaces de NTC en se basant sur les observations morphologiques et les dimensions structurales dans le cas de NTC/PVP et de confirmer l'exfoliation des nanofeuillets de graphène et étudier aussi la morphologie dans le cas des NFG. Les échantillons ont été préparés par l'emplacement de quelques gouttes de solutions de NTC/PVP ou de NFG sur une grille de carbone.

### II.6.9 Rhéologie -Rhéomètre ARES-LS

La rhéologie est la science qui étudie le comportement ou la réponse des matériaux (solides, liquides, gazeux) sous l'effet des contraintes ou déformations qui leur sont appliquées. Elle consiste à déterminer les propriétés rhéologiques du matériau telles que la viscosité et les modules élastiques et visqueux, qui sont fonction de la déformation et de la contrainte appliquées au matériau. Cependant, cette science est étroitement liée à l'étude des matériaux plastiques. Car les procédés de leur mise en œuvre, nécessitent inévitablement de connaître leur comportement pour déterminer les forces requises à mettre en jeu. Dans le domaine de nanocomposites, de nombreux travaux décrivent l'analyse rhéologique comme une technique potentiellement intéressante pour évaluer la microstructure et la dispersion de nanocharges dans les matrices polymères. Cependant, une augmentation de la viscosité complexe à faible gradient de cisaillement, est reliée avec la bonne dispersion des nanocharges dans la matrice.

Le principe du rhéomètre consiste à imposer à l'échantillon une déformation (cisaillement) linéaire ou sinusoïdale, à une fréquence donnée, et d'enregistrer la force normale et le couple correspondant.

Dans cette étude, Les mesures rhéologiques dynamiques ont été réalisés sur un rhéomètre muni d'un four ARES-LS (Advanced Rheometric Expansion System-Low Shear) (instrument TA) en utilisant une géométrie à deux plaques parallèles horizontales dite géométrie plan-plan, où deux disques horizontaux sont séparés d'une distance  $h$  (généralement entre 1 et 2 mm). Le disque du bas tourne avec une vitesse angulaire  $\Omega$ , tandis que celui du haut est fixé à la cellule de détection (Figure II). Les échantillons ont été moulés sous forme de disque d'un diamètre de 25 mm (Figure II).



**Figure II.11:** Les dimensions du disque (a) et la schématisation du montage (b) utilisés pour les tests de la rhéologie dynamique.

Les mesures rhéologiques dynamiques ont été évaluées pour étudier le comportement viscoélastique des nanocomposites, afin de quantifier l'état de dispersion des nanocharges au sein des matrices polymères, déterminer le seuil de percolation rhéologique dans les systèmes nanocomposites, estimer le niveau d'interaction entre les nanocharges et les chaînes polymères. Cependant, Ces mesures ont été effectuées sur toutes les séries de nanocomposites qui ont été fabriqués par la technique de mélange à l'état fondu (extrusion).

➤ **Protocoles adoptés pour les deux séries de nanocomposites**

• **Balayage en déformation :**

Pour trouver la limite de la réponse viscoélastique linéaire dans les systèmes nanocomposites, des balayages en déformation ont été effectués, afin de déterminer la déformation critique du comportement viscoélastique linéaire. Ces tests ont été effectués dans les mêmes températures de mise en œuvre de chaque série de nanocomposites et la fréquence a été fixée à 0.1 Hz dans les tests.

• **Balayage en fréquence :**

Après la détermination de la déformation critique, des balayages en fréquence (entre 0.01 et 100 Hz) ont été effectués, afin de déterminer les modules élastiques ( $G'$ ) et visqueux ( $G''$ ) et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) et le déphasage entre les modules ( $\tan\delta$ ) pour toutes les séries de nanocomposites. Ces tests ont été effectués dans les mêmes températures de mise en œuvre de chaque série de nanocomposites et pour chaque série, la déformation a été fixée à une valeur inférieure à la déformation critique déterminée précédemment.

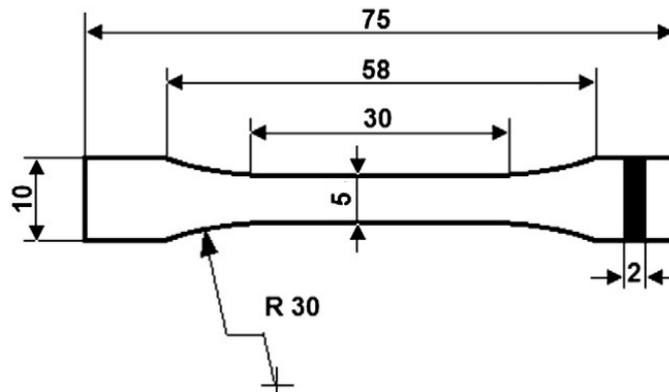
### **II.6.10 Banc d'essais mécaniques - Instron**

➤ **Tests de traction**

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que le module d'élasticité, le coefficient de Poisson, la limite d'élasticité, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture et le coefficient de striction. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux et dans l'industrie pour les contrôles périodiques

servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères, des céramiques et des composites.

Ces essais de traction consistent à soumettre un échantillon de section rectangulaire à une déformation continue avec une vitesse constante et à enregistrer la contrainte résultante.



**Figure II.12:** La forme et les dimensions de l'éprouvette utilisée pour les tests de traction mécanique

Les tests ont été réalisés sur une machine de traction de type Instron 8821S suivant le nom NF EN ISO 527-2. La géométrie et les dimensions de l'éprouvette utilisée, sont données dans la Figure II.12.

Les résultats ont été enregistrés sous déplacement ( $\Delta l$ )-force ( $F$ ) et transformés en déformation( $\varepsilon$ )-contrainte ( $\sigma$ ) en utilisant respectivement les équations suivantes:

Déformation de traction :  $\varepsilon \left( \frac{mm}{mm} \right) = \frac{\Delta l(mm)}{l_0(mm)}$

Contrainte de traction :  $\sigma (MPa) = \frac{F(N)}{S_0(mm^2)}$

Le module de Young a été calculé par régression linéaire des données de contrainte-déformation de la zone initiale en utilisant l'équation suivante:

$$E (MPa) = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

Avec  $\varepsilon_1 = 0,005$  mm/mm,  $\varepsilon_2 = 0,025$  mm/mm et  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  sont les valeurs correspondantes à  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$  dans la courbe contrainte ( $\sigma$ )-déformation( $\varepsilon$ ).

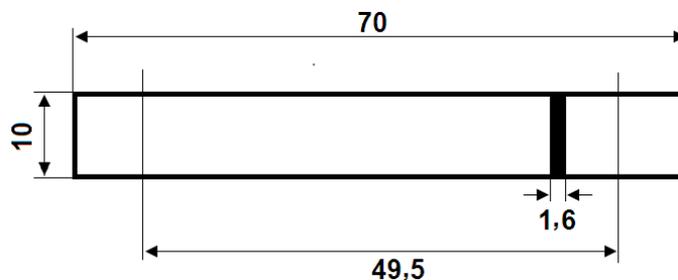
Les tests de traction mécaniques ont été effectués pour d'évaluer les propriétés de traction de nos systèmes nanocomposites, afin de déterminer l'influence d'addition des charges sur les propriétés en traction de la matrice vierge. Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture ont été évalués en fonction de la fraction massique des charges dans toutes les séries de nanocomposites.

Tous les tests ont été effectués dans la température ambiante à différentes vitesses d'étirage : 10 mm/min pour les série PP-NFG, PEHD-NFG et PEHD-NTC et 5 mm/min pour les séries PVDF-NFG, PVDF-NFOG, PVDF-NTC/PVP.

➤ **Tests de flexion**

La flexion trois points est un essai mécanique classique permettant la caractérisation du comportement d'un matériau. Pour certains matériaux, cet essai est appelé « essai transversal sur poutre » (transverse beam test). Il représente le cas d'une poutre posée sur deux appuis simples et soumise à une charge concentrée, appliquée au milieu de la poutre. En général, la flexion trois points sert à déterminer quelques caractéristiques mécaniques d'un matériau, telles que le module de flexion (d'élasticité), la résistance à la flexion.

Dans cette étude, les tests ont été réalisés sur la machine de traction Instron 8821S (la même machine utilisée pour les essais de traction) en utilisant la configuration trois points.



**Figure II.13:** La forme et les dimensions de l'éprouvette utilisée pour les tests de flexion trois point

Cet essai se caractérise par la simplicité du montage et de la géométrie d'échantillon. La Figure II.13 montre la géométrie et les dimensions de l'éprouvette utilisée. Lors du test, la partie supérieure est en compression et la partie inférieure est en traction.

Les résultats ont été enregistrés sous formes force ( $F$ ) - flèche ( $\Delta l$ ) et transformés en contrainte ( $\sigma$ )-déformation( $\varepsilon$ ) selon la norme ASTM D790.

Comme il est décrit dans la norme (ASTM D790), les tests de flexion doivent être arrêtés lorsque l'échantillon atteint une déformation en flexion maximale de 5 % ou lorsqu'il y a rupture. En général, dans le cas des thermoplastiques la résistance à la flexion peut être donnée en contrainte de flexion à une déformation de 5 %. Dans notre cas, la contrainte de flexion pour une déformation de 5 % a été extraite comme un point maximum.

La vitesse utilisée ( $R=2,55$  mm/min) a été calculée par l'équation:

$$R = \frac{ZL^2}{6d}$$

Durant la mesure, les tests ont été arrêtés à une déflexion maximum au centre de 12,5 mm, qui a été déduit à partir de la déformation maximale de 5 % en utilisant l'équation suivante:

$$D = \frac{\varepsilon L^2}{6d}$$

La contrainte de flexion a été approximée à partir des valeurs de forces enregistrées par les mesures en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma_f = \frac{\varepsilon L^2}{6bd^2} \left[ 1 + 6\left(\frac{D}{L}\right)^2 - 4\left(\frac{d}{L}\right)\left(\frac{D}{L}\right) \right].$$

La déformation de traction a été calculée à partir des valeurs de la déflexion maximale au centre de la poutre, enregistrées durant la mesure par l'équation suivante :

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

Finalement, le module de flexion ( $E_f$ ) est le rapport de la contrainte à la déformation correspondante. Il a été calculé à partir de la pente de la droite linéaire de la zone initiale de la courbe force-déflexion, puis on a utilisé l'équation suivante :

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3}$$

Où, tous les paramètres qui apparaissent dans les équations utilisées sont définies comme suit :  $Z$  est une constante (doit être égale à 0,01mm/mm/min),  $D$  est la flèche maximale du centre de la poutre (12,5 mm),  $\varepsilon$  est la déformation ( a été fixée à 0,05 mm/mm),  $L$  est l'espace support (a été fixé à 49,5 mm),  $d$  est l'épaisseur de la poutre (1,6 mm),  $P$  est la force à un point donné sur les données force-déflexion ( $N$ ),  $b$  est la largeur de la poutre testée ( 10 mm) et  $m$  est la pente de la tangente de la zone initiale de la ligne droite de la courbe force-déflexion (N/mm).

Les tests de flexion mécaniques ont été réalisés pour évaluer les propriétés mécaniques en termes de flexion de systèmes nanocomposites, afin de déterminer l'influence d'addition des charges sur les propriétés en flexion de la matrice vierge. Cependant, la seule série de nanocomposites qui a été caractérisée par ce test est de PVDF-NFG. Le module de flexion, la résistance à la flexion ont été évalués en fonction de la fraction massique de NFG.

## **II.7 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre nous avons décrit les principales caractéristiques des matériaux de base utilisés, d'une part, pour la préparation et la modification des nanocharges utilisées et, d'autre part, pour l'élaboration des échantillons nanocomposites. Les techniques utilisées pour la préparation de nanofeuillets d'oxyde de graphène et ceux de graphène, ainsi que celles utilisées pour la modification des NTC sont présentées. D'autant plus, les techniques et les conditions de mise en œuvre des échantillons nanocomposites sont aussi décrites en détail. Finalement, nous avons détaillé les différentes techniques de caractérisation utilisées dans cette étude avec les conditions de chaque test.

**Références du chapitre**

1. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1558.
2. G. Wang, J. Yang, J. Park et al. *J. Phys. Chem. C* (2008); **vol. 112**: p. 8192.
3. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci et al. *Nature Chemistry* (2009); **vol. 1**: p. 1403.
4. W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 19885.
5. Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan et al. *ACS Nano* (2011); **vol. 5**: p. 191.
6. W.S. Hummers, R.E. Offeman. *J. Am. Chem. Soc.* (1958); **vol. 80**: p. 1339.
7. J.I. Parades, S. V. Rodil, A. M. Alonso et al. *Langmuir* (2008); **vol. 24** : p. 10560.
8. D. Chen, H. Zhu, T. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2010); **vol. 2** : p. 3702.
9. C. Zhang, T. Liu, X. Lu. *Polymer* (2010); **vol. 51** : p. 3715.
10. Y. Huang , Y. Zheng, W. Song et al. *Composites: Part A*, (2011); **vol. 42** : p. 1398
11. N. Jouaulit. Nanocomposites Silice/polymère : structure des charges, Renforcement mécanique, conformations des chaînes et évolution sous déformation. *Thèse de doctorat, Université de Bretagne-sud* (2009).
12. F. Chabert. Elaboration par extrusion de membranes polymères pour piles à combustible, *Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble* (2004).

## **Chapitre III**

---

### **Caractérisation des nanofeuillets de graphène, oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés**

---

## **Chapitre III: Caractérisation des nanofeuillets de graphène, oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés**

	<b>Résumé .....</b>	<b>120</b>
<b>III.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>121</b>
<b>III.2</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>123</b>
<b>III.2.1</b>	<b>Caractérisation des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène .....</b>	<b>123</b>
III.2.1.1	Etat de dispersion .....	124
III.2.1.2	Diffraction des rayons-X.....	126
III.2.1.3	Spectroscopie UV-Visible.....	128
III.2.1.4	Microscopie à force atomique .....	130
III.2.1.5	Microscope électronique à transmission .....	133
III.2.1.6	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier .....	134
III.2.1.7	Analyse thermogravimétrique .....	137
<b>III.2.2</b>	<b>Caractérisation des nanotubes de carbone modifiés .....</b>	<b>138</b>
III.2.2.1	Etat de dispersion .....	139
III.2.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier .....	141
III.2.2.3	Microscope à force atomique .....	142
III.2.2.4	Microscopie électronique à transmission .....	144
III.2.2.5	Analyse thermogravimétrique .....	144
<b>III.3</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>147</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>148</b>

## **Résumé**

Dans ce présent chapitre, les résultats obtenus en termes de caractérisation de différentes nanocharges utilisées dans cette étude (nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés) seront présentés. Les nanofeuillets d'oxyde de graphène ont été obtenus par i) l'oxydation chimique du graphite donnant d'oxyde de graphite (OG) et ii) l'exfoliation d'OG par l'ultrasonification d'oxyde de graphite dans l'eau et aussi dans le DMF permettant l'obtention de nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés. Les nnaofeuillets de graphène ont été obtenus par l'approche de réduction chimique d'oxyde de graphène dans une solution aqueuse en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique. Ces procédures expérimentales sont décrites en détail dans le Chapitre II. Les nanotubes de carbone à multi-parois ont été chimiquement modifiés par un surfactant polymérique (PVP) via une fonctionnalisation non.covalente. Le processus de fonctionnalisation a été fait par la sonification de NTC dans une solution aqueuse en présence la PVP ce qui a résulté en un produit de NTC enrobés par le surfactant PVP via un mécanisme d'adsorption physique. La technique utilisée pour la modification de NTC est décrite en détail dans le Chapitre II. Par l'utilisation d'une variété de techniques d'analyse (DRX, IRTF, ATG, AFM, TEM, spectroscopie UV-Visible), nous avons caractérisés les différentes nanocharges utilisées, afin de confirmer, d'une part, les processus d'oxydation/exfoliation et la réduction chimique dans le cas des nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène, ainsi, les processus de modification de la surface des NTC. Ces résultats ont fait l'objet d'une série d'articles internationaux avec comité de lecture.

### **III.1 Introduction du chapitre**

#### **➤ Nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène**

Les nanofeuillets de graphène en grande quantité peuvent être obtenus à partir des particules du graphite naturel ou l'oxyde de graphite (OG) en utilisant des processus de faibles coûts. Dans ce contexte, comme présentés dans la partie bibliographie, plusieurs techniques ont été développées pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité [1-5]. Cependant, par l'utilisation de la voie d'oxyde de graphite (OG), le graphène peut être obtenu en trois étapes principales : i) l'oxydation du graphite naturel en un produit d'OG en utilisant des acides forts ou des agents oxydants; ce qui résulte en une intercalation des groupement d'oxygène entre les plans du graphite [1-3;6], ii) l'exfoliation de l'oxyde graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonification dans l'eau ou bien dans des solvants organiques appropriés, résultant dans des suspensions colloïdales de très grande stabilité [1;7] et iii) les nanofeuillets d'oxyde de graphène, peuvent être convertis en des nanofeuillets de graphène, *via* une réduction chimique des groupements d'oxygène, en utilisant plusieurs réducteurs chimiques [1-5;8]. A partir de la première étape, l'oxyde de graphite peut être exfolié en des nanofeuillets de graphène par un traitement rapide a haute température (1050 °C, 30 s), cette approche de réduction thermique présente l'avantage que l'exfoliation et la réduction se font en une seule étape [9;10], mais la température élevée de traitement cause la formation des défauts atomiques au niveau de la surface des nanofeuillets et la réduction de la taille latérale peut limiter l'utilisation de ces nanofeuillets de graphène thermiquement réduits pour le renforcement des polymères [11]. En effet, la réduction chimique de l'oxyde de graphène présente la voie la plus efficace pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité avec une forte stabilité thermique, un large rapport d'aspect et une forte surface spécifique; ce qui rend le graphène un meilleur candidat pour les applications dans le domaine de fabrication de nanocomposites polymères [8;12].

La méthode de réduction chimique nécessite une pré-exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène. En effet, les nanofeuillets d'oxyde de graphène sont spécialement des nanofeuillets de graphène décorés par des groupements d'oxygène qui sont présentés sur les surfaces et les bords de chaque feuillet de graphène [1-6]. Ce qui rend le graphène thermiquement instable et électriquement isolant; ce qui limite son utilisation pour la préparation des nanocomposites polymères via des mélanges à haute

température. Les nanofeuillets d'oxyde de graphène peuvent être obtenus par l'exfoliation de l'oxyde de graphite, *via* un traitement de sonification dans l'eau distillé, ceci est possible dès que la présence des groupements d'oxygène entre les plans de l'oxyde de graphite; ce qui le rend un matériau hydrophile présentant une dispersion stable dans l'eau [1-6]. Plus récemment, Prades *et al.* ont démontré aussi que l'oxyde de graphite peut être exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène *via* la sonification dans des solvants organiques comme le N, N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG) sans aucune fonctionnalisation additionnelle, résultant en des suspensions stables dans ces solvants, qui sont comparables avec celles possibles dans l'eau [7]. Cependant, la préparation des suspensions stables des nanofeuillets de graphène en grande quantité dans les solvants organiques est fortement désirable et peut en outre élargir le champ d'applications et de faciliter l'utilisation de l'oxyde de graphène dans la fabrication des nanocomposites polymères en utilisant des approches de mélange en solution [13-14].

Récemment, il a été intéressant d'utiliser les nanofeuillets de graphène ou ceux d'oxyde de graphène à très faible taux de chargement pour fabriquer des matériaux nanocomposites polymères avec des propriétés améliorées [11;15], qui sont actuellement proposées pour de nombreuses applications technologiques, comme les transistors à effet de champs, les cellules solaires, le stockage d'énergie, le blindage électromagnétique, le revêtement électrostatique, les capteurs, l'emballage, les retardeurs de flamme, l'aéronautique et l'automobile [15].

#### ➤ **Nanotubes de carbone (NTC)**

Due à leur taille nanométrique et aux fortes interactions de Van der Waals, les nanotubes de carbones synthétiques sont regroupés entre eux et forment des agglomérats de grande taille. En raison de cette tendance à rester groupées, même si des tentatives sont faites pour les disperser, l'obtention des dispersions stables des nanotubes individuels dans les acides, l'eau ou les solvants organiques, reste un défi majeur [16-18]. La réalisation de cette dispersion, permet aux NTC d'atteindre leur plein potentiel, qui peut être une condition pour leurs nouvelles applications futures [19-22]. Particulièrement, dans le domaine de nanocomposites polymères/NTC, la réalisation d'une dispersion uniforme des nanotubes de carbone est hautement préférable. Par exemple, la présence des NTC sous formes d'agglomérats peut réduire leur efficacité comme agents de chargement, ce qui

résulte en une réduction de propriétés des nanocomposites polymères. Deux méthodes sont largement utilisables pour obtenir des dispersions uniformes des NTC dans des matrices polymères : la fonctionnalisation chimique des nanotubes (fonctionnalisation covalente) [23-24] et leurs recouvrements par des surfactants via un traitement d'ultrasonication (fonctionnalisation non covalent) [25-30]. C'est cette dernière méthode physico-chimique que nous avons utilisée pour la dispersion et la stabilisation des nanotubes dans l'eau et dans le DMF et aussi pour l'augmentation de la compatibilité entre les nanotubes modifiés et la matrice polymère. Dans ce cas, le surfactant agit comme agent de solubilisation pour disperser les NTC [29]. Cependant, durant le processus de dispersion de NTC en présence du surfactant via un traitement de sonification, les caractéristiques locales générées par la cavitation d'ultrasons, peuvent aider la séparation des agglomérés de NTC en des nanotubes individuels sans aucune oxydation ou damage de la structures des nanotubes, et en même temps la molécule du surfactant peut adsorber sur la surface des parois de nanotubes donnant une modification non-covalente des NTC. Les approches de la fonctionnalisation non-covalente sont basées sur des interactions de la partie hydrophobe de la molécule adsorbée avec la surface des parois de NTC via les forces de Van Der Waals, des interactions  $\pi-\pi$  ou CH- $\pi$  et des autres types d'interactions [29]. Il est bien connu que les NTC sont des molécules riches en électrons et toutes les molécules déficients en électrons peuvent interagir avec eux et former des complexes donneur-accepteur, de la même manière que les molécules riches en électrons peuvent former des complexes à travers les interactions de type  $\pi-\pi$ . Cependant, les interactions  $\pi-\pi$  de NTC avec les molécules riches en électrons ont été utilisées pour la fonctionnalisations non-covalentes [29-30]. En outre, les interactions non-covalentes des NTC avec de petites molécules autres qu'interactions  $\pi-\pi$ , conduisent à un mécanisme de physisorption [29;31]. Ce dernier pourrait également produire des interactions moléculaires entre les groupes carbone-hydrogène (groupes CH) et les systèmes  $\pi$  (CH- $\pi$ ) [29].

## **III.2 Résultats et discussions**

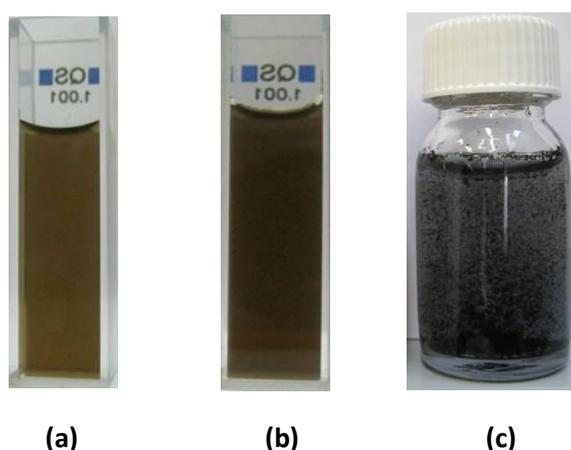
### **III.2.1 Caractérisation des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène**

Une variété de techniques expérimentales ont été couplées pour vérifier, d'une part, l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène et d'autre

part, la réduction chimique des nanofeuillets d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène.

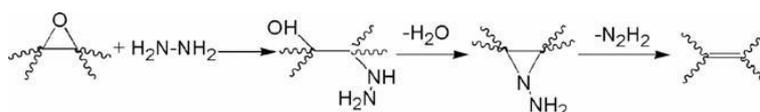
### **III.2.1.1 Etat de dispersion**

Une propriété importante d'OG, provoquée par la nature hydrophile des couches de graphène oxygénées, est son exfoliation facile dans des milieux aqueux. En conséquence, après un traitement d'ultrasonification approprié, l'exfoliation de l'OG peut produire des dispersions stables des nanofeuillets individuels très minces d'oxyde de graphène [1]. Ces feuilles sont, cependant, différentes de nano-plaques graphitiques ou des feuilles de graphène en raison de leur faible stabilité thermique, qui limite leurs utilisations dans des applications à haute température, comme dans la préparation des nanocomposites polymères par l'approche de mélange à l'état fondu. Dans notre travail, des suspensions colloïdales suffisamment diluées d'oxyde de graphène exfolié à l'aide de l'ultrason ont été claires, homogènes et indéfiniment stables. La Figure III.1.a montre un exemple d'une suspension colloïdale d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau à l'aide d'ultrason pendant une heure et avec une concentration de 0.25 mg/ml. En général, cette étape de préparation des suspensions colloïdales d'oxyde de graphène présente une étape intermédiaire durant la préparation des nanofeuillets de graphène par la méthode de la réduction chimique en utilisant l'oxyde de graphite comme un matériau initial [1-5].



**Figure III.1:** (a) Solution colloïdale d'oxyde de graphène dans l'eau distillée (0,25 mg/ml), (b) solution colloïdale d'oxyde de graphène dans le DMF (0,25 mg/ml) et (c) une image du graphène dans l'eau distillée après la réduction chimique.

D'une façon identique que la préparation des suspensions colloïdales stables d'oxyde de graphène par sonification d'oxyde de graphite dans l'eau, des solvants organiques peuvent être utilisés comme des milieux d'exfoliation d'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène [7]. Cependant, les suspensions obtenues présentent aussi une stabilité comparable à celle observée dans l'eau. Dans ce contexte, le DMF comme milieu d'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène à l'aide d'un traitement d'ultrasonication a été utilisé (Chapitre II), afin de préparer des suspensions colloïdales d'oxyde de graphène dans le DMF. La Figure III.1.b montre un exemple. L'image est prise quatre semaines après la sonification d'une dispersion d'oxyde de graphite pendant 2 h avec une concentration de 0,25mg/ml. Le résultat obtenu montre que l'oxyde de graphène possède une stabilité similaire à celle obtenue en utilisant l'eau. Ce ci confirme les résultats précédemment démontré par parades et ces collaborateurs [7].



**Figure III.2:** Le mécanisme proposé pour la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine.

Pendant la réduction chimique de feuilles d'oxyde de graphène dispersés dans l'eau en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme réducteur, la couleur brune de la dispersion tourne en couleur noir et les feuilles chimiquement réduits sont agglomérés et éventuellement précipités (Figure III.1.c). La précipitation des feuilles se produit, probablement du fait qu'ils deviennent moins hydrophiles à cause de l'enlèvement des groupes contenant l'oxygène (voir les analyses d'IRTF et ATG), ce qui augmente aussi l'incompatibilité chimique avec le milieu aqueux [1]. Comme la solvatation des feuillets diminue, l'interaction hydrophobique entre les feuillets cause leur agrégation et l'adhésion avec des surfaces hydrophobiques comme la plupart des polymères.

Le mécanisme de réduction chimique des NFOG, en graphène chimiquement réduits, en utilisant l'hydrate d'hydrazine, comme réducteur chimique, a été proposé par Stankovitch et *al.* [1]. La Figure III.2 montre le mécanisme. Il est possible que le dérivé initial soit produit par l'ouverture de groupement époxyde, via une réaction avec

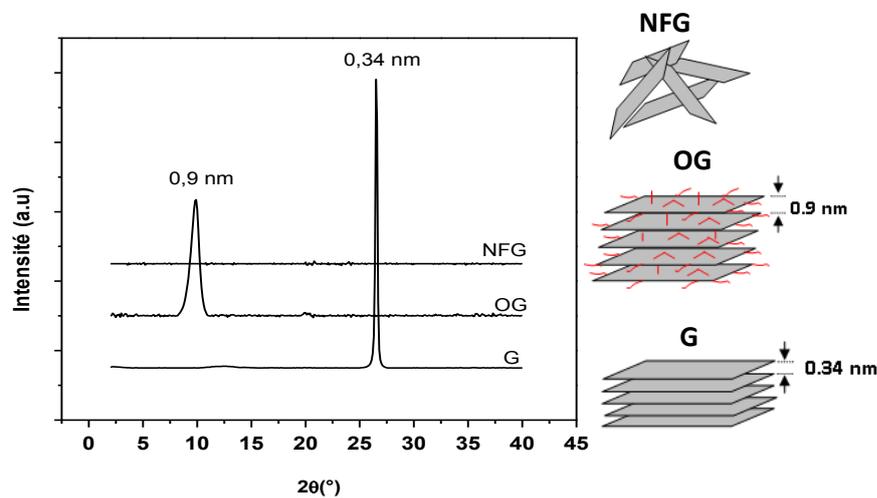
l'hydrazine, résultant dans la formation d'une fraction aminoaziridine, qui est alors soumise à l'élimination thermique de diimide pour former une double liaison [1].

### **III.2.1.2 Diffraction des rayons-X**

Un graphite naturel avec une granulométrie de 20  $\mu\text{m}$  a été utilisé comme matériau initial dans le procédé de préparation d'oxyde de graphène et le graphène chimiquement réduit. Comme il a été décrit précédemment, au cours du processus d'oxydation chimique du graphite, l'espace entre les plans du graphite peut être intercalé par différents groupes fonctionnels ou espèces moléculaires, causant un changement significatif de l'espacement intercalaire le long de l'axe *c* (de 0,34 nm dans la structure du graphite à 0,62-1 nm dans la structure d'oxyde du graphite) [2;12;32-34]. Nous avons utilisé un mélange d'acide sulfurique, nitrate de sodium et le permanganate de potassium pour oxyder la poudre de graphite naturel dans une solution aqueuse. Durant ce processus, des groupes hydroxyles, carbonyles, époxydes et peroxydes ont été formés sur les surfaces et les bords de la structure du graphite [1]; ce qui a permis la transformation de l'hybridation de carbone  $\text{sp}^2$  à celle  $\text{sp}^3$ . Il a été aussi montré que les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  peuvent contribuer à l'intercalation du graphite durant le processus d'oxydation chimique [35]. En conséquence, l'intercalation du graphite par ses groupes d'oxygène et les molécules d'eau peut résulter en l'augmentation de la distance inter-plane dans l'oxyde du graphite. Bien qu'il existe de nombreux modèles décrivant la structure de l'oxyde de graphite, mais la structure exacte n'est toujours pas claire [36].

La production des nanofeuillets du graphène (NFG) à partir du graphite naturel en passant par la voie d'oxydation chimique du graphite a été confirmée par la diffraction des rayons X. Le produit intermédiaire d'OG a été prélevé du flacon de réaction après l'étape d'oxydation décrite précédemment (Chapitre II). Après le lavage et le séchage, la poudre d'oxyde du graphite a été examinée par la DRX et le résultat obtenu a été comparé avec ceux du graphite naturel en termes d'espace inter-planaire. La Figure III.3 montre les spectres de DRX des produits étudiés. Le spectre des rayons-X de la poudre de graphite montre la structure hexagonale selon l'orientation (200), comme a été révélé par le seul pic à  $2\theta = 26,23^\circ$  qui correspond à un espacement de  $\sim 0,34$  nm entre les plans de graphite [2]. Pendant l'oxydation du graphite en oxyde de graphite, une augmentation de l'espace inter-planaire est observée due à la formation des groupes contenant l'oxygène et les molécules d'eau intercalées au sein de la structure en couches, avec un déplacement du pic  $2\theta$  de

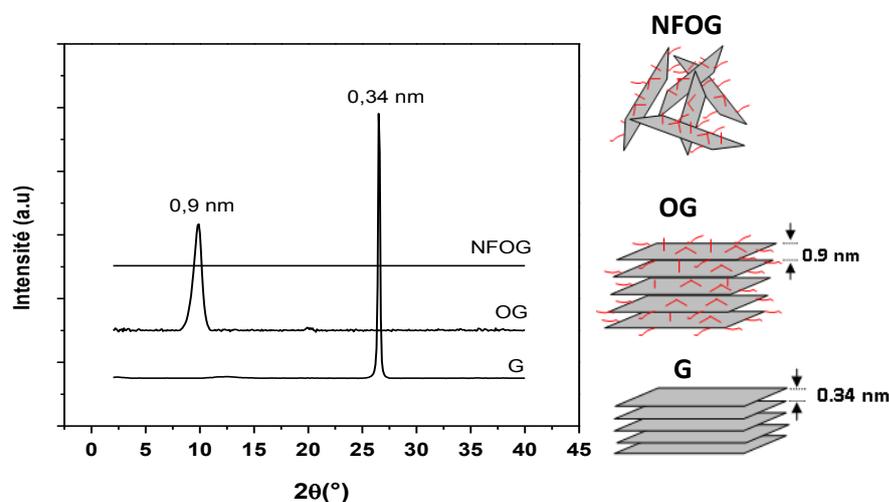
26,23 ° à  $\approx 10$  °. Cela correspond à une nouvelle distance inter-planaire de 0,9 nm dans la structure d'oxyde de graphite. D'autant plus, l'absence de tous pics secondaires indique que le graphite a été complètement oxydé [10].



**Figure III.3:** Les spectres de DRX de (a) graphite (G), (b) oxyde de graphite (OG) et (c) graphène exfolié (NFG).

Les nanofeuillets du graphène ont été obtenus par l'exfoliation d'oxyde de graphite dans une solution aqueuse via une forte sonification suivie d'une réduction chimique en utilisant l'hydraté d'hydrazine comme un réducteur chimique. Cependant, l'étape d'exfoliation a pour objectif de détruire l'empilement d'oxyde de graphite afin d'isoler les nanofeuillets d'oxyde de graphène. L'étape de réduction chimique a pour objectif d'éliminer les groupes contenant l'oxygène qui sont attachés sur les surfaces et les bords de chaque plan d'oxyde de graphène afin d'obtenir des plans du graphène thermiquement stable et présentant un caractère hydrophobique favorisant la compatibilité avec les surfaces polymériques. L'exfoliation complète du graphite en des nanoplans du graphène a été également confirmée par la diffraction des rayons-X. La Figure III.3 montre le spectre XRD de la poudre des nanofeuillets du graphène obtenus par lavage, centrifugation et séchage. Toutefois, les résultats-montrent l'absence de pic caractéristique dans la structure du graphène, ce qui indique que la structure en couches périodiques a été éliminée. Nous avons suivi les processus d'oxydation du graphite, l'exfoliation et la réduction chimique du graphène par diffraction des rayons-X, les résultats obtenus sont en bon accord avec les travaux de la littérature [2;12;34].

Au cours de nos travaux, nous avons utilisé l'oxyde de graphène exfolié dans le DMF comme une charge de renforcement pour les polymères thermoplastiques semi cristallins (Chapitre VI). Comme indiqué dans la partie expérimentale (Chapitre II), des nanoplans d'oxyde de graphène ont été obtenus par l'exfoliation complète d'oxyde de graphite via une forte sonification dans le DMF. La suspension obtenue a été séparée par centrifugation à haute vitesse (20 000 rpm, 45 min), suivi d'un séchage sous air, afin de séparer une phase solide d'oxyde de graphène (sous forme d'agglomérats). La technique des rayons-X a été aussi utilisée pour confirmer l'exfoliation complète d'oxyde du graphite dans le DMF. La Figure III.4 montre une comparaison entre la structure cristalline entre le graphite, l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène exfolié. Comme il a été observé pour le graphène obtenu par la réduction chimique d'oxyde de graphène exfolié dans l'eau distillée, le spectre des rayons-X d'oxyde de graphène exfolié dans le DMF montre l'absence de pic de diffraction en comparaison avec le graphite ( $2\theta = 26,23^\circ$ ) et l'oxyde de graphite ( $2\theta = 10^\circ$ ). Ce qui indique l'enlèvement de la périodicité dans la structure d'oxyde de graphène exfolié [37].

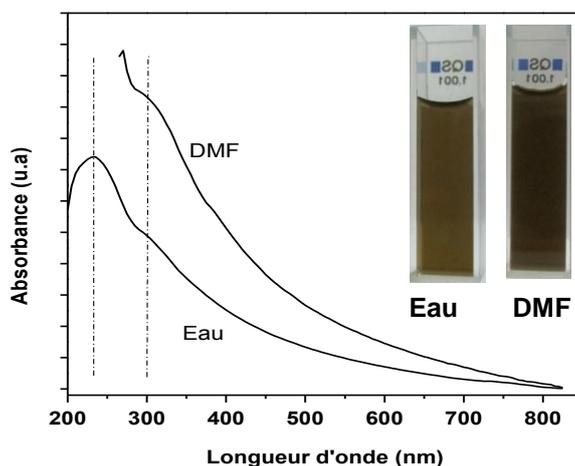


**Figure III.4:** Les spectres de DRX de (a) graphite, (b) oxyde de graphite et (c) oxyde de graphène exfolié

### III.2.1.3 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour évaluer la stabilité de la dispersion d'oxyde de graphène dans l'eau distillée et dans le DMF. Il est à noter que les deux

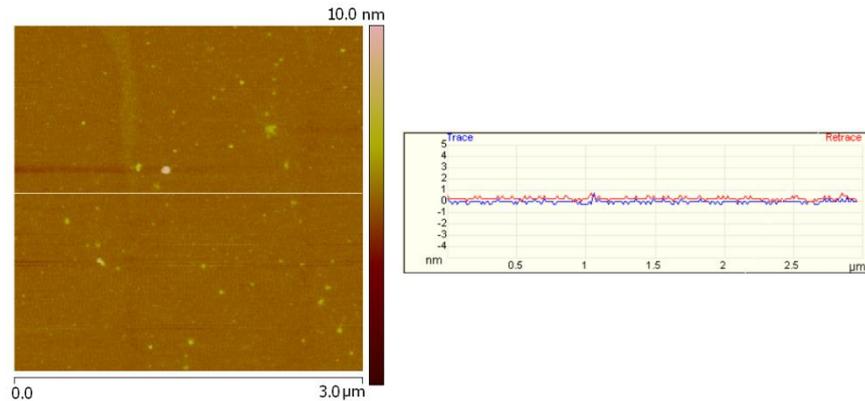
suspensions ont été préparées par un traitement de sonification d'oxyde de graphène pendant 1 h et 2 h respectivement dans l'eau et dans le DMF avec une concentration identique (0,25 mg/ml) afin de réaliser une comparaison qualitative. La Figure III.5 montre les spectres d'absorption UV-Visible des suspensions d'oxyde de graphène dans l'eau et le DMF. L'analyse est effectuée quatre semaines après la préparation des deux dispersions. Juste après l'analyse, chaque dispersion a été diluée pour réduire l'absorbance ; le même facteur de dilution (3) a été utilisé pour les deux dispersions. Le spectre de la dispersion d'oxyde de graphène dans l'eau présente un maximum à 230 nm et un épaulement minuscule à 300 nm. Ceci peut être associé aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  des bandes aromatiques C.c et les transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des bandes C=O [12]. Pour la dispersion d'oxyde de graphène dans le DMF, aucun résultat significatif n'a été observé à des longueurs d'ondes inférieures à 260 nm, tandis qu'un pic d'absorption de l'épaule est observé à 300 nm. Ces résultats ont été déjà observés par Parades et al, les premiers qui ont travaillé sur la dispersion d'oxyde de graphène dans les solvants organiques sans l'utilisation des fonctionnalisations chimiques additionnelles [7]. En conséquence, les résultats obtenus indiquent que l'oxyde de graphène peut être facilement suspendu dans le DMF avec une stabilité remarquable et comparable avec celle obtenu dans l'eau [7].



**Figure III.5:** Les spectres d'absorption d'UV-Vis d'oxyde de grapheme dans l'eau et dans le DMF, images des suspensions d'oxyde de graphène dans l'eau et dans le DMF avec une concentration de (0.25mg/ml)

### III.2.1.4 Microscopie à force atomique

La technique de l'AFM a été utilisée pour déterminer l'épaisseur et la morphologie des feuillets du graphène exfolié. En général, l'AFM constitue la méthode la plus utilisée pour quantifier le degré d'exfoliation du graphène et mesurer ses dimensions, tel que l'épaisseur et les dimensions latérales.

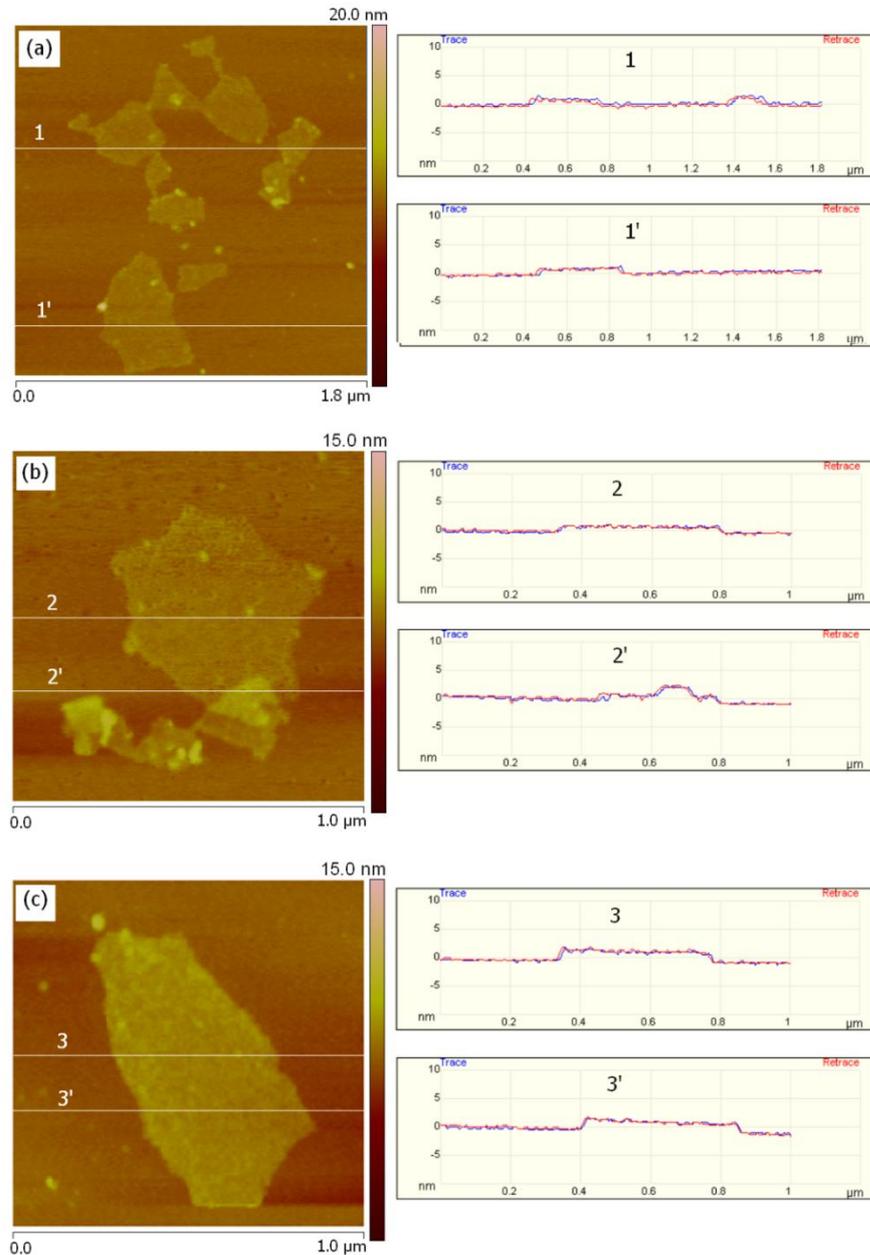


**Figure III.6:** Image d'AFM en mode « tapping » pour une surface vierge d'un substrat de meca montrant une très faible rugosité. À la droite de l'image, nous présentons le profil de hauteur correspondant à la ligne indiquée sur l'image.

Les nanofeuillets de graphène chimiquement réduits (NFG) et les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) ont été visualisés en utilisant la technique d'AFM en mode 'tapping', afin de confirmer l'exfoliation et la réduction chimique des nanofeuillets de graphène et aussi pour démontrer l'efficacité de l'ultrason à exfolier l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, en utilisant deux milieux de traitement (l'eau et DMF). Les mesures ont été obtenues en déposant des suspensions des nanofeuillets (NFG et NFOG) sur des substrats de meca. Cependant, avant d'accéder à la mesure, nous avons caractérisé la surface du substrat de meca vierge (sans dépôt) afin de déterminer le niveau de la rugosité de meca. La Figure III.6 présente une image d'AFM pour le meca vierge montrant une rugosité minimale au niveau de la surface.

Par une analyse d'AFM de plusieurs dépôts des nanofeuillets de graphène (NFG) déposés sur une surface de meca, une série de mesure des NFG a été prise. La Figure III.7 montre quelques images pour des différentes situations des nanfeuillets. En effet, la Figure III.7.a montre clairement un groupe de nanofeuillets individuels. On peut aussi observer

une autre situation sur la Figure III.7.b dans lequel deux nanofeuillets sont déposés l'un sur l'autre par leurs extrémités. D'autant plus, un seul nanofeuillet est montré sur la Figure III.7.c.

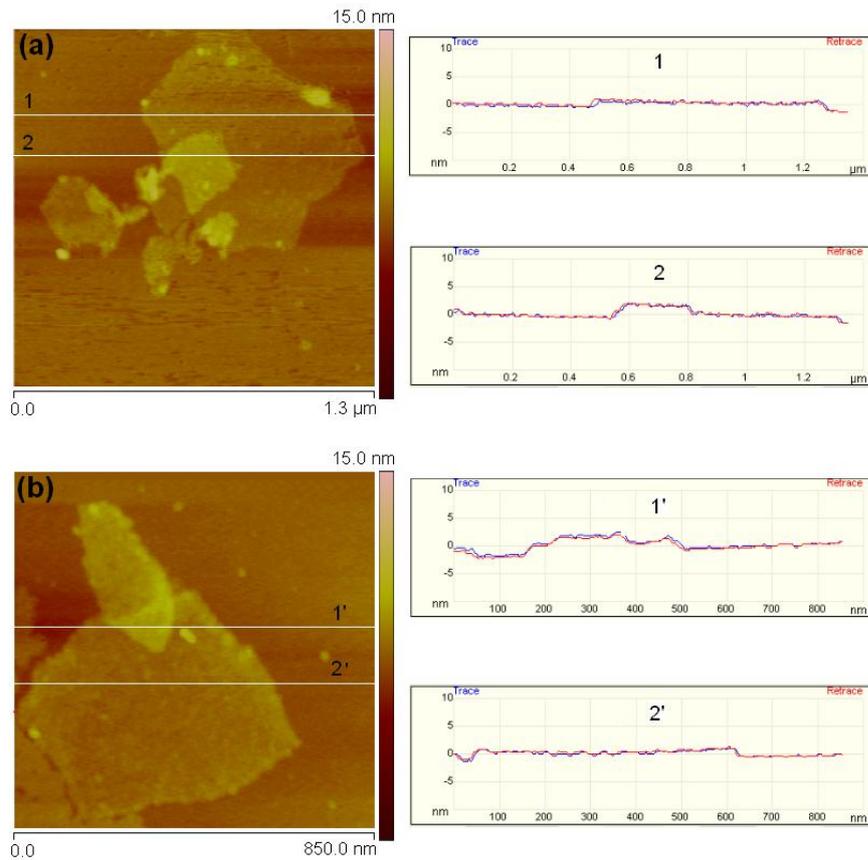


**Figure III.7 :** Des images d'AFM en mode « Tapping » pour des nanofeuillets de graphène exfolié (NFG) déposés à partir des dispersions sur des surface de meca avec (a) un groupe des nanofeuillets individuels séparés l'un de l'autre, (b) des nanofeuillets individuels déposés l'un sur l'autre par leurs extrémités et (c) un seul nanofeuillet individuel. A la droite de chaque image, nous présentons les profils de hauteur correspondants aux différentes lignes indiquées sur chaque image.

Pour chaque situation nous avons tracés les lignes décrivant les profils correspondants à des vues transversales pour différentes positions (voir à droite de chaque image). Par une analyse très fine de ces lignes de profil, nous avons observés, dans tous les cas, que l'épaisseur des nanofeuillets individuels est uniforme, et elle varie entre 0,95 et 1 nm (Figure III.7). Cette épaisseur est similaire à celle observée par certains groupes dans les travaux de littérature [8;38-39], et plus petite que celle observée par d'autres groupes [40-41] pour une seule couche du graphène. En général l'épaisseur typique d'un seul feuillet du graphène exfolié est de l'ordre de 0,8 nm [4;12]. la différence de 0,15 nm obtenue dans cette étude est due à la structure froissée et pliée des feuillets de graphène qui peut être générée par l'évaporation du solvant durant la préparation du dépôt en créant un espace additionnel entre le feuillet et le substrat qui peut facilement détecté par l'AFM. Les dimensions latérales ont été évaluées à une dimension variant de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ .

On outre, les nanofeuillets d'oxyde de graphène obtenu par l'exfoliation d'oxyde de graphite dans l'eau et DMF via un traitement de sonification ont été aussi visualisés par l'AFM en mode « Tapping ». Des dépôts pour l'analyse ont été réalisés à partir des dispersions de NFOG dans l'eau et DMF. Un exemple des images d'AFM obtenu pour les NFOG est illustré dans la Figure III.8. Dans les deux cas (DMF et eau), l'analyse a révélé la présence des nanofeuillets de forme irrégulière avec une épaisseur uniforme et différentes dimensions latérales.

Les profils de hauteur tracés à différentes positions de chaque image montrent que l'épaisseur de nanofeuillets obtenus à partir des deux milieux (eau et de DMF) est de l'ordre de 1 nm avec des dimensions latérales comprises entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ . Ce qui conduit à la conclusion que l'exfoliation complète d'oxyde de graphite en des nanofeuillets individuels d'oxyde de graphène a été bien réalisée par les traitements d'ultrasons dans deux milieux différents (eau et DMF). Bien que l'épaisseur d'un nanofeuillet de graphène est atomiquement inférieure à 1 nm, les nanofeuillets d'oxyde de graphène sont censés être plus « épais », en raison de la présence des groupes contenant l'oxygène attachés sur les deux côtés de chaque nanofeuillet de graphène et aussi le déplacement des atomes de carbone de l'hybridation  $\text{sp}^3$ , vers le haut et le bas du plan original de graphène [1;7]. Ainsi que cette épaisseur relativement plus épaisse est également due à la structure froissé et pliée de nanofeuillets qui peuvent être générés à partir de l'évaporation du solvant qui peut créer un espace entre les feuillets et le substrat.

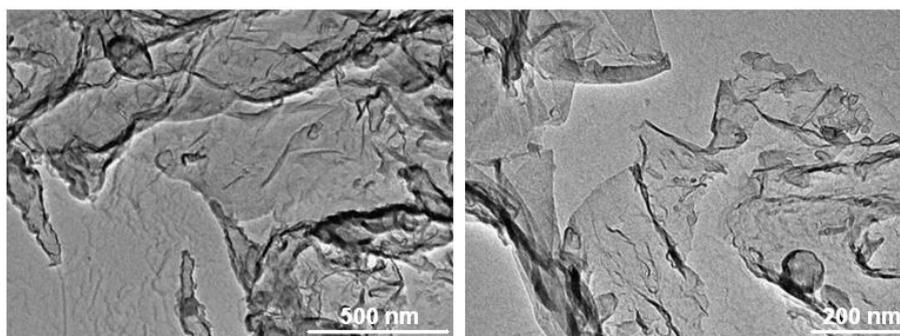


**Figure III.8:** Images d'AFM en mode « Tapping » pour des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfolié (NFOG) déposés à partir des dispersions dans l'eau et DMF sur des surface de meca avec (a) des nanofeuillets déposés à partir d'une dispersion de NFOG dans le DMF et (b) des nanofeuillets déposés à partir d'une dispersion de NFOG dans l'eau. A la droite de chaque image, nous présentons les profils de hauteur correspondants aux différentes lignes indiquées sur chaque image.

### III.2.1.5 Microscope électronique à transmission

La morphologie et la structure des nanofeuillets de graphène (NFG) obtenus par la réduction chimique de l'oxyde de graphène a été observée par le microscope électronique à transmission (TEM), montrant l'existence des structures planaires des nanofeuillets individuels (Figure III.9), et il est clair que les nanofeuillets sont rassemblés entre eux avec des structures froissées dues à leurs géométries planaires, avec une épaisseur inférieure 1 nm [2]. Comme mentionné ci-dessus, la réduction des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) se traduit souvent par une diminution progressive de leur caractère hydrophile; ce

qui rend les nanofeuillets de graphène ainsi obtenus très hydrophobes résultant dans des agglomérations significatives des nanofeuillets individuels.

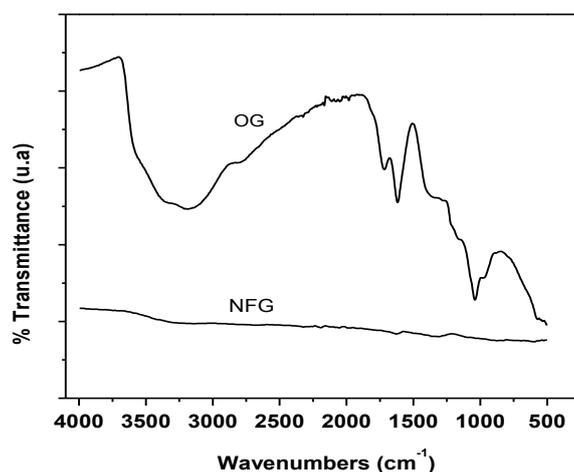


*Figure III.9: Images du TEM obtenus pour les nanofeuillets de graphène (NFG) obtenus à partir d'un dépôt d'une dispersion de NFG sur une grille de carbone.*

#### **III.2.1.6 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier**

Dans les procédés de synthèse des nanofeuillets du graphène, nous avons utilisé la technique de spectroscopie d'infrarouge à transformée de fourrier pour étudier la structure chimique de chaque produit (avant et après l'exfoliation et la réduction chimique). Cette technique nous a permet essentiellement de déterminer la nature chimique des groupes fonctionnels contenant l'oxygène existant dans la structure de l'oxyde du graphite et qui sont formés, entre les couches et sur les bords de chaque couche du graphite, durant l'oxydation chimique [1;35]. Autrement dit, cette technique nous a aussi permis de vérifier l'enlèvement totale de ces groupes après l'exfoliation et la réduction chimique de l'oxyde du graphène en des nanofeuillets du graphène chimiquement réduits. La structure et les propriétés de l'oxyde de graphite dépendent de la méthode de synthèse particulière et du degré d'oxydation chimique. Il conserve généralement la structure en couche du graphite, mais la surface des couches sont oxygénées et l'espacement intercalaire est environ deux à trois fois plus grand (0,65-0,9 nm) que celui du graphite. Cette augmentation de l'espacement intercalaire vient de l'intercalation des groupes contenant l'oxygène entre les couches du graphite affaiblissant ainsi les forces de van der Waals entre les couches ce qui permet une exfoliation facile via sonification dans un milieu aqueux ou organique [1;7;35].

Comme indiqué précédemment, l'oxyde de graphite est le matériau intermédiaire pour la préparation des nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène. Toutefois, le produit d'oxyde de graphite, sous forme poudre séchée, a été caractérisé par la technique IRTF pour déterminer la nature des groupements formés durant l'oxydation.



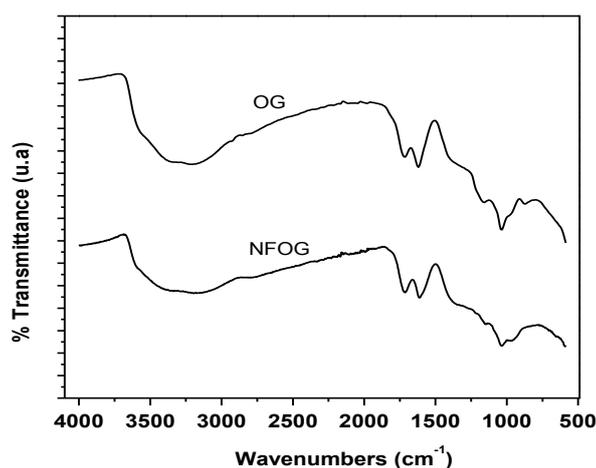
**Figure III.10:** Les spectres d'IRTF de l'oxyde de graphite et le graphène exfolié

L'analyse IRTF a révélé que le mélange du permanganate de potassium, l'acide sulfurique et le nitrate de sodium, utilisé durant l'oxydation chimique du graphite, résulte dans la formation des groupes d'époxyde, carboxyle, carbonyle, hydroxyde, peroxyde et aussi des molécules d'eau [1;35]. Le spectre IRTF obtenu pour l'oxyde de graphite est montré sur la Figure III.10. L'existence de plusieurs bandes de transmission confirme la présence d'une variété de groupes d'oxygène sur les surfaces et les bords de chaque plan d'oxyde de graphène. Les bandes à  $3680\text{ cm}^{-1}$  et  $1410\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupes hydroxyles O-H. La bande intense à  $1713\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle ( $=\text{O}$ ), la bande à  $1612\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison  $\text{C}=\text{C}$ , et les vibrations à  $981$  et  $1036\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au groupe époxyde ( $>\text{O}$ ). D'autant plus, plusieurs bandes de vibration de la liaison C-H peuvent être observée autour de  $2000\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ . Finalement, la bande à  $3650\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux molécules d'eau. L'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanoplans d'oxyde de graphène dans un milieu aqueux et la réduction chimique de ce dernier résulte dans la formation des nanofeuillets de graphène. Ces derniers ont été caractérisés par IRTF sous forme poudre solide (produits aggloméré) et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour l'oxyde de graphite non exfolié. A partir de la Figure III.10, en comparaison avec l'oxyde de graphite, le

spectre IRTF du graphène montre l'absence des bandes de transmission caractéristiques; ce qui indique que les molécules d'eau et la majorité des groupes d'oxygène ont été éliminés durant la réduction chimique de l'oxyde de graphène, en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme un réducteur chimique.

Dans le cas d'exfoliation d'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans le DMF, la technique IRTF a été utilisée pour examiner l'effet des ondes générées par l'ultrasonification, durant l'exfoliation, sur les groupes fonctionnels d'oxygène. Les spectres d'IRTF obtenus pour l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène, dans leurs états solides, sont montrés sur la Figure III.11.

Il est clair que les deux spectres présentent les mêmes bandes de transmission (voir l'attribution de chaque bande ci-dessus), parce qu'il y a aucune différence entre eux en terme de composition chimique; ce qui confirme que les mêmes groupes d'oxygène sont encore présentés dans la structure d'oxyde de graphène exfolié. Ils ne sont pas affectés par l'effet d'ultrasonication [37]. En conséquence, le couplage entre la technique de DRX (Figure III.4) et celle d'IRTF (Figure III.11) pour l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène exfolié dans DMF montre qu'il y a une seule différence entre les deux produits, c'est l'élimination de l'empilement en couche après l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanoplans d'oxyde de graphène.



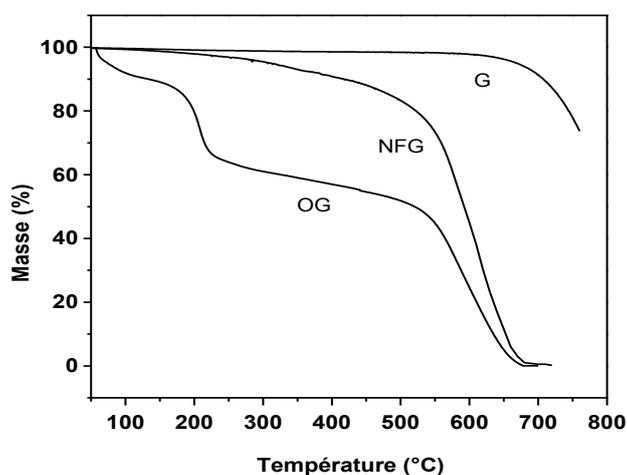
**Figure III.11:** Les spectres d'IRTF d'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène exfolié.

La technique d'IRTF a été utilisée pour confirmer l'exfoliation de graphène et d'oxyde de graphène, ainsi que pour étudier la composition chimique de chaque produit. En effet,

les changements structuraux les plus significatifs survenus durant ces processus chimiques sont reflétés dans leurs spectres IRTF. Les résultats obtenus sont intéressants et présentent un bon accord avec celles décrites dans la littérature [34;42-44].

### III.2.1.7 Analyse thermogravimétrique

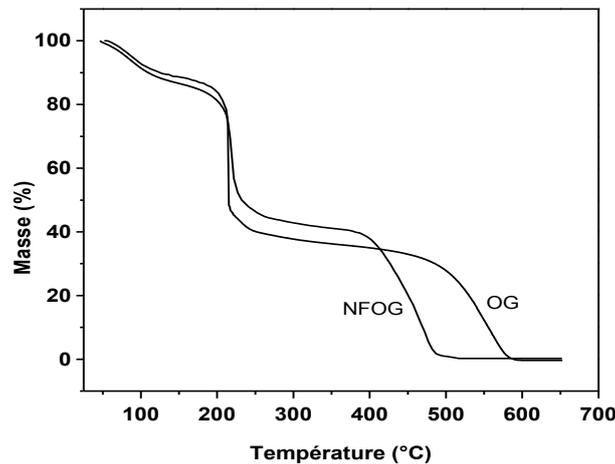
L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour examiner la stabilité thermique des dérivés carboniques étudiés dans cette partie (graphite, oxyde de graphite, oxyde de graphène exfolié et le graphène).



**Figure III.12:** Les courbes d'ATG du graphite (G), l'oxyde de graphite (OG) et les nanofeuillets de graphène (NFG)

La Figure III.12 montre les courbes d'ATG obtenues sous air pour le graphite, l'oxyde de graphite, et le graphène. La stabilité thermique de l'oxyde de graphite et le graphène a été comparé avec celle du graphite. A partir de la Figure III.12, pour le graphite on observe un début de perte de masse à une température autour de 650 °C par le mécanisme de combustion de carbone conduisant à la formation de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). L'oxyde de graphite est thermiquement instable, il se décompose en trois étapes. La première dégradation est attribuée à la décomposition des molécules d'eau, présentées dans la structure d'oxyde de graphite, à une température autour de 100 °C; ce qui correspondant une perte de ~ 5%. La deuxième étape de dégradation commence autour de 200 °C où une perte de masse considérable (~ 30 %) a été survenue, correspondant à la décomposition des groupes fonctionnels d'oxygène. La perte de masse finale autour de 550 ° est attribuée à

l'oxydation du carbone. Finalement, le graphène montre une forte stabilité thermique, avec une faible perte de masse (5%) observée autour de 300 °C révélant l'oxydation du carbone amorphe dans l'échantillon du graphène [1;45]. Il à noter que le graphène montre une stabilité thermique inférieure à celle du graphite naturel ceci est probablement dû à l'effet de taille [2].



**Figure III.13:** Les courbes d'ATG de l'oxyde de graphène (OG) et les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG).

La stabilité thermique de l'oxyde de graphène exfolié dans le DMF a été aussi étudiée sous air par l'ATG et comparée avec celle de l'oxyde de graphite. Dû à la similarité de leurs compositions chimiques (Figure III.11), l'oxyde de graphène exfolié montre les mêmes étapes de décomposition thermique que celles de l'oxyde de graphite (Figure III.13). La seule différence est observée au niveau de la température de di-oxydation du carbone sous l'effet de l'oxygène, dans lequel cette température est observée autour de 400 °C pour l'oxyde de graphène au lieu de 480 ° pour l'oxyde de graphite. Cela est dû à la structure exfoliée de l'oxyde de graphène.

### **III.2.2 Caractérisation des nanotubes de carbone modifiés**

Les NTC ont été enrobés par le surfactant polymérique PVP dans une solution aqueuse, via un traitement de sonification. Cette approche, basée sur un mécanisme physico-chimique, présente une voie efficace pour modifier la surface des NTC sans aucune oxydation ou dommage structurale, qui peuvent réduire l'utilisation potentielle des NTC [25]. En effet, les NTC ont été modifiés dans l'objectif d'obtenir des dispersions

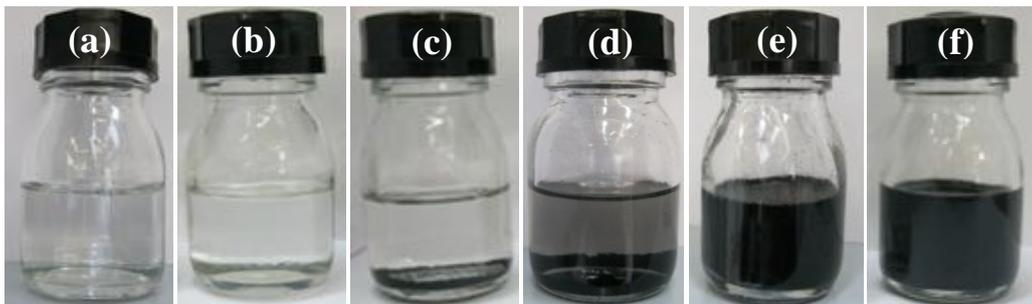
stables des NTC individuels dans des solvants organiques, afin d'augmenter leur compatibilité avec des surfaces polymériques et de faciliter leur dispersion dans des matrices polymères [46-47]. Dans cette deuxième partie de ce chapitre, les observations principales de la caractérisation des NTC modifiés, en utilisant des tests de solubilité, la microscopie d'infrarouge (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à transmission (TEM) sont rapportées et discutées. Les résultats obtenus ont été comparés avec les NTC non-modifiés.

### **III.2.2.1 Etat de dispersion**

Les NTC modifiés par la PVP ont été utilisés comme renforts compatibles pour une matrice polymère. La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes par la PVP fournit, d'une part, un excellent moyen pour améliorer la dispersion et la stabilité des NTC dans les solvants aqueux et organiques, et d'autre part pour créer une compatibilité avec des matrices polymères, afin de fabriquer des nanocomposites polymères avec une dispersion uniforme des NTC. Des tests de dispersion et de stabilité des NTC modifiés dans l'eau et DMF ont été réalisés et comparés avec ceux non modifiés, d'une part pour confirmer la modification des NTC par la PVP et d'autre part pour étudier la stabilité des NTC modifiés dans les solvants organiques.

Des tests de dispersion des NTC purs, la PVP vierge et les NTC modifiés par la PVP, dans l'eau à température ambiante et dans le DMF à 70 ° C, ont été préparés par un traitement de sonification pour une observation pendant une certaine période de temps (1 mois). La Figure III.14 montre des images de la dispersion de chaque produit dans les deux milieux (eau et DMF). Les images ont été prises un mois après la sonification. D'après la Figure III.14, il est clair que la PVP est très soluble et stable dans l'eau et dans le DMF, ceci est due à son caractère amphiphilique (Figures III.14.a et III.14.b). Tandis que pour les NTC purs, leur difficulté de solubilisation dans l'eau et le DMF résulte dans leur précipitation complète dans un temps court (Figures III.14.c et III.14.d). Le recouvrement de la surface des nanotubes de carbone par la PVP, via un traitement de sonification dans l'eau, a donné un résultat similaire à celui observé pour la PVP vierge, en termes de dispersion et stabilité, montrant une bonne solubilité et une grande stabilité (Figure III.14.e). Un effet important de l'encapsulation des NTC par les molécules de PVP, dans une solution aqueuse, a été observé pendant la séparation du produit par centrifugation. Cet effet consiste la difficulté de séparation des NTC modifiés à partir de la

solution durant la centrifugation, en effet, une forte vitesse de centrifugation a été nécessaire pour séparer la phase solide des NTC modifiés. Ceci peut être considéré comme une indication indirecte sur la bonne qualité de fonctionnalisation de la surface des NTC, qui a permis une bonne dispersion et une grande stabilité dans l'eau. Après séparation et séchage, les NTC/PVP ont été re-dispersés par sonification dans le DMF à 70 ° C. Le but de ce test est d'évaluer l'état de dispersion et la stabilité des NTC/PVP dans les conditions de fabrication de nanocomposites polymères à base de NTC/PVP. Le mélange sonifié est montré dans la Figure III.14.f un mois après le traitement, révélant une solution noire et homogène, sans aucun signe de précipitation. Cela indique que les NTC/PVP sont bien dispersés et stables dans le DMF en comparaison avec la dispersion et la stabilité des NTC vierges, qui ont montré un signe clair de précipitation pendant un temps court (Figure III.14.d).



**Figure III.14** : Des photographes de (a) et (b) la solubilité de la PVP respectivement dans l'eau et le DMF (les images ont été prises un mois après la préparation), (c) et (d) la dispersion des NTC respectivement dans l'eau et DMF (les images ont été prises une semaine après la préparation) et (e) et (f) la dispersion des NTC modifiés par la PVP respectivement dans l'eau et le DMF ((les images ont été prises un mois après la préparation)).

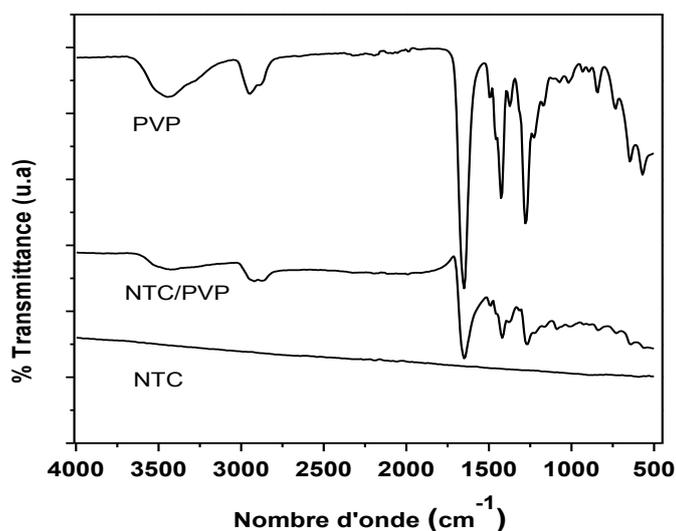
En général, l'utilisation des surfactants s'est basée sur la physique des systèmes colloïdaux: les nanotubes de carbone agglomérés sont sonifiés en présence de surfactant dans une solution aqueuse. Durant la sonification, l'énergie mécanique fournie surmonte les interactions de Van der Waals présentés entre les NTC, causant l'exfoliation des NTC

---

en des nanotubes individuels, en même temps, les molécules de surfactant adsorbent sur les surfaces de parois des NTC [27]. La stabilité colloïdale de la dispersion des NTC avec des molécules de surfactant adsorbés sur leur surface est garantie par une répulsion électrostatique [48] et/ou stérique [16;48].

### III.2.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée comme moyen de caractérisation pour confirmer la fonctionnalisation de la surface des NTC par la PVP. Toutefois, des échantillons séchés des NTC purs, la PVP vierge et les NTC/PVP ont été caractérisés et comparés.



**Figure III.15:** Les spectres IRTF de NTC vierge, la poudre de PVP et les NTC enrobés par la PVP.

La Figure III.15 présente les spectres de transmission qui montrent une différence claire entre les NTC vierges et modifiés. Ces derniers présentent plusieurs bandes de transmission avec des formes et des positions identiques à celles présentées par le polymère PVP, alors que les NTC non modifiés ne présentent aucune bande spécifique. Traitant le spectre de la PVP vierge, en des bandes individuelles, les deux bandes trouvées à  $2962\text{ cm}^{-1}$  et  $1427\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées, respectivement, aux vibrations

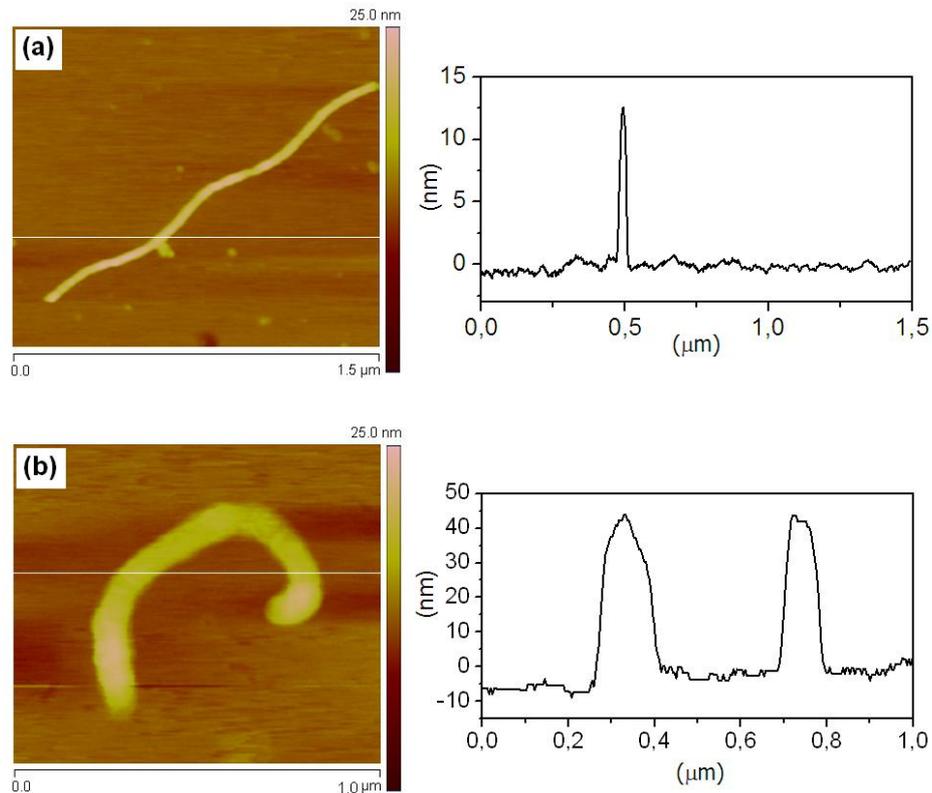
d'élongation de la liaison C-H dans les composés aliphatiques et aux vibrations en flexion de la même liaison dans le groupement méthylène. Une autre bande d'absorption intéressante est la bande intense à  $1650\text{ cm}^{-1}$  qui est associé à la vibration d'élongation de la liaison C=O du groupe carbonyle. De plus, la bande à  $1280\text{ cm}^{-1}$  est associée à la vibration d'élongation de la liaison C-N de la structure pyrrolidone, tandis que la bande à  $848\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration en flexion de =C-H. La dernière bande à  $3448\text{ cm}^{-1}$  peut être associée à la vibration d'élongation d'O-H, qui peut être résultée de la contamination possible de l'eau.

En comparaison, les bandes de transmissions observées dans le spectre de NTC/PVP sont similaires en position à celles observées dans le spectre de la PVP pure mais avec des intensités faibles. Les résultats ainsi obtenus, à l'état solide, indiquent que les NTC ont été bien encapsulés par les chaînes moléculaires de la PVP via le mécanisme d'adsorption (fonctionnalisation non-covalente), comme décrit ci-dessus [25-31].

### **III.2.2.3 Microscope à force atomique**

Nous avons utilisé la technique d'AFM, en mode « tapping », comme moyen efficace pour étudier la modification des nanotubes de carbone (NTC) par la PVP. En effet, grâce à cette technique, des nanotubes individuels ont été visualisés par l'AFM avant et après la modification.

La Figure III.16 montre les images obtenues pour cette observation. Pour les NTC non modifiés, une image d'un seul nanotube est présentée dans la Figure III.16.a. En effet, par une mesure dimensionnelle, nous avons remarqué que le diamètre et la longueur de ce nanotube individuel sont respectivement de l'ordre de 13 nm et  $1,6\text{ }\mu\text{m}$ , comme montré sur la figure présentée à la droite de l'image, qui décrit le profil de hauteur au long de la ligne indiquée sur l'image. Toutefois, les valeurs observées sont incluses dans la gamme de dimensions données par le fournisseur des NTC utilisés dans cette étude (un diamètre de 10-15 nm et une longueur de  $0,1 - 10\text{ }\mu\text{m}$ ) (Chapitre II). D'après la modification des NTC par le surfactant polymérique PVP, une image AFM d'un nanotube modifié a été prise pour une mesure dimensionnelle comparative, afin de confirmer la présence de la PVP sur la surface de NTC après la modification (Figure III.16.b).

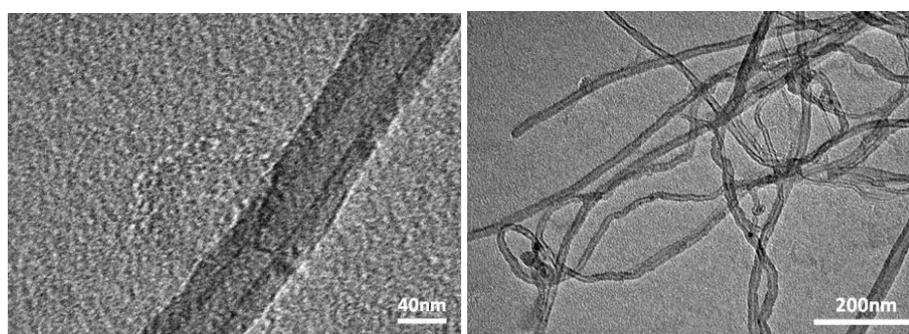


**Figure III.16 :** Des images d'AFM en mode « tapping » pour des nanotubes de carbone individuels déposés à partir des dispersions de NTC sur des substrats de meca avec (a) nanotube individuel sans modification et (b) nanotube individuel après la modification par la PVP. A la droite de chaque image, nous présentons les profils de hauteur correspondants aux différentes lignes indiqués sur chaque image.

Il est clair que le diamètre et la longueur de ce nanotube modifié sont respectivement de l'ordre de 49 nm et 1,3 μm, comme montré sur le profil de hauteur présenté à la droite de l'image. En conséquence, par une simple comparaison du diamètre des nanotubes observés avant et après la modification, il est clair que le nanotube modifié montre un diamètre (49 nm) relativement plus supérieur à celui observé pour le nanotube non modifié (13 nm); ceci est dû à la présence des molécules de la PVP sur la surface du nanotube modifié, résultant dans l'augmentation du diamètre de ce dernier. Cette observation montre que les nanotubes de carbone (NTC) ont été bien modifiés par le surfactant polymérique PVP. En plus, le même résultat a été trouvé par les observations du TEM (voir le paragraphe suivant).

#### **III.2.2.4 Microscopie électronique à transmission**

La morphologie des NTC/PVP a été visualisée en utilisant la microscopie électronique à transmission (TEM). Des images typiques du TEM, à petit et grand grossissement, pour les NTC/PVP sont présentées dans la Figure III.17. Les NTC/PVP montrent un diamètre de 40-50 nm qui est relativement plus large que celui des NTC non modifiés (15 – 20 nm). Cette augmentation du diamètre indique que les molécules de la PVP forment une couche épaisse sur la surface des NTC, confirmant leur fonctionnalisation.



*Figure III.17: Images du TEM pour les NTC modifiées avec (a) faible grossissement et (b) grand grossissement.*

#### **III.2.2.5 Analyse thermogravimétrique**

Des études qualitatives et quantitatives ont été effectuées par les analyses thermogravimétriques (ATG) sur des échantillons de poudre de NTC modifiés et non modifiés, et les résultats ont été comparés avec ceux obtenus pour le surfactant polymérique PVP. Les analyses d'ATG ont été effectuées dans les deux environnements, l'air et l'azote. L'objectif de cette étude est multiple. i) vérifier l'existence de la PVP sur la surface des NTC; ceci peut être vérifiée par une simple comparaison entre les données de dégradation thermique de chaque produit et dans les deux environnements (air et azote), ii) étudier la stabilité thermique des NTC modifiés par la PVP dans l'air puis dans l'azote, afin de rétablir les conditions de préparation des nanocomposites polymères à base des NTC/PVP et comprendre l'effet de dispersion des NTC/PVP sur la stabilité thermique des nanocomposites polymères, dans les deux environnement d'étude et iii) estimer le

pourcentage de la PVP présente sur la surface des NTC après la modification; ceci peut être réalisé par l'étude des températures de décomposition complète de chaque produit et le calcul du résidu.

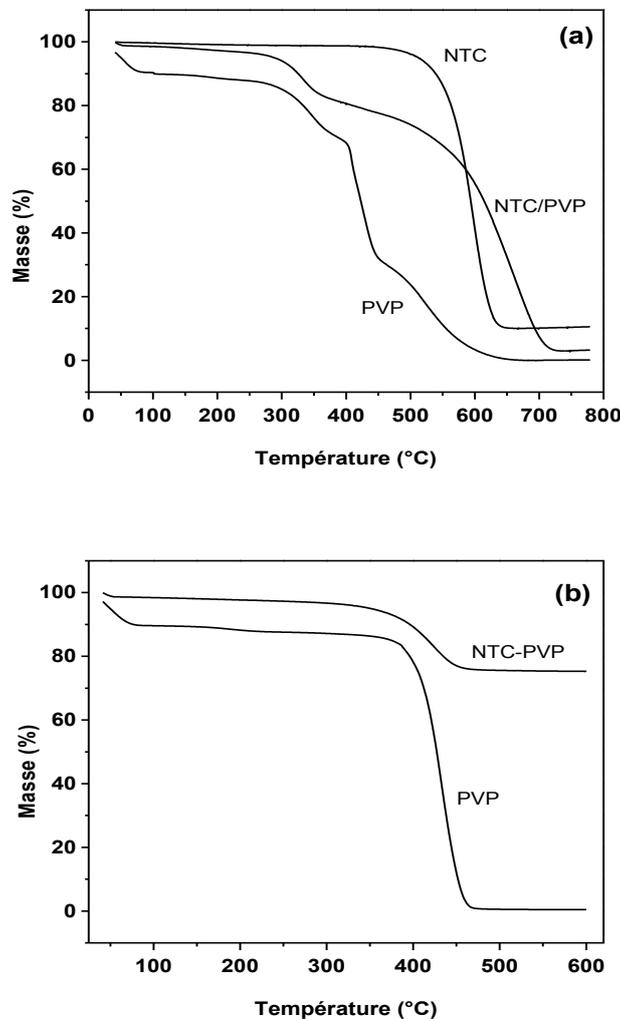


Figure III.18: Les courbes d'ATG des NTC vierges, la PVP pure et les NTC/PVP avec (a) sous air et (b) sous azote.

La Figure III.18.a montre les courbes thermo-grammes des NTC purs, la PVP vierge et les NTC/PVP, obtenus dans l'environnement d'air. D'après la Figure III.18.a, les NTC purs commencent à perdre la masse à une température de l'ordre de 550° selon un processus de combustion en une seule étape, formant du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). La décomposition thermique de la PVP se produit suivant un processus de plusieurs étapes. En revanche, la première étape est associée à l'élimination de l'eau piégée dans le réseau

polymérique à une température d'environ 100 °C; ceci est suivi par une seconde étape de décomposition thermique à une température d'environ 270 °C et deux étapes supplémentaires à 400 °C et 450 °C, qui sont toutes attribuées à la décomposition des éléments de la PVP [49]. Il est clair que la PVP a été complètement décomposée, en présence d'oxygène dans l'air, quand la température atteint 600 °C.

La décomposition des NTC/PVP montre deux étapes distinctes qui se produisent dans les gammes 270-400 °C et 450-700 °C. La première étape peut être attribuée à la décomposition de certains éléments de la PVP sur la surface des NTC, tandis que la deuxième étape peut être associée à la décomposition des éléments résiduels de la PVP qui sont encore présents sur la surface des NTC et aussi associée à la dioxydation des NTC, sous l'effet de l'oxygène. Il est à noter que la dioxydation complète des NTC dans le produit NTC/PVP a été un peu retardée par rapport à celle des NTC purs; ceci confirme que la présence des couches de PVP sur la surface des NTC retarde la réaction d'oxygène, à partir de l'air, avec les atomes de carbone, à partir des NTC (retardation du contact de flux de chaleur avec les atomes de carbone).

Dans l'ordre d'étudier aussi la stabilité thermique du produit des NTC/PVP dans un environnement inerte et aussi d'augmenter un peu la précision dans l'estimation du pourcentage massique de la PVP, présent sur la surface de NTC, des mesures d'ATG dans une atmosphère d'azote ont été effectuées sur les mêmes échantillons, qui ont été caractérisés dans l'environnement d'air. La Figure III.18.b montre les courbes de perte de masse des échantillons des NTC modifiés et non modifiés et celle de la PVP obtenues par chauffage dans une atmosphère d'azote. Comme montré dans la Figure III.18.b, après l'élimination de l'eau absorbée à basse température ( $\approx 100$  °C), la PVP commence à perdre sa masse à une température d'environ 350 °C et elle se décompose complètement à 470 °C. En comparaison, le produit des NTC/PVP montre une perte de masse seulement de  $\sim 20$  % à la température de 470 °C (c'est la température de la décomposition complète de la PVP vierge). En conséquence, cette perte de masse est associée directement à la décomposition des molécules de PVP présentes sur la surface des NTC. Par considération de la décomposition complète de la PVP à des températures de 600 °C et 470 °C respectivement dans l'air et l'azote, il est possible d'estimer approximativement le pourcentage massique de la PVP à 20 % (il est à noter que le pourcentage initial pendant l'étape de la modification a été choisi à 30 %).

### **III.3 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, les différents nanomatériaux utilisés dans cette étude comme des nanocharges de renforcement ou d'agents de nucléation pour les matrices polymères sont présentés en termes de leurs caractérisations, en utilisant une variété de techniques expérimentales.

Tout d'abord, nous avons réussi la préparation des nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène. Les nanofeuillets de graphène ont été obtenus en trois étapes principales : i) l'oxydation chimique du graphite naturel, en utilisant des acides forts et des agents d'oxydation, ce qui a permis l'obtention d'un produit d'oxyde de graphite de caractère hydrophilique, due à la formation des groupements d'oxygène pendant le processus d'oxydation, ii) l'oxyde de graphite obtenu a été exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonification dans l'eau distillée, résultant en une suspension colloïdale d'oxyde de graphène dans l'eau iii) ce dernier a été réduit chimiquement en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme un réducteur chimique pour désoxygéner les nanofeuillets d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène. En outre, le produit d'oxyde de graphite a été exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonification dans le DMF, résultant dans une suspension colloïdale d'oxyde de graphène dans le DMF. D'une variété des techniques de caractérisation, telles que la DRX, AFM, TEM, IRTF et ATG, ont confirmé que les nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène ont été bien formés en large quantité avec une haute qualité structurale, une épaisseur entre 0,95 – 1 nm et des dimensions latérales entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

Dans une deuxième partie, nous avons utilisé le surfactant polymérique polyvinyle pyrrolidone (PVP) pour une fonctionnalisation non-covalente des nanotubes de carbone multi-parois (NTC). Cette modification a été effectuée via un traitement de sonification des NTC dans une solution aqueuse en présence de la molécule de PVP, résultant en une adsorption physique de cette dernière sur la surface des NTC. Des tests de dispersion ont montré que les NTC modifiés par la PVP (NTC/PVP) présentent une grande stabilité dans l'eau et le DMF, en comparaison avec ceux non modifiés (NTC purs). L'utilisation d'une variété de techniques de caractérisation, telles que l'AFM, l'IRTF, le TEM et l'ATG a montré que les NTC ont été bien fonctionnalisés par la PVP via le mécanisme d'adsorption physique.

### Références du chapitre

1. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1558.
2. G. Wang, J. Yang, J Park et al. *J. Phys. Chem. C* (2008); **vol. 112**: p. 8192.
3. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, al. *Nature Chemistry* (2009); **vol. 1**: p. 1403.
4. Chen W, Yan L, Bangal PR. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 19885.
5. Z.J. Fan, W. Kai, J. Yan et al. *ACS Nano* (2011); **vol. 5**: p. 191.
6. A. D. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney et al. *Nature* (2007); **vol. 448** : p. 457.
7. J.I. Parades, S. V. Rodil, A. M. Alonso, et al. *Langmuir* (2008); **vol. 24** : p. 10560
8. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett et al. *Nature* (2006); **vol. 442**: p. 282.
9. H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister et al. *J. Phys. Chem. B* (2006); **vol. 110**: p. 8535.
10. M. J. McAllister, J.L. Li, D. H. Adamson et al. *Chem. Mater.* (2007); **vol. 19**: p. 4396.
11. H. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 6515.
12. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen et al. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 2357.
13. S. Park, R.S. Ruoff. *Nat. Nanotechnol.* (2009); **vol. 4**: p. 217.
14. D. Chen, H. Zhu, T. Liu. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2010); **vol. 2**: p. 3702.
15. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 5.
16. R. Bandyopadhyaya, E. NativRoth, O. Regev et al. *Nano Lett* (2002); **vol. 2**: p. 25.
17. Y. Kang, T. A. Taton. *J. Am. Chem. Soc.* (2003); **vol. 125**: p. 5650.
18. L. Vaisman, H. D. Wagner, G. Marom, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2006); **vol. 128–130**: p. 37.
19. Z. Liu, X. M. Sun, N. R. Nakayama et al. *ACS Nano* (2007); **vol. 1**: p. 50.
20. R. N. Goyal, S. P. Singh *Carbon* (2008); **vol. 46**: p. 1544.
21. C.-Y. Hu, F.-Y. Li, R. b. Zhang et al. *J. Chin. Chem. Soc.* (2007); **vol. 54**: p. 559.
22. C.-Y. Hu, X. N. Liao, F.-Y. Li et al. *J. Chin. Chem. Soc.* (2007); **vol. 54**: p. 1471.
23. V. N. Khabashesku. *Russian Chemical Reviews* (2011); **vol. 80**: p. 705.
24. C. A. Dyke, James M. Tour. *J. Phys. Chem. A* (2004); **vol. 108**: p. 11151.
25. A. Star, J. F. Stoddart, M. Diehl et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2001); **vol. 40**: p. 1721.
26. M.J. O’Connell, P. Boul, L.M. Ericson et al. *Chem. Phys. Lett.*, (2001); **vol. 342**: p. 265.
27. M.S. Strano, C.M. Moore, M.K. Miller et al. *J. Nanosc. Nanotech.* (2003); **vol. 3**: p. 81.
28. Y. Huang , Y. Zheng, W. Song et al. *Composites: Part A* (2011); **vol. 42**: p. 1398.

29. N. Kocharova, T. Aaritalo, J. Leiro et al. *Langmuir* (2007); **vol. 23**: p. 3363.
30. J.-K. Lee, Y. Wu, R. W. Murray. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 403.
31. V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz et al. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 1379.
32. Y. Matsuo, S. Higashika, K. Kimura et al. Y. *J. Mater. Chem.* (2002); **vol. 12**: p. 1592
35. L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer et al. *J. Mater. Chem.* (2005); **vol. 15**: p. 974.
34. H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan et al. *Polymer* (2010); **vol. 51**: p. 1191.
35. M. Acik, C. Mattevi, C. Gong et al. *ACS Nano*, (2010); **vol. 4**: p. 5861.
36. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski et al. *Chem. Soc. Rev.* (2010); **vol. 39**: p. 228.
37. Z. Wang, X. Z. Tang, Z.-z. Yu et al. *Chinese J. Polymer Sci.* (2011); **vol. 29**: p. 368.
38. Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao et al. *ACS Nano* (2009); **vol. 3**: p. 411.
39. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje et al. *Nat. Nanotechnol.* (2008); **vol. 3**: p. 10.
40. Y. Geng, S. J. Wang, J. K. Kim. *J. Colloid Interface Sci.* (2009); **vol. 336**: p. 592.
41. C. Y. Su, A. Y. Lu, Y. Xu et al. *ACS Nano ACS Nano*, (2011); **vol. 5**: p. 2332.
42. H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi et al. *Materials Letters* (2010); **vol. 64**: p. 357.
43. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin et al. *ASC Nano* (2010); **vol. 4**: p. 4806.
44. P. Zhu, M. Shen, S. Xiao et al. *Physica B* (2011); **vol. 406**: p. 498.
45. A.S. Patole, S.P. Patole, H. Kang et al. *J. Colloid Int. Sci.* (2010); **vol. 350**: p. 530.
46. L.Q. Liu, A.H. Barber, S. Nuriel et al. *Adv. Funct. Mater.* (2005); **vol.15**: p. 975.
47. V. A. Davis, A. N. G. P. Vasquez, M. J. Green et al. *Nat Nanotechnol.* (2009); **vol. 4**: p. 830.
48. M. F. Islam, E. Rojers, D. M. Bergey et al. *Nano Lett.* (2003); **vol. 3**: p. 269.
49. J. Wu, F. Qin, Z. Lu et al. *Nanoscale Res. Lett.* (2011); **vol. 6**: p. 66.

## **Chapitre IV**

---

### **Étude des nanocomposites à matrices polypropylène et poly(fluorure de vinylidène) renforcés par des nanofeuillets de graphène**

---

**Chapitre IV: Etude des nanocomposites à matrices polypropylène et poly(fluorure de vinylidène) renforcés par des nanofeuillets de graphène**

	<b>Résumé.....</b>	<b>120</b>
<b>IV.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>153</b>
<b>IV.2</b>	<b>Présentation des systèmes nanocomposites.....</b>	<b>154</b>
<b>IV.3</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>155</b>
<b>IV.3.1</b>	<b>Caractérisation structurale des nanocomposites à matrices PP et PVDF ...</b>	<b>155</b>
IV.3.1.1	Analyse par diffraction des rayons X .....	155
IV.3.1.2	Observations par microscopie électronique à balayage .....	158
<b>IV.3.2</b>	<b>Propriétés des nanocomposites à matrice PP.....</b>	<b>160</b>
IV.3.2.1	Paramètres de fusion et de cristallisation .....	160
IV.3.2.2	Comportement de cristallisation.....	161
IV.3.2.3	Comportement de fusion .....	163
IV.3.2.4	Pourcentage de cristallinité .....	165
IV.3.2.5	Stabilité thermique .....	166
IV.3.2.6	Propriétés mécaniques en traction.....	169
IV.3.2.7	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	172
<b>IV.3.3</b>	<b>Propriétés des nanocomposites à matrice PVDF .....</b>	<b>177</b>
IV.3.3.1	Paramètres de fusion et de cristallisation .....	177
IV.3.3.2	Comportement de cristallisation.....	178
IV.3.3.3	Comportement de fusion .....	180
IV.3.3.4	Pourcentage de cristallinité .....	182
IV.3.3.5	Stabilité thermique .....	184
IV.3.3.6	Propriétés mécaniques en traction et en flexion.....	189
IV.3.3.7	Propriétés rhéologiques dynamiques.....	194
<b>IV.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>201</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>203</b>

## Résumé

Dans ce chapitre, les propriétés structurales et physico-chimiques des nanocomposites polymères à matrice PP et PVDF chargées de nanofeuillets de graphène (NFG) seront présentées et analysées. Ces deux séries de systèmes nanocomposites ont été fabriquées par le procédé d'extrusion, en utilisant une micro-extrudeuse baxis (les conditions de mise en forme sont décrites dans le Chapitre II).

Les deux séries de nanocomposites ont été étudiées séparément avec l'utilisation de plusieurs fraction massique de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 % pour les nanocomposites à matrice PP et 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 % pour les nanocomposites à matrice PVDF), afin d'étudier l'effet du taux de chargement sur les propriétés physico-chimiques et analyser le seuil percolation rhéologique. La structure, la morphologie de ces nanocomposites ont été évaluées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La dispersion/distribution des nanofeuillets a été analysée par les mesures rhéologiques dynamiques à faible déformation. Les propriétés thermiques (stabilité thermique), thermodynamiques (comportement de fusion et de cristallisation) et mécaniques (traction et flexion) ont été évaluées et analysées. Les propriétés sélectionnées ont été largement améliorées avec l'augmentation du pourcentage de graphène dans les deux nanocomposites (PP-NFG et PVDF-NFG); ceci est dû à la bonne qualité de dispersion/distribution des nanofeuillets du graphène au sein de chaque matrice polymère et à la forte interaction entre les nanofeuillets et les chaînes polymères. Cette étude a montré l'efficacité du graphène comme charge pour atteindre des propriétés spécifiques importantes dans des nanocomposites avec une fraction du graphène très faible. Les améliorations obtenues au niveau des propriétés des nanocomposites peuvent élargir le champ d'application des polymères thermoplastiques dans les domaines industriels. Les résultats présentés ont fait l'objet de deux articles dans des journaux internationaux avec comité de lecture.

## **IV.1 Introduction du chapitre**

Due à leurs propriétés mécaniques, électriques, optiques et thermiques uniques, les divers dérivés du carbone tels que le diamant, le graphite, le graphène et fullerène avec diverses formes géométriques (sphérique, ellipsoïdale, empilée, planaire et cylindrique) ont attiré un énorme intérêt à partir de deux points de vue; scientifiques et d'ingénierie. Ils ont des applications potentielles dans les domaines de l'électronique, les capteurs, les actionneurs, les cellules solaires, le stockage des données, l'optique et la photonique, des applications médicales et biologiques, l'ingénierie du textile et les nanocomposites fonctionnels [1-13].

Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanofeuillets du graphène (NFG) sont d'intérêt particulier dans le domaine de développement des nanocomposites polymères (NCP) de hautes performances dues à leurs grandes surfaces spécifiques et leurs excellentes propriétés mécaniques et thermiques [14-19]. Cependant, des efforts importants ont été consacrés à développer des alternatives pour réduire le coût de production de telles charges et optimisation de conditions de mélange pour atteindre une dispersion/distribution et l'orientation de ces nanocharges au sein de différentes matrices.

Afin de préparer des nanocomposites polymère/graphène de hautes performances, les facteurs clés pour assurer le transfert des propriétés exceptionnelles du graphène à la matrice sont : i) la bonne dispersion/distribution des nanofeuillets individuels dans la matrice et ii) le fort degré d'interaction entre les nanofeuillets et les chaînes macromoléculaires de la matrice [20-21]. Cependant, les nanofeuillets du graphène ont une forte tendance à s'agglomérer ou à se ré-arranger en structure du graphite, en raison de leurs surfaces hydrophobiques et les fortes interactions de Van der Waals [22], et il est très difficile de les ré-exfolier en des nanofeuillets individuels pendant le mélange avec un polymère; ce qui peut limiter l'amélioration des propriétés des nanocomposites. Cependant, différentes voies ont été développées dans l'objectif de surmonter ces difficultés [13;20;23-25].

Le mélange en solution, la polymérisation in-situ et le mélange à l'état fondu (extrusion) sont les techniques les plus utilisées pour produire des nanocomposites multifonctionnels polymère-graphène, et différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour évaluer l'état de dispersion/distribution des nanofeuillets du graphène dans le matériau polymère telles que la diffraction des rayons-X, les observations microscopiques

et les mesures rhéologiques dynamiques [13;20;25-28] Il a été démontré que les méthodes de mélange en solution et la polymérisation in-situ constituent les méthodes les plus efficaces pour la fabrication des nanocomposites polymères avec des propriétés spécifiques, en utilisant de faibles fractions du graphène [13;20;26-28]. Néanmoins, des limitations économiques et environnementales rendent l'utilisation de ces techniques moins désirable [25], ainsi que leurs taux de production reste limité à l'échelle du laboratoire et n'en pas à l'échelle industrielle où les nanocomposites polymères peuvent avoir des champs d'application plus larges.

Les nanocomposites basés sur le graphène comme charge de renforcement ne sont pas encore beaucoup étudiés. La possibilité de production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sous forme une poudre, nous permet d'utiliser les techniques d'extrusion conventionnelles pour la production des nanocomposites de hautes performances à faible fraction du graphène. En comparaison avec les techniques de polymérisation in situ et le mélange en solution, le mélange à l'état fondu (extrusion), en utilisant des grades polymériques commerciales et des appareillages de mélange classiques, comme la micro-extrudeuse et le mélangeur, est plus attractif parce que cette approche offre aux expérimentateurs de nombreux avantages concernant la sélection des grades de polymères et le choix du contenu du graphène. Ces approches ouvrent la voie vers la réalisation des nano-composites de hautes qualités structurales contenant des feuillettes de graphène dispersés dans des matrices thermoplastiques.

## **IV.2 Présentation des systèmes nanocomposites**

Ce chapitre fait l'objet de l'étude de deux séries de systèmes nanocomposites; PP-NFG et PVDF-NFG qui ont été fabriquées par le procédé d'extrusion. Le Chapitre II décrit en détail les conditions de mise en œuvre, la nomenclature des formulations et les compositions massiques de chaque série. Au cours de cette étude chaque échantillon nanocomposite est référencé par la notation «  $Y$ -NFG $X$  » avec  $Y$  présente la matrice PP ou PVDF et  $X$  présente la fraction massique du NFG dans chaque formulation ( $X= 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2$  ou  $3$  % dans les nanocomposites à matrice PP et  $X= 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3$  et  $4$  % dans les nanocomposites à matrice PVDF).

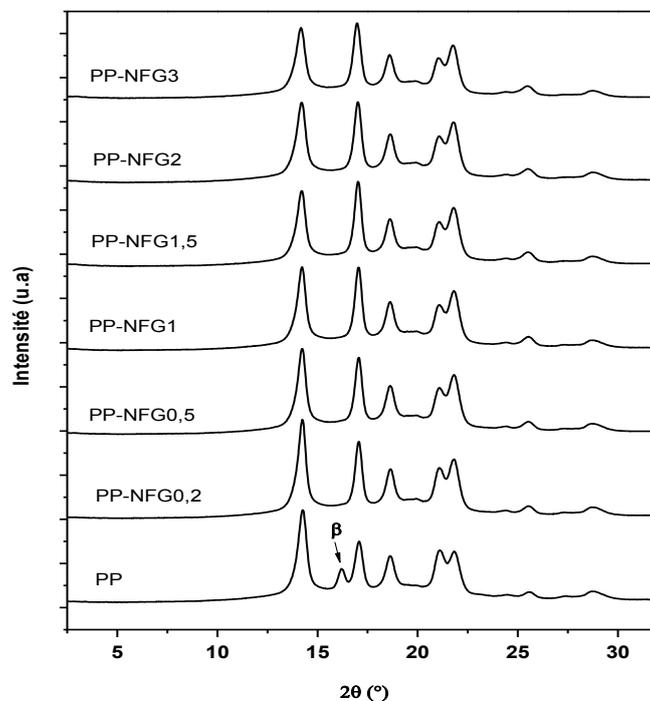
### IV.3 Résultats et discussions

#### IV.3.1 Caractérisation structurale des nanocomposites à matrices PP et PVDF

Deux techniques ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure des nanocomposites étudiés dans ce chapitre: la diffraction des rayons X (DRX) et le microscope électronique à balayage (MEB).

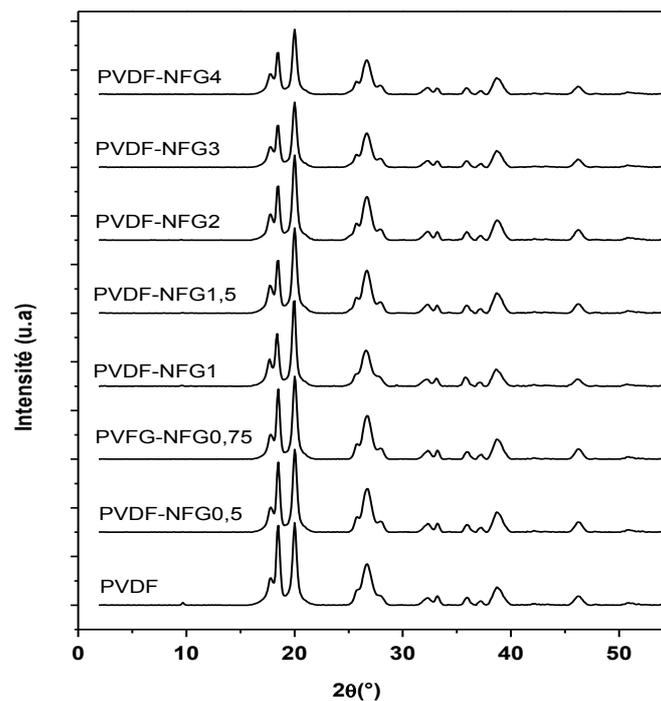
##### IV.3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

L'objectif d'utilisation de la technique de DRX dans la caractérisation des systèmes nanocomposites est double. Premièrement, pour vérifier l'état de dispersion des nanofeuillets du graphène (NFG) dans les matrices polymères et deuxièmement pour évaluer les effets de NFG sur la microstructure cristalline des matrices polymères dans les nanocomposites. Quand ils sont dispersés dans une matrice polymère, les nanofeuillets de graphène (NFG) ont la possibilité de se réarranger en structure de graphite et réduit les propriétés des nanocomposites.



**Figure IV.1** : Les spectres de la diffraction des Rayons-X (DRX) des nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %).

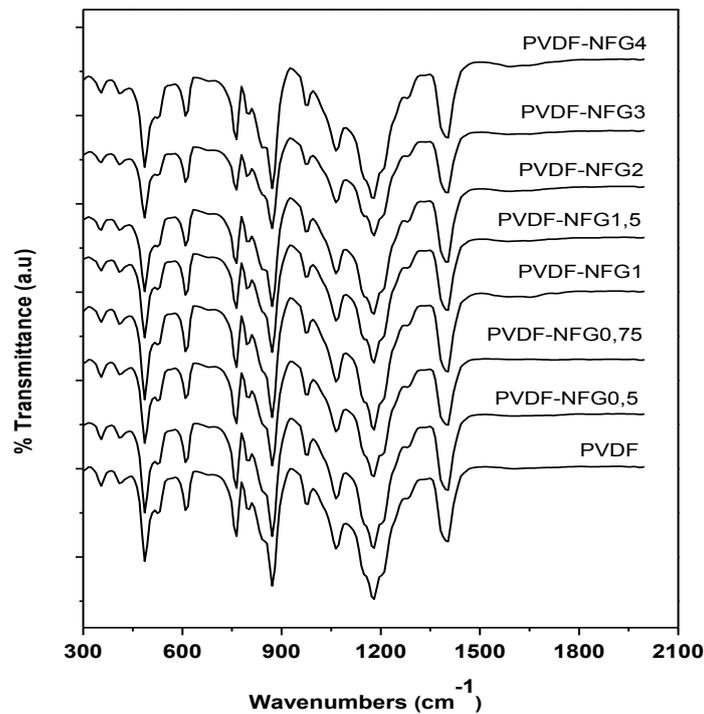
Pour les deux séries de nanocomposites à matrices PP (PP-NFG) et PVDF (PVDF-NFG) étudiés dans ce chapitre, chaque série a été caractérisé séparément, et les résultats obtenus pour les nanocomposites ont été comparés avec le polymère vierge. Les spectres de DRX obtenus sont présentés dans les Figure IV.1 et IV.2 respectivement pour les nanocomposites à matrice PP et PVDF. D'après les spectres des deux séries de nanocomposites et en comparaison avec ceux de polymères vierge (PP et PVDF), aucun pic correspond à la structure graphitique n'a été détecté. Cela indique que les nanofeuillets du graphène sont bien dispersés dans les matrices polymères sans formation de structures empilées. En conséquence, comme première indication, le procédé d'extrusion a présenté une méthode efficace pour maintenir l'exfoliation des nanofeuillets du graphène dans des matrices thermoplastiques qui appartiennent à deux classes de polymère polyoléfine et polaire.



*Figure IV.2 : Les spectres de la diffraction des rayons-X (DRX) des nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0.5 ; 0.75 ; 1 ; 1.5; 2 ; 3 et 4%).*

Par contre, dans les nanocomposites à matrice PP, la microstructure de cette dernière a été affectée par l'addition de NFG à partir de la première concentration massique ajoutée

(0.2%). Le PP est un polymère semi-cristallin présentant une variété de phases cristallines. D'après le spectre de DRX du PP pur (Figure IV.1), ce dernier présente les deux phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$ , avec des pics à  $2\theta = 14,1; 16,9; 21,2; 21,9; 25,5; \text{ et } 28,6^\circ$  correspondant respectivement aux plans (110), (040), (130), (111), (131) + (041), (150) + (060) et (220) de la phase cristalline  $\alpha$  [29]. Le pic de faible intensité à  $2\theta = 16,2^\circ$  correspond au plan (300) de la phase cristalline  $\beta$  du PP [30]. Dans les échantillons nanocomposites, l'addition de NFG à la matrice PP a induit un changement dans les conformations cristallines de ce dernier, résultant dans la disparition complète de la phase  $\beta$  et sa transformation en phase  $\alpha$ . Ces résultats sont en accord avec des études précédentes sur des nanocomposites PP/NTC [31-32]. Mais d'autres études ont montré que certains agents de nucléation peut favoriser la formation de la phase  $\beta$  dans des nanocomposites à matrice PP [30;33].



**Figure IV.3:** Les spectres d'IRTF des nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0.5 ; 0.75 ; 1 ; 1.5 ; 2 ; 3 et 4%).

Dans la série de nanocomposites à matrice PVDF, comme montré dans la Figure IV.2, le PVDF pur présente des pics prédominants à  $2\theta = 17,8; 18,4; 20,0 \text{ et } 26,6^\circ$ . Ces pics sont attribués aux plans cristallins de la phase  $\alpha$  dans le polymère semi-cristallin PVDF correspondant respectivement aux plans (020), (100), (110) et (021) avec un espacement  $d$

respectivement de 5,0; 4,96; 4,43; et 4,0 Å [34]. Cependant, dans les échantillons nanocomposites du PVDF aucun changement au niveau des phases cristallines n'a été observé, indiquant que la microstructure cristalline du PVDF n'a pas été affectée par l'addition de NFG pour les différentes concentrations massiques. Il est bien connu que le PVDF présente cinq polymorphes cristallins, référencées en  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$  et  $\zeta$ , les polymorphes  $\alpha$  et  $\beta$  sont les plus courantes [35-36]. La phase  $\alpha$  a une maille élémentaire monoclinique avec une conformation de chaîne *Trans-Gauche-trans-Gauche* (TGTG), elle est généralement produite durant la cristallisation du PVDF à partir de son état fondu [37]. La phase  $\beta$  de comportement piézoélectrique et pyroélectrique à maille élémentaire orthorhombique avec une conformation de chaîne *Trans-Trans-Trans-Trans* (TT), peut être obtenue après un traitement spécial [35-36]. Il a été rapporté que l'addition de nanocharges dans la matrice PVDF peut induire la phase piézoélectrique  $\beta$ . En général l'incorporation des agents de nucléation, comme les nanotubes de carbone (NTC) ou des particules d'argile, dans la matrice PVDF via l'approche d'extrusion à l'état fondu ne peut pas induire le comportement piézoélectrique dans le polymère PVDF [38].

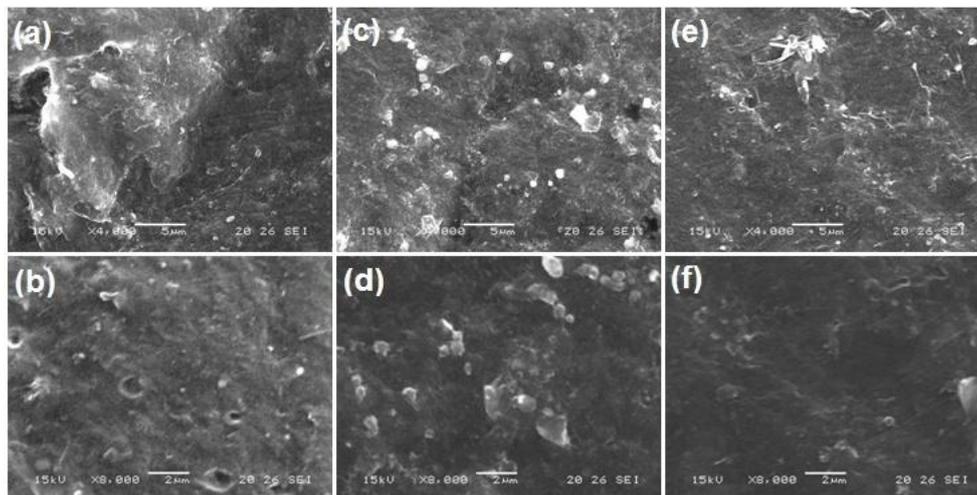
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour confirmer les résultats de DRX au niveau de phases cristallines présentes dans les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques de NFG. La Figure IV.3, montre les spectres obtenus pour le PVDF pur et ses nanocomposites à base de NFG. D'après la Figure, aucune différence n'a été observée entre les spectres du PVDF pur et ses nanocomposites, où tous les échantillons présentent la phase dominante  $\alpha$ , qui est généralement caractérisé par les bandes de transmission à 973; 795; 764; 615 et 530  $\text{cm}^{-1}$  [34]. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par DRX (Figure IV.2), où les deux techniques ont montré que la structure cristalline n'a pas été affectée par l'addition de NFG dans la matrice PVDF.

#### **IV.3.1.2 Observations par microscopie électronique à balayage**

La microstructure et la dispersion des nanofeuillets du graphène dans une matrice polymère sont très cruciales afin de réaliser des matériaux nanocomposites à haute performance. Ainsi, il y a plusieurs groupes de recherche qui mettent l'accent sur l'étude de la structure morphologique des nanocomposites polymères à base de nanofeuillets du graphène en utilisant la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) [20;27;39-41]. La technique du MEB a été utilisée pour évaluer la morphologie et l'état de

la dispersion des NFG dans les nanocomposites PP-NFG et PVDF-NFG. A ce fait, des photographies du MEB ont été prises à différentes fractions massique du graphène et à différents niveaux de grossissement pour les deux séries de systèmes nanocomposites (PP-NFG et PVDF-NFG).

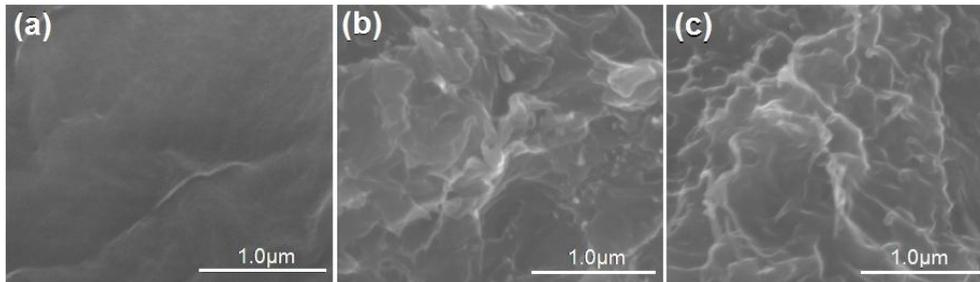
La Figure IV.4 montre des images du MEB obtenues à partir de la surface latérale des films nanocomposites de PP-NFG contenant des fractions massiques de NFG de 1; 1,5 et 2 %. En effet, une dispersion homogène de NFG au sein de la matrice PP peut être observée, avec cependant la présence de quelques agrégats de NFG sur la surface des films. Ceci a indiqué que les NFG peuvent être dispersés/distribués au sein de la matrice polyoléfine PP via le procédé de mélange à l'état fondu.



**Figure IV.4:** Des petites (gauche) et des grandes (droite) grossissements des images du MEB obtenues à partir de la surface latérale des films nanocomposites PP-NFG avec (a,b) PVDF-NFG1, (c,d) PVDF-NFG1,5 et (e,f) PVDF-NFG2.

D'autre part, la Figure IV.5 montre des images du MEB obtenues à partir de la surface cryo-fracturée d'un film de PVDF pur et des films nanocomposites de PVDF-NFG contenant des fractions massiques de NFG de 1 et 3 %. Il peut être vu que la surface fracturée du PVDF pur est légèrement plate et lisse (Figure IV.5.a). En revanche, les images de matériaux nanocomposites montrent que les nanofeuillets du graphène sont totalement exfoliés et bien dispersés (Figures IV.5.b et IV.5.c). D'autant plus, il est clair

que les NFG sont aléatoirement dispersés au sein de la matrice montrant une structure froissée qui est généralement reliée à l'épaisseur la plus fine des nanofeuillets. En effet, la dispersion aléatoire et la structure froissée des nanofeuillets sont des facteurs importants pour l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux nanocomposites [20]



**Figure IV.5:** Des images du MEB obtenues à partir de la surface cryfracturé des films nanocomposites de PVDF-NFG avec (a) PVDF pur, (b) PVDF-NFG1, (c) PVDF-NFG3.

### **IV.3.2 Propriétés des nanocomposites à matrice PP**

#### **IV.3.2.1 Paramètres de fusion et de cristallisation**

La calorimétrie différentielle à balayage est très utilisée pour mesurer la température de cristallisation et de fusion des polymères; elle est aussi employée pour déterminer leur degré de cristallinité. En général, les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques semi-cristallins sont fortement reliées à leur microstructure interne et la cristallinité [42-43]. Cependant, le comportement de cristallisation et de fusion des systèmes nanocomposites à matrice PP a été étudié, dans des conditions non-isothermiques, en fonction du taux de chargement de NFG.

Afin d'analyser l'effet des NFG sur les paramètres de fusion et de cristallisation du PP, nous avons effectué des cycles chauffage/refroidissement/chauffage avec la même vitesse de 10°C/min. Cependant avant de réaliser l'analyse nous nous sommes affranchis de l'histoire thermique des échantillons, parce après l'extrusion, les échantillons nanocomposites ont cristallisé à la température ambiante. Les enregistrements ont été faits des données de cristallisation et de fusion à partir du premier cycle de refroidissement et le deuxième cycle de chauffage, tandis que le premier cycle de chauffage a été utilisé pour effacer l'histoire thermique des échantillons. Pour ce faire, chaque échantillon a été chauffé

de 25° à 200 et maintenu à cette température pendant 5 min, afin que les échantillons cristallisent dans les mêmes conditions.

Les résultats obtenus en terme de cristallisation (premier cycle refroidissement) et de fusion (deuxième cycle de chauffage) de la matrice PP et ses nanocomposites à différentes fractions massiques de NFG (de 0,2 à 3%) sont présentés dans les Figures IV.6 et IV.7. A partir de ces courbes, les paramètres de cristallisation et de fusion pour le PP non-chargé et ses nanocomposites tels que les températures de cristallisation et de fusion, les enthalpies de cristallisation et fusion et le taux de cristallinité ont été extraits. Dans le Tableau IV.1 nous présentons les valeurs obtenues pour chaque paramètre pour la matrice PP et ses nanocomposites. Les méthodes d'extraction de ces paramètres sont données dans le Chapitre II. Nous avons évalué l'influence de l'addition des NFG sur chaque paramètre, afin de comprendre les effets de NFG sur la nucléation des chaînes du PP.

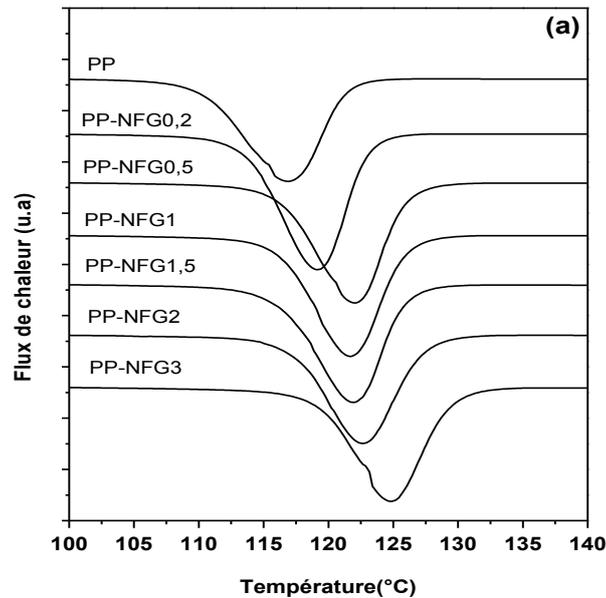
#### **IV.3.2.2 Comportement de cristallisation**

Les courbes endothermiques de cristallisation enregistrées à partir du premier cycle de refroidissement sont présentées dans la Figure IV.6. La variation de la température de cristallisation ( $T_c$ ) des nanocomposites à matrice PP en fonction du taux de chargement de NFG est montrée sur la Figure IV.8.a.

La  $T_c$  du PP non-chargé a été observée à 116,9 °C. Pour les échantillons nanocomposites, les résultats obtenus montrent que la  $T_c$  a été augmentée avec l'augmentation du contenu des NFG. Par exemple, le nanocomposite contenant une fraction massique de 3 % des NFG (PP-NFG3) montre une  $T_c$  de 124,85°C. La  $T_c$  observée pour l'échantillon PP-NFG0,5 (122,07 °C) est relativement supérieure à celle des échantillons PP-NFG1 (121,07) et PP-NFG1,5 (121,87 °C). On peut remarquer que l'augmentation de  $T_c$  est stable pour des concentrations de NFG comprises entre 0,5 et 2 % ce qui suppose que le seuil de percolation se situe entre ces deux valeurs. Ce point sera discuté dans la section rhéologie.

Cette augmentation de  $T_c$  avec l'augmentation du contenu de NFG indique que les NFG jouent un rôle d'agents de nucléation des chaînes de la matrice PP due à la présence des interactions significatives entre les chaînes du polymère et la surface des NFG résultant dans un effet de nucléation hétérogène de NFG, ce qui facilite la cristallisation du PP lorsque les échantillons nanocomposites sont refroidis à partir de températures relativement élevées [44]. Par exemple l'effet de nucléation d'addition de 3 % de NFG est

déecté par une augmentation de la température de cristallisation de 8 ° C. Ce comportement a été précédemment rapporté dans la littérature pour des nanocomposites à matrice PP en utilisant différents types de charges [45-47].



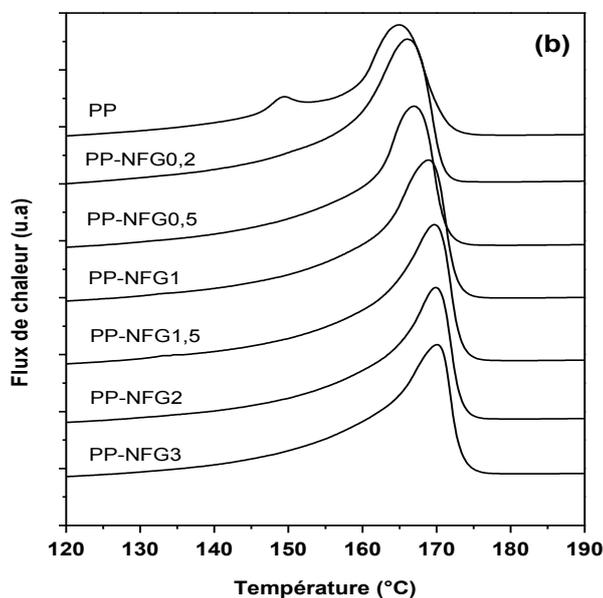
**Figure IV.6:** Des courbes endothermiques de cristallisation pour les nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), (à un taux de refroidissement de 10 °C/min).

L'enthalpie du pic associé à la cristallisation ( $\Delta H_{cris}$ ) en fonction de la fraction massique de NFG est présentée sur la Figure IV.8.b. L'enthalpie de cristallisation du PP non-chargé est de 97,14 J/g. dans les nanocomposites, l'enthalpie de cristallisation a été légèrement augmentée en comparaison avec celle du PP non-chargé et atteint une valeur maximale de 104,82 J/g qui a été observée dans le système PP-NFG3.

En plus, l'augmentation de  $\Delta H_{cris}$  est plus significative pour les concentrations de NFG entre 0,2 (97,68) et 1 % (103,32) puis elle se stabilise dans les systèmes nanocomposites contenant des concentrations de NFG comprises entre 1 et 3 %. Ceci peut être lié à la concentration seuil de percolation qui a été aussi observé dans la variation de la température de cristallisation (Figure IV.8.a). L'augmentation de  $\Delta H_{cris}$  a été engendrée par l'effet de nucléation de NFG dans les systèmes nanocomposites.

### IV.3.2.3 Comportement de fusion

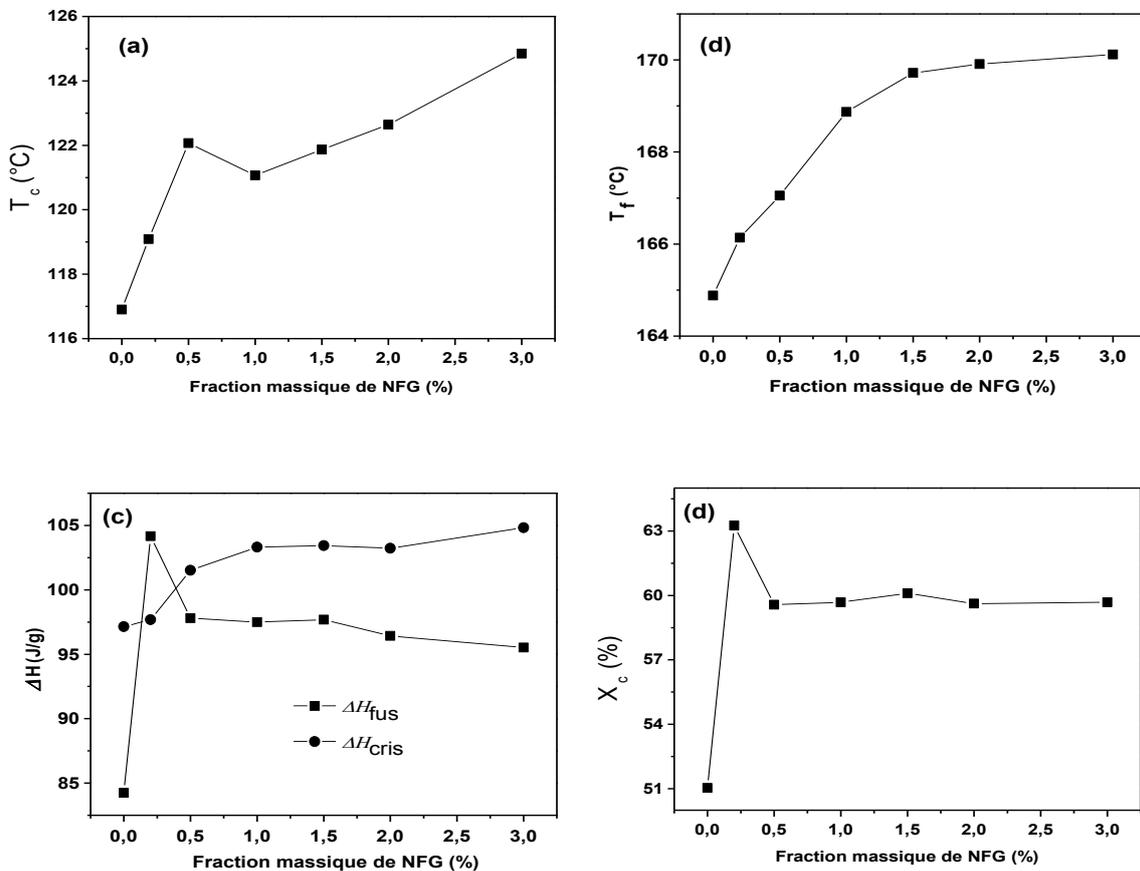
La Figure IV.7 montre les courbes de fusion de PP et ses nanocomposites à différentes concentrations de NFG. Les résultats obtenus montrent deux différences importantes entre le PP non-chargé et ses nanocomposites. Premièrement, le PP vierge présente deux principaux pics de fusion, tandis que tous les systèmes nanocomposites ne présentent qu'un seul pic de fusion. Deuxièmement, une augmentation importante de la température de fusion ( $T_f$ ) a été observée dans les échantillons nanocomposites (Figure IV.8.c)



**Figure IV.7:** Les courbes exothermiques de fusion des nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), (à un taux de refroidissement de 10 °C/min).

Les résultats de XRD montrent que le PP présente deux phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure IV.1), ces résultats ont été aussi observés dans les courbes de fusion pour le PP vierge (Figure IV.7). Cependant, le pic de fusion observé à 164,88 ° C est attribué à la fusion de la phase  $\alpha$ , tandis que le pic observé à 147,45 ° C est attribué à la fusion de la phase  $\beta$ . Dans les thermo-grammes de fusion pour les systèmes nanocomposites, un seul pic est présent. Ce qui indique l'absence totale de la phase  $\beta$  dans tous les systèmes nanocomposites à différentes fraction massiques de NFG [42]. Ces résultats, en terme de

phases cristallines en présence, ont été aussi confirmés par les données de DRX (Figure IV.1) où les deux phases cristallines  $\alpha$  et  $\beta$  sont présentées dans la matrice PP extrudée et l'absence de la phase  $\beta$  dans tous les systèmes nanocomposites.



**Figure IV.8:** Les paramètres de cristallisation et de fusion pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG avec (a) la température de cristallisation ( $T_c$ ), (b) les enthalpies de cristallisation ( $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ), (c) la température de fusion ( $T_f$ ), et (d) le taux de cristallinité ( $X_c$ ).

La présence des NFG a transformé la phase  $\beta$  en  $\alpha$  et a augmenté la température de fusion de la phase  $\alpha$ . Les nanofeuillets dispersés ont été préférentiellement localisés dans les phases cristallines du PP, avec un passage additionnel dans la micro-extrudeuse, causant un réarrangement de ces phases, ce qui cause la transformation de la phase  $\beta$  en  $\alpha$ . Si on compare les températures de fusion de la phase  $\alpha$  dans les échantillons nanocomposites avec celles observées dans la matrice PP non-chargé (164,88 ° C), il ya une augmentation notable du point de fusion. Par exemple, dans le système PP-NFG3 il y a

une augmentation de 6 ° C en comparaison avec le PP. la variation de la température de fusion  $T_f$  en fonction de la fraction massique de NFG est donnée dans la Figure IV.8.c.

L'enthalpie de fusion  $\Delta H_{fus}$  ou chaleur de fusion du PP et ses nanocomposites a été calculée en intégrant les pics de fusion (Figure IV.8.b). La variation de  $\Delta H_{fus}$  en fonction du contenu de NFG est donnée dans la Figure IV.8.b. Le PP non-chargé présente une  $\Delta H_{fus}$  de 84,24 J/g; cette valeur a été calculée à partir du pic de fusion de la phase  $\alpha$  (164,88 ° C). Pour les échantillons nanocomposites, la  $\Delta H_{fus}$  a augmenté avec l'augmentation du contenu de NFG, avec une valeur maximale de 104,16 J/g a été observée pour l'échantillon PP-NFG0,5. Quand la concentration de NFG devient supérieure à 0,5 %, la  $\Delta H_{fus}$  se stabilise autour de la valeur de 97,0 J/g.

**Tableau IV.1** : Résumé des paramètres de cristallisation (Température de cristallisation,  $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation,  $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (la température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_{fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité,  $X_c$ , pour les nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %).

Fraction du NFG	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{cris}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fus}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PP	116,90	97,14	164,88	84,24	51,04
PP-NFG0,2	119,09	97,68	166,14	104,16	63,25
PP-NFG0,5	122,07	101,52	167,05	97,80	59,57
PP-NFG1	121,07	103,32	168,87	97,50	59,68
PP-NFG1,5	121,87	103,44	169,72	97,68	60,10
PP-NFG2	122,64	103,23	169,91	96,42	59,62
PP-NFG3	124,85	104,82	170,12	95,52	59,68

#### IV.3.2.4 Pourcentage de cristallinité

En utilisant les données de  $\Delta H_{fus}$ , prenant l'enthalpie de fusion de PP complètement cristallin qui est de 165 J/g [48] et en considérant la masse totale du polymère dans les échantillons nanocomposites, le taux de cristallinité ( $X_c$ ) a été calculé et présenté dans la Figure IV.8.d en fonction du pourcentage de NFG.

En raison de la faible fraction massique de NFG dans les échantillons nanocomposites, l'évolution du taux de cristallinité en fonction du contenu de NFG est semblable à celui de

$\Delta H_{fus}$ . Cependant, le  $X_c$  augmente avec l'augmentation du contenu de NFG dans les nanocomposites. En effet, le  $X_c$  augmente de 51,04 % pour le PP non-chargé à une valeur maximale de 63,25 % pour l'échantillon nanocomposite contenant une concentration massique de 0,5% de NFG. Quand la concentration de NFG dans les nanocomposites dépasse 0,5 % le  $X_c$  s'est stabilisé autour d'une valeur moyenne de 59,73 %. L'explication de cette stabilisation du  $X_c$  est que l'introduction de plus de nanofeuillets entrave la mobilité des chaînes et retarde la croissance cristalline.

**Tableau IV.1** : Résumé des paramètres de cristallisation (Température de cristallisation,  $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation,  $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (la température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_{fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité,  $X_c$ , pour les nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %).

Fraction du NFG	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{cris}$ (J/g)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_{fus}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PP	116,90	97,14	164,88	84,24	51,04
PP-NFG0,2	119,09	97,68	166,14	104,16	63,25
PP-NFG0,5	122,07	101,52	167,05	97,80	59,57
PP-NFG1	121,07	103,32	168,87	97,50	59,68
PP-NFG1,5	121,87	103,44	169,72	97,68	60,10
PP-NFG2	122,64	103,23	169,91	96,42	59,62
PP-NFG3	124,85	104,82	170,12	95,52	59,68

#### IV.3.2.5 Stabilité thermique

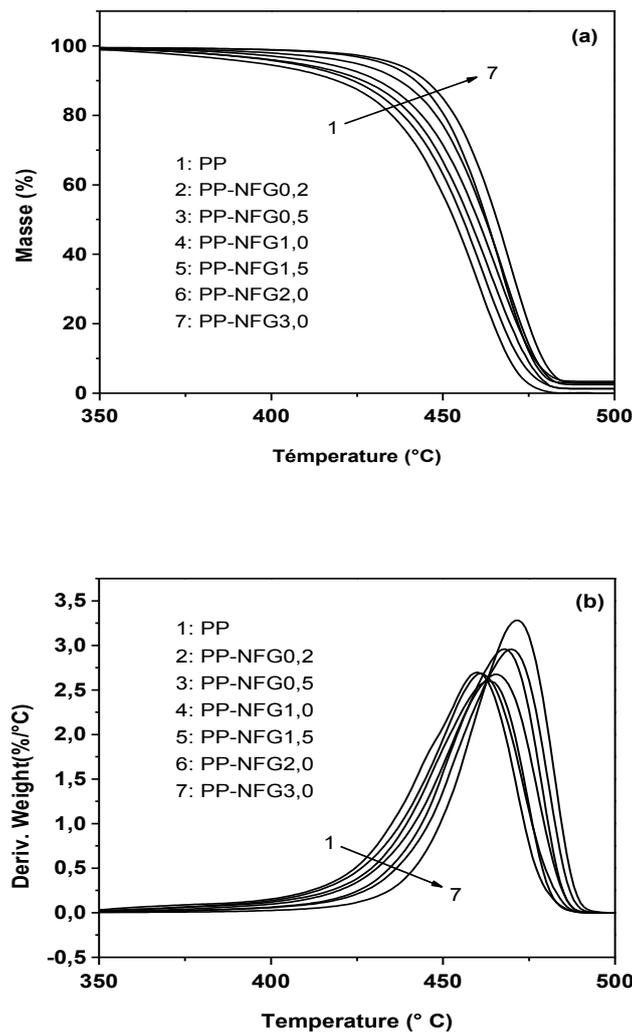
La stabilité thermique est une propriété importante pour les matériaux polymériques. En général, la dégradation thermique des polymères thermoplastiques peut être améliorée par l'addition des charges thermiquement stables. Les nanotubes de carbone (NTC) ont été largement utilisés comme des charges pour améliorer la stabilité thermique d'une variété de matrices polymères [49-51]. L'amélioration de la stabilité thermique est attribuée à l'empêchement de la diffusion des produits volatile dans les systèmes nanocomposites, et elle est fortement liée à l'interaction entre les chaînes du polymère et la surface des charges dispersées.

La stabilité thermique de nanocomposites polymères à base des NFG a attiré l'attention des chercheurs scientifiques parce que les nanofeuillets de graphène (NFG) ont une très bonne stabilité thermique autour de la température de mise en œuvre de la plupart des élastomères et les thermoplastiques techniques [26;52-53]. Il a été reporté que les nanocomposites polymères à base du graphène ou ses dérivés, présentent une stabilité thermique plus large que celle des matrices polymères vierges, comme par exemple le PMMA [26], le PS [52] et le PVDF [53]. La structure de la matrice polymère et le niveau d'interaction interfaciale entre les NFG et les chaînes du polymère sont les facteurs les plus importants pour modifier la dégradation thermique des nanocomposites polymères chargés par les NFG.

La stabilité thermique du PP non-chargé et ses nanocomposites avec différentes fractions massiques des NFG a été étudiée par la détermination de leurs pertes de masses durant le chauffage en utilisant l'ATG. Dans la Figure IV.9, les courbes de pertes de masse (ATG) et la dérivée de perte de masse (DTG) de tous les échantillons sont présentés à une vitesse de chauffage de 10 ° C/min et sous une atmosphère d'azote.

Cependant, les températures correspondent à une perte de masse de 5 % ( $T_{5\%}$ ) et 15 % ( $T_{15\%}$ ) dans les courbes de l'ATG ainsi que la température maximale de décomposition ( $T_{max}$ ) dans les courbes de la DTG ont été extraites et présentées dans le Tableau IV.2. Les NFG préparés dans cette étude ont montré une bonne stabilité thermique au delà de la température de mise en œuvre du PP (Figure III.12). Ce comportement donne la possibilité d'incorporation des NFG dans le PP en utilisant le mélange à l'état fondu (extrusion) sans aucune dégradation notable. Les nanofeuillets de graphène thermiquement réduits [26] et les nanoplaquettes de graphène (NPG) [54] ont été déjà utilisés pour augmenter la stabilité thermique des matrices polymères. En effet, les résultats obtenus révèlent que la décomposition du PP non-chargé et ses nanocomposites se produit en une seule étape avec une température maximale de décomposition plus grande que 460 °C (Figures IV.9.a et IV.9.b). Les températures  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  du PP pur ont été observées respectivement à 396 °C et 428 °C, alors que ces températures ont été augmentées à 396 °C et 428 °C dans l'échantillon nanocomposite PP-NFG3 (Tableau IV.2). En conséquence, à partir de ces données il est clair que l'addition de NFG permet une augmentation remarquable de la stabilité thermique du PP à la première étape de dégradation. Cela signifie qu'il y a une bonne compatibilité entre NFG et PP. L'amélioration de la résistance à la dégradation thermique dans les systèmes nanocomposites peut être attribuée à l'empêchement de

diffusion des produits volatiles de la décomposition au sein des nanocomposites et il dépend fortement des interactions entre les NFG et les chaînes du polymère. La variation du contenu de NFG montre certains effets sur le mécanisme et la cinétique de réaction pour des concentrations supérieures à 1,5 %, la forme des pics dans les courbes de DTG sont large au-delà de cette concentration. En conséquence, ces augmentations importantes peuvent élargir le champ d'application du PP.



*Figure IV.9: Les courbes de (a) l'analyse thermogravimétrique (ATG) et (b) l'analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) pour les nanocomposites PP-NFG avec les différentes fractions massiques des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), (à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans un environnement d'azote).*

#### **IV.3.2.6 Propriétés mécaniques en traction**

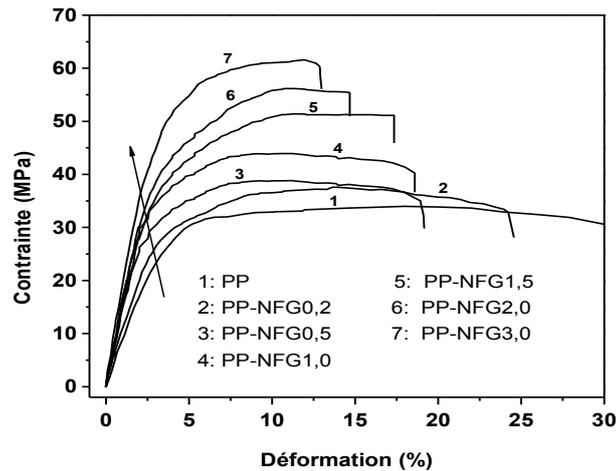
Le large rapport d'aspect et le fort module de Young d'un feuillet de graphène individuel devrait avoir un impact significatif sur le renforcement des propriétés mécaniques des nanocomposites polymères. Une bonne qualité de dispersion-exfoliation et une répartition homogène des NFG au sein de la matrice, ainsi que le niveau d'interaction interfaciale entre les NFG et la matrice polymère sont les points clés pour la réalisation des nanocomposites polymères avec des propriétés significativement améliorées.

Le comportement mécanique est fortement lié aux caractéristiques de cristallisation des matériaux polymères semi-cristallins, ainsi que à la variation de la température de cristallisation sous l'effet de l'addition des nanocharges [42-43]. Les premiers travaux sur l'amélioration des propriétés mécaniques de certaines matrices polymères par l'utilisation de dérivés de graphène comme nanocharges, en utilisant le procédé d'extrusion comme méthode de mélange, ont été basés sur l'utilisation des nonfeuilletés de graphène thermiquement réduit. Cependant, des améliorations significatives ont été réalisées à faible pourcentage du graphène [13;23]. Les résultats obtenus dans cette étude par l'incorporation des nanofeuilletés de graphène chimiquement réduit (NFG) dans une matrice de PP montrent des améliorations significatives des propriétés mécaniques des systèmes nanocomposites à très faible fraction massique de NFG.

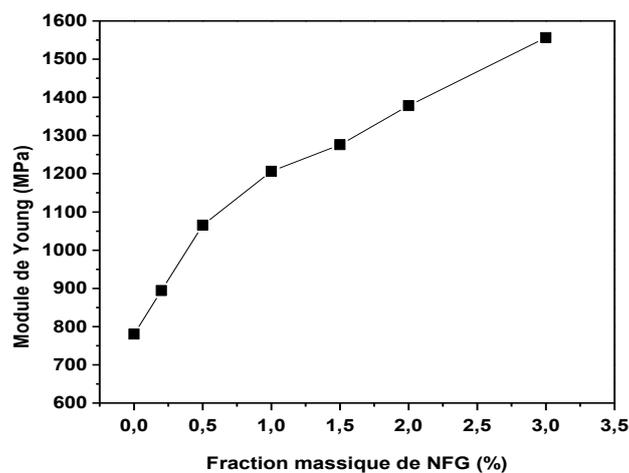
Les courbes typique de contrainte-déformation obtenues par les tests de traction uniaxial de la matrice PP non-chargé et de ses nanocomposites à différentes fractions massiques de NFG sont présentés sur la Figure IV.10. Il est clair que pour une valeur fixe de la déformation il y a une augmentation de la contrainte de traction avec addition du pourcentage de NFG; ce qui donne une augmentation significative de certaines propriétés de traction de la matrice PP.

Le module de Young ( $E$ ), la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) et l'allongement à la rupture ( $\varepsilon_b$ ) ont été extraits à partir des courbes de contrainte-déformation et sont récapitulés dans le Tableau IV.3. D'autant plus, l'évolution de ces propriétés ( $E$ ,  $\sigma_s$ ,  $\varepsilon_b$ ) en fonction de la fraction massique de NFG est illustrée sur les Figures IV.11 et IV.12. Les résultats obtenus montrent que le  $E$  et  $\sigma_s$  ont été augmentés progressivement avec l'augmentation du contenu de NFG, ceci est dû aux propriétés mécaniques élevées des nanofeuilletés de graphène. En effet, on peut observer que l'addition d'une quantité massique de 1 % de NFG, le  $E$  et  $\sigma_s$

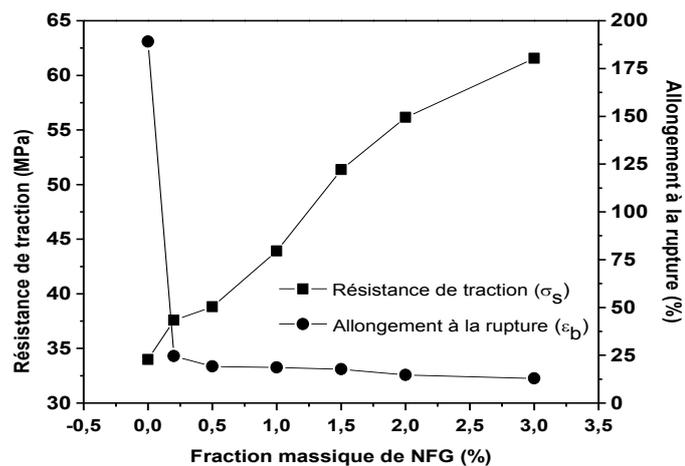
ont été augmentés respectivement de 64 % et 54 % en comparaison avec les valeurs de PP non-chargé et pour un pourcentage de 3 %, le  $E$  et  $\sigma_s$  du système nanocomposite PP-NFG3 ont été augmentés respectivement de 100 % et 81 %. En conséquence, l'augmentation du contenu de NFG résulte en une diminution dramatique de l'allongement à la rupture, même à des pourcentages très faible du graphène (0,2-0,5 %).



**Figure IV.10:** Les courbes typiques de contrainte-déformation obtenus en traction pour les nanocomposites PP-NFG avec les différentes fractions massiques des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %). À une vitesse d'étirage de 10 mm/min.



**Figure IV.11:** Variation du module de Young ( $E$ ) pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %).



**Figure IV.12:** L'évolution de la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) et l'allongement à la rupture ( $\epsilon_b$ ) pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %).

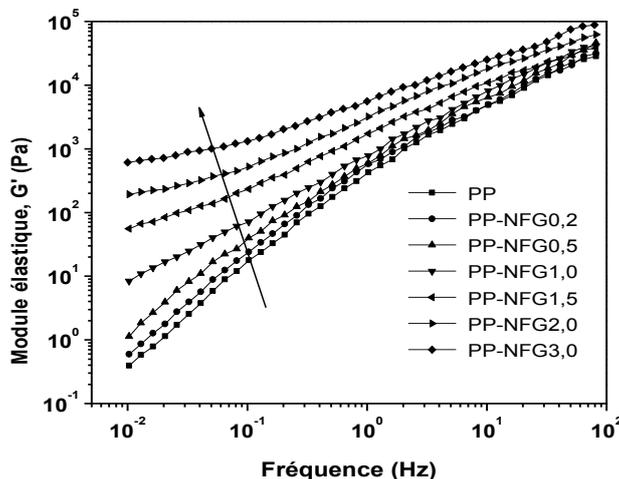
**Tableau IV.3:** Résumé des propriétés de traction (le module de Young,  $E$ , la résistance à la traction,  $\sigma_s$ , et l'allongement à la rupture,  $\epsilon_b$ ) et ses pourcentages d'augmentation (%) pour les nanocomposites PP-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %). Les valeurs ont été extraites à partir des courbes typiques de contrainte-déformation.

Fraction du NFG	$E$ (MPa)	% d'aug. de $E$	$\sigma_s$ (MPa)	% d'aug. de $\sigma_s$	$\epsilon_b$ (%)
PP	1154.48	-	33.98	-	279.91
PP-NFG0.2	1252.21	14.66	37.58	10.59	36.33
PP-NFG 0.5	1576.96	36.59	38.81	14.21	28.34
PP-NFG 1	1785.33	54.64	43.93	29.28	27.49
PP-NFG 1.5	1888.27	63.55	51.37	51.17	26.28
PP-NFG 2	2040.04	76.70	56.17	65.30	21.71
PP-NFG 3	2314.61	100.48	61.57	81.19	19.09

### IV.3.2.7 Propriétés rhéologiques dynamiques

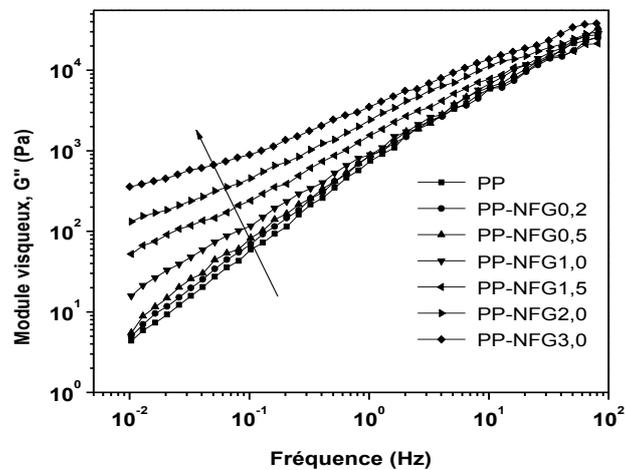
La fabrication des nanocomposites polymères en utilisant le graphène comme charge reste un défi en raison de la taille nanométrique des nanofeuillets. Le rapport d'aspect et la surface spécifique des NFG sont élevés; ce qui rend l'interaction entre les nanofeuillets très forte, résultant en une mauvaise qualité de dispersion des nanofeuillets au sein de la matrice polymère. Dans la procédure utilisée pour la préparation des nanocomposites PP-NFG, les nanofeuillets de graphène ont été obtenus séparément (Chapitre II) et leur incorporation dans la matrice PP, a été réalisée par la méthode mélange à l'état fondu (Chapitre II); ce qui augmente la difficulté à obtenir un réseau homogène.

Les propriétés rhéologiques dynamiques (les réponses viscoélastiques) de PP non-chargé et ses nanocomposites, ont été obtenues en utilisant une mesure de cisaillement oscillatoire. Ces mesures ont été effectués dans l'objectif de caractériser la qualité de la dispersion de NFG dans la matrice de PP, le degré d'interaction à l'interface NFG-chaines de PP et la définition de la structure du seuil de percolation rhéologique [55-57]. En plus, les mesures rhéologiques donnent des informations sur l'estimation de l'effet de l'addition de la charge sur les conditions de mise en œuvre des nanocomposites polymères [58-59].



**Figure IV.13:** Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), ( $T=200$  °C ;  $\varepsilon=2.5$  %).

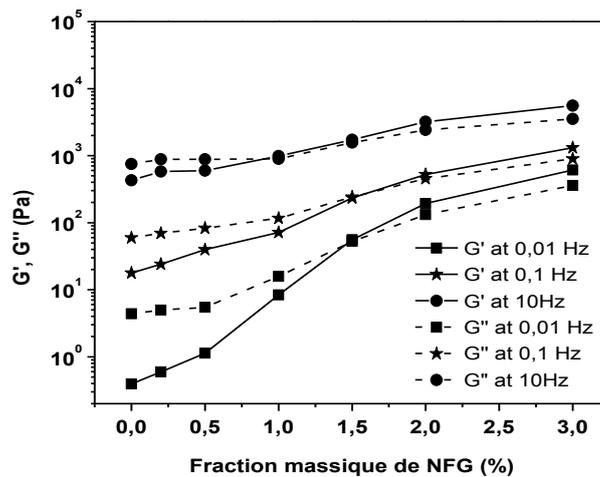
Le comportement viscoélastique de tous les systèmes nanocomposites de PP-NFG, a été caractérisé à la température de mise en œuvre de ces systèmes. Cependant des balayages en fréquence ont été appliqués à une déformation de 2,5 % pour laquelle nos systèmes nanocomposites présentent une réponse viscoélastique linéaire. En effet, le module de conservation ( $G'$ ) (le module élastique), le module de perte ( $G''$ ) (le module visqueux), l'angle de déphasage entre les deux modules ( $\text{Tan-}\delta$ ) et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) ont été mesurés en fonction de la fréquence dans les régions viscoélastiques linéaires.



**Figure IV.14:** Variation du module visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), ( $T=200\text{ °C}$  ;  $\varepsilon=2.5\text{ %}$ ).

La Figure IV.13 montre l'évolution du module de conservation ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour le PP non chargé et ses nanocomposites à différentes concentrations massiques des NFG. Il est clair que le  $G'$  des nanocomposites PP-NFG augmente avec l'augmentation du contenu massique des NFG dans toute la gamme de fréquence (0.01-100 Hz). A faible fréquence, les chaînes du PP non chargé sont totalement relaxées et montrent un comportement typique d'un homopolymère [23]. Dans les nanocomposites contenant un pourcentage de 0,2 et 0,5 % de NFG (PP-NFG0,2 et PP-NFG0,5), le  $G'$  a été légèrement augmenté mais les matériaux maintiennent le même comportement viscoélastique du PP non chargé; ce qui indique qu'une telle quantité de NFG (0,2-0,5%) est insuffisante pour restreindre les relaxations des chaînes du polymère. Quand le contenu de NFG devient

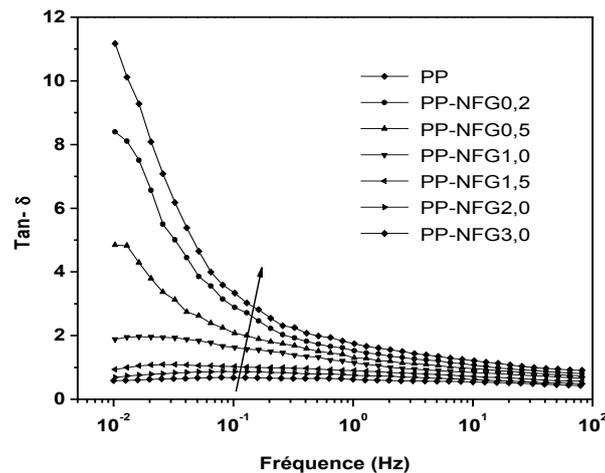
supérieur à 1 %, le  $G'$  a développé un plateau horizontal à basse fréquence; ce qui indique la présence d'une transition du comportement viscoélastique de type fluide à celui de type solide [23;55]. Ce comportement non-terminal, à basse fréquence, peut être attribué à la formation d'un réseau interconnecté des NFG dans la matrice polymère; ce qui mène à la restriction du mouvement des chaînes du polymère [60-63]. La fraction massique de 1% de NFG présente le point d'apparition du comportement de type solide; ce qui peut être lié au fait que l'interaction entre les nanofeuillets commence à dominer, conduisant à la percolation et à la formation d'une structure de réseau interconnecté dans le polymère. D'autant plus, La dépendance à basse fréquence de  $G''$  présente une tendance similaire que celle du  $G'$  comme montré dans la Figure IV.14. Où le  $G''$  augmente avec l'augmentation du contenu de NFG. L'augmentation de  $G''$  est faible que celle de  $G'$  à la même fraction massique de NFG.



**Figure IV.15:** Variation de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fraction massique de NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %) et à différentes valeurs de fréquence (0,01, 0,1 et 10 Hz) pour les nanocomposites PP-NFG, ( $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon=2.5\text{ \%}$ ).

La formation d'un réseau percolant de NFG (transition liquide-solide) peut aussi être déduit à partir de la comparaison de  $G'$  et  $G''$  en fonction du contenu de NFG et à différente fréquence. La Figure IV.15 montre l'évolution de  $G'$  et  $G''$  en fonction de la fraction massique de NFG pour des fréquences de 0,01, 0,1 et 10 Hz. Alors que les valeurs des deux modules augmentent avec l'augmentation de NFG, une transition

viscoélastique claire peut être observée à travers la gamme de concentrations de NFG. Pour le PP non chargé et ses nanocomposites à faible fraction massique de NFG ( $\leq 1\%$ ), le comportement visqueux est dominant à faible fréquence, ce qui se traduit par  $\text{Tan-}\delta > 1$  c.à.d.  $G'' > G'$ , l'évolution de  $\text{Tan-}\delta$  en fonction de la fréquence est montrée sur la Figure IV.16. D'autre part, le comportement élastique ( $G' > G''$ , avec un plateau à basse fréquence) devient dominant quand le contenu de NFG dépasse 1 %.



**Figure IV.16:** Variation de la tangente-delta ( $\text{tan-}\delta$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), ( $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon=2.5\%$ ).

La viscosité complexe ( $\eta^*$ ) d'un polymère thermoplastique non chargé contient généralement deux comportements distincts, le comportement Newtonien et rhéofluidifiant (shear thinning) [56;62]. Le premier comportement, observé aux basses fréquences, se caractérise par l'indépendance de la viscosité avec la fréquence. Par contre le comportement rhéofluidifiant est trouvé aux grandes fréquences et se caractérise par la diminution linéaire de la viscosité avec l'augmentation de fréquence.

La Figure IV.17 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour le PP non chargé et les systèmes nanocomposites à différent contenu massique de NFG. Cependant, une augmentation de la viscosité avec l'augmentation du contenu de NFG peut être clairement observée. Le PP non chargé montre les deux régions, la newtonienne à basses fréquences ( $\leq 1\text{ Hz}$ ) et la rhéofluidifiante à hautes fréquences ( $\geq 1$

Hz) [56;62]. Les nanocomposites PP-NFG0,2 et PP-NFG0,5 montrent le même comportement que le PP non chargé avec une faible augmentation de  $\eta^*$  sur toute la gamme de la fréquence étudiée (Figure IV.17).

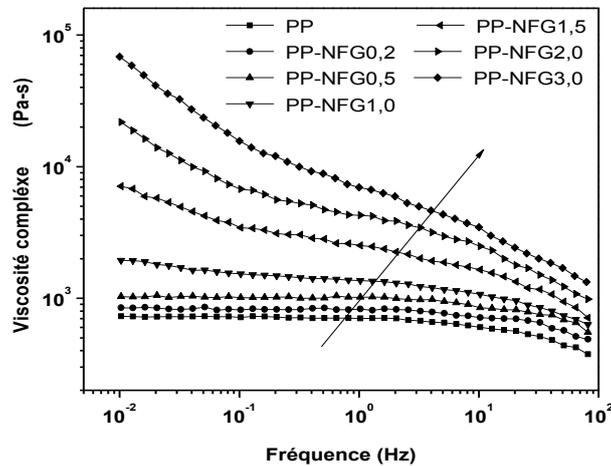


Figure IV.17: Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PP-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %), ( $T=200\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\varepsilon=2.5\text{ \%}$ ).

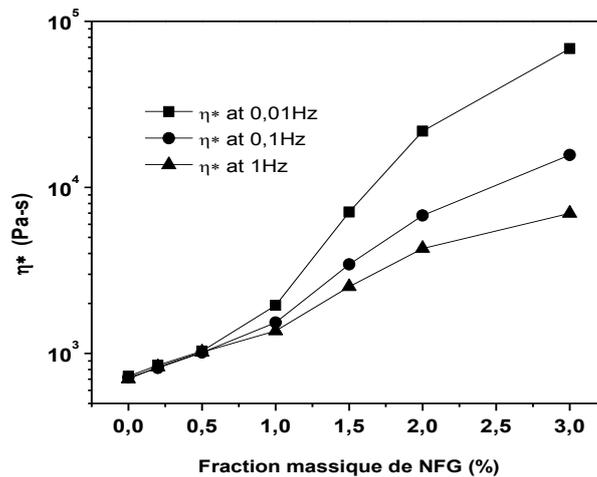


Figure IV.18 : Variation de  $\eta^*$  en fonction de la fraction massique des NFG (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 %) et à différentes valeurs de fréquence (0,01, 0,1 et 1 Hz) pour les nanocomposites PP-NFG, ( $T=200\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\varepsilon=2.5\text{ \%}$ ).

Quand la fraction massique de NFG est égale à 1 %, le plateau newtonien a commencé à disparaître, indiquant que les nanofeuillets ont commencé à former un réseau continu. Pour les fractions de NFG supérieures à 1,5 %, le comportement newtonien est complètement disparu, laissant seulement le comportement rhéofluidifiant dans toute la gamme de fréquence (0,01-100 Hz). Par ailleurs, l'échantillon a montré une relation linéaire sur toute la gamme de fréquence étudiée; ce qui indique d'une limite d'élasticité.

Il a été largement montré que l'existence de cette transition est reliée à une bonne qualité de dispersion des charges au sein de la matrice, une forte interaction interfaciale entre les nanocharges et les chaînes de la matrice et à la formation d'un réseau homogène continu des nanocharges au sein de la matrice polymère [57;64]. Pour analyser le comportement de la viscosité, dans la Figure IV.18 l'évolution de  $\eta^*$  en fonction de la fraction massique de NFG et à différentes fréquences (0,01, 0,1 et 1,0%) est présentée. Aucun changement significatif n'a été observé entre le PP non chargé et les nanocomposites PP-NFG0,2 et PP-NFG0,5, où les échantillons montrent un comportement newtonien à basse fréquence. Pour les nanocomposites à pourcentage de NFG supérieur à 1,5 % il y a une montée rapide de la viscosité complexe qui augmente avec le pourcentage de NFG, ceci est accompagné par la formation d'un réseau continu de NFG au sein de la matrice PP qui se traduit par la transition de la réponse viscoélastique liquide-solide. À partir de ces données, on peut dire que le seuil de percolation rhéologique soit proche de la concentration de NFG de 1 %. Alors qu'il a été précédemment rapporté qu'un seuil de percolation rhéologique allant de 0,5 à 7,5 % est observé dans les nanocomposites à base des matrices polyoléfiniques [44;56 ;65-66]. Le même comportement a été rapporté dans la littérature pour le PP renforcé par les nanotubes de carbone fonctionnalisés [67].

### **IV.3.3 Propriétés des nanocomposites à matrice PVDF**

#### **IV.3.3.1 Paramètres de fusion et de cristallisation**

Dans cette partie les propriétés de fusion et de cristallisation du polymère PVDF en fonction du taux de chargement par les nanofeuillets de graphène (NFG) seront traitées. Notons que ces propriétés ont été évaluées dans les mêmes conditions que celles utilisées dans l'étude de la série de nanocomposites de PP-NFG. Cependant, nous avons étudié l'influence de la fraction massique de NFG sur les comportements de cristallisation et de fusion de la matrice PVDF, afin de comprendre l'effet de NFG sur la nucléation des

chaines macromoléculaires du PVDF pendant la cristallisation à partir de l'état fondu. Pour approfondir cette étude, les résultats de cristallisation et de fusion ont été enregistrés pour trois vitesses de chauffage –refroidissement (5, 10 et 20 °C/min), cependant, l'effet du paramètre de la vitesse de chauffage-refroidissement sur les propriétés de cristallisation et de fusion du PVDF, a été aussi évalué et discuté.

### **IV.3.3.2 Comportement de cristallisation**

A différentes vitesses de refroidissement et à partir du premier cycle de refroidissement, les courbes endothermiques de cristallisation pour les nanocomposites à matrice PVDF et à différentes fractions massiques de NFG ont été enregistrés. Les résultats obtenus sont présentés sur les Figures IV.19.a, IV.19.b et IV.19.c, respectivement, pour des vitesses de 5, 10 et 20 °C/min. A partir de ces courbes nous avons extrais les températures de cristallisation ( $T_c$ ) et les enthalpies de cristallisation ( $\Delta H_{cris}$ ) pour les différentes échantillons de la série de nanocomposites de PVDF-NFG et en fonction de la vitesse de refroidissement. Les valeurs obtenus de  $T_c$  et  $\Delta H_{cris}$  sont données dans les Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 et tracées en fonction de la fraction massique de NFG et la vitesse de refroidissement sur les Figures IV.20.a et IV.20.b.

Comme illustré dans la Figure IV.20.a, la température de cristallisation a été largement affectée par l'addition des nanofeuillets de graphène (NFG) et aussi par la variation de la vitesse de refroidissement. Cependant, en comparaison avec le PVDF pur, la température de cristallisation des nanocomposites PVDF-NFG a été augmentée avec l'augmentation de la fraction massique de NFG. D'autant plus, cette température a été décalée vers les basses températures pour le PVDF pur et les nanocomposites PVDF-NFG comme la vitesse de refroidissement augmente de 5 à 20 °C/min. En effet, en augmentant la vitesse de refroidissement, les chaînes moléculaires ont moins de temps pour former des cristallites. La température de cristallisation du PVDF pur a été observée à 144, 142 et 136°, respectivement, pour les vitesses de 5, 10 et 20 °C/min.

En effet, avec l'addition de 3 % de NFG (PVDF-NFG3) cette température a été augmentée jusqu'à 153, 149 et 143°, respectivement à des vitesses de 5, 10 et 20 °C/min. il est clair que la  $T_c$  des échantillons nanocomposites est toujours plus grande que celle du PVDF pur à vitesse de refroidissement constante (Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6). Ceci indique que la présence de NFG joue un rôle dominant dans l'accélération de la

crystallisation du PVDF à partir de l'état fondu dû à l'effet de nucléation hétérogène dans les matériaux nanocomposites.

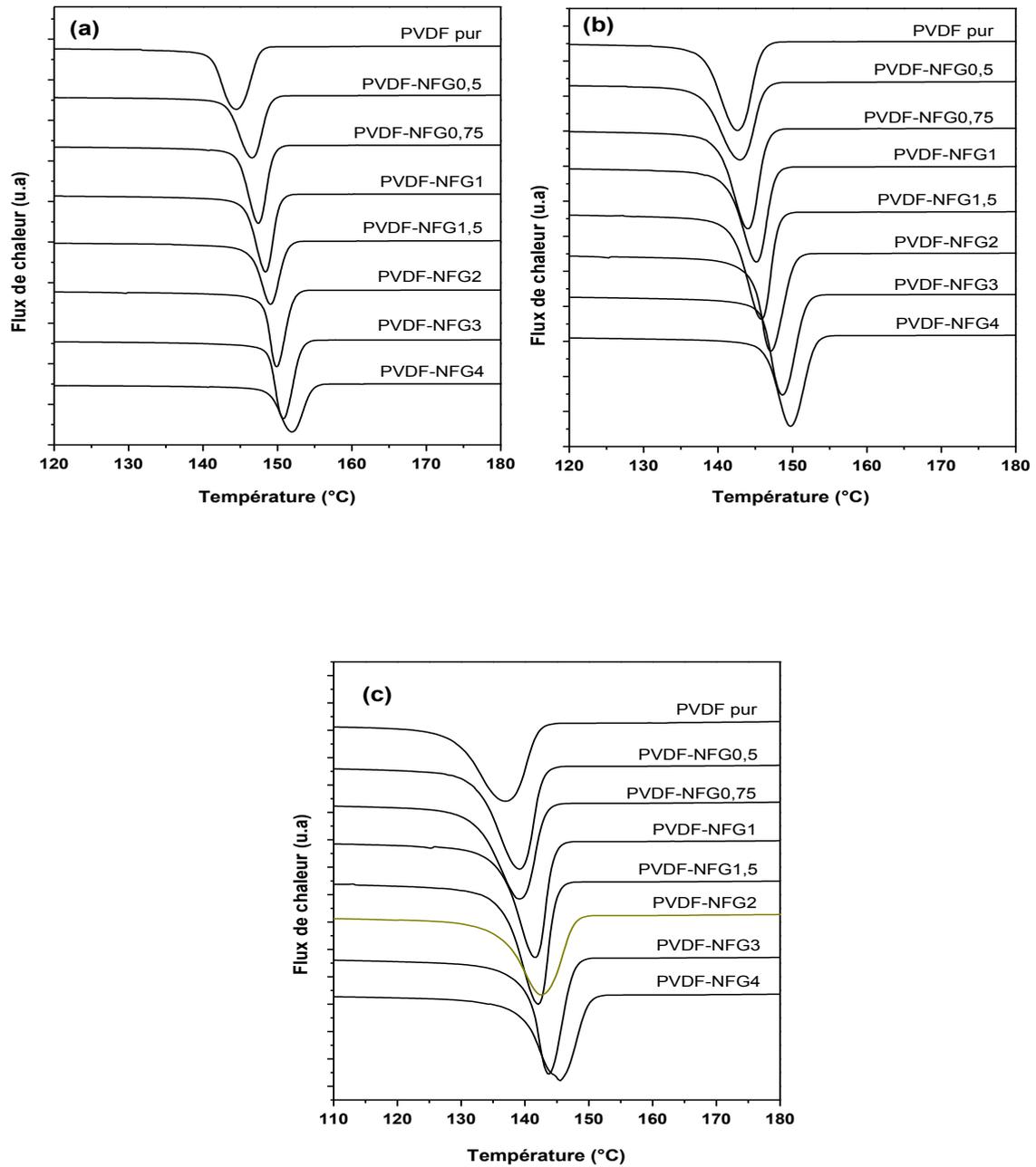
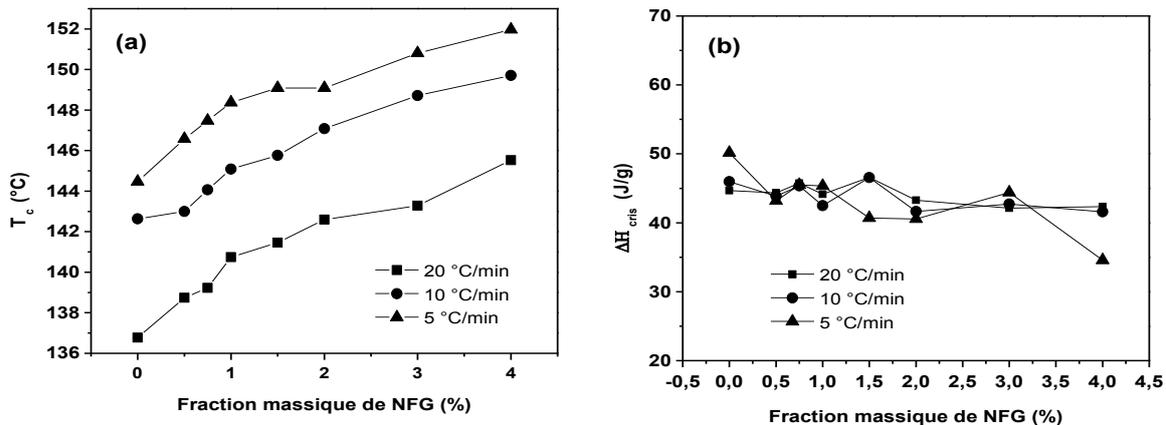


Figure IV.19: Les courbes endothermiques de cristallisation pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à différents taux de refroidissement (a) 5 °C/min, (b) 10 °C/min et (c) 20 °C/min.

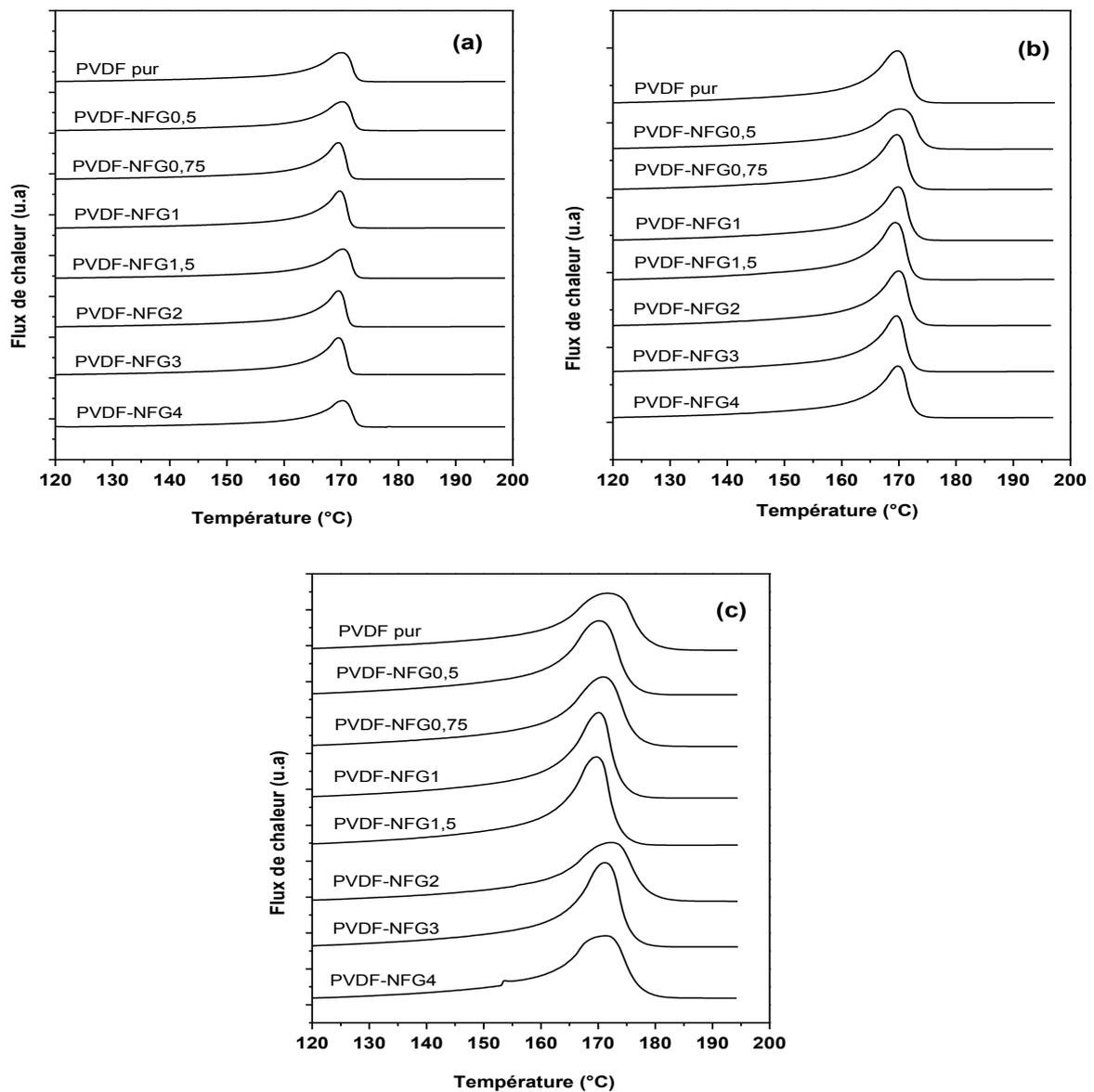


**Figure IV.20:** Les paramètres de cristallisation pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) avec (a) la température de cristallisation ( $T_c$ ), (b) la température de fusion ( $T_f$ ) pour différentes taux de refroidissement (5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min).

### IV.3.3.3 Comportement de fusion

En fonction de la vitesse de chauffage et à différentes fractions massiques de NFG les courbes exothermiques de fusion du PVDF non chargé et ses nanocomposites PVDF-NFG sont présentées sur les Figures IV.21.a, IV.21.b et IV.21.c, respectivement, pour 5, 10 et 20 °C/min. A partir de ces courbes nous avons extrais la température de fusion ( $T_f$ ) et l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ) pour les différents échantillons et à différentes vitesses de chauffage. Les valeurs obtenus de  $T_f$  et  $\Delta H_{fus}$  sont présentées dans les Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 et tracées sur les Figures IV.22.a et IV.22.b.

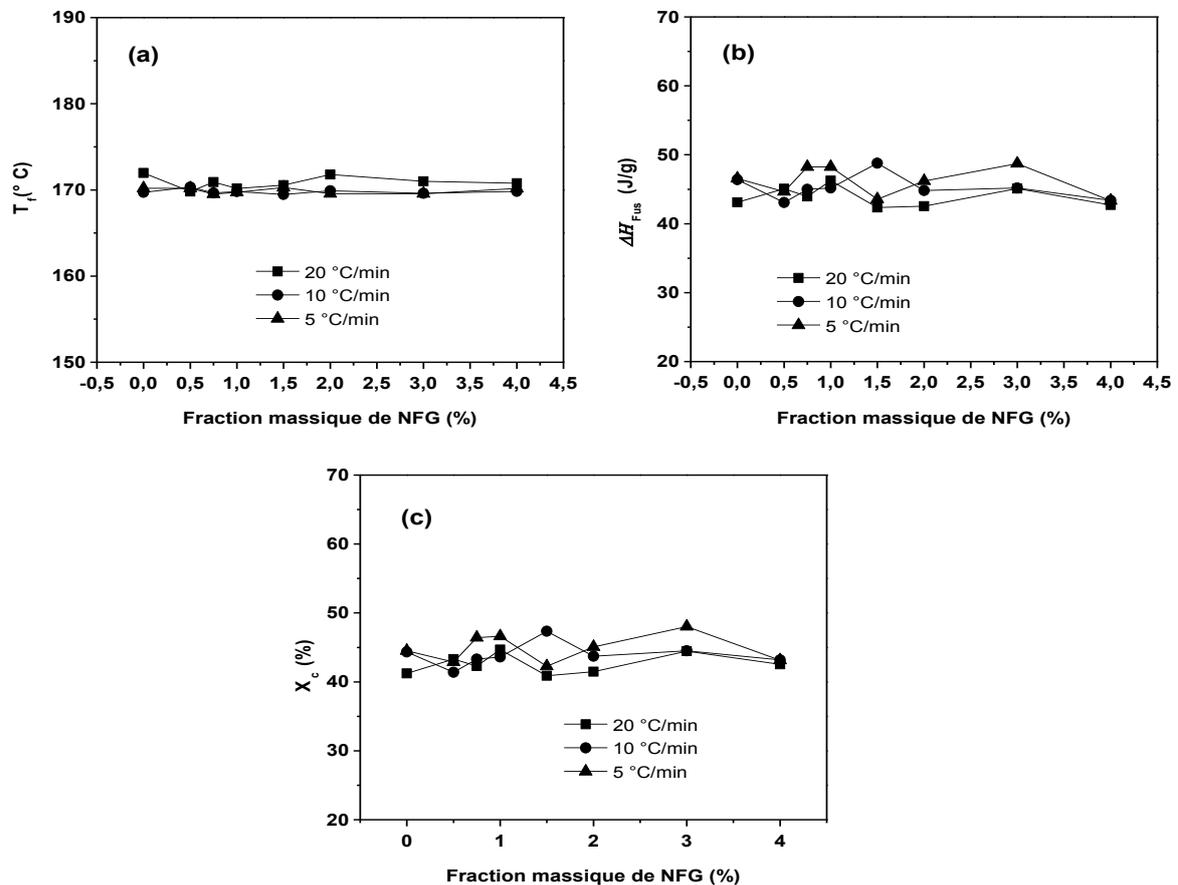
Il est clair que la  $T_f$  du PVDF dans les nanocomposites n'a pas été affecté soit par la présence de NFG ou par la variation de la vitesse de chauffage. En effet, cette température est localisée autour de 170 °C pour le PVDF pur et ses nanocomposites (PVDF-NFG). Cette température est attribuée à la fusion de la phase  $\alpha$  du PVDF.



**Figure IV.21:** Les courbes exothermiques de fusion pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à différents taux de refroidissement (a) 5 °C/mi, (b) 10 °C/min et (c) 20 °C/min.

Il est bien connu que la température de fusion de la phase  $\alpha$  dans le PVDF est aux alentours de 165-170 °C et celle de la phase  $\beta$  est de l'ordre de 175-180 °C [53;68]. Comme nous avons montré par les analyses de DRX tous les échantillons de la série de nanocomposites extrudés de PVDF-NFG présentent la phase  $\alpha$  pure. Autrement, l'enthalpie de fusion (la chaleur de fusion) du PVDF pur et ses nanocomposites PVDF-

NFG n'a pas été largement affectée par les conditions sélectionnées (l'addition de NFG et variation de la vitesse de chauffage) (Figure IV.22.a et Tableaux IV.4, IV.5 et IV.6).



**Figure IV.22:** Les paramètres de fusion pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) avec (a) la température de fusion ( $T_f$ ), (b) l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ) et (c) le pourcentage de cristallinité ( $X_c$ ) pour différentes taux de refroidissement (5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min).

#### IV.3.3.4 Pourcentage de cristallinité

En utilisant les données de  $\Delta H_{fus}$ , en se référant sur l'enthalpie de fusion de PVDF complètement cristallin de 104,6 J/g [69] et en considérant la masse totale du polymère dans les échantillons nanocomposites, le taux de cristallinité ( $X_c$ ) du PVDF pur et de ses nanocomposites a été calculé et présenté dans la Figure IV.22.c en fonction du pourcentage de NFG et aussi en fonction de la variation de la vitesse de chauffage.

**Tableau IV.4 :** Résumé des paramètres de cristallisation (Température de cristallisation,  $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation,  $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (la température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_{fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité,  $X_c$ , pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à la vitesse de refroidissement/chauffage de 20 °C /min.

Fraction du NFG	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{cris}$ (J/g)	$T_f$ (C°)	$\Delta H_{fus}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PVDF	136,77	44,67	171,96	43,11	41,21
PVDF-NFG0,5	138,74	44,34	169,80	45,06	43,29
PVDF-NFG0,75	139,23	45,75	170,90	43,95	42,29
PVDF-NFG1	140,74	44,13	170,16	46,26	44,67
PVDF-NFG1,5	141,46	46,59	170,56	42,36	40,90
PVDF-NFG2	142,60	43,26	171,78	42,54	41,49
PVDF-NFG3	143,28	42,12	171,01	45,09	44,44
PVDF-NFG4	145,53	42,35	170,77	42,72	42,54

**Tableau IV.5 :** Résumé de paramètres de cristallisation (Température de cristallisation,  $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation,  $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (la température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_{Fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité,  $X_c$ , pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à la vitesse de refroidissement/chauffage de 10 °C /min.

Fraction du NFG	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{cris}$ (J/g)	$T_m$ (C°)	$\Delta H_{Melt}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PVDF	142,63	45,96	169,73	46,38	44,34
PVDF-NFG0,5	143,00	43,86	170,33	43,08	41,39
PVDF-NFG0,75	144,07	45,36	169,65	45,00	43,30
PVDF-NFG1	145,09	42,48	169,80	45,18	43,62
PVDF-NFG1,5	145,76	46,56	169,48	48,78	47,34
PVDF-NFG2	147,08	41,64	169,89	44,82	43,72
PVDF-NFG3	148,71	42,72	169,6	45,18	44,52
PVDF-NFG4	149,71	41,58	169,83	43,38	43,20

Il a été observé que la variation de ( $X_c$ ) est reliée à la variation de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_{fus}$ ), parce que la fraction massique de NFG dans les échantillons nanocomposites est relativement très faible (de 0,5 à 4 %). En effet, en comparaison avec le PVDF pur, le  $X_c$  des échantillons nanocomposites n'a pas été largement affecté par l'addition de NFG ou par la variation de la vitesse de chauffage. Le  $X_c$  pour le PVDF pur a été observé à 41,91, tandis que pour les échantillons nanocomposites le  $X_c$  est varié entre 40,90 pour le nanocomposite PVDF-NFG1,5 et 44,44 pour le nanocomposite PVDF-NFG3.

**Tableau IV.6:** Résumé de paramètres de cristallisation (Température de cristallisation,  $T_c$ , et l'enthalpie de cristallisation,  $\Delta H_{cris}$ ) et de fusion (la température de fusion,  $T_f$ , enthalpie de fusion,  $\Delta H_{fus}$ ) et le pourcentage de cristallinité,  $X_c$  pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à la vitesse de refroidissement/chauffage de 5 °C /min.

Fraction du NFG	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{cris}$ (J/g)	$T_m$ (C°)	$\Delta H_{Melt}$ (J/g)	$X_c$ (%)
PVDF	144,47	50,16	170,18	46,56	44,51
PVDF-NFG0,5	146,58	43,2	170,19	44,64	42,89
PVDF-NFG0,75	147,47	45,48	169,52	48,24	46,42
PVDF-NFG1	148,37	45,36	169,71	48,24	46,62
PVDF-NFG1,5	149,09	40,68	170,29	43,56	42,27
PVDF-NFG2	149,09	40,56	169,57	46,20	45,06
PVDF-NFG3	150,80	44,4	169,57	48,72	48,01
PVDF-NFG4	151,97	34,56	170,16	43,32	43,14

#### IV.3.3.5 Stabilité thermique

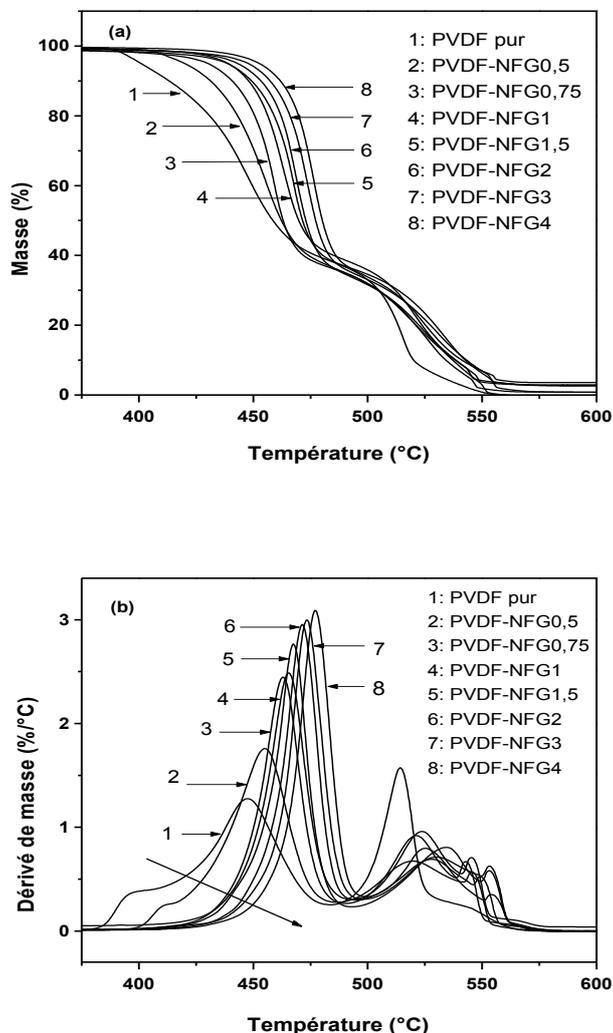
Les matériaux polymères sont généralement utilisés dans l'environnement de l'air, à partir d'un point de vue pratique, il est beaucoup plus important d'évaluer la dégradation thermique des matériaux polymères dans l'air, puis dans l'azote. Cependant la stabilité thermique des nanocomposites extrudés de PVDF-NFG a été étudiée en fonction du taux de chargement de NFG et en fonction de l'atmosphère choisie. Les résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG) et (DTG) obtenus pour les différents échantillons sont

présentés dans la Figure IV.23 sous air et la Figure IV.24 sous azote. A partir de ces données et dans les deux environnements, il est clair que la stabilité thermique du PVDF dans les nanocomposites a été considérablement augmentée, même à la première étape de la dégradation, avec l'augmentation du contenu massique de NFG. En effet, pour le PVDF pur et ses nanocomposites PVDF-NFG, une seule étape de décomposition a été observée dans l'environnement azote, comme présenté sur la Figure IV.24. Tandis que dans l'environnement air, trois étapes de dégradation ont été observées pour les nanocomposites PVDF-NFG en incluant la troisième étape d'oxydation du carbone constitué les nanofeuillets de graphène (NFG) à une température autour de 550 °C (une faible perte de masse due à l'évaporation de CO<sub>2</sub>), parce que les produits du PVDF pur ont été complètement décomposés dans deux étapes à une température inférieure à 550 °C (Figure IV.23).

Pour une analyse plus fine et pour comprendre l'effet d'addition de NFG sur la stabilité thermique de la matrice PVDF, nous nous sommes basés sur les données d'ATG. Pour ce faire, les températures correspondant à des pertes de masse de 5 % ( $T_{5\%}$ ) et 15 % ( $T_{15\%}$ ) dans les deux environnements (air et azote), ainsi que les températures correspondant à la décomposition maximale dans les courbes de DTG obtenues sous azote ( $T_{max}$ ) et sous air ( $T_{max1}$  et  $T_{max2}$ ) ont été extraites et présentées dans le Tableau IV.7.

Dans l'objectif de comparer la stabilité thermique du PVDF pur et ses nanocomposites PVDF-NFG dans deux environnements, il est à noter que la stabilité thermique du PVDF et ses nanocomposites sous l'azote est plus grande que celle observée sous air. Bien que cette différence soit claire si on compare  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  de tous les échantillons à la même concentration de NFG (Tableau IV.7). Ce qui indique que, dans l'atmosphère d'air, le PVDF et ses nanocomposites subissent une dégradation thermo-oxydative rapide accompagnée par une abstraction d'hydrogène [70]. En conséquence, le PVDF pur commence à se décomposer à des températures autour de 390 °C et 420 °C, respectivement dans l'air et l'azote. Dans l'environnement azote, il a été trouvé que  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  pour le PVDF pur sont 27 °C et 22 °C plus grande que celles observées dans l'air. La même tendance a été observée pour tous les échantillons nanocomposites, dans lequel la  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  dans l'azote sont plus grandes que celles trouvées dans l'air. Ce qui indique que la présence de l'azote retarde la décomposition des systèmes du PVDF en comparaison avec la décomposition en présence d'air. Cette différence dans la stabilité thermique

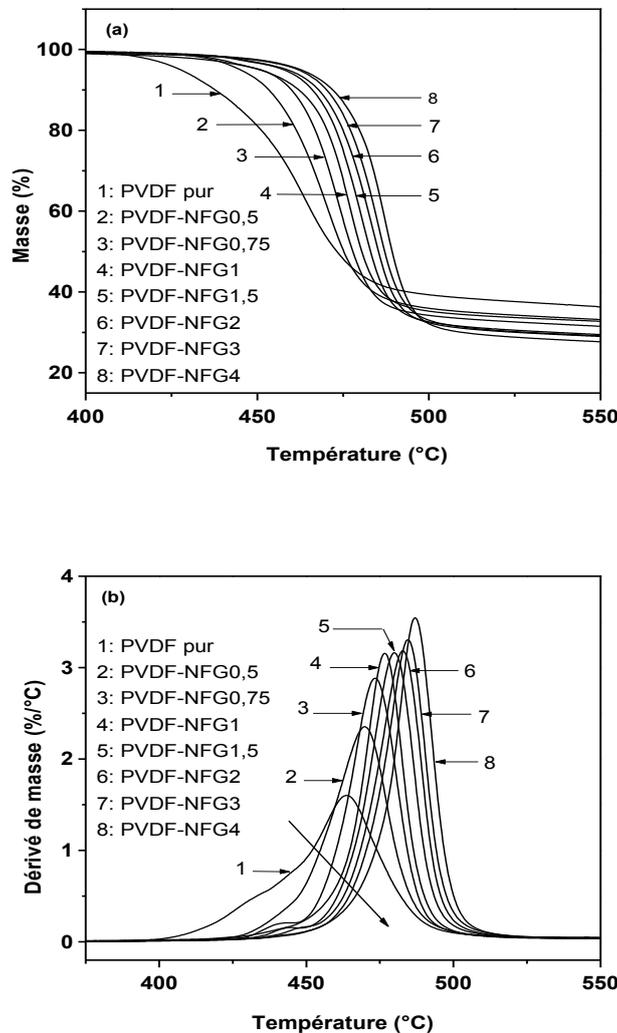
indique que la présence d'oxygène, à partir de l'air, a accéléré la dégradation thermo-oxydative du PVDF et ses nanocomposites.



**Figure IV.23:** Les courbes de (a) l'analyse thermogravimétrique (TGA) et (b) analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) pour les nanocomposites PVDF-NFG avec les différentes fractions massiques des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %). (à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans un environnement d'air).

Dans chaque atmosphère, la stabilité thermique a été largement augmentée avec l'augmentation du contenu massique de NFG. Dans l'atmosphère d'azote, il est à noter qu'avec l'addition d'un faible pourcentage de NFG (0,5 %), les températures  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  du nanocomposite PVDF-NFG0,5 ont été augmentées respectivement de 18 °C et 13 °C en comparaison avec celles observées dans la dégradation du PVDF pur. D'autant plus, à une

fraction massique de 4 % de NFG (PVDF-NFG4), ces températures ont été augmentées de 36 °C et 31 °C. Dans l'air, les températures  $T_{5\%}$  et  $T_{15\%}$  du nanocomposite PVDF-NFG0.5 sont respectivement 20 °C et 15 °C plus grandes que celles du PVDF non



**Figure IV.24:** Les courbes de (a) l'analyse thermogravimétrique (ATG) et (b) analyse thermogravimétrique dérivée (DTG) pour les nanocomposites PVDF-NFG avec les différentes fractions massiques de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %). (à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans un environnement d'azote).

chargé. Dans le nanocomposite PVDF-NFG4, ces températures ont été augmentées respectivement de 52 °C et 43 °C. En revanche, la température maximale ( $T_{max}$ ) de dégradation des nanocomposites a été aussi augmentée avec l'augmentation de la fraction massique de NFG dans les deux atmosphères (air et azote) (Figures IV.23 et IV.24).

**Tableau IV.7 :** Résumé des résultats de la stabilité thermique (les températures correspondant à une perte de masse de 5 %,  $T_{5\%}$ , et de 15 %,  $T_{15\%}$ , et les températures de dégradation maximales,  $T_{max}$ ) pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), (à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans les environnements d'air et d'azote).

Fraction massique de NFG	Sous Azote			Sous air			
	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{15\%}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{15\%}$ (°C)	$T_{max1}$ (°C)	$T_{max2}$ (°C)
PVDF	427,52	445,35	463,25	400,71	423,23	447,51	514,25
PVDF-NFG0,5	445,09	458,26	469,07	420,32	438,36	455,30	519,54
PVDF-NFG0,75	450,75	464,72	473,28	430,56	446,81	463,25	521,34
PVDF-NFG1,0	451,32	467,25	476,12	438,76	452,74	465,45	523,64
PVDF-NFG1,5	457,68	470,42	479,63	438,97	455,65	467,12	534,71
PVDF-NFG2,0	458,26	472,01	482,17	443,35	458,61	471,09	534,67
PVDF-NFG3,0	461,10	474,30	484,06	447,58	462,91	473,52	433,29
PVDF-NFG4,0	463,28	476,72	487,37	452,82	466,17	477,42	434,18

En présence de l'azote, la  $T_{max}$  du PVDF non chargé a été observée à 463 °C, tandis que cette température a été augmentée à 487 °C avec l'addition d'une quantité de NFG de 4 %. Cependant, dans l'atmosphère d'air le PVDF non chargé et ses nanocomposites (PVDF-NFG) se décomposent en deux étapes (si en incluant pas la troisième étape de dégradation des nanofeuillets). En effet, les températures maximales ( $T_{max1}$  and  $T_{max2}$ ) de la décomposition du PVDF et ses nanocomposites sont listées dans le Tableau IV.7. Il a été trouvé que ces températures ont été aussi augmentées avec l'addition de NFG. Pour le nanocomposite PVDF-NFG4, les ( $T_{max1}$  et  $T_{max2}$ ) sont respectivement de 30 °C et 20 °C plus grandes que celles observées pour le PVDF pur. En conséquence, l'effet de stabilisation de NFG peut être attribué à un effet de barrière des nanofeuillets au sein de la matrice PVDF. Ainsi que l'existence des interactions significatives à l'interface nanofeuillets-polymère qui sont aussi responsables de l'augmentation de la stabilité thermique des nanocomposites. Ceci peut résulter dans l'augmentation de l'énergie d'activation de la dégradation. Ces raisons peuvent expliquer l'augmentation de la

résistance contre la dégradation, résultant dans l'empêchement de la diffusion des produits volatiles de la décomposition du polymère.

#### **IV.3.3.6 Propriétés mécaniques en traction et en flexion**

##### **➤ Propriétés de traction**

En raison de la qualité de dispersion/distribution des nanofeuillets au sein de la matrice PVDF et aussi la compatibilité raisonnable entre les NFG et le PVDF, l'incorporation des NFG dans la matrice PVDF devrait avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Les propriétés de traction des nanocomposites PVDF-NFG extrudés ont été évaluées par les tests de traction à la température ambiante. Les courbes de contrainte-déformation obtenues sont présentées sur la Figure IV.25. Il est clair que pour une valeur constante de la déformation, il y a une augmentation de la contrainte de traction avec l'addition des NFG.

Le module de Young ( $E$ ), la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) et l'allongement à la rupture ( $\varepsilon_b$ ) et la déformation à la rupture ( $\sigma_b$ ) ont été extraits à partir des courbes de contrainte-déformation et résumés dans le Tableau IV.8.

En effet, le module de Young du PVDF a été augmenté de 1302 MPa à 2812 et 3173 MPa respectivement pour une addition d'une fraction massique de NFG de 3 et 4 % (PVDF-NFG3 et PVDF-NFG4) avec un pourcentage d'augmentation respectivement de 116 % et 144 %.

La résistance à la traction a été aussi augmentée d'une façon très spectaculaire; le PVDF montre une résistance à la traction de 43 MPa tandis que dans les nanocomposites à une fraction massique de NFG de 3 et 4 % (PVDF-NFG3 et PVDF-NFG4) cette propriété a été augmentée respectivement à 91 et 102 MPa avec un pourcentage d'augmentation respectivement de 112 et 137 %. D'autre part, l'allongement à la rupture a été exponentiellement réduit de 178 % pour le PVDF à 27 % pour les nanocomposites chargé par 4 % de NFG. Cette réduction de l'allongement à la rupture a été accompagnée par une augmentation significative de la contrainte à la rupture. Cette dernière a été augmentée de 35 MPa pour le PVDF à 102 MPa pour les nanocomposites PVDF-NFG4. Le module de Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont tracés sur la Figure IV.26 en fonction de la fraction massique de NFG.

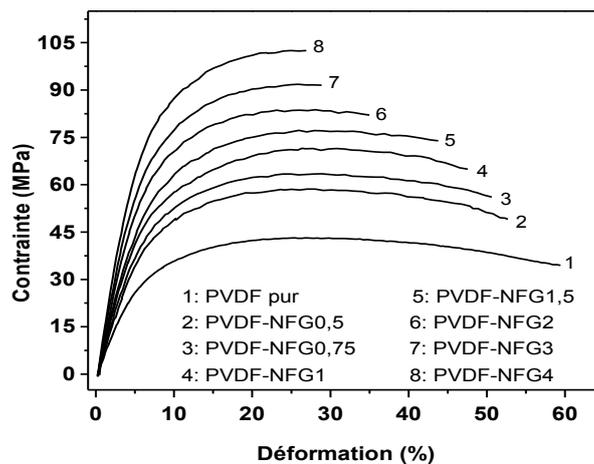


Figure IV.25: Les courbes typiques de contrainte-déformation obtenus en traction pour les nanocomposites PVDF-NFG avec les différentes fractions massiques des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %). À une vitesse d'étrage de 10 mm/min.

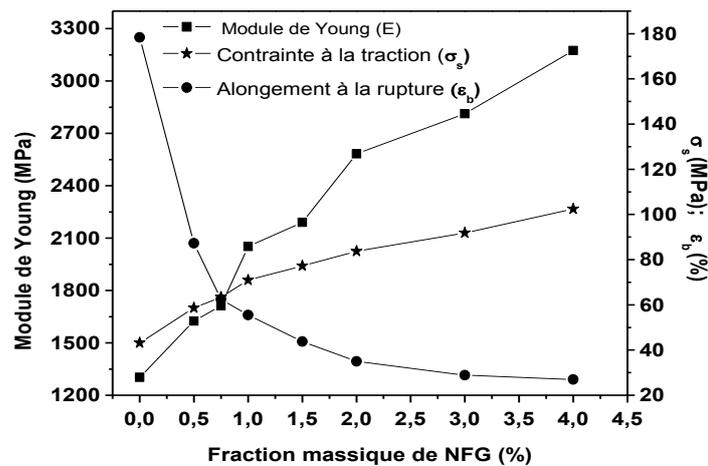


Figure IV.26: Variation du module de Young (E), la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) et l'allongement à la rupture ( $\epsilon_b$ ) pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %).

Les augmentations de module de Young et la résistance à la traction observées dans les nanocomposites PVDF-NFG sont relativement très large que celles rapportés dans la littérature par quelques groupes pour des nanocomposites polymère, préparés par la méthode de mélange à l'état fondu, en utilisant des nanofeuillets de graphène obtenus par

la réduction/exfoliation thermique d'oxyde de graphite [23-24]. Kim et *al.* ont étudié l'effet des nanofeuillets de graphène thermiquement réduit sur le module de Young des nanocomposites à matrices PEN et PC chargées par le graphène thermiquement réduit, préparés par l'approche de mélange à l'état fondu (extrusion). Cependant, le pourcentage d'augmentation de module de Young a été trouvé à 25 % dans les nanocomposites à matrice PC contenant une fraction massique de 2,5 % de graphène et 57 % dans les nanocomposites à matrice PEN contenant 4 % de de graphène [23-24].

**Tableau IV.8:** Résumé des propriétés de traction mécanique (le module de Young,  $E$ , la résistance à la traction,  $\sigma_s$ , et l'allongement à la rupture,  $\varepsilon_b$ ) et ses pourcentages d'augmentation (%) pour les nanocomposites PVDF-NFG à différentes fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %). Les valeurs ont été extraites à partir des courbes typiques de contrainte-déformation.

Fraction du NFG	$E$ (MPa)	% d'aug, de $E$	$\sigma_s$ (MPa)	% d'aug, de $\sigma_s$	$\varepsilon_b$ (%)
PVDF	1302,4	-	43,14	-	178,35
PVDF-NFG0,5	1624,38	24,72	58,60	35,83	87,23
PVDF-NFG0,75	1712,65	31,49	63,37	46,89	62,45
PVDF-NFG1,0	2051,26	57,49	70,91	64,37	55,45
PVDF-NFG1,5	2190,68	68,20	77,21	78,97	43,77
PVDF-NFG2,0	2583,07	98,33	83,73	94,08	34,97
PVDF-NFG3,0	2812,35	115,93	91,80	112,79	28,86
PVDF-NFG4,0	3173,63	143,67	102,47	137,52	26,92

D'autant plus, en utilisant la méthode de mélange à l'état fondu, la résistance à la traction et le module de Young du PVDF ont été trouvés invariables par l'incorporation des plaquettes d'argile avec différentes modifications chimiques et à différentes fractions massiques de 0,5 à 5 % [34;71]. Dans cette étude les nanofeuillets de graphène ont été obtenus par la voie de réduction chimique d'oxyde de graphène exfolié. Il a été montré que la voie chimique permet l'obtention des nanofeuillets de graphène individuels avec une très bonne qualité de la surface latérale. Par contre, la technique de réduction thermique

d'oxyde de graphite à haute température (1050 °C) permet l'obtention des plaquettes de graphène, avec une épaisseur relativement plus supérieure à 1 nm avec des défauts atomiques sur les surfaces latérales. Ceci indique que les nanofeuillets de graphène obtenus par voie chimique peuvent présenter un fort rapport d'aspect en comparaison avec ceux obtenus par voie thermique. En conséquence, l'augmentation du module de Young et la résistance à la rupture du PVDF par l'incorporation de NFG est spécialement due à la bonne qualité de dispersion/distribution de NFG (comme montré par le MEB et DRX) et le fort degré d'interaction interfaciale entre les nanofeuillets et les chaînes du PVDF ce qui résulte en l'augmentation de la rigidité des nanocomposites sous l'effet de l'addition de NFG.

### ➤ Propriétés de flexion

Les tests de flexion trois points ont été étudiés dans l'objectif d'évaluer l'effet d'addition de NFG sur le comportement de flexion du polymère PVDF. A partir des données de force-flèche, les courbes typiques de contrainte-déformation de nanocomposites PVDF-NFG avec différentes fractions massiques de NFG ont été extraites suivant la norme ASTM D790-03 (Chapitre II) et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.27.

La variation des propriétés de flexion des nanocomposites PVDF renforcés par les NFG est similaire à celle observée pour les propriétés de traction (paragraphe précédente). A partir de la Figure IV.27, il est clair que l'addition de NFG résulte en une augmentation significative des propriétés de flexion du polymère PVDF.

Cependant, le module de flexion ( $E_f$ ) a été augmenté de 1118 MPa pour le PVDF pur à 2138 et 2285 MPa pour les nanocomposites PVDF chargé respectivement par 3 et 4 % de NFG (PVDF-NFG3 et PVDF-NFG4) avec un pourcentage d'augmentation de 91 et 104 % pour ces nanocomposites. Il est à noter que la résistance à la flexion et la rupture n'ont pas été atteintes avant la déformation de 5 %, pour tous les échantillons étudiés. Parce que la majorité des matériaux plastiques ne se rompent pas par flexion. En général, la résistance à la flexion peut être donnée en contrainte de flexion à la déformation de 5 % pour les thermoplastiques et les élastomères [72]. Cependant, la contrainte de flexion à la déformation de 5 % a été extraite ( $\sigma_{f5\%}$ ) comme point maximal.

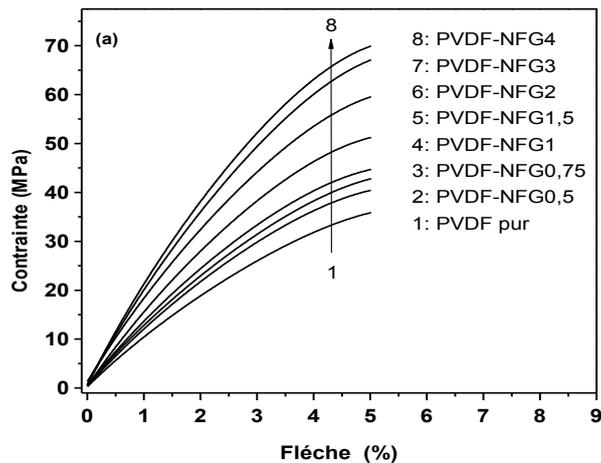


Figure IV.27: Les courbes typiques de contrainte-déflexion obtenus en flexion pour les nanocomposites PVDF-NFG avec les différentes fractions massiques des NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %). À une vitesse de flexion de 2.55 mm/min.

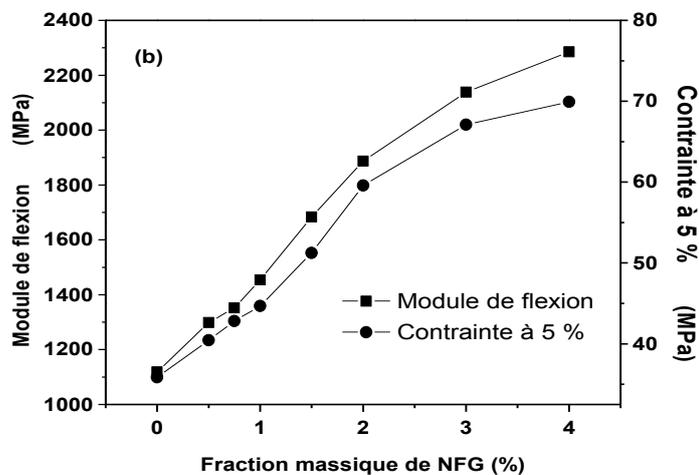


Figure IV.28: Variation du module de flexion ( $E_f$ ) et la contrainte à la déformation de 5 % ( $\sigma_{5\%}$ ) pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %).

La  $\sigma_{f5\%}$  a été aussi augmenté avec l'augmentation du contenu massique de NFG. Pour les nanocomposites contenant 3 et 4 % de NFG, le  $\sigma_{f5\%}$  est respectivement 32 et 34 MPa plus grande que celle du PVDF pur (35 MPa), avec un pourcentage d'augmentation de 87 et 94 %. D'autant plus, le module de flexion et la contrainte de flexion à 5 % ont été

significativement augmentés dans la gamme de 0.75-3 % de NFG. Par contre, lors de l'addition de plus de 3 %, le module de flexion et la contrainte ont été lentement augmentés en comparaison avec leurs augmentations dans la gamme comprise entre (0.75-3%). Ceci indique que les nanofeuillets de graphène (NFG) commencent à former des agglomérats à un contenu plus grand que 3 %. La Figure IV.28 montre la variation du module de flexion et la contrainte de flexion en fonction du contenu massique de NFG. Cette large amélioration dans les propriétés de flexion des nanocomposites PVDF-NFG est directement liée à l'homogénéité de dispersion/distribution des nanofeuillets individuels, au sein de la matrice PVDF; ce qui résulte en de fortes interactions entre les NFG et les chaînes du PVDF, permettant la formation d'agglomérats additionnels.

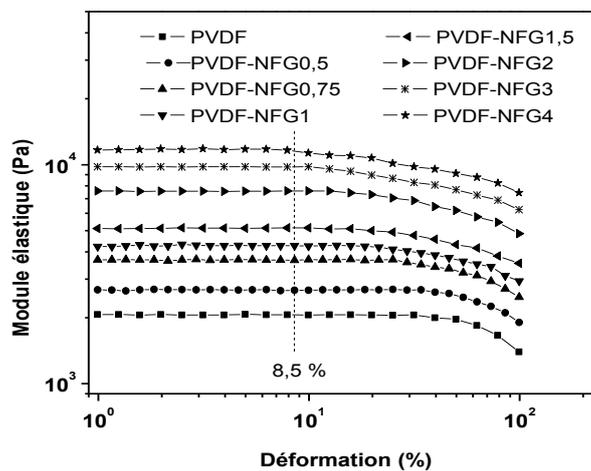
#### **IV.3.3.7 Propriétés rhéologiques dynamiques**

Les propriétés rhéologiques dynamiques (les réponses viscoélastiques linéaires) des systèmes nanocomposites du PVDF-NFG, ont été étudiées en utilisant une mesure de cisaillement oscillatoire. Les propriétés rhéologiques dynamiques du polymère PVDF, dans sa structure pure ou dans une structure composite, ne sont pas beaucoup étudiées. Dans cette étude, les réponses viscoélastiques linéaires du PVDF non chargé et ses nanocomposites ont été mesurés, afin d'étudier les propriétés rhéologiques à l'état fondu de ces systèmes polymères, comprendre l'influence de l'addition des NFG sur le comportement rhéologique du PVDF, caractériser la qualité de la dispersion de NFG dans la matrice de PVDF et étudier le niveau de formation d'un réseau continu des NFG au sein de la matrice PVDF et aussi le degré d'interaction des NFG avec les chaînes macromoléculaires du PVDF [55-57]. D'autant plus, à partir de ces mesures, des informations nécessaires pour la mise en œuvre peuvent être obtenues [58-59;73].

Le comportement viscoélastique des systèmes nanocomposites du PVDF-NFG ont été réalisés à la température de mise en œuvre de ces systèmes (230 °C).

Dans l'objectif de choisir une déformation appropriée pour étudier le comportement viscoélastique linéaire de ces systèmes nanocomposites polymères (PVDF-NFG), des tests de balayage en déformation à une fréquence constante de 0,1 Hz et une température de 230 °C ont été enregistrés pour le PVDF pur et les systèmes nanocomposites (PVDF-NFG) à différentes fractions massiques de NFG. La Figure IV.29 montre la variation du module élastique (module de conservation) ( $G'$ ) en fonction de la déformation ( $\gamma$ ) pour le PVDF pur et ses nanocomposiets PVDF-NFG.

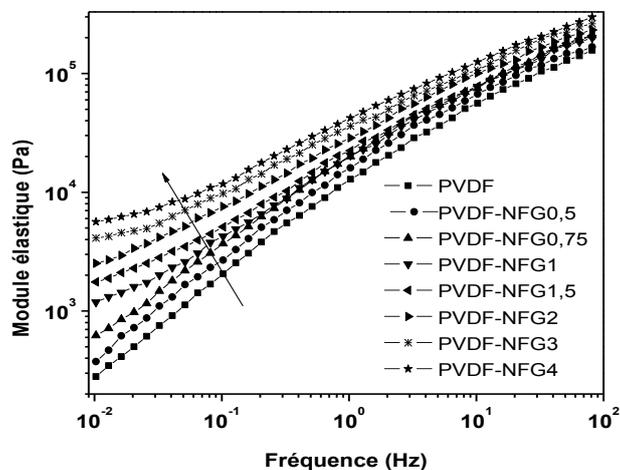
En effet, pour le PVDF pur, le  $G'$  a commencé à diminuer lorsque la déformation dépasse 30 %, ce qui indique que la structure du PVDF a été détruite sous l'effet de la déformation. Cette déformation de 30 % est considérée comme une déformation critique ( $\gamma_{crit}$ ) pour le passage de la région viscoélastique linéaire à celle non linéaire [23;49]. Dans les systèmes nanocomposites PVDF-NFG, pour une déformation donnée il est clair que le  $G'$  augmente avec l'augmentation du contenu massique de NFG, qui est due à l'effet de renforcement de NFG. Pour les systèmes nanocomposites contenant des fractions massiques de 0,5 et 0,75 % d NFG (PVDF-NFG0,5 et PVDF-NFG0,75), la même tendance que le PVDF non chargé en termes de limite critique de la déformation ( $\gamma_{crit}$ ) pour la région viscoélastique linéaire a été observée, indiquant que ces faibles quantités de NFG (0,5 et 0,75 %) n'infectent pas le comportement linéaire du PVDF.



**Figure IV.29:** Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la déformation pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), ( $T=230$  °C ;  $\varepsilon=2$  %).

Toutefois, pour les nanocomposites contenant plus que 1 % de NFG, la déformation critique ( $\gamma_{crit}$ ) a été diminuée de façon plus spectaculaire avec l'augmentation du contenu massique de NFG (Figure IV.29), dans ce cas, le module élastique commence à diminuer à des déformations critiques inférieures à celle observée dans le cas du PVDF non chargé et aussi les échantillons nanocomposites contenant 0,5 % et 0,75 % de NFG, Ceci est dû à la présence d'un processus d'agglomération-désagglomération [63] ce que l'on appelle

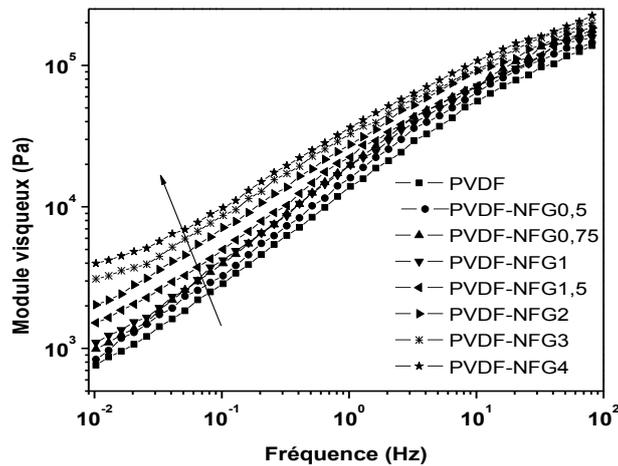
« effet payne » [74-76], qui est probablement causé par interaction polymère-nanocharges et nanocharges-nanocharges, et il est très dépendant de la surface de la nanocharge [63]. En effet, Une déformation critique de 8,5 % a été observée dans le cas du nanocomposite contenant 4 % de NFG (PVDF-NFG4), indiquant que la structure des nanocomposites contenant une grande fraction massique de NFG ( $> 1\%$ ) commence à se détruire rapidement par rapport à celle du PVDF non chargé et même les systèmes nanocomposites contenant une faible fraction de NFG (0,5 et 0,75 %). Ceci est confirmé par la réduction de l'intervalle de la région de la viscoélasticité linéaire (Figure IV.29) [23]. Ce phénomène a été déjà observé par Kim et *al.* Dans les nanocomposites de polyéthylène naphthalate PEN renforcés par les nanofeuillets d'oxyde de graphène thermiquement réduits [23]. Par conséquent, une déformation de 2 %, ce qui est bien inférieure à limite critique de 8,5% qui a été observée pour l'échantillon PVDF-NFG4, a été choisie comme une déformation appropriée pour étudier les réponses viscoélastiques linéaires en fréquence pour le PVDF non chargé et ses nanocomposites PVDF-NFG.



**Figure IV.30:** Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon=2\%$ ).

Après la détermination de la limite critique de la déformation décrivant la région viscoélastique linéaire des balayages en fréquence dynamiques à 230 °C et à une

déformation de 2 % pour le PVDF non chargé et aussi pour les systèmes nanocomposites PVDF-NFG. Cependant, le module élastique ( $G'$ ), le module visqueux ( $G''$ ), tangente-delta ( $\text{Tan-}\delta$ ) et la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) ont été mesurés en fonction de la fréquence de cisaillement dans la région viscoélastique linéaire.



**Figure IV.31:** Variation du module visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), ( $T=230\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\varepsilon=2\%$ ).

Le module élastique ( $G'$ ) du PVDF non chargé et les systèmes nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques de NFG est présenté dans la Figure IV.30. En effet, le  $G'$  des systèmes nanocomposites a été augmenté avec l'augmentation du contenu de NFG dans toute la région de fréquence (100-0,01 Hz). A faible fréquence, les chaînes macromoléculaires du PVDF sont totalement relaxées et présentent un comportement typique terminal d'un homopolymère (comportement fluide) (Figure IV.30). Avec l'addition d'un contenu de 0,5 et 0,75 % de NFG, le  $G'$  a été légèrement augmenté, mais les nanocomposites (PVDF-NFG0,5 et PVDF-NFG0,75) ont présenté le même comportement viscoélastique que ceux du PVDF non chargé, indiquant que tels contenus massiques de NFG ( $< 1\%$ ) sont insuffisant pour la restriction des relaxations des chaînes du PVDF. Cependant, quand le contenu massique de NFG devient supérieur ou égale à 1 %, le  $G'$  commence à développer un plateau linéaire à très faible fréquence, ce qui montre une indication d'une transition du comportement de type fluide à un comportement de type solide [23;55]. Ce comportement non terminal observé, à très faible fréquence, dans les

systèmes nanocomposites contenant des fractions massiques de NFG supérieures à 1 % peut être attribué à la formation d'un réseau continu de NFG au sein de la matrice PVDF, ce qui conduit à la réduction du mouvement à longue distance des chaînes du PVDF, résultant en l'amélioration de la partie élastique dans les systèmes nanocomposites [60-61].

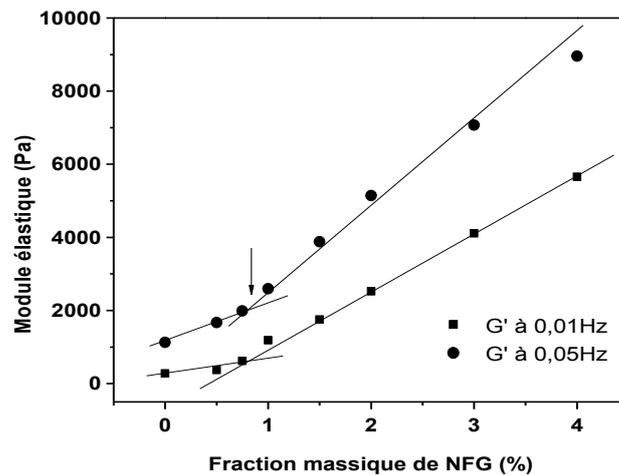


Figure IV.32: Variation du  $G'$  en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %) et à deux valeurs de fréquence (0,01, 0,5 Hz) pour les nanocomposites PVDF-NFG, ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon=2\%$ ).

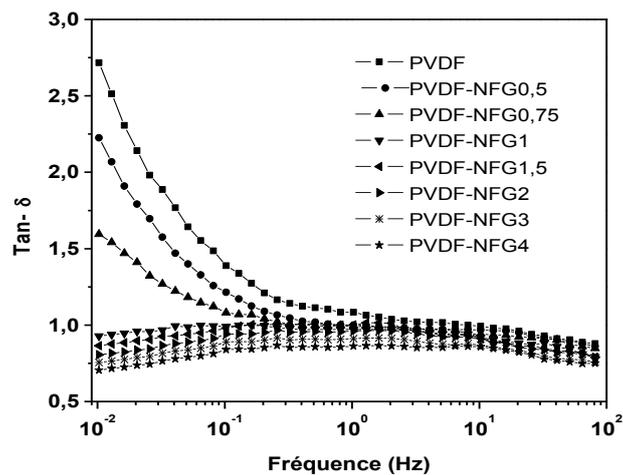
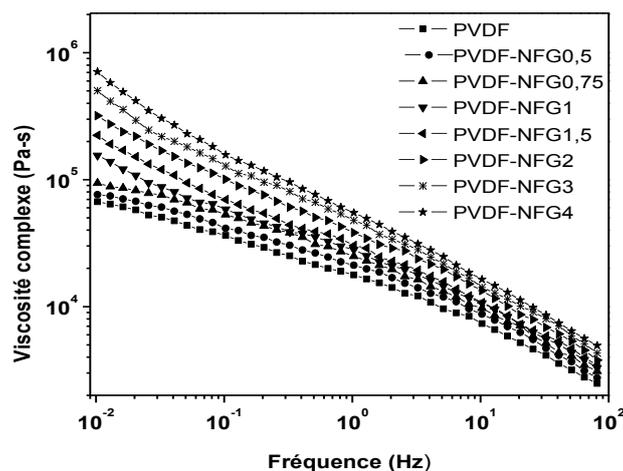


Figure IV.33: Variation de la tangente-delta ( $\tan\delta$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), ( $T=230\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon=2\%$ ).

Toutefois, la dépendance en fréquence de  $G''$  présente une tendance similaire que celle observée pour le  $G'$ , où le  $G''$  augmente avec l'augmentation du contenu massique de NFG (Figure IV.31). Il est à noter que les augmentations de  $G''$  sont faibles en comparaison avec celles observées pour le  $G'$ . Cette observation peut être expliquée en considérant que la structure des nanocomposites étudiés se reflète de manière plus sensible par le module élastique ( $G'$ ) que le module visqueux ( $G''$ ) [77-78].

La Figure IV.32 présente la variation du  $G'$  en fonction de la fraction massique de NFG à des fréquences fixées à 0,01 et 0,05 Hz. On peut remarquer que le  $G'$  augmente rapidement quand le contenu massique de NFG devient supérieur à 0,75 %; ce qui indique que la fraction de 0,1 % de NFG peut être considérée comme le seuil de percolation rhéologique [23]. D'autant plus, la formation d'un réseau de percolation par les NFG dans les systèmes nanocomposites peut être aussi déduite à partir de la comparaison de  $G'$  et  $G''$  à une fraction fixée de NFG.

La Figure IV.33 montre la variation de  $\text{Tan-}\delta$  ( $G''/G'$ ) en fonction de la fréquence. On peut clairement constater que dans le PVDF non chargé et les nanocomposites contenant une fraction de NFG inférieure ou égale à 0,75 %, le comportement visqueux est dominant à faible fréquence ( $G'' < G'$  c.à.d  $\text{Tan-}\delta > 1$ ), tandis que le comportement élastique ( $G' > G''$  c.à.d  $\text{Tan-}\delta < 1$ , avec plateau en  $G'$  à basse fréquence) devient dominant lorsque la fraction massique de NFG devient supérieure ou égale à 1 % (Figure IV.33).



**Figure IV.34:** Variation de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PVDF-NFG en fonction de la fraction massique de NFG (0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 %), ( $T=230\text{ }^\circ\text{C}$  ;  $\varepsilon=2\%$ ).

Les mesures de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) pour les systèmes étudiés confirment les résultats observés dans la variation de  $G'$  et  $G''$ .

La Figure IV.34 montre la variation de  $\eta^*$  en fonction de la fréquence pour le PVDF non chargé et ses nanocomposites avec les NFG. En effet, une augmentation de la viscosité avec l'augmentation du contenu de NFG peut être clairement observée dans toute la gamme de la fréquence (100-0,01 Hz). Les nanocomposites contenant 0,5 et 0,75 % de NFG montrent le comportement de PVDF non chargé (comportement newtonien), avec une faible augmentation de la viscosité pour une valeur de fréquence donnée. Par contre, pour des concentrations des NFG supérieure à 1 %, la viscosité a été rapidement augmentée, avec la disparition totale du comportement newtonien ne laissant que le comportement rhéofluidifiant (shear thinning), dans toute la gamme de la fréquence (100-0,01 Hz). En outre, les échantillons présentent une relation presque linéaire (log-log) tout au long de la gamme de la fréquence étudiée.

Il a été largement démontré que l'existence de cette transition est liée aux fortes interactions entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires de la matrice thermoplastique et à la formation d'une combinaison continue entre les chaînes du polymère et les nanocharges dispersées [23;60-63;79].

A partir de l'analyse des données obtenues en termes de mesures rhéologiques pour les systèmes nanocomposites PVDF-NFG à différentes fractions massiques de NFG, des informations importantes peuvent être conclues. Cependant, l'augmentation du module élastique avec l'augmentation du contenu de NFG, qui est accompagné par une augmentation similaire au niveau de la viscosité complexe à travers un passage d'un comportement de type fluide à celui de type solide (le seuil de percolation) est lié à : i) la dispersion/distribution homogène des nanofeuillets de graphène individuels au sein de la matrice du PVDF, ii) les nanofeuillets de graphène (NFG) sont dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice et iii) des fortes interactions entre les nanofeuillets dispersés et les chaînes du PVDF. Ces interactions peuvent être générées par la présence d'une bonne compatibilité à l'interface polymère-nanofeuillets. Ces interprétations ont été précédemment indiquées dans des travaux de la littérature en étudiant une variété de systèmes nanocomposites polymères renforcés par les nanotubes de carbone ou les nanoparticules d'argile [49;56;60;62-63;79].

#### **IV.4 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, deux séries de nanocomposites polymères à matrices PP et PVDF ont été préparées par l'incorporation de différentes fractions massiques des nanofeuillets du graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 et 3 % pour les nanocomposites à matrice PP et 0,5; 0,75; 1; 1,5; 2, 3 et 4 % pour les nanocomposites à matrice PVDF). Ces nouveaux matériaux nanocomposites ont été préparés par le mélange à l'état fondu en utilisant une extrudeuse bivis. L'effet du taux de chargement de NFG sur les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et rhéologiques des nanocomposites a été étudié.

La structure et la morphologie de ces nanocomposites (PP-NFG et PVDF-NFG) ont été évaluées par la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les résultats obtenus ont montré que les systèmes nanocomposites ont été bien formés via le procédé d'extrusion. Ainsi, les NFG sont bien dispersés/distribués à l'échelle nanométrique au sein des matrices polymères.

Les propriétés de cristallisation et de fusion (températures de cristallisation et de fusion, les enthalpies de cristallisation et de fusion et le taux de cristallinité) des systèmes nanocomposites, ont été étudiées en fonction de la fraction massique de NFG, en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). En effet, ces propriétés ont été largement améliorées avec l'augmentation de la fraction de NFG pour les deux polymères semi cristallins, le PP et le PVDF. Ceci qui explique que les NFG ont joué le rôle des agents de nucléation pour les matrices polymères.

La stabilité thermique des nanocomposites a été aussi étudiée en fonction de la fraction massique de NFG, en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Il a été montré que la stabilité thermique des deux séries de systèmes nanocomposites est largement augmentée avec l'augmentation de la fraction massique de NFG. Ces augmentations peuvent être expliquées par la présence d'un effet de barrière à l'interface polymère-NFG, ce qui a retardé la décomposition des éléments volatiles du polymère en phases gazeuses. Cet effet est peut être lié à la présence de fortes interactions entre les NFG et les chaînes du polymère.

Les propriétés mécaniques en traction des deux séries de nanocomposites ont été évaluées et étudiées, via des tests uni-axiaux. Le module de Young et la résistance à la traction du PP et PVDF ont été progressivement améliorés avec l'augmentation de la fraction de NFG. Ces résultats ont confirmé la présence d'un bon transfert de la contrainte

à l'interface polymère-NFG à cause de l'existence de fortes interactions interfaciales. Ceci est possible du fait que le graphène a d'excellentes propriétés mécaniques intrinsèques. Ainsi, les NFG sont bien dispersés/distribués au sein des matrices polymères. D'autant plus les propriétés mécaniques en flexion pour les nanocomposites à matrice PVDF ont été également évaluées et étudiés. En effet, les résultats obtenus ont montré que le module de flexion et la résistance à la flexion ont été améliorés d'une façon similaire que celle observée pour les propriétés mécaniques en traction.

Les propriétés rhéologiques dynamiques (les modules élastique et visqueux, le déphasage entre les deux modules et la viscosité complexe) pour les deux systèmes nanocomposites ont été étudiées dans le régime viscoélastique linéaire en utilisant un rhéomètre rotationnel. L'addition de NFG dans les matrices PP et PVDF a résulté en une transition d'un comportement de type fluide (newtonien) à celui de type solide. Cette transition a été caractérisée par des augmentations rapides du module élastique et de la viscosité complexe, à faible fréquence, pour des concentrations supérieures ou égales à 1 %. Cette concentration a été considérée comme le seuil de percolation rhéologique pour les deux séries de nanocomposites étudiés. Ces études rhéologiques ont donné des informations indirectes sur la bonne dispersion de NFG au sein des matrices polymères et la présence de fortes interactions entre les NFG et les chaînes des polymères résultants dans la réduction des mobilités des chaînes des polymères.

Cette étude montre l'efficacité des nanofeuillets du graphène à améliorer les propriétés physico-chimiques de deux matrices qui appartiennent à deux classes différentes (une matrice polyoléfine et une matrice polymère). Ces nouveaux nanocomposites ont présenté des propriétés largement améliorés à de faibles fractions massiques du graphène. Ces excellentes propriétés peuvent élargir les applications de PP et de PVDF dans les domaines industriels.

### Références du chapitre

1. D. M. Angione, R. Pilolli, S. Cotrone et al. *MaterialsToday* (2011); **vol. 14**: p. 424.
2. H. Zhu, J. Wei, K. Wang et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells* (2009); **vol. 93**: p. 1461.
3. F. Schwierz, *Nature Nanotech* (2010); **vol. 5**: p. 487.
4. M. H. Liang, L. J. Zhi. *Mater. Chem.* (2009); **vol. 19**: p. 5871.
5. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 3498.
6. H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu et al. *ACS Nano* (2008); **vol. 2**: p. 463.
7. J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 3137.
8. G. Lu, L. E. Ocola, J. Chen. *Nanotechnology* (2009); **vol. 20**: p. 445502.
9. A. Vollmer, X. L. Feng, X. Wang et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* (2009); **vol. 94**: p. 1.
10. J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung et al. *ACS Nano* (2009); **vol. 3**: p. 301.
11. I. Lahiri and W. Choi. Graphène and Graphène-Based Materials in Solar Cell Applications. *CRC Press* (2011); **ISBN: 978-1-4398-6188-2; Chap. 10**: p. 291.
12. T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao et al. *Progress in Polymer Science* (2010); **vol. 35**: p. 1350.
13. H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim. Et al. *Polymer* (2011); **vol. 52**: p. 1837
14. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008); **vol. 321**: p. 385.
15. R. S. Ruoff, D. C. Lorents. *Carbon* (1995); **vol. 33**: p. 925.
16. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar et al. *Phys. Rev. Lett.* (2001); **vol. 87**: p. 215502.
17. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, et al. N. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 902.
18. C. G. Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner et al. *Nano Lett.* (2007); **vol. 7**: p. 3499.
19. H. J. Li, W. G. Lu, J. J. Li et al. *Phys. Rev. Lett.* (2005); **vol. 95**: p. 08660.
20. X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen et al. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 2357.
21. H. Kim, processing, Morphology and properties of graphène reinforced polymer nanocomposites, *Faculty of the graduate school of the university of minnesota*, (2009).
22. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 1558.
23. H. Kim, C.W. Macosko. *Macromolecules* (2008); **vol. 41**: p. 3317.
24. H. Kim, C.W. Macosko. *Polymer* (2009); **vol. 50**: p. 3797.
25. H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko. *Chem. Mater.* (2010); **vol. 22**: p. 3441.

26. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich et al. *Nat. Nanotechnlo.* (2008); **vol. 3**: p. 327.
27. Z. Xu, C. Gao. *Macromolecules* (2010); **vol. 43**: p. 6716.
28. H. Hu, X. Wang, J. Wang et al. *Chemical Physics Letters* (2010); **vol. 484**: p. 247.
29. B.X. Yang, J.H. Shi, K.P. Pramoda et al. *Compos. Sci. And Tech.* (2008); **vol. 68**: p. 2490.
30. Z. Yang, Z. Zhang, Y. Tao et al. *Europ. Polym. J.* (2008); **vol. 44**: p. 3754.
31. A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liua et al. *Polymer* (2003); **vol. 44**: p. 2373.
32. E. Logakis, E. Pollatos, C. H. Pandis et al. *Compos. Sci. and Tech.* (2010); **vol. 70**: p. 328.
33. B. P. Grady, F. Pompeo, R. L. Shambaugh et al. Resasco. *J. Phys. Chem. B* (2002); **vol. 106**: p. 5852.
34. T.U. Patro, M. V. Mhalgi, D.V. Khakhar et al. *Polymer* (2008); **vol. 49**: p. 3486.
35. A. J. Lovinger. *Macromolecules* (1982); **vol. 15**: p. 40.
36. A. J. Lovinger. In: Bassett E, editor. Developments in crystalline polymers-I. *Applied Science Publishers/Cambridge University Press* (1982): p. 197.
37. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani et al. *Polym. J.* (1972); **vol. 3**: p. 600.
38. N. Moussaif, G. Groeninck. *Polymer* (2003); **vol. 44**: p. 7899.
39. D. Han, L. Yan, W. Chen. *Carbohydrate Polymers* (2011); **vol. 83**: p. 653.
40. H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan et al. *Polymer* (2010); **vol. 51**: p. 1191.
41. L. Al-Mashat, K. Shin, K. K. zadeh et al. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 16168.
42. J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake et al. *Adv. Funct. Mater.* (2004); **vol. 14**: p. 791.
43. K. E. Prasad, B. Das, U. Maitra et al. *PNAS* (2009); **vol. 106**: p. 13186.
44. T. McNally, P. Pötschke, P. Halley et al. *Polymer* (2005); **vol. 46**: p. 8222.
45. M. A. L. Machado , L. Valentini, J. Biagiotti et al. *Carbon* (2005); **vol. 43**: p. 1499.
46. Y. Shi, F. Chen, J. Yang et al. *Applied Clay Science* (2010); **vol. 50**: p. 87.
47. K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, S.Y. Stavrev et al. *Thermochimica Acta* (2007); **vol. 465**; p. 6.
48. J. E. Mark. Polymer data handbook. *Oxford University Press* (1999).
49. D. Wu, L. Wu, M. Zhang et al. *Polymer Degradation and Stability* (2008); **vol. 93**: p. 1577.
50. J. Li, L. Tong, Z. Fang et al. *Polymer Degradation and Stability* (2006); **vol. 91**: p. 2046.

51. M. Bikiaris , A. Vassiliou , K. Chrissafis et al. *Polymer Degradation and Stability* (2008); **vol. 93**: p. 952.
52. A.S. Patole, S.P. Patole, H. Kang et al. *J. Colloid Int. Sci.* (2010); **vol. 350**: p. 530.
53. Layek, R. K.; Samanta, S.; Chatterjee et al. *Polymer* (2010); **vol. 51**: p. 5846.
54. T. Ramanathan, S. Stankovich, D. A. Dikin et al. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* (2007); **vol. 45**: p. 2097.
55. Q. Zhang, F. Fang, X. Zhao et al. *J. Phys. Chem. B* (2008); **vol. 112**: p. 12606.
56. S.H. Lee, E. Cho, S.H. Jeon et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 2810.
57. F. Du, R.C. Scogna, W. Zhou et al. *Macromolecules* (2004); **vol. 37**: p. 9048.
58. J.M. Dealy, K.F. Wissburn, Melt Rheology and Its Role in Plastic Processing, *Van Nostrand Reinhold* (1990).
59. B. Wong, W.E. Baker. *Polymer* (1997); **vol. 38**: p. 2781.
60. R. Krishnamoorti, E. P. Giannelis, *Macromolecules* (1997); **vol. 30**: p. 4097.
61. S. Agarwal, R. Salovey. *Polym. Eng. Sci.* (1995); **vol. 35**: p. 1241.
62. K. Prashantha, J. Soulestin, M.F. Lacrampe et al. *Composites Science and Technology* (2009); **vol. 69**: p. 1756.
63. A. F. Vargas, V. H. Orozco, F. Rault et al. *Composites: Part A* (2010); **vol. 41**: p. 1797.
64. P. Pötschke, M. A. Goad, I. Alig et al. *Polymer* (2004); **vol. 45**: p. 8863.
65. Q. Zhang, D.R. Lippits, S. Rastogi. *Macromolecules* (2006); **vol. 39**: p. 658.
66. Q. Zhang, S. Rastogi, D. Che et al. *Carbon* (2006); **vol. 44**: p. 778.
67. J.I. Lee, S.B. Yang, H.T. Jung. *Macromolecules* (2009); **vol. 42**: p. 8328.
68. S. Manna, A.K. Nandi. *J. Phys. Chem. C* (2007); **vol. 111**: p. 14670.
69. J. Buckley, P. Cebe, D. Cherdack et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 2411.
70. M. Zanetti, G. Camino, P. Reichert et al. *Macromol. Rapid. Commun.* (2001); **vol. 22**: p. 176.
71. Q. Y. Peng, P. H. Cong, X. J. Liu et al. *Wear* (2009); **vol. 266**: p. 713.
72. D. V. Rosato, N. R. Schott, D. V. Rosato. *Plastics Engineering, Manufacturing, Data Handbook. Kluwer Academic Publishers, Boston* (2001); **ISBN**: 0-7923-7316-2.
73. R. Dangtungee, J. Yun, P. Supaphol. *Polym Test* (2005); **vol. 24**: p. 2.
74. A. R. Payne. Part I. *J. Appl. Pol. Sci* (1962), **vol. 6**: p. 57.
75. M. Modesti, A. Lorenzetti, D. Bon et al. *Polym. Deg. Stab.* (2006); **vol. 91**: p. 672.

76. M. Vladkov. Modélisation des effets d'interface sur les coefficients de transport: propriétés mécaniques des polymères, propriétés thermiques des nanofluides. *THESE présentée devant l'université Claude Bernard - Lyon 1.* (2007).
77. P. Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul. *Polymer* (2002); **vol. 43**: p. 3247.
78. Y.T. Sung, M.S. Han, K.H. Song et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 4434.
79. A. K. Kota, B. H. Cipriano, M. K. Duesterberg et al. *Macromolecules* (2007); **vol. 40**: p. 7400.

## **Chapitre V**

---

### **Nanocomposites à matrice PEHD renforcés par les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone: étude comparative et amélioration des propriétés**

---

**Chapitre V: Nanocomposites à matrice PEHD renforcés par les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone: étude comparative et amélioration des propriétés**

	<b>Résumé .....</b>	<b>209</b>
<b>V.1</b>	<b>Introduction du chapitre.....</b>	<b>210</b>
<b>V.2</b>	<b>Présentation des systèmes nanocomposites.....</b>	<b>211</b>
<b>V.3</b>	<b>Résultats et discussions .....</b>	<b>211</b>
<b>V.3.1</b>	<b>Comparaison des propriétés de NFG et NTC.....</b>	<b>211</b>
<b>V.3.2</b>	<b>Propriétés morphologiques des nanocomposites .....</b>	<b>213</b>
<b>V.3.3</b>	<b>Propriétés rhéologiques dynamiques.....</b>	<b>214</b>
<b>V.3.4</b>	<b>Stabilité thermique .....</b>	<b>219</b>
<b>V.3.5</b>	<b>Propriétés mécaniques en traction.....</b>	<b>221</b>
<b>V.4</b>	<b>Conclusion du chapitre .....</b>	<b>224</b>
	<b>Références du chapitre .....</b>	<b>225</b>

## **Résumé**

Dans ce chapitre, les propriétés obtenues en étudiant des systèmes nanocomposites à matrice PEHD renforcée par deux nanocharges différentes (nanofeuillets de graphène et nanotubes de carbone) seront présentées et comparées. Les nanofeuillets de graphène (NFG) et les nanotubes de carbone (NTC) ont été choisis comme deux nanomatériaux ayant une composition chimique similaire (basé sur le carbone pur) et deux géométries différentes (2 D pour les nanofeuillets de graphène et quasi-1D pour les nanotubes de carbone). Cependant, deux séries de nanocomposites à matrice PEHD ont été séparément préparées dans les mêmes conditions en utilisant l'approche de mélange à l'état fondu (micro-extrusion), avec l'utilisation des fractions massiques communes (0,5, 1, 3 %) pour qu'on puisse mener une étude comparative entre les deux séries de nanocomposites (PEHD-NFG et PEHD-NTC), afin de comprendre et étudier l'efficacité de ces différentes nanocharges à renforcer un polymère thermoplastique de type polyoléfine (PEHD). Cependant, les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et rhéologiques ont été mesurées en utilisant une variété de techniques de caractérisation, et les résultats obtenus montrent que l'incorporation de chaque nanocharge au sein du PEHD a résulté en des augmentations significatives des propriétés des nanocomposites en comparaison avec la matrice vierge. En outre, les nanofeuillets de graphène ont montré une efficacité supérieure à renforcer les matrices polymères que les nanotubes de carbone. Ceci a été interprété dans le cadre de la morphologie (surface spécifique, rapport d'aspect ...) des deux nanocharges carboniques et leurs propriétés intrinsèques (rigidité, résistance mécanique, stabilité thermique ...), ainsi que leurs états de dispersion au sein de la matrice polymère. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'un article international dans un journal avec comité de lecture.

## **V.1 Introduction du chapitre**

De la variété de nanomatériaux synthétisés et caractérisés dans les années récentes, les nanomatériaux basés sur le carbone avec des dimensionnalités différentes sont d'un intérêt particulier, comme exemplifié par les nanosphères, nanotubes, nanofibres et nanocouches. Le graphène comme une nanocouche simple avec une structure bidimensionnelle (2 D) et le nanotube de carbone comme un nanocylindre de carbone avec une structure quasi-unidimensionnel (1 D) sont deux nanomatériaux constitués d'atomes de carbone avec une hybridation  $sp^2$ . Cependant ces deux nanomatériaux ont deux géométries différentes, mais ils ont des propriétés communes telles que les propriétés mécaniques [1;2], thermiques [3;4] et électriques [5;6], ce qui les rend de meilleurs candidats comme renfort pour les matrices polymères [7;8]. Cependant, le coût de production le plus élevé de nanotubes de carbone (NTC) limite leur application comme nanocharges pour la préparation de nanocomposites polymères. En contre partie, le faible coût de production du graphène a largement contourné ce problème [9;10]. Dans les années récentes, plusieurs méthodes ont été développées pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité pour la fabrication des nanocomposites polymères [9;11-15].

Des blocs de construction de graphène peuvent être utilisés pour construire une variété de nanostructures à base de carbone. Par exemple, un nanofeuillet de graphène peut être enroulé de façon transparente pour générer un nanotube de carbone à un seul paroi (SWNT) ou vice versa [16]. Plusieurs cylindres concentriques de SWNT qui partagent un axe commun comprennent des nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT). Toutes les nanostructures, ci-dessus, sont dotées d'excellentes propriétés mécaniques (le module de Young et la résistance à la traction) grâce à un réseau de liaison  $sp^2$  de carbone qui est commun à SWNT, MWNT, et le graphène. Une question clé est lequel de ces nanocharges est le mieux adapté à transférer ses caractéristiques mécaniques intrinsèques à la matrice polymère dans le domaine des nanocomposites ?

Il est bien connu que la géométrie des nanocharges de renforcement a un impact significatif sur le niveau de transfert de la contrainte et un excellent effet barrière dans les matériaux nanocomposites multifonctionnels [10;17]. On pourrait s'attendre à la zone de contact entre les nanocharges à base de carbone et la matrice polymère en variant la géométrie tridimensionnelle. Par exemple les particules de nanodiamant peuvent avoir un contact avec les chaînes du polymère à un seul point de 0 D, tandis que les NTC peuvent interagir avec les chaînes du polymère à un contact linéaire de 1 D, alors que les deux

charges peuvent améliorer les propriétés mécaniques de la matrice polymère [18;19]. Cependant, les nanofeuillets de graphène de 2 D peuvent présenter une large surface de contact avec les chaînes du polymère résultant dans des nanocomposites de hautes performances [17]. Ceci est possible du fait que le graphène a une épaisseur nanométrique inférieure à 1 nm avec une surface plane et des dimensions latérales relativement élevées; ce qui donne au nanomatériau de graphène un large rapport d'aspect et une grande surface spécifique que celles de nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT). En effet, ces paramètres jouent des rôles importants dans l'amélioration des propriétés des matrices polymères [20].

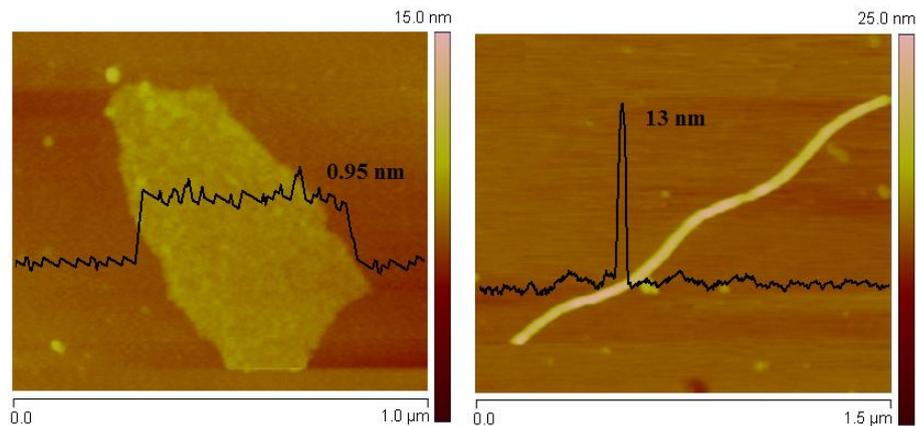
## **V.2 Présentation des systèmes nanocomposites**

Cette partie fait l'objet d'une étude comparative de deux séries de nanocomposites à une seule matrice polymère (PEHD) et deux nanocharges différentes (les nanofeuillets de graphène et les nanotubes de carbone). Ces systèmes nanocomposites ont été fabriqués par la méthode d'extrusion avec différentes fractions massiques pour chaque nanocharge (NFG et NTC). Le Chapitre II décrit en détail les conditions de fabrication et de mise en forme, la nomenclature de formulations et les compositions massiques de chaque série. Au cours de cette étude, chaque échantillon nanocomposite est référencé par la notation « **PEHD-NFGX** » avec *X* présente la fraction massique du NFG ou NTC dans chaque formulation (*X*= 0,5 ; 1 ou 3 % dans le cas de NFG ou NTC).

## **V.3 Résultats et discussions**

### **V.3.1 Comparaison des propriétés de NFG et NTC**

Tout d'abord, une courte discussion sur la comparaison de caractéristiques liées à la dimensionnalité des NFG et NTC est présentée dans ce premier paragraphe. Pour ce faire, des visualisations par la technique d'AFM ont été utilisées. La Figure V.1 montre des images d'AFM en mode « Tapping » pour un nanofeuillet individuel de graphène et un nanotube individuel de carbone. Nous remarquons que le graphène montre une épaisseur de 0,95 nm et une surface latérale d'environ 750 nm × 350 nm (Figure V.1.a). Ces dimensions ont été déjà discutées dans le Chapitre II en montrant une variété d'images d'AFM pour des nanofeuillets de graphène exfoliés (Figure II.7).



**Figure V.1** : Des images d'AFM obtenues en mode « tapping » pour (a) nanofeuillet de graphène individuel et (b) nanotube de carbone individuel. Sur chaque image nous présentons le profil de hauteur de chaque observation.

En outre, pour la visualisation d'un nanotube individuel de carbone (Figure V.1.b), il est remarquable que le diamètre de ce nanotube soit de l'ordre de 13 nm avec une longueur de 1,6  $\mu\text{m}$ . Comme discuté dans le Chapitre III, ces dimensions observées pour un nanotube individuel sont incluses dans les gammes données par le fournisseur de NTC utilisés dans cette étude. En effet, ces dimensions observées confirment que les NFG (2 D) présentent un large rapport d'aspect (le rapport entre l'épaisseur et la longueur) et une forte surface spécifique que les NTC à parois multiples (1 D), ceci a été déjà rapporté dans les travaux de la littérature (Tableau V.1), cependant, ces paramètres jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés de matériaux nanocomposites à matrice polymère [17;20]. La valeur de la surface spécifique mesurée expérimentalement pour les nanofeuillets de graphène chimiquement réduits est 466  $\text{m}^2/\text{g}$  en utilisant la méthode BET avec l'absorption de  $\text{N}_2$  [11], et la valeur théorique a été calculée à 2600  $\text{m}^2/\text{g}$  [21]. En outre, la valeur de la surface spécifique de NTC donnée par le fournisseur est de l'ordre de 100-250  $\text{m}^2/\text{g}$  (la méthode BET). En effet, il est clair que la surface spécifique de NFG est le double de celle de NTC, ceci est possible du fait qu'un nanotube de carbone est un feuillet de graphène enroulé. D'autant plus, en comparant le module de Young ( $E$ ) pour les deux nanomatériaux (NFG et NTC), il est clair qu'ils présentent la même valeur de  $E$  (Tableau V.1), ceci est possible parce que les deux nanomatériaux ont la même composition chimique (atomes de carbone), et la présence d'une double liaison de carbone ( $\text{C}=\text{C}$ ) qui est responsable sur la rigidité d'un matériau de carbone. D'autre part, le coût de production de NTC est très élevé en comparaison avec celui possible pour les NFG. En conséquence,

il est avéré que les nanofeuillets de graphène (NFG) devraient présenter une efficacité supérieure à renforcer les matrices polymères que les nanotubes de carbone (NTC).

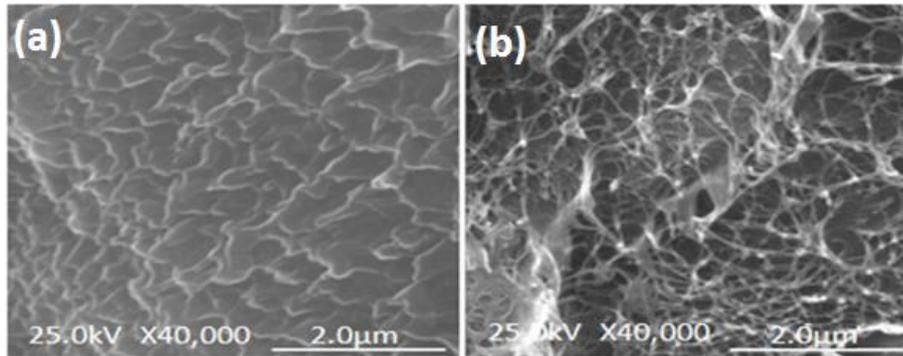
**Tableau V.1 : Résumé des principales caractéristiques liées à la géométrie dimensionnelle pour les NFG et les NTC.**

Caractéristiques	NFG	NTC
Dimensionnalité	2D [22]	1D [23]
Coût	Faible [7]	Elevé [24]
Surface spécifique	Grande (466 m <sup>2</sup> /g) [11]	Faible (100-200 m <sup>2</sup> /g)*
Résistance mécanique	130 GPa [1]	10-60 [23]
Module de Young (E)	~ 1.0 TPa [1]	~ 1.0 TPa [23]

\* valeur donnée par le fournisseur (chapitre II)

### V.3.2 Propriétés morphologiques des nanocomposites

Il est bien connu que l'homogénéité de la dispersion des nanocharges au sein d'une matrice polymère est l'un des facteurs le plus critique pour réaliser des nanocomposites polymères de hautes performances. Dans ce contexte, le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour caractériser l'état de la dispersion/distribution des nanofeuillets de graphène (NFG) et les nanotubes de carbone (NTC) au sein de la matrice PEHD. Des images du MEB de la surface cryofracturée d'échantillons nanocomposites contenant une fraction massique de 3 % de NFG ou de NTC sont présentées respectivement dans la Figure V.2.a et la Figure V.2.b. Il est clair que les échantillons montrent une homogénéité raisonnable de la dispersion des NFG ou NTC au sein de la matrice PEHD. D'autant plus, on peut aussi remarquer que les NFG sont individuellement distribués dans la matrice, et aucune agglomération évidente n'a pu être observée. Tandis que, quelques agglomérats peuvent être observés dans le cas des NTC. En conséquence, on peut conclure que ces nanocomposites préparés sont adaptés à l'étude de l'effet de l'incorporation de NFG et NTC sur les propriétés thermiques, mécaniques et rhéologiques de la matrice PEHD.

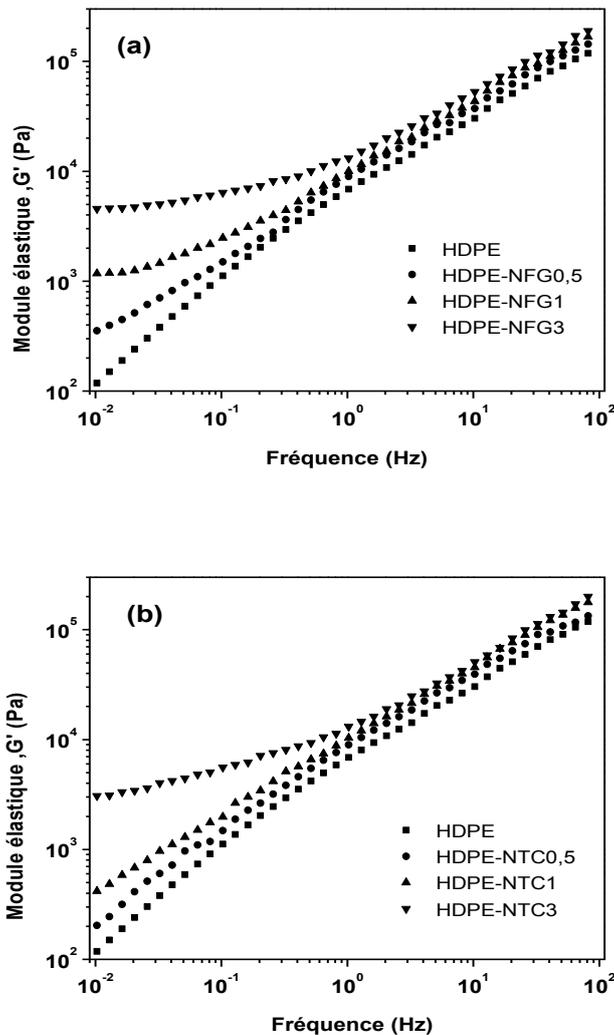


**Figure V.2 :** Des images du MEB obtenu à partir de la surface cryfracturée des nanocomposites PEHD contenant 3 % de (a) NFG et (b) NTC.

### **V.3.3 Propriétés rhéologiques dynamiques**

Les propriétés rhéologiques dynamiques des systèmes nanocomposites étudiés dans cette partie (PEHD-NFG et PEHD-NTC) ont été mesurées pour caractériser l'état de dispersion des nanocharges au sein de la matrice PEHD et déterminer le niveau de capacité de NFG et NTC à entraver le mouvement des chaînes macromoléculaires du PEHD, ainsi que pour caractériser le degré d'interaction interfaciale entre les nanocharges et les chaînes de polymère [25;26]. La Figure V.3 montre le module élastique (de conservation) ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour les systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC à différentes fractions massiques de NFG ou NTC. Il a été remarqué que le module  $G'$  pour les deux séries de systèmes nanocomposites a été augmenté avec l'augmentation de la fraction massique de nanocharges (NFG et NTC). En effet, les nanocomposites PEHD-NFG sont caractérisés par un module  $G'$  qui a augmenté de façon plus significative que celle observée pour les nanocomposites PEHD-NTC (Figures V.3.a et V.3.b), ce qui explique que les propriétés rhéologiques des nanocomposites à matrice PEHD ont été influencées par la forme allotropique des nanocharges à base de carbone. Pour les deux séries de nanocomposites, un plateau horizontal à basse fréquence est observé, conduisant à la percolation rhéologique et à la formation d'un réseau interconnecté de nanocharges dans les systèmes étudiés. Par ailleurs, le module visqueux ( $G''$ ) pour les deux séries de nanocomposites a augmenté avec l'augmentation du contenu de nanocharges (Figures V.4.a et V.4.b). Ainsi que, l'augmentation de  $G''$  est plus significative dans le cas de nanocomposites PEHD-NFG que dans le cas de nanocomposites PEHD-NTC. À partir de ces résultats (Figures V.3 et V.4), il est possible de conclure que l'augmentation de  $G'$  pour

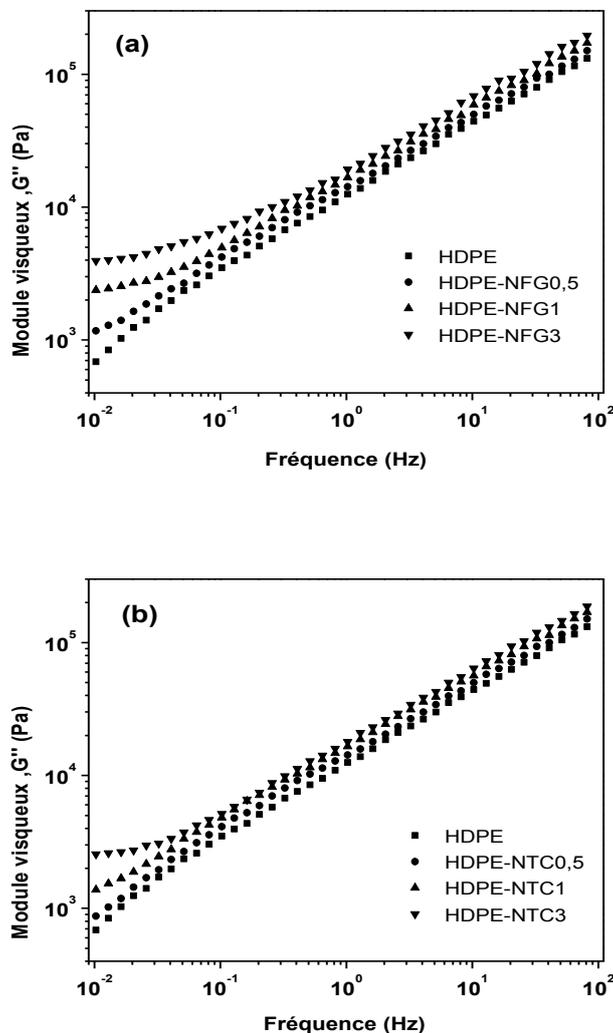
les deux systèmes nanocomposites a été relativement plus grande que celle observée au niveau de  $G''$  pour ces nanocomposites. Cette observation peut être expliquée en considérant que la structure des nanocomposites polymères est caractérisée plus sensiblement par le module élastique  $G'$  que par le module visqueux  $G''$  [27;28].



**Figure V.3 :** Variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PEHD-NFG et (b) PEHD-NTC avec les différentes fractions massiques de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %), ( $T=190\text{ °C}$  ;  $\varepsilon = 3\%$ ).

En outre, la Figure V.5 montre la variation du module élastique ( $G'$ ) en fonction de la fraction massique de NFG ou NTC à une fréquence de 0,1 Hz. A partir de cette Figure, on peut déduire le seuil de percolation rhéologique pour les deux systèmes nanocomposites.

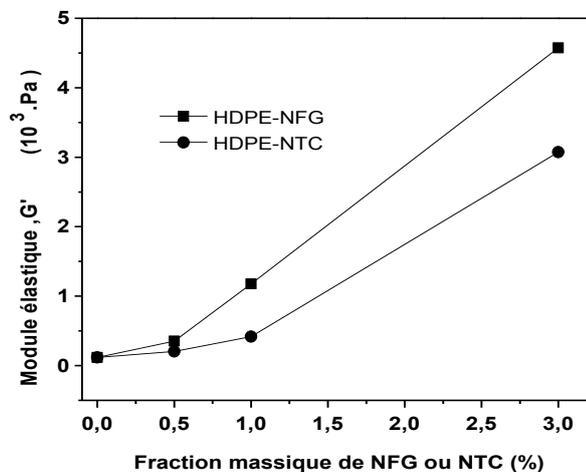
En effet, ce seuil peut être considéré entre 0,5 et 1 % pour les nanocomposites PEHD-NFG et entre 1 et 3% pour les nanocomposites PEHD-NTC.



**Figure V.4 :** Variation du module visqueux ( $G''$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PEHD-NFG et (b) PEHD-NTC avec les différentes fractions massiques de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %), ( $T = 190$  °C ;  $\varepsilon = 3$  %).

D'autre part, la variation de la viscosité des systèmes étudiés a été aussi étudiée. La Figure V.6 montre l'évolution de la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence pour les deux groupes de systèmes nanocomposites. A partir de ces résultats, une augmentation de la viscosité avec l'augmentation de la fraction massique de NFG ou NTC est clairement observée dans toute la gamme de fréquence étudiée (0,01-100 Hz) pour les séries de nanocomposites (Figures V.6.a et V.6.b). En effet, le PEHD non chargé présente

un comportement newtonien à faible fréquence (l'indépendance de la viscosité avec la fréquence) et un comportement de type rhéofluidifiant (shear thinning) à grande fréquence (la diminution de la viscosité avec la fréquence) [29]. Apparemment, pour les échantillons nanocomposites contenant 3 % de NFG ou NTC, la viscosité présente des relations linéaires (Log-Log) sur toute la gamme de fréquence étudiée. Cependant, en comparant les nanocomposites PEHD-NFG avec ceux de PEHD-NTC, il est trouvé que les premiers (PEHD-NFG) montrent des valeurs de la viscosité plus grande que celles observées pour les deuxièmes (PEHD-NTC).



**Figure V.5:** Variation du  $G'$  en fonction de la fraction massique de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %) et à une fréquence de 0,01 Hz pour les systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC. ( $T = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;  $\varepsilon = 3\%$ ).

Selon l'analyse ci-dessus, l'addition de nanocharges à base de carbone (NFG ou NTC) à la matrice PEHD a résulté en des changements brusques du comportement dynamique rhéologique des systèmes nanocomposites préparés. L'effet non terminal et la transition du comportement de type fluide à ceux de type solide à faible fréquence ont été causés par la formation des structures interconnectées des nanocharges au sein des échantillons nanocomposites, ce qui a résulté dans la réduction du mouvement des chaînes macromoléculaires du polymère.

Ainsi, les relaxations des chaînes du polymère, à grande échelle, dans les nanocomposites sont effectivement retenues par la présence de nanocharges [30]. En conséquence, les nanocharges de NFG présentent une forte capacité à retenir les

relaxations du polymère en comparaison avec les nanocharges de NTC. Ceci indique que la zone de contact dans les systèmes PEHD-NFG est plus supérieure que celle possible dans les systèmes PEHD-NTC. Grâce à leur forte surface spécifique et la surface plane d'une épaisseur nanométrique ( $< 1$  nm), les NFG génèrent de fortes interactions interfaciales avec les chaînes du PEHD en influençant ainsi plus sensiblement le mouvement des chaînes du polymère. D'autre part, la faible surface spécifique et la forme cylindrique de NTC ont causé la présence d'une faible zone de contact interfacial et un faible effet d'entravement des chaînes du polymère.

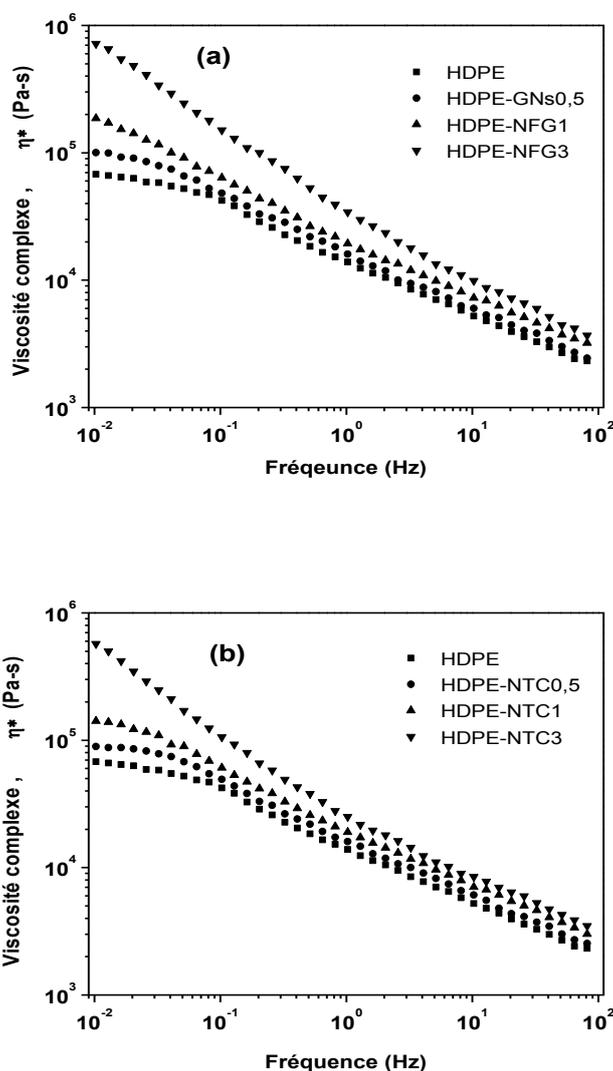


Figure V.6 : Variation du module visqueux ( $G'$ ) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites (a) PEHD-NFG et (b) PEHD-NTC avec les différentes fractions massiques de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %), ( $T = 190$  °C ;  $\varepsilon = 3$  %).

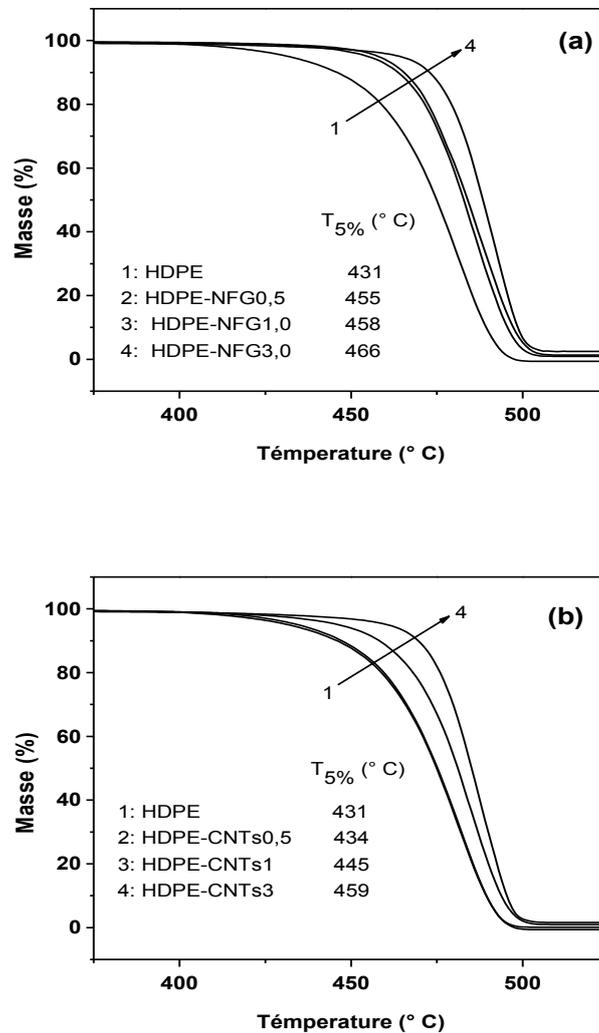
### **V.3.4 Stabilité thermique**

Dans cette section, la stabilité thermique des systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC à différentes fractions massiques de NFG et NTC (0,5, 1 et 3 %) a été présentée, et les résultats obtenus ont été comparés entre eux et aussi avec ceux observés pour le PEHD non chargé. La Figure V.7 montre les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) obtenues dans l'atmosphère d'azote. Les résultats montrent que le PEHD non chargé se dégrade en une seule étape et sa dégradation commence à une température d'environ 400 °C, puis, il se décompose totalement à 500 °C, tandis que la température correspondante à une perte de masse de 5 % ( $T_{5\%}$ ) est observée à 431 °C.

Cette dégradation est correspondante à la décomposition des éléments de PEHD qui est principalement initialisée par des scissions thermiques des bandes C-C, avec une formation en conséquence d'espèces radicalaires, qui diminuent la masse moléculaire avec des réactions de transfert inter- et intramoléculaire [31]. Autrement, les systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC aussi décomposent en une seule étape comme le PEHD non chargé, mais ils commencent à se dégrader à des températures relativement plus élevées que celle observées pour le PEHD non chargé. La  $T_{5\%}$  pour le PEHD non chargé et tous les échantillons nanocomposites est motionnées à l'intérieur des Figures V.7.a et V.7.b. Il est clair que la  $T_{5\%}$  a été augmentée avec l'augmentation du contenu massique de nanocharges (NFG et NTC) pour les séries de systèmes nanocomposites (PEHD-NFG et PEHD-NTC). En outre, à la même concentration de NFG et NTC, l'augmentation de  $T_{5\%}$  pour les systèmes PEHD-NFG est plus supérieure en comparaison avec son augmentation dans les systèmes PEHD-NTC (Figures V.7.a et V.7.b). Par exemple, dans le système nanocomposite PEHD-NFG0,5 la  $T_{5\%}$  a été augmentée de 24 °C en comparaison avec celle de PEHD non chargé, tandis que dans le système nanocomposite PEHD-NTC0,5 cette température a été augmentée seulement par 3 °C en comparaison avec le PEHD non chargé.

A partir de ces résultats, il est clair que l'addition des nanocharges a donné dans des augmentations significatives de la stabilité thermique de la matrice PEHD. Cette amélioration au niveau de la stabilité thermique peut être expliqué par l'effet barrière causé par les nanocharges (NFG et NTC) au sein de la matrice PEHD, ce qui a résulté dans l'amélioration de la résistance contre la dégradation thermique limitant la diffusion de

produits de dégradation du polymère en des phases gazeux [32;33]. Cet effet de stabilisation est attribué à la présence de fortes interactions interfaciales entre les chaînes



**Figure V.7:** Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (TGA) pour les nanocomposites (a) PEHD-NFG et (b) PEHD-NTC avec les différentes fractions massiques de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %). (à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et dans un environnement d'azote).

du PEHD et les nanocharges, ce qui conduit à une augmentation de l'énergie d'activation de la dégradation au sein des matériaux nanocomposites [34]. Cependant, tel effet est plus prononcé dans les systèmes nanocomposites PEHD-NFG que dans les systèmes nanocomposites PEHD-NTC, parce que les premiers montrent une forte stabilité thermique que les derniers à la même fraction massique de nanocharges. Ceci peut être expliqué par

la grande surface spécifique et l'épaisseur nanométrique de la surface planaire de NFG en comparaison avec la faible surface spécifique et le large diamètre de la forme cylindrique de NTC, Ce qui peut être traduit par la présence d'une grande zone de contact entre les chaînes du polymère et les nanocharges dans les nanocomposites PEHD-NFG en comparaison avec celle possible dans les nanocomposites PEHD-NTC.

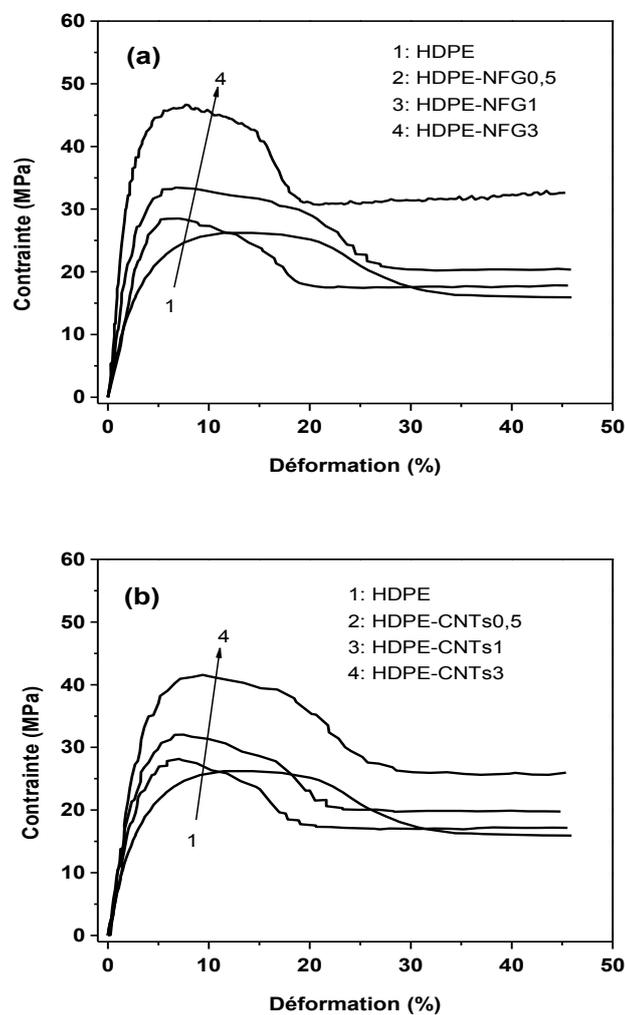
### **V.3.5 Propriétés mécaniques en traction**

Les propriétés mécaniques des polymères sont généralement censées être améliorées par l'addition de nanomatériaux à base de carbone. Cependant, les propriétés mécaniques intrinsèques, la surface spécifique et le rapport d'aspect des nanocharges sont les facteurs nécessaires pour améliorer les propriétés mécaniques finales des nanocomposites polymères.

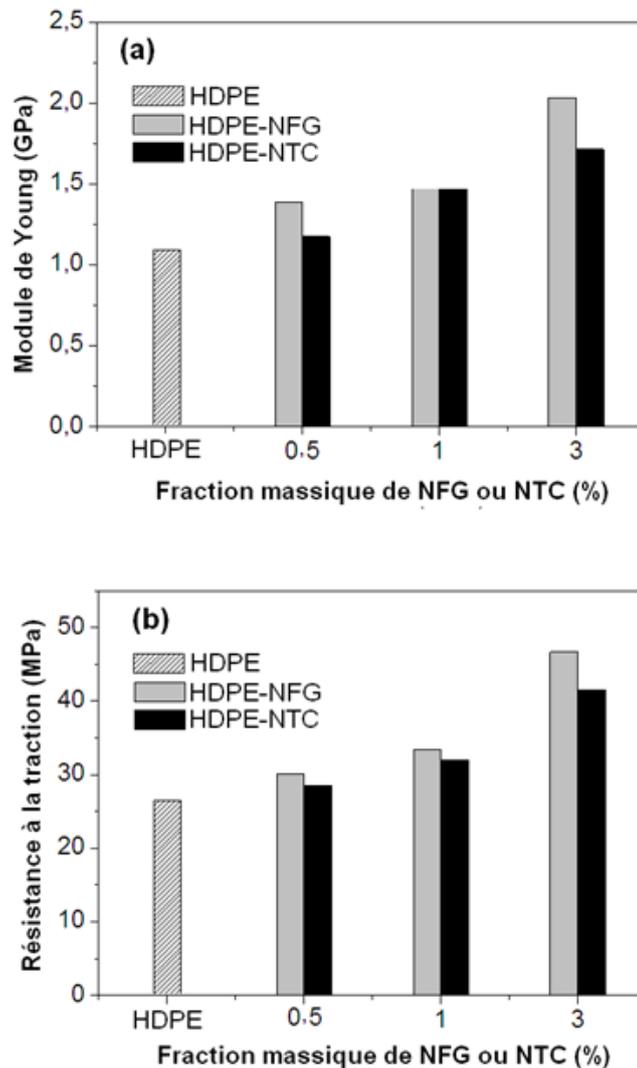
Nous avons mesuré les propriétés mécaniques de traction pour le PEHD non chargé et les systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC à différentes fractions massiques de NFG ou NTC. Les courbes typiques de contrainte-déformation obtenues pour ces mesures sont montrées dans la Figure V.8. Pour les deux systèmes nanocomposites, il est clair que pour une valeur fixe de la déformation il y a une augmentation de la contrainte de traction avec l'augmentation du contenu massique des nanocharges (NFG ou NTC) permettant résultant dans l'amélioration de quelques propriétés de traction de la matrice PEHD. Les variations du module de Young ( $E$ ) et la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) en fonction de la fraction massique des nanocharges sont montrés dans la Figure V.9. En comparaison, il est clair que les NFG montrent une forte efficacité de renforcement que les NTC. À une fraction de 3 %, le module de Young du nanocomposite PEHD-NFG3 (2033 MPa) est 87 % plus grande que ceux du PEHD non chargé (1086 MPa). En revanche, le nanocomposite PEHD-NTC3 montre une augmentation seulement de 57 % du module de Young en comparaison avec le PEHD non chargé. D'autant plus, la même tendance a été observée au niveau de la résistance à la traction des systèmes étudiés. En effet, à une fraction de 3 %, la résistance à la traction de PEHD-NFG3 (47 MPa) est 77 % plus grande que le celle du PEHD non chargé (26 MPa). Pour le nanocomposite PEHD-NTC3, la résistance est 58 % plus grande que celle du PEHD non chargé.

Une telle comparaison a été reportée par Rafiee et *al.* [17] en utilisant une matrice époxy. Leurs résultats montrent que les nanocomposites d'époxy chargé par les nanofeuillets de graphène thermiquement réduits présentent des propriétés mécaniques très

améliorées en comparaison avec celles observées dans les nanocomposites renforcés les NTC à la même concentration de chargement. Par ailleurs, une étude comparative é été développée par Ramanathan *et al.* [10] par l'incorporation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits, le graphite expansé et les nanotubes de carbone dans une matrice PMMA. Ils ont démontré que le graphène a une forte efficacité que le graphite expansé ou les nanotubes de carbone à renforcer les propriétés mécaniques et d'autres propriétés, comme la température de transition vitreuse, de la matrice PMMA. En conséquence, dans notre étude, l'efficacité de renforcement de NFG est clairement supérieure à celle de NTC.



**Figure V.8:** Les courbes typique de contrainte déformation obtenues en traction mécanique pour les nanocomposites (a) PEHD-NFG et (b) PEHD-NTC avec les différentes fractions massiques de NFG ou NTC (0,5; 1 et 3 %).



**Figure V.9:** Variation du module de Young (a) et la résistance à la traction (b) en fonction du contenu massique de NFG ou NTC pour les systèmes nanocomposites PEHD-NFG et PEHD-NTC.

En effet, il y a plusieurs raisons pour cette démonstration : i) les NFG sont dispersés d'une façon homogène au sein de la matrice PEHD, comme montré par le MEB et les études rhéologiques dynamiques (voir ci-dessous), tandis que quelques agglomérations ont été observées dans les systèmes nanocomposites PEHD-NTC, ii) la présence d'une épaisseur extrêmement faible de la surface plane de NFG (géométrie bidimensionnelle) conduisant à une topographie ridée à l'échelle nanométrique [35], qui se traduit par une meilleure adhérence mécanique à l'interface matrice-nanofeuillets [10]. iii) les NFG présentent une forte surface spécifique en comparaison avec celle de NTC, ce qui peut se traduire par La formation d'une zone de contact substantielle autour de chaque

nanofeuillet, dans les nanocomposites PEHD-NFG, résultant dans une réduction de la mobilité des chaînes du polymère, tandis que cet effet est moins prononcé dans les nanocomposites PEHD-NTC, parce que la surface de contact dans les nanocomposites PEHD-NTC est linéaire (1D) au long de chaque nanotube et bidimensionnelle (à partir des deux plans de chaque nanofeuillet) dans les nanocomposites PEHD-NFG. vi) le rapport d'aspect de NFG peut être considéré très large que ceux de NTC, ce facteur joue aussi un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques des systèmes nanocomposites. Si le rapport d'aspect est élevé, le module sera également élevé [20].

#### **V.4 Conclusion du chapitre**

Par l'utilisation de la méthode d'extrusion à l'état fondu, des systèmes nanocomposites à matrice PEHD renforcée par des nanofeuillets de graphène (NFG) et des nanotubes de carbone à multi-parois (NTC) ont été séparément préparés à un niveau identique de la fraction massique de chaque nanocharge (0,5 ; 1 et 3 %).

La caractérisation morphologique et les études rhéologiques dynamiques ont montré que les nanocharges (NFG et NTC) sont bien dispersés à l'échelle nanométrique au sein de la matrice polymère. Les résultats obtenus en termes de mesure des propriétés ont montré que l'effet de renforcement est bien lié à la géométrie et la dimensionnalité des nanocharges carbonique utilisés dans cette étude (surface plane de 2 D pour les NFG et forme cylindrique de quasi 1 D pour les NTC).

Il a été trouvé que, à la même fraction massique, les NFG ont une meilleure efficacité que les NTC en termes d'améliorations des propriétés mécaniques de traction, thermique et rhéologiques. Cette supériorité de NFG est peut être due à leur forte surface spécifique, large rapport d'aspect et la surface plane d'une épaisseur inférieure à 1 nm, ce qui permet l'amélioration de l'enclenchement mécanique avec les chaînes du polymère et aussi dans la création d'une large zone de contact à l'interface NFG-polymère dans les systèmes nanocomposites PEHD-NFG. Cet effet est moins prononcé dans les nanocomposites PEHD-NTC, parce que les NTC ont une surface spécifique relativement réduite et ils peuvent interagir avec le polymère dans une zone de contact linéaire de 1 D le long de chaque nanotube.

## Références du chapitre

1. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar et al. *Science* (2008); **vol. 321**: p. 385.
2. R. S. Ruoff, D.C. Lorents. *Carbon* (1995); **vol. 33**: p. 925.
4. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P.L. McEuen. *Phys Rev Lett* (2001); **vol. 87**: p. 215502.
3. A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao et al. *Nano Lett* (2008); **vol. 8**: p. 902.
5. C. G. Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner et al. *Nano Lett* (2007); **vol. 7**: p. 3499.
6. H.J. Li, W.G. Lu, J. J. Li et al. *Phys Rev Lett* (2005); **vol. 95**: p. 086601.
7. T. Kuila, S. Bhadra, D. Yao et al. *Prog. Polym. Sci.* (2010); **vol. 35**: p. 1350.
8. Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis et al. *Prog. Polym. Sci.* (2010); **vol. 35**: p. 357.
9. S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett et al. *Nature* (2006); **vol. 442**: p. 282.
10. T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich et al. *Nat. Nanotech.* (2008); **vol. 3**: p. 327.
11. S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p.1558.
12. G. Wang, J. Yang, J. Park et al. *J. Phys. Chem. C* (2008); **vol. 112**: p. 8192.
13. W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci et al. *Nature Chemistry* (2009); **vol. 1**: p. 1403.
14. W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal. *J. Phys. Chem. C* (2010); **vol. 114**: p. 19885.
15. H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister et al. *J. Phys. Chem. B* (2006); **vol. 110**: p. 8535.
16. D.V. Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii et al. *Nature* (2009); **vol. 458**: p. 872.
17. M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang et al. *ACS Nano.* (2009); **3**: p. 3884.
18. S. Kanagaraj, F.R. Varanda, T.V. Zhiltsova et al. *Compo. Sci. Tech.* (2007); **vol. 67**: p. 3071.
19. I. Neitzel, V. Mochalin, I. Knoke et al. *Composites Science and Technology* (2011); **vol. 71**: p. 710.
20. M.R. Ayatollahi, S. Shadlou, M.M. Shokrieh et al. *Polymer Testing* (2011); **vol. 30**: p. 548.
21. M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu et al. *Nano Lett.* (2008); **vol. 8**: p. 3498.
22. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov et al. *Science* (2004); **vol. 306**: p. 666.
24. J. N. Coleman, U. Khan, Y. K. Gun'ko. *Adv. Mater.*, (2006); **vol. 18**: p. 689.
25. F. Du, R.C. Scogna, W. Zhou et al. *Macromolecules* (2004); **vol. 37**: p. 9048.
26. S.H. Lee, E. Cho, S.H. Jeon et al. *Carbon* (2007); **vol. 45**: p. 2810.
27. P. Pötschke, T. D. Fornes, Paul D R. *Polymer* (2002); **vol. 43**: p. 3247.

28. Y.T. Sung, M.S. Han, K.H. Song et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 4434.
29. F.R. Costa, U. Wagenknecht, D. Jehnichen et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 1649.
30. R. Krishnamoorti, E.P. Giannelis. *Macromolecules* (1997); **vol. 30**: p. 4097.
31. S. Barus, M. Zanetti, P. Bracco et al. *Polymer Degradation and Stability* (2010); **vol. 95**: p. 756.
32. J. Yang, Y. Lin, J. Wang et al. *J Appl Polym Sci.* (2005); **vol. 98**: p. 1087.
33. A. Chatterjee, B.L. Deopura. *J Appl Polym Sci* (2006); **vol. 100**: p. 3574.
34. B.B. Marosfoi, A. Szabo, G. Marosi et al. *J Therm Anal Calorim* (2006); **vol. 86**: p. 669.
35. C. G. Navarro, J.C. Meyer, R.S. Sundaram et al. *Nano Lett.* (2010); **vol. 10**: p. 1144.
23. N. G. Sahoo, S. Rana, J. W. Chobet al. *Progress in Polymer Science* (2010); **vol. 35**: p. 837.

## **Chapitre VI**

---

**Etude de la formation de la phase  $\beta$  dans des films nanocomposites à matrice PVDF chargée par des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés et des nanotubes de carbone modifiés et étude des propriétés mécaniques.**

---

**Chapitre VI: Etude de la formation de la phase  $\beta$  dans des films nanocomposites à matrice PVDF chargés par des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfoliés et des nanotubes de carbone modifiés et étude des propriétés mécaniques.**

	Résumé .....	229
VI.1	Introduction du chapitre.....	230
VI.2	Choix des nanocharges.....	235
VI.2.1	Nanofeuillets d'oxyde de graphène .....	235
VI.2.2	Nanotubes de carbone modifiés par la PVP .....	236
VI.3	Présentation des films nanocomposites .....	236
VI.4	Résultats et discussions .....	237
VI.4.1	Morphologies et dispersion des nanocharges.....	237
VI.4.1.1	Microscope électronique à balayage .....	238
VI.4.1.2	Microscope électronique à transmission .....	240
VI.4.1.3	Spectroscopie d'UV-Visible .....	241
VI.4.2	Etude de la formation de la phase $\beta$ .....	242
VI.4.2.1	Diffraction des rayons-X.....	243
VI.4.2.2	Infrarouge à transformé de Fourier .....	246
VI.4.3	Interactions polymère-nanocharges .....	250
VI.4.4	Pourcentage de la phase $\beta$ .....	253
VI.4.5	Mécanisme de formation de la phase $\beta$ .....	254
VI.4.6	Stabilité thermique .....	256
VI.4.7	Propriétés mécanique en traction .....	259
VI.5	Conclusion du chapitre .....	264
	Références du chapitre .....	266

**Résumé :**

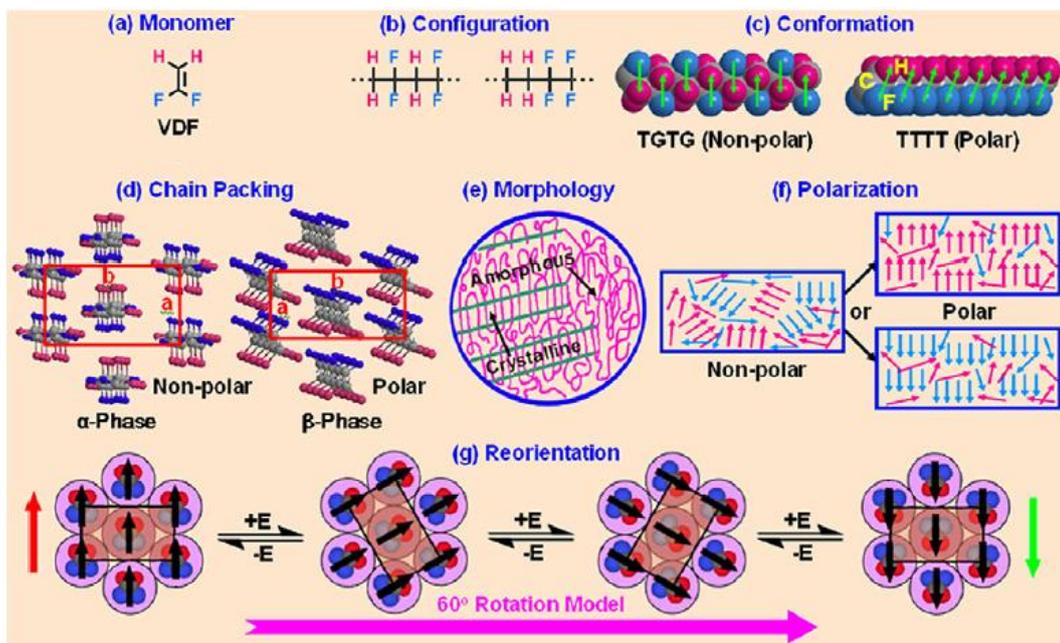
Dans ce chapitre, deux types de nanocharges ont été séparément utilisés comme agents de nucléation de la phase piézoélectrique  $\beta$  dans le polymère PVDF. Des films nanocomposites ont été préparés. Le premier type de nanocharges est les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) qui sont obtenus par l'exfoliation de l'oxyde de graphite via un traitement de sonification dans le solvant DMF, le deuxième type de nanocharge est les nanotubes de carbone fonctionnalisés par le surfactant polymérique PVP (NTC/PVP) via la sonification des NTC dans une solution aqueuse en présence de la PVP. Ces nanocharges (NFOG et NTC/PVP) ont montré une forte compatibilité avec le polymère PVDF grâce à la forte et spécifique interaction entre le groupe carbonyle ( $>C=O$ ) présent sur les surfaces de NFOG et NTC/PVP et le segment  $>CF_2$  du PVDF. Les films nanocomposites de PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP ont été préparés par la méthode de mélange en solution suivi par l'approche de coulé-évaporation en utilisant le DMF comme solvant de mélange (Chapitre II). Différentes fractions massiques de NFOG et NTC/PVP ont été utilisées (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2 % dans le cas de NFOG et 0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 % dans le cas de NTC/PVP). La caractérisation morphologique de ces nanocomposites en utilisant le microscope électronique à balayage (MEB) a montré une bonne dispersion des NFOG et NTC/PVP dans la matrice PVDF. En effet, la phase piézoélectrique  $\beta$  pure a été observée dans les films nanocomposites par l'addition d'une fraction massique à partir de 0,1 % de NFOG ou NTC/PVP dans le PVDF. Ce qui indique que les NFOG et NTC/PVP ont une forte efficacité à transformer la phase  $\alpha$  présente dans le PVDF non chargé en phase piézoélectrique  $\beta$ . En addition, dans le cas des films de PVDF-NFOG, un mélange entre la phase  $\beta$  et la phase  $\alpha$  a été observé à des concentrations massiques de NFOG inférieure à 0,1 % (0,05 et 0,075 %). D'autant plus, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques en traction de ces nanocomposites ont été aussi évaluées, Des fortes améliorations de module de young et la résistance à la traction ont été enregistrées par l'addition soit des NFOG ou des NTC/PVP. Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux articles internationaux avec comité de lecture.

## VI.1 Introduction du chapitre

Les propriétés physiques des polymères électroactifs piézoélectriques et pyroélectriques sont suffisamment différentes de celles des matériaux céramiques classiques depuis que de nouvelles applications ont été envisagées pour ces matériaux polymériques. Ces applications découlent de la possibilité de mettre en œuvre des polymères électroactifs sous formes des films minces et flexibles en large surface, ainsi que la possibilité de la polarisation d'une surface sélectionnée du film par l'utilisation des procédés appropriés. En général, les polymères électroactifs sont deux classes : i) les polymères semi-cristallins polaires tels que le poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) et son copolymère P(VDF-TrFE) [1] dans lesquels l'activité piézoélectrique est basée leurs propriétés intrinsèques (la possibilité de création de dipôles électriques par des traitements spéciaux et ii) les polymères semi.cristallins à structure cellulaire (structure poreuse) dans lesquels le phénomène de la piézoélectricité n'est pas fondé sur leurs propriétés intrinsèques, mais surtout sur les techniques de mise en œuvre qui permettent de conférer aux matériaux obtenus le caractère piézoélectrique par le piégeage de macro-dipôles électriques dans les pores du film [2]. Cependant, des faibles valeurs de la permittivité relative, des fréquences de réponse en GHz, une large gamme dynamique pour l'actionnement et la transduction, une forte résistance diélectrique en comparaison avec les matériaux céramiques piézoélectriques (30 V/ $\mu\text{m}$  vs 1,5 V/ $\mu\text{m}$ ), une excellente compliance élastique et une impédance acoustique proche à celle de l'eau sont quelques paramètres utiles des polymères électroactifs qui promettent de nouvelles applications [1]. Le polyfluorure de vinylidène (PVDF) présente des coefficients piézoélectriques et pyroélectriques importants et il a été intensivement étudié par plusieurs groupes de recherche [3-9].

Le PVDF a une structure chimique simple avec l'unité principal de type (CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (Figure VI.1.a), intermédiaire entre le polyéthylène (PE, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) et le poly(tetrafluoroethylene (TPFE, CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>). Cette simplicité de structure chimique donne à la fois une flexibilité élevée (autant que le PE) et des contraintes stéréochimiques (autant que le TPFE) à la structure de chaîne principale du PVDF [10]. Dans la structure du PVDF deux conformations sont possible, la conformation *Trans-Gauche-Trans-Gauche* (TGTG) et la conformation *Trans-Trans* (TT) (Figure VI.1.c). En général, le PVDF peut présenter une ou plusieurs structures cristallines parmi les cinq différents polymorphes appelés  $\alpha$ ,  $\beta$ ,

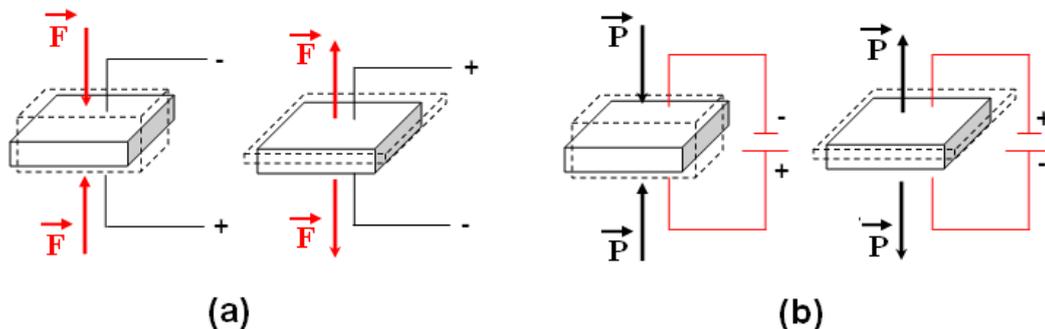
$\delta$ ,  $\gamma$ , et  $\zeta$ , avec les deux premières structures comme communes (Figure VI.1-d) [12-13]. L'existence de plusieurs structures cristallines dans le polymère PVDF est attribuée à la similarité des rayons atomiques des atomes de fluor ( $\sim 1,35 \text{ \AA}$ ) et l'hydrogène ( $\sim 1,2 \text{ \AA}$ ) dans le monomère ( $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ ) qui permet la polarisation des chaînes polymère, tout en évitant les éventuels effets d'encombrement stérique [14]. La maille monoclinique avec la conformation de la chaîne de type *TGTG* ( $\alpha$ -phase) (Figure VI.1-d) est généralement formée lors de la cristallisation à partir de l'état fondu. La phase  $\beta$  piézo-électriquement active, avec une maille élémentaire orthorhombique a une conformation de chaîne de type *TTTT* (Figure VI.1-d) ne peut être obtenue qu'après un traitement spécial, c'est la phase la plus intéressante dans le présent contexte, du fait que la polymorphe  $\beta$  a une réponse piézoélectrique importante, en raison d'un alignement optimal de tous les moments dipolaires dans la maille cristalline (Figure VI.1.c). Dans cette conformation les atomes de fluor et d'hydrogène sont localisés sur des cotés opposés de la chaîne principale du polymère; ce qui forme un moment dipolaire non-nul [12-13]. La présence de ce dipôle rend le PVDF piézo-électriquement actif [15].



**Figure VI.1 :** Représentation de (a) le monomère du PVDF (VDF), les configurations des chaînes du PVDF, (c) les conformations des chaînes possibles dans le PVDF (d) le positionnement des phases dans le PVDF (e) la structure interne du PVDF (f) la polarisation des dipôle dans le PVDF et (g) la réorientation des dipôles dans le PVDF [11].

À l'état solide, le PVDF est généralement polymorphe - un mélange non homogène des zones amorphes et cristallins Figure VI.1-e. Par un traitement spécial du PVDF, la cristallinité peut être améliorée et les conformations des chaînes peuvent être changées. Cependant, par l'application d'une tension importante à travers un film PVDF de conformation *TT* une polarisation macroscopique peut être produite (Figure VI.1-f). (Figure VI.1-g). Le processus de réorientation implique des étapes intermédiaires et n'est donc pas une simple rotation de 180° [4]. Le renversement de la polarisation peut progresser à travers des rotations successives de 60 °C, ce qui est en accord avec les observations expérimentales [16 -17] et les études théoriques [18] au niveau moléculaire.

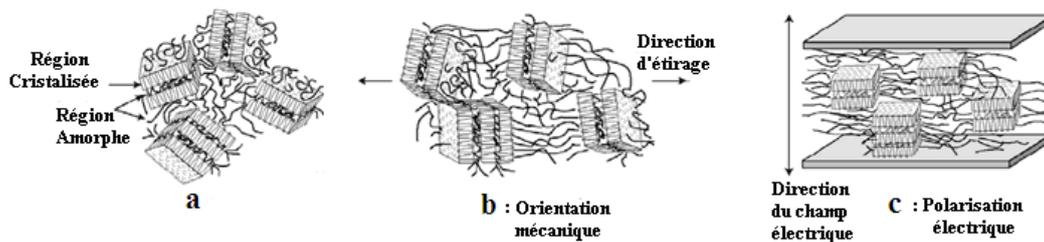
Lorsqu'il présente une phase  $\beta$  pure (la conformation *TT*), le PVDF peut être utilisé dans diverses applications comme les capteurs, actionneurs, transducteurs, et d'autres applications électriques et optiques [1;19-20]. En fait, ce type matériau a déjà été commercialisé comme des transducteurs, systèmes pyroélectriques et quelques applications d'actionneurs [21-22].



**Figure VI.2 :** (a) Effet piézoélectrique direct : sous l'effet de contrainte mécanique, on relève un signal électrique. (b) effet piézoélectrique inverse : Sous l'effet d'un champ électrique, on obtient une réponse mécanique en terme de déformation.

L'effet piézoélectrique est un phénomène électromécanique découvert par Pierre et Paul Jacques Curie en 1880. En effet, Lorsqu'un film est soumis à une contrainte mécanique orientée convenablement, il apparaît sur les faces opposées de celle-ci des charges électriques contraires. Le champ électrique qui en résulte a une direction différente suivant qu'il s'agit de pression ou de traction, c'est l'effet piézoélectrique direct (Figure VI.2.a). Ce phénomène est réversible, c'est-à-dire que l'application d'une tension électrique sur ce film entraîne des déformations mécaniques (dilatation ou contraction). Celles-ci

sont suffisamment fortes pour pouvoir être exploitées, c'est l'effet piézoélectrique inverse (Figure VI.2.b). En conséquence, les applications du phénomène de la piézoélectricité sont de deux types : celles qui utilisent le signal électrique en réponse à une contrainte mécanique (par exemple, jauge de contrainte, accéléromètre, appareil de mesure de pression, microphone, etc.) et celles qui requièrent la production de forces mécaniques (par exemple, montre, générateur ou récepteur d'ultrasons), dont une application importante est le sondage des fonds marins.

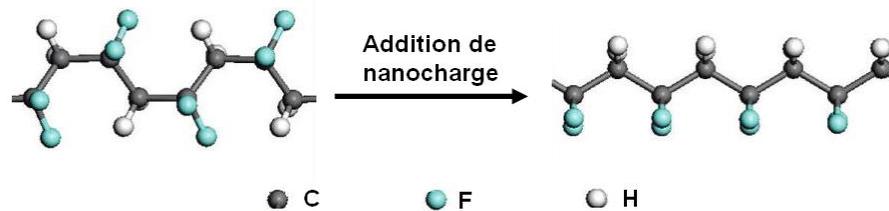


**Figure VI.3 :** Illustration schématique de la dispersion des phases cristallines dans la phase amorphe pour le PVDF avec (a) : Morphologie de répartition initiale, (b) : Orientation mécanique par étirage et (c) : Polarisation électrique [23-24]

La mise en œuvre des polymères piézoélectriques à base du PVDF peut être résumée par deux étapes essentielles : i) la nucléation de la phase  $\beta$  piézoélectriquement active au sein de film PVDF, c'est une orientation des segments de l'unité  $-\text{CH}_2\text{-CF}_2-$  du PVDF et ii) le traitement à haute tension à des températures optimisées (la polarisation du film).

Cependant, la nucléation de la polymorphe  $\beta$  dans un film PVDF constitue l'étape la plus importante dans la mise en œuvre des matériaux piézoélectriques à base du PVDF, parce que c'est la phase qui se caractérise par un dipôle non-nul, tandis que l'étape de traitement à haute tension reste une étape standard pour le traitement de surfaces des films polymères. En effet, La phase  $\beta$  piézoélectriquement active du PVDF est généralement obtenu par i) un étirage uni- ou biaxial d'un film cristallisé du PVDF (Figure VI.3) [23-25], c'est la technique la plus utilisée dans l'industrie, ii) une cristallisation à partir de l'état fondu sous une pression élevée [26], iii) une cristallisation à partir d'une solution dans des conditions spéciales [27] et iv) par l'application d'un champ électrique élevé [28]. Un certain nombre de travaux ont également démontré que l'ajout d'agents de nucléation externes (Figure VI.4) tels que les nanotubes de carbone [1;8], nanofeuillets de graphène

modifiés [9] ou bien des particules d'argiles [29] peuvent aussi induire la phase  $\beta$  dans les nanocomposites PVDF préparés par la méthode de mélange en solution suivi par l'approche coulé-évaporation. Dans ces cas, la formation de la phase piézoélectrique  $\beta$  n'est possible qu'après des modifications spécifiques de la surface des agents de nucléation (fonctionnalisation des nanocharges) pour augmenter leurs capacités à adsorber les chaînes du PVDF. En effet, une bonne adhésion à l'interface PVDF-nanocharges peut transformer la phase  $\alpha$  à conformation *TGTG* en phase  $\beta$  à conformation *TT*. Quelques travaux ont montrés que l'incorporation des nanocharges contenant un groupement carbonyle ( $-C=O$ ) dans une matrice PVDF peut résulter en une dispersion très homogène de ces nanocharges au sein de la matrice PVDF; ceci est due à l'interaction spécifique entre le groupe de fluore ( $>CF_2$ ) du PVDF et le groupe carbonyle ( $-C=O$ ) présent sur la surface des nanocharges fonctionnalisés [8-9]. La présence de ces fortes interactions spécifiques, permet d'une part, la formation du polymorphe  $\beta$  dans les nanocomposites PVDF, et d'autre part, des améliorations des propriétés électriques, thermiques et mécaniques de ces nanocomposites.



**Figure VI.4 :** Formation de la phase  $\beta$  dans le PVDF par l'addition des agents de nucléation [30].

Dans ce contexte, Manna et al ont produit des nanotubes de carbones (NTC) fonctionnalisés par des groupements esters afin de greffer des groupements carbonyles ( $C=O$ ) sur la surface des NTC, puis en incorporant ces NTC modifiés dans le polymère PVDF via l'approche du mélange en solution. Cependant, ils ont préparé des films nanocomposites PVDF/NTC-modifiés avec une phase  $\beta$  pure à une concentration massique de NTC de 1 % et une coexistence de la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  pour des concentrations inférieures à 1 % [8]. En raison de la présence du groupe carbonyle ( $-C=O$ ) dans le polymère PMMA, Layek et *al.* ont utilisé des nanofeuillets de graphène modifiés par le PMMA comme agents de nucléation pour produire le polymorphe piézoélectrique  $\beta$  dans des films nanocomposites PVDF/graphène modifiés. Cependant, une concentration de 5 %

de graphène modifié par le PMMA a été nécessaire pour produire des films nanocomposites avec une phase  $\beta$  pure [9]. En addition, il a été récemment montré que l'incorporation des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits dans une matrice PVDF a résulté dans la formation d'un mélange entre la phase  $\beta$  et la phase  $\alpha$  dans les nanocomposites étudiés [31]; ce qui peut être expliqué par l'enlèvement des groupes fonctionnels présents sur la surface de l'oxyde de graphène, durant le processus de réduction. Alors que les nanofeuillets de graphène thermiquement réduits contiennent des quantités insuffisantes des groupes fonctionnels pour nucléer la phase  $\beta$ . En raison des propriétés spécifiques du graphène, il est très intéressant de générer une phase  $\beta$  pure par l'incorporation de faibles fractions massiques de l'un des dérivés du graphène dans une matrice PVDF.

## **VI.2 Choix des nanocharges**

### **VI.2.1 Nanofeuillets d'oxyde de graphène**

Comme il a été indiqué dans la partie introduction, la présence de groupements carbonyles ( $-C=O$ ) sur la surface des agents de nucléation peut facilement induire la formation de la phase  $\beta$  dans des films PVDF. Ceci est possible tant que ce type de groupements a une forte adhésion avec le groupement  $>CF_2$  présent dans la structure PVDF. En effet, la présence des interactions fortes entre les agents de nucléations, grâce à l'existence de  $-C=O$ , et les chaînes polymères peut résulter dans la transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  via le mécanisme d'adsorption des chaînes du PVDF sur la surface des agents de nucléation. Les NTC fonctionnalisés par un groupement  $-C=O$  ou bien les nanofeuillets de graphène modifiés par le PMMA sont deux nanomatériaux à base de carbone qui ont été déjà utilisés pour la nucléation de la phase  $\beta$  dans le polymère PVDF [9]. Il est clair que la procédure de préparation de ces produits est très compliquée, ainsi que le coût est très élevé; ce qui peut limiter les applications industrielles de matériaux composites préparés.

En général, le diméthylformamide (DMF) est le solvant le plus approprié pour la solubilisation et le traitement du PVDF. En effet, l'incorporation des agents de nucléations au sein du PVDF via l'approche solution nécessite une dispersion stable des agents de nucléations dans le solvant DMF. Lorsqu'ils ont utilisé le graphène modifiés par le

PMMA, layek et ses collaborateurs ont mentionné que: « *Le graphène n'est pas très interactif avec le PVDF qui a une forte affinité vis-à-vis du groupement carbonyle -C=O. Bien que l'oxyde de graphène a un certain nombre de groupes COOH, il n'est pas dispersable dans le DMF, alors il n'interagit pas avec le PVDF* ». Cependant, Parades et al. ont démontré qu'une suspension de l'oxyde de graphène peut être obtenue par l'exfoliation de l'oxyde de graphite dans le DMF via un traitement d'ultrasonification [32]. Le choix de l'oxyde de graphène comme agent de nucléation de la phase  $\beta$  dans la matrice PVDF a été basé sur i) la facilité d'obtention des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) via l'exfoliation de l'oxyde de graphite dans le DMF, ii) la stabilité à long terme de NFOG dans le DMF et iii) la présence des groupements carbonyles (-C=O) sur la surface de NFOG qui ont une forte affinité vis-à-vis des groupements  $>CF_2$  du PVDF. Dans le Chapitre III, la préparation et la caractérisation de nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) ont été présentée.

### **VI.2.2 Nanotubes de carbone modifiés par la PVP**

Dans le cadre de choix des agents de nucléation capables de produire la phase  $\beta$  dans le polymère PVDF, les nanotubes de carbone modifiés par le surfactant polymérique PVP ont été sélectionnés pour cet objectif. Les NTC ont été choisis grâce à leurs propriétés intrinsèques et leurs efficacités à renforcer des matrices polymères. L'encapsulation de NTC par la PVP a été sélectionnée due à la présence des groupements -C=O dans la structure de la PVP. Cette dernière est un surfactant non-ionique et non-toxique et il présente une forte miscibilité avec le PVDF. En plus, la PVP et le PVDF sont solubles dans le DMF. L'encapsulation de NTC par la PVP peut être réalisée par la sonification de NTC dans une solution aqueuse en présence de la PVP. Dans le Chapitre II la procédure de modification de NTC a été donnée, tandis que les résultats obtenus en termes de caractérisation ont été présentés dans le Chapitre III.

### **VI.3 Présentation des films nanocomposites**

Ce chapitre fait l'objet de l'étude des deux séries de films nanocomposites en utilisant la matrice (PVDF) et deux nano.charges différentes (nanofeuillets d'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés par la PVP). Les nanocomposites étudiés ont été préparés par la méthode de mélange en solution & coulé-évaporation. Le Chapitre II décrit

en détail la méthode de mélange, les conditions de mise en forme, la nomenclature de formulations et les compositions massiques des nanocharges dans chaque série de films nanocomposites. Les deux séries de nanocomposites ont été fabriquées dans les mêmes conditions. Les nanotubes de carbone enrobés par la PVP (NTC/PVP) et les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) utilisés comme agents de chargement du PVDF sont ceux décrits en termes de préparation dans le Chapitre II et en termes de caractérisation dans le Chapitre III. Au cours de cette étude chaque échantillon nanocomposite est référencé par la notation « **PVDF-NFOGX** » pour les nanocomposites chargés par les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et « **PVDF-NTC/PVPX** » pour les nanocomposites chargés par les nanotubes de carbone modifiés (NTC/PVP) avec  $X$  représente la fraction massique du NFOG ou NTC/PVP dans chaque formulation ( $X= 0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1$  ou  $2\%$  dans les nanocomposites chargés par NFOG et  $X= 0,1; 0,3; 0,5; 1$  ou  $2\%$  dans les nanocomposites chargés par NTC/PVP).

En utilisant la même procédure de préparation des nanocomposites présentés ci-dessus, des films nanocomposites du PVDF en utilisant les NTC non modifiés ont également été préparés. Cette série de nanocomposites PDVF/NTC non modifiés a été préparée et étudiée pour la comparaison en termes de formation de la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites à base de PVDF. Ces films sont référencés par PVDF-NTCX avec  $X$  représente la fraction massique de NTC non modifiés dans chaque formulation ( $X= 0,1; 0,3; 0,5; 1$  ou  $2\%$ ).

## **VI.4 Résultats et discussions**

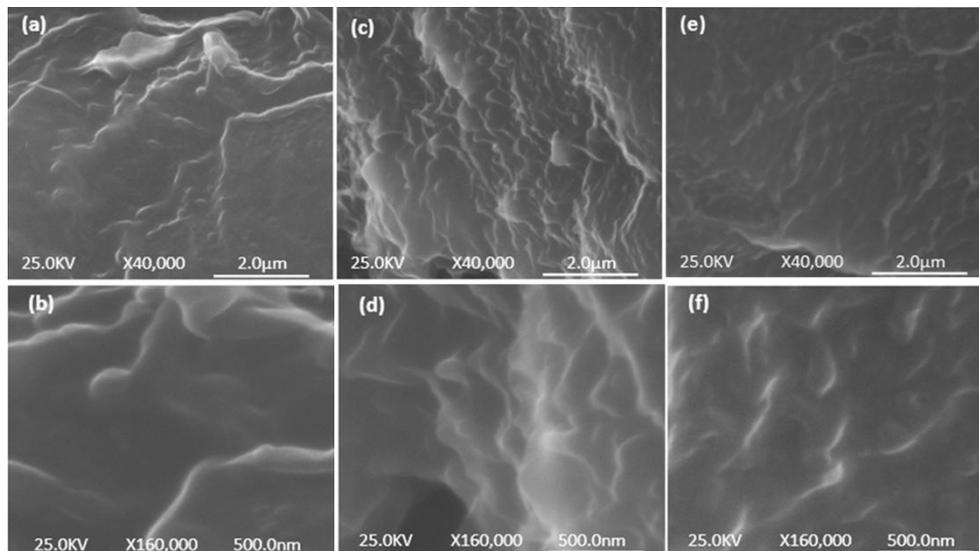
### **VI.4.1 Morphologies et dispersion des nanocharges**

Le PVDF et les NFOG (ou NTC/PVP) peuvent être mélangé dans des conditions permettant la formation d'une solution homogène et stable dans le DMF. Par une transformation de ces solutions, dans leurs états visqueux, sur des plaques de verre, des films nanocomposites flexibles ont été produits. L'épaisseur de ces films varie entre 70 et 90  $\mu\text{m}$ . Il est bien connu que la dispersion/distribution des nanocharges au sein de la matrice polymère est l'un des facteurs les plus critiques dans la réalisation des nanocomposites polymères de hautes performances. Dans l'objectif de caractériser la morphologie et la dispersion/distribution des NFOG et NTC/PVP au sein des films

nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP, la microstructure de ces films a été observée par les microscopies électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM).

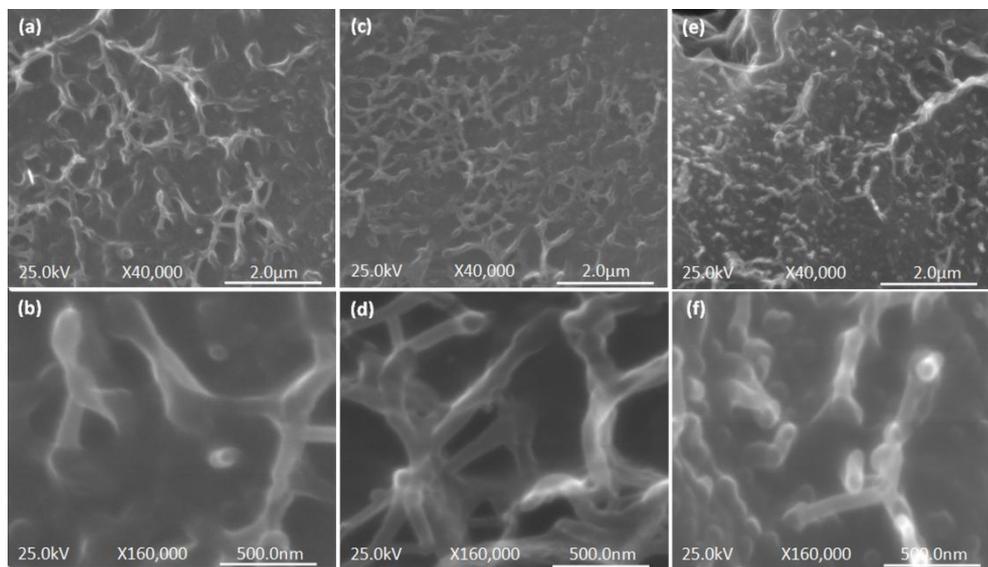
#### **VI.4.1.1 Microscope électronique à balayage**

La Figure VI.5 et la Figure VI.6 montrent respectivement des grossissements à 40000 et 160000 pour les films nanocomposites PVDF-NFOG avec des fractions massiques de NFOG de 0,05; 0,5 et 2 % (PVDF-NFOG0,05; PVDF-NFOG0,5 et PVDF-NFOG2) et PVDF-NTC/PVP avec des fractions massiques de NTC/PVP de 0,3; 1 et 2% (PVDF-NTC/PVP0,3; PVDF-NTC/PVP1 et PVDF-NTC/PVP2). Dans le cas des nanocomposites chargés par les NFOG, due à la présence des groupes contenant l'oxygène sur la surface et le bord de chaque nanofeuillet d'oxyde de graphène, spécialement le groupe carbonyle (-C=O), la compatibilité de NFOG et le PVDF ainsi que la qualité de dispersion/distribution de NFOG au sein du PVDF peuvent être améliorées en comparaison avec d'autres nanocharges.



**Figure VI.5 :** Les petits (gauche) et les grands (droite) grossissements des images du MEB obtenus à partir de la surface cryfracturée des nanocomposites PVDF-NFOG avec (a,b) PVDF-NFOG0,05, (c,d) PVDF-NFOG0,5 et (e,f) PVDF-NFOG2.

En effet, les images du MEB (Figures VI.5) montrent clairement une très bonne dispersion/distribution de NFOG dans la matrice polymère PVDF. Quelques petites agglomérations peuvent être observées, cependant à grande fraction massique de NFOG (2 %). Parce que le PVDF et les NFOG peuvent être facilement mélangés pour former une solution stable et homogène dans le DMF, les films nanocomposites mis en forme présentent une bonne homogénéité à la surface cryofracturée. Les images prises à des grossissements élevés, indique que les nanofeuillets sont isolés l'un de l'autre. Ces observations confirment qu'il ya une bonne adhésion entre les NFOG et le PVDF.



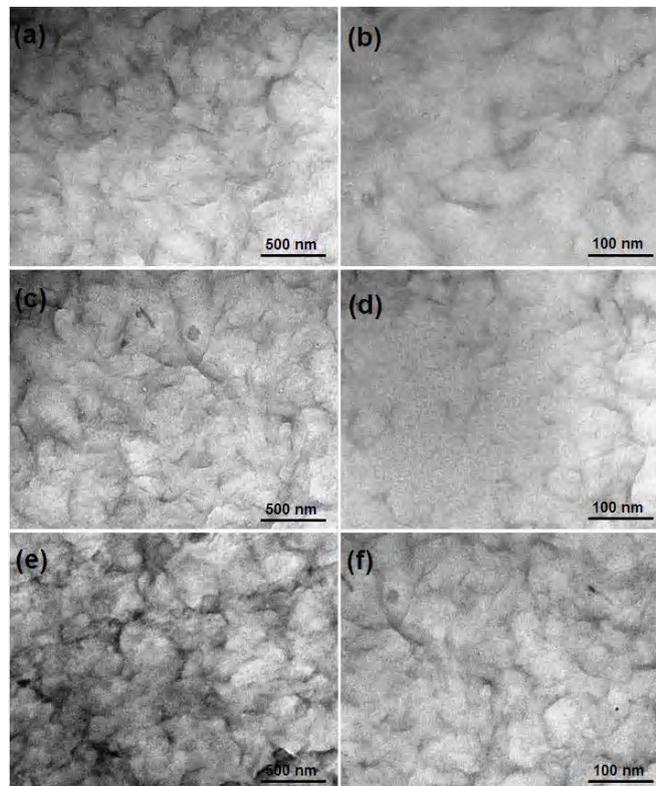
**Figure VI.6:** Les petits (gauche) et les grands (droite) grossissements des images du MEB obtenus à partir de la surface cryofracturée des nanocomposites PVDF-NTC/PVP avec (a,b) PVDF-NTC/PVP0,3, (c,d) PVDF-NTC/PVP1 et (e,f) PVDF-NTC/PVP2.

Dans le cas des films nanocomposites chargés par des nanotubes de carbone modifiés (NTC/PVP), les observations du MEB montrent que les NTC sont bien distribués au sein de la matrice PVDF pour toutes les fractions massiques du NTC/PVP sélectionnés (Figure VI.6). Il peut également être noté que l'augmentation de la fraction massique de NTC/PVP n'entraîne pas la formation d'agglomérats visibles dans les films nanocomposites. Il est apparu que NTC/PVP ont re-encapsulés par les chaînes du PVDF due à la forte affinité entre le PVDF et la PVP. Cette bonne dispersion/distribution de NTC est directement liée à la bonne compatibilité entre les surfaces fonctionnalisées des NTC et les chaînes

macromoléculaires du PVDF. Cette compatibilité résulte dans la bonne adhésion et augmente les interactions entre les NTC et le PVDF. Ceci peut être expliqué par la présence du groupement carbonyle sur la surface de NTC.

#### **VI.4.1.2 Microscope électronique à transmission**

Parce que les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) ont une épaisseur moyenne d'environ 1 nm, une étude très fine de la dispersion et la distribution des NFOG au sein de la matrice PVDF a été réalisée par des observations par le TEM.



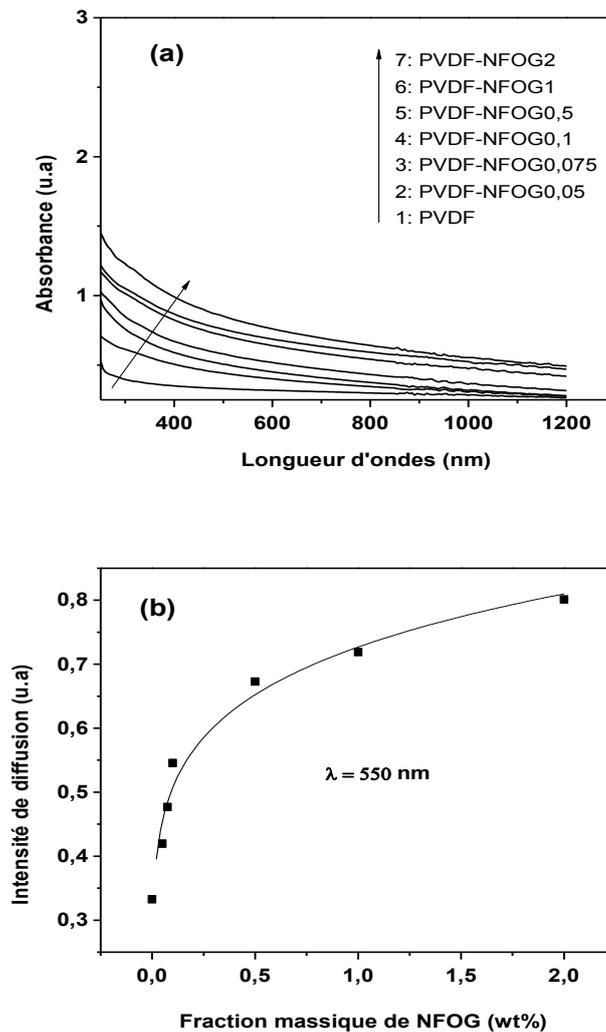
**Figure VI.7 :** Les petits (gauche) et les grands (droite) grossissements des images du TEM obtenus pour les nanocomposites PVDF-NFOG avec (a,b) PVDF-NFOG0,05, (c,d) PVDF-NFOG0,5 et (e,f) PVDF-NFOG2.

La Figure VI.7 montre des images avec des faibles et des grands grossissements pour des films nanocomposites ultramines contenant 0,05; 0,5 et 2 % de NFOG). Ces films ont

été obtenus par un dépôt des solutions mélanges sur des grilles d'analyse de carbone. A partir de cette Figure, une bonne dispersion/distribution de NFOG peut être clairement observée pour tous les échantillons analysés. Dans ces micrographes les NFOG isolés apparaissent comme des lignes noires distinctes distribuées d'une façon homogène au sein de la matrice polymère et il n'y a presque pas de grands agglomérats (voir les faibles grossissements). D'autant plus, on peut clairement conclure que les NFOG ont été bien exfoliés et uniformément dispersés. La présence d'une bonne compatibilité entre les NFOG et le PVDF cause l'augmentation de la qualité de la dispersion/distribution de NFOG au sein du PVDF.

### **VI.4.1.3 Spectroscopie d'UV-Visible**

La série des films nanocomposites chargés par les nanofeuillets d'oxyde de graphène (PVDF-NFOG) a été caractérisée par le spectrophotomètre UV-Visible. En effet, cette technique a été utilisée dans l'objectif d'évaluer les caractéristiques locales de la dispersion de NFOG au sein de la matrice PVDF. Pour ce faire, des films d'épaisseur 50-60  $\mu\text{m}$  de PVDF et de nanocomposites de PVDF chargés (PVDF-NFOG) ont été caractérisés et les résultats obtenus sont présentés dans la Figure VI.8.a. L'intensité de diffusion à une longueur d'onde choisie arbitrairement (550 nm) a également été extraite et tracée en fonction de la fraction massique de NFOG (Figure VI.8.b). À partir de la Figure VI.8.a, les spectres d'absorption des films du PVDF et ses nanocomposites PVDF-NFOG sont dominés par la composante de diffusion de Rayleigh (la queue  $1/\lambda^4$ ) [1;8]. Pour chaque contenu de NFOG, une diminution de l'absorbance a été observée avec l'augmentation des longueurs d'ondes. En plus, les films nanocomposites deviennent sombre avec l'augmentation du contenu de NFOG; ce qui correspond à une augmentation relative de la queue de Rayleigh pour toute la région des longueurs d'onde. Ceci peut être observé dans la Figure VI.8.b pour une longueur d'onde de 550 nm. En général la taille latérale des nanofeuillets de graphène est supérieure à 100 nm (Figure III-7), leur présence au sein des films nanocomposites est responsable de la diffusion et/ou l'absorption de la lumière; ce qui résulte dans la réduction de la transparence optique. En revanche, la diffusion et/ou l'absorption observée ne sont pas très significatives; ce qui indique que les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) sont bien dispersés à l'échelle nanométrique dans la matrice PVDF. Ceci est directement lié aux fortes interactions à l'interface NFOG-PVDF.



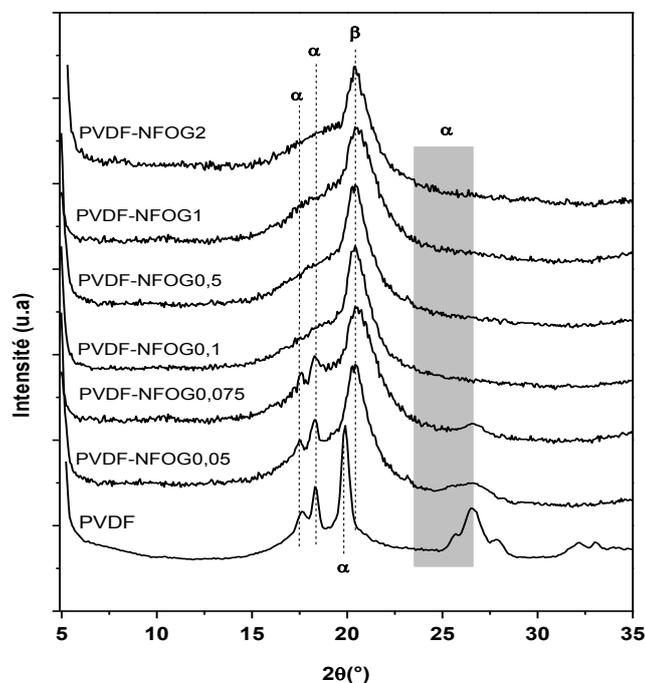
**Figure VI.8 :** (a) Les spectres d'absorption UV-Visible des nanocomposites PVDF-NFOG. La flèche indique l'augmentation de la fraction massique de NFOG (0,05; 0,075; 0,1 ; 0,5; 1 et 2%). (b) l'intensité de diffusion en fonction de la fraction massique de NFOG à la longueur d'onde  $\lambda=550$ .

#### VI.4.2 Etude de la formation de la phase $\beta$

La diffraction des Rayons-X et le IRTF sont les techniques les plus utilisées pour étudier la transformation des phases dans le polymère PVDF lorsque des agents de nucléation externes sont impliqués [1;8-9; 29]. Dans cette étude, la transformation des phases dans les films nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP a été étudiée en utilisant les techniques DRX et IRTF.

### VI.4.2.1 Diffraction des rayons-X

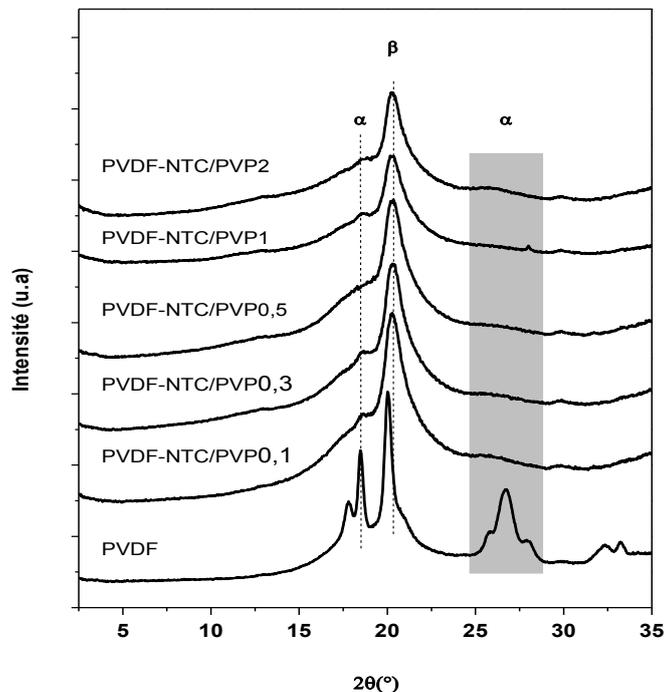
Les mesures de DRX pour les deux séries de films nanocomposites (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP) ont été enregistrées à  $2\theta$  entre  $5^\circ$  et  $35^\circ$ . Les spectres de DRX pour les films nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP sont respectivement présentés dans les Figures VI.9 et VI.10. A partir de ces figures il est clair que le film PVDF présente des pics cristallins à  $2\theta = 17,8^\circ; 18,4^\circ; 20,0^\circ$  et  $26,6^\circ$ . Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallins (020), (100), (110) et (021) de la phase  $\alpha$  (la conformation *TGTG*) avec une maille élémentaire monoclinique [8-9; 29;33]. En effet, ces résultats indiquent que dans le film PVDF il y a que la phase  $\alpha$  de conformation *TGTG*.



**Figure VI.9** : Les spectres de la diffraction des rayons-X (DRX) des nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques de NFOG. Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

Le film PVDF a été préparé dans les mêmes conditions à celles utilisées pour les films nanocomposites PVDF (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP), y compris les étapes d'agitation et de sonification, afin d'évaluer les effets des conditions de traitement sur la formation de la phase  $\beta$ . En conséquence, les résultats indiquent l'absence d'effets de

conditions de traitement sur les phases cristallines dans le PVDF. En revanche, la situation est totalement différente dans tous les films nanocomposites, soit ceux basés sur les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) ou bien sur les nanotubes de carbone modifiés (NTC/PVP).



**Figure VI.10 :** Les spectres de la diffraction des rayons-X (DRX) des nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP. Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

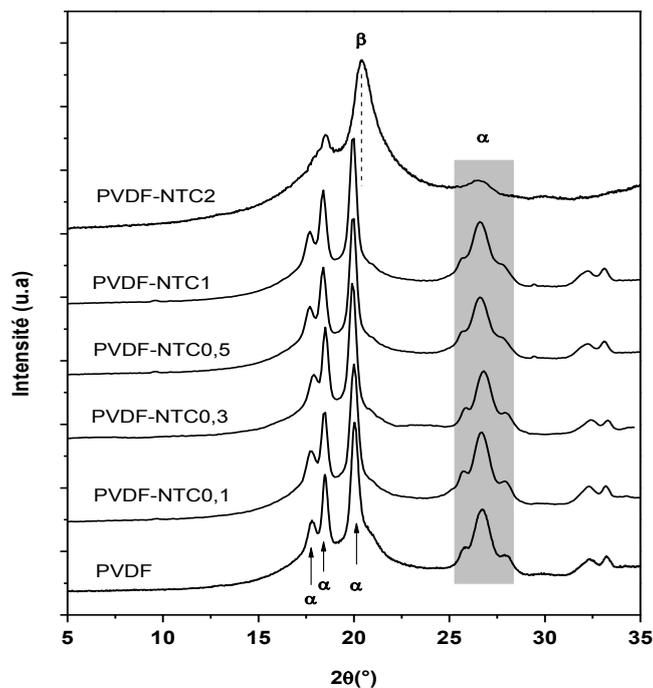
Dans les films nanocomposites de PVDF-NFOG contenant de faibles fractions massiques de NFOG c.à.d 0,05 et 0,075 (PVDF-NFOG0,05 et PVDF-NFOG0,075), les pics à  $2\theta = 17,8^\circ; 18,4^\circ$  et  $26,6^\circ$  de la phase  $\alpha$  sont encore présents dans la structure cristalline, tandis que le pic de (110) pour  $2\theta = 20,0^\circ$  à été déplacé à  $2\theta = 20,4^\circ$  (Figure VI.9). Ce nouveau pic est associé aux plans cristallins (110 et (200) de la phase  $\beta$  (conformation *TT*) avec une maille élémentaire orthorhombique [8-9; 29;33]. Ces résultats montrent qu'un mélange de la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  est présent dans la structure de ces films PVDF-NFOG0,05 et PVDF-NFOG0,075. En effet, l'addition des fractions massiques de 0,05 et 0,075 % de NFOG dans le polymère PVDF peut résulter dans une transformation partielle de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  dès que les deux phases sont présentes

dans la structure de ces films [8-9]. D'autre part, pour les films nanocomposites PVDF-NFOG contenant des fractions massiques supérieures à 0,075 (PVDF-NFOG0,1, PVDF-NFOG0,5; PVDF-NFOG1; PVDF-NFOG2) tous les pics de la phase  $\alpha$  ont été totalement disparus et seulement le pic de diffraction à  $2\theta = 20,4^\circ$  est présent (Figure VI.9), ce qui indique la formation du polymorphe  $\beta$  pur. Ces résultats confirment que l'addition seulement de 0,1 % de NFOG est suffisante pour la nucléation de toutes les chaînes du PVDF en phase  $\beta$ .

Le changement de la structure cristalline dans les films nanocomposites PVDF-NTC/PVP a été traité de la même façon que celle utilisée pour les films nanocomposites PVDF-NFOG. Les fractions massiques des NTC/PVP utilisées sont 0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 % (PVDF-NTC/PVP0,1; PVDF-NTC/PVP0,3; PVDF-NTC/PVP0,5; PVDF-NTC/PVP1 et PVDF-NTC/PVP2). Les résultats de la diffraction des rayons-X pour les films nanocomposites PVDF-NTC/PVP sont présentés dans la Figure VI.10. Il est clair que la formation du polymorphe  $\beta$  a été observé dans tous les films nanocomposites chargés par les NTC modifiés par la PVP. Ceci a été confirmé par la disparition totale de tous les pics de la phase  $\alpha$  présents dans le PVDF et l'apparition du pic caractéristique de la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites à différentes fractions massiques de NTC/PVP (Figure VI.10). Ces résultats montrent que l'addition de 0,1 % de NTC/PVP dans le PVDF peut former la phase  $\beta$  pure. Il est à noter que dans les films nanocomposites PVDF-NFOG la phase  $\beta$  pure a été aussi observée à partir de la fraction massique de 0,1 % de NFOG.

Pour confirmer que la fonctionnalisation des NTC par la PVP qui est responsable de la formation de la phase  $\beta$  pure dans les films nanocomposites PVDF-NTC/PVP et aussi pour prouver l'efficacité de la fonctionnalisation de nanotubes, des NTC non modifiés ont également été utilisés pour étudier la transformation des phases dans les films nanocomposites PVDF-NTC non modifiés. Cependant, les films nanocomposites de PVDF-NTC non modifiés ont été préparés dans les mêmes conditions et avec les fractions massiques que celles utilisées dans la préparation des films du PVDF-NTC/PVP (Chapitre II). Les spectres de diffraction des rayons-X des nanocomposites PVDF-NTC non modifiés à différentes fractions de NTC (0,1; 0,3; 0,5; 1,0 et 2,0 %) sont présentés dans la Figure VI.11. Il est clair que l'incorporation de NTC sans fonctionnalisation ne peut pas induire la phase  $\beta$  pure dans des films nanocomposites. A partir de la Figure VI.11, une phase  $\alpha$  pure peut être observée dans les échantillons nanocomposites contenant des fractions massiques de NTC non-modifiés inférieure à 2 % (c.à.d 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 %), ce

qui a été confirmé par l'apparition des pics de la phase  $\alpha$  (17,8; 18,4; 19,9 et 26,6°. En revanche, un mélange entre la phase  $\alpha$  et  $\beta$  est observée pour la concentration en NTC de 2 %, parce que les pics de la phase  $\alpha$  à  $2\theta = 17,8; 18,4$  et  $26,6^\circ$  sont encore présents sur les spectres de DRX, tandis que le pic à  $19,9^\circ$  s'est déplacé vers  $2\theta = 20,4^\circ$ . Ce nouveau pic est associé aux plans (110) et (200) de la phase  $\beta$ , indiquant ainsi que l'addition de 2 % de NTC non modifiées peuvent partiellement transformer la phase  $\alpha$  en une phase  $\beta$ . Ces résultats obtenus en termes de transformation de phase au sein de la matrice PVDF en utilisant des NTC non modifiés ont été déjà démontrés par Manna *et al.* [8] et le Yu *et al.* [30] dans leurs travaux sur les nanocomposites du PVDF-NTC non modifiés et qui ont été préparés par la même approche utilisée dans cette étude (mélange en solution).

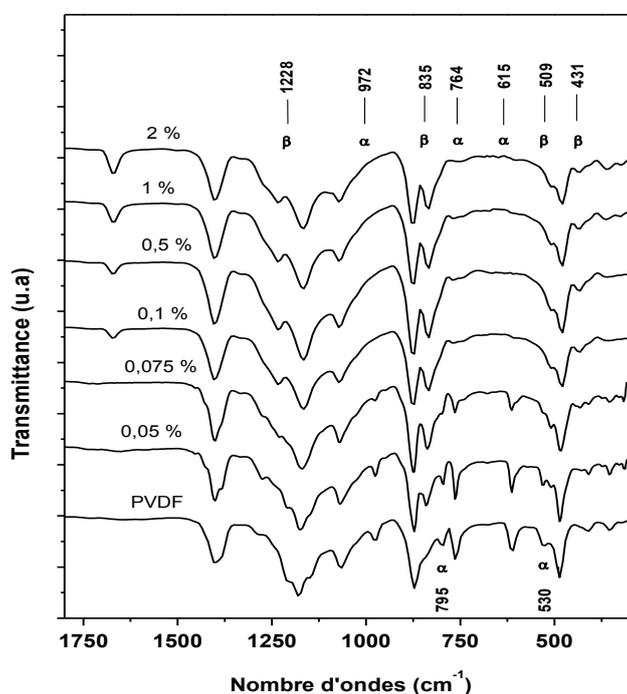


**Figure VI.11 :** Les spectres de la diffraction des rayons-X (DRX) des nanocomposites PVDF-NTC non modifiés à différentes fractions massiques de NTC non modifiés. Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

#### **VI.4.2.2 Infrarouge à transformé de Fourier**

La transformation des phases et la formation de la phase  $\beta$  pure dans les films nanocomposites étudiés a été ensuite confirmée par les études de IRTF en se basant sur les

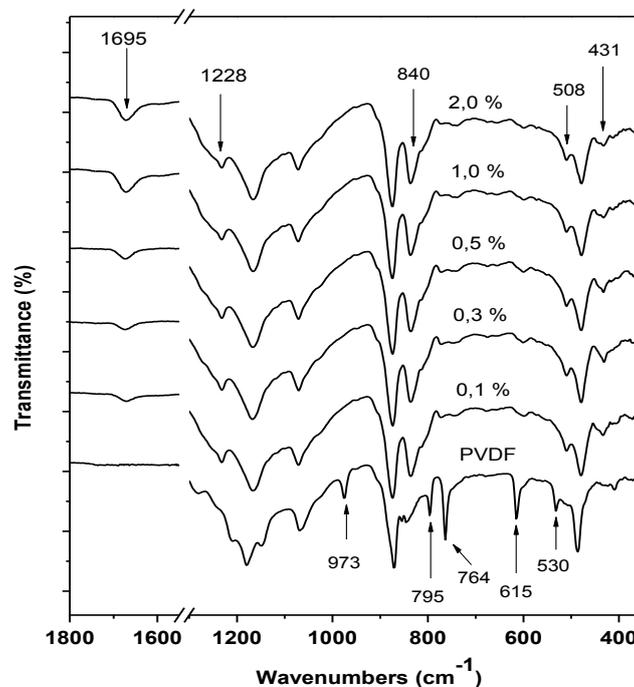
bandes de transmission pour les deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Les résultats d'IRTF observés en transmission pour les films nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP sont respectivement montrés dans la Figures VI.12 et VI.13. A partir de ces Figures, le film PVDF montre des bandes intenses à 973, 795, 764, 615, 530  $\text{cm}^{-1}$  qui sont associée à la présence de la phase  $\alpha$  pure [8-9; 29;33]. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par la DRX (Figures VI.9 et VI.10). Comme il a été observé par la diffraction de DRX, les résultats d'IRTF pour les films nanocomposites (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP) montrent une situation différente que celle observée pour le PVDF.



**Figure VI.12:** Les spectres de transmission de l'infrarouge (IRTF) des nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques de NFOG. Les échantillons nanocomposites sont indiqués par la fraction massique de NFOG (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2 %). Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

Pour les films nanocomposites PVDF-NFOG0,05 et PVDF-NFOG0,075; les spectres infrarouge montrent des pics additionnels à ceux observés dans le PVDF pur (Figure VI.12). Ces pics sont localisés à 1228, 835, 509 et 431  $\text{cm}^{-1}$  et qui sont attribués à la phase

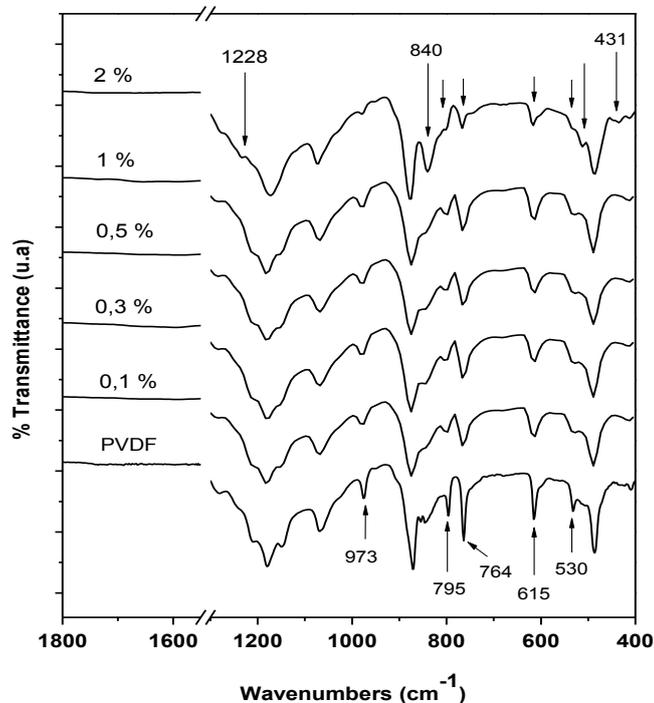
$\beta$  [8-9; 29;33]. Ces résultats confirment la présence d'un mélange entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites PVDF-NFOG contenant de faibles fractions massiques de NFOG (0,05 et 0,075 %). En revanche, pour les nanocomposites contenant des fractions massiques supérieures à 0,075 % (PVDF-NFOG0,1; PVDF-NFOG0,5; PVDF-NFOG1 et PVDF-NFOG2), seuls les pics caractéristiques de la phase  $\beta$  sont présents (1228, 835, 509 et 431  $\text{cm}^{-1}$ ) et tous les pics caractéristiques de la phase  $\alpha$  (973, 795, 764, 615, 530  $\text{cm}^{-1}$ ) ont été totalement disparus; ce qui indique qu'une transformation totale de la phase  $\alpha$  en la phase  $\beta$  a été réalisée par l'addition seulement de 0,1 % de NFOG. Ces résultats sont en accord avec ceux observés par la diffraction de DRX (voir ci-dessus).



**Figure VI.13:** Les spectres de transmission infrarouge (IRTF) des nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP. Les échantillons nanocomposites sont indiqués par la fraction massique de NTC/PVP (0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 %). Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

Le même comportement a été observé dans les films nanocomposites PVDF-NTC/PVP (Figure VI.13). En effet, une transformation totale de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  a été observée dans tous les films nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions

massiques de NTC/PVP (Figure VI.13). En conséquence, l'addition d'une quantité de 0,1 % de NTC/PVP a été suffisante pour transformer la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  (Figure VI.13).



**Figure VI.14:** Les spectres de transmission infrarouge (IRTF) des nanocomposites PVDF-NTC à différentes fractions massiques de NTC non modifiés. Les échantillons nanocomposites sont indiqués par la fraction massique de NTC non modifiés (0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 %). Sur la figure nous montrons l'identification des phases en présence.

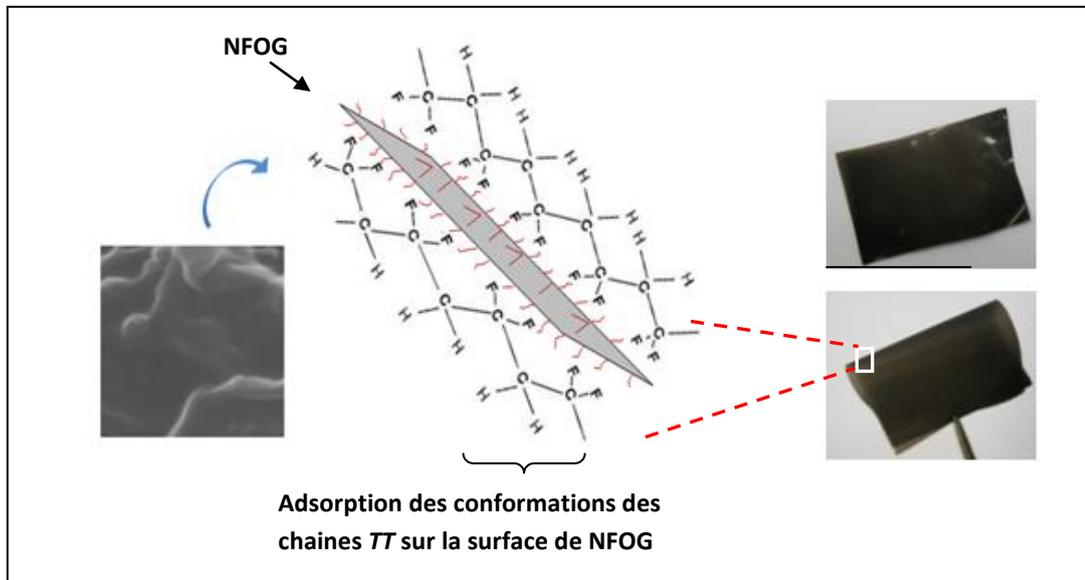
Dans le cas des films nanocomposites chargés par les NTC non modifiés (PVDF-NTC), les résultats obtenus par l'analyse IRTF sont en accord avec ceux obtenus par la DRX. En effet, les spectres IRTF obtenus pour les films PVDF-NTC sont présentés dans la Figure VI.14. A partir de cette figure, il est clair qu'une phase  $\alpha$  pure est observée dans le PVDF pur et aussi dans les films nanocomposites contenant des fractions massiques de NTC inférieure à 2 %. En plus, un mélange entre les deux phases est observé dans le cas d'addition d'une fraction massique de 2 % des NTC; ce qui montre l'efficacité de la fonctionnalisation des NTC pour la nucléation de la phase  $\beta$ . Ces résultats ont été aussi observés par la diffraction des rayons-X (Figure VI.14).

### VI.4.3 Interactions polymère-nanocharges

La formation de la polymorphe  $\beta$  dans les films nanocomposites PVDF-NFOG est attribuée à la présence des interactions fortes et spécifiques entre le groupe carbonyle  $\text{C}=\text{O}$  trouvé dans la surface des nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et le segment  $\text{C}-\text{F}_2$  trouvé dans le PVDF (Figure VI.15). Dans tels films, la formation totale du polymorphe  $\beta$  a été observée à faible fraction massique de NFOG (0,1 %). Cette concentration critique est très inférieure à celles rapportés dans la littérature en utilisant des autres agents de nucléation, tels que des nanotubes de carbone modifiés [8], des nanofeuillets de graphène fonctionnalisés [9;31], ou des nanoparticules d'argiles fonctionnalisées [29;33]. En raison de la présence du groupe carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ) dans la structure chimique du PMMA, Layek et *al.* ont utilisés des nanofeuillets de graphène enrobés par le PMMA comme agents de nucléation pour produire la phase  $\beta$  dans des films nanocomposites PVDF, en utilisant la méthode de mélange en solution suivie par l'approche coulée évaporation [9]. En effet, ils ont observés la formation de la phase  $\beta$  pure à très grande concentration massique du graphène modifié (5 %). Ansari et *al.* ont incorporés des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits dans la matrice PVDF pour produire la phase  $\beta$ . Ils n'ont observés qu'un mélange entre les deux phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) [31]; ce qui peut être interprété par la présence d'une quantité insuffisante des groupements carbonyles dans la surface du graphène.

Dans le cas d'utilisation des nanotubes de carbone, Manna et *al.* ont comparés l'effet d'addition des NTC modifiés et non modifiés sur la transformation des phases dans la structure du PVDF, en utilisant la technique de mélange en solution suivie par l'approche coulée évaporation. En effet, leurs résultats montrent que l'addition des NTC non modifiés au sein du PVDF ne peut pas induire la phase  $\beta$ . En revanche, une phase  $\beta$  pure a été observée par l'incorporation de 1 % des NTC modifiés par un groupement carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ) [8]. Dans ces systèmes nanocomposites, l'origine de la formation de la phase  $\beta$  a été causée par les interactions spécifiques entre le groupement  $\text{C}=\text{O}$  présent sur la surface de NTC et le groupement  $\text{C}-\text{F}_2$  présent dans l'unité du PVDF. Yu et *al.* ont préparés des nanocomposites PVDF par l'incorporation d'une fraction massique de 2% de NTC non modifiés en utilisant deux technique de préparation différentes, telles que le mélange en solution/sonification ou en solution/agitation mécanique [30]. En effet, le système nanocomposite préparé par la technique d'agitation mécanique a présenté une phase  $\alpha$  pure

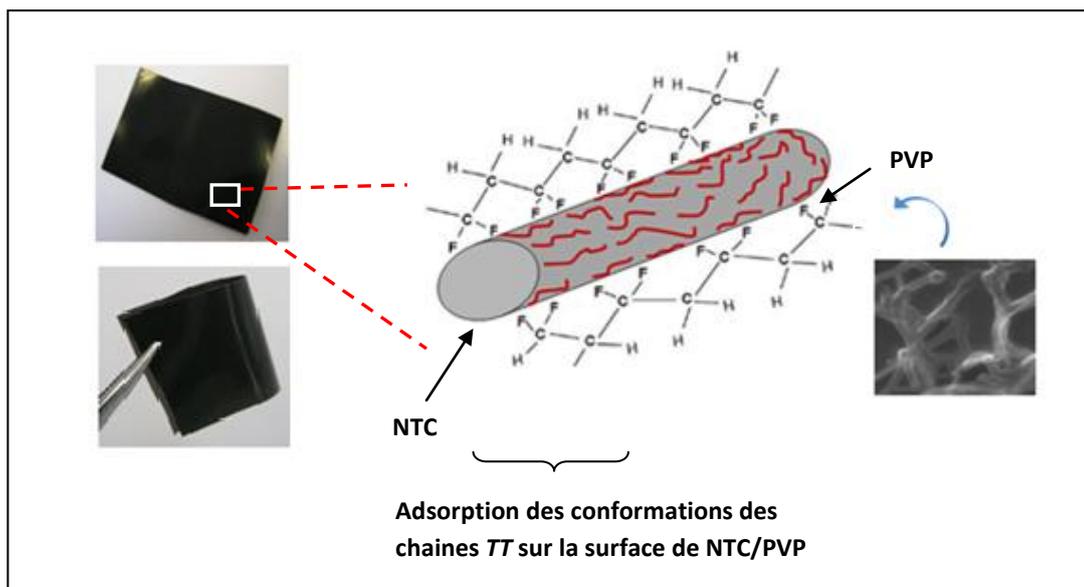
(aucun changement au niveau des phases cristallines du PVDF a été observé). Tandis que dans le système nanocomposite préparé par la technique de solution/sonification, un mélange entre les deux phases a été observé [30].



**Figure VI.15 :** Les films nanocomposites du PVDF-NFOG avec une fraction massique de NFOG de 2 % montrant une bonne flexibilité (à droite). Le mécanisme supposé pour la formation de la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites PVDF-NFOG. Cette phase est générée par l'adsorption des conformations de chaînes TT sur la surface des NFOG.

De plus, un mélange entre les deux phases a été observé par l'incorporation des NTC encapsulés par des particules d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) dans les nanocomposites PVDF-NTC/ $ZrO_2$  [34]. Dans notre étude, nous avons également comparé l'effet de NTC modifiés et non modifiés sur la transformation de phase dans les nanocomposites PVDF. Cependant, un mélange des deux phases a été observés pour l'addition de 2 % de NTC non modifiés et une phase  $\alpha$  pure a été observée pour les concentrations de NTC non-modifiés inférieur à 2 %. Tandis que dans le cas de l'utilisation de NTC modifiés (NTC/PVP), une phase  $\beta$  pure a été observée par l'addition seulement de 0,1% de NTC/PVP. En conséquence, ces résultats montrent la difficulté à induire le polymorphe  $\beta$  dans le polymère PVDF en utilisant les NTC.

Une modification appropriée de la surface des NTC peut, d'une part, améliorer la qualité de la dispersion/distribution des NTC modifiés au sein de la matrice PVDF et, d'autre part, créer une forte interaction à l'interface NTC-PVDF, de telle sorte que les chaînes de polymère peuvent facilement adsorber sur la surface modifiée de nanotubes (Figure VI.16). Ces nanotubes agiront alors comme agents de nucléation de la phase  $\beta$ . Ce mécanisme a été réalisé dans cette étude par l'utilisation de la PVP comme une molécule de recouvrement de la surface des NTC. Cette modification a permis d'obtenir des films nanocomposites PVDF présentant la phase  $\beta$  pure à une très faible fraction massique des NTC modifiés (0,1%). La PVP est un polymère non-toxique, biocompatible, solide et peu coûteux. Elle est largement utilisée pour l'encapsulation de plusieurs particules inorganiques et organiques [35-36], ainsi que les nanotubes de carbone [37-38].



**Figure VI.16 :** Des films nanocomposites du PVDF-NTC/PVP avec une fraction massique de NTC/PVP de 2 % montrant une bonne flexibilité. Le mécanisme supposé pour la formation de la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites PVDF- NTC/PVP. Cette phase est générée par l'adsorption des conformations de chaînes TT sur la surface des NTC/PVP.

Il est bien connu que le PVDF est compatible avec plusieurs types de polymères amorphes contenant un groupement d'oxygène, tels que le poly (méthacrylate de méthyle)

(PMMA) [39], poly (acétate de vinyle) (PVAc) [40], poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) [41] et polyvinylpyrrolidone (PVP) [42]. Cette compatibilité est basée sur les interactions fortes entre le groupe  $>CF_2$  du PVDF et le groupe  $-C=O$  du polymère additive.

Les spectres IRTF des nanocomposites PVDF-NTC/PVP (Figure VI.13) montrent une bande caractéristique du groupe carbonyle ( $1695\text{ cm}^{-1}$ ), qui ne peut être associée qu'à la présence des molécules de la PVP sur la surface des NTC. On peut noter que la bande de transmission du groupe carbonyle  $-C=O$  dans la PVP est généralement située à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.15). Le déplacement de  $45\text{ cm}^{-1}$  vers des fréquences plus élevées qui se produisent avec l'incorporation de NTC/PVP dans le polymère PVDF peut être expliqué par les fortes interactions entre les atomes de fluor du PVDF et le groupe carbonyle  $-C=O$  de la PVP (Figure VI.16). Cette forte interaction limite les vibrations de la liaison  $-C=O$ , ce qui augmente la fréquence d'absorption de nombre d'onde.

#### **VI.4.4 Pourcentage de la phase $\beta$**

Il est acceptable de calculer la fraction de la phase  $\beta$  dans les films nanocomposites à partir des données de l'analyse IRTF [33]. Les mesures d'IRTF ont été enregistrées sur des films d'épaisseur de l'ordre de  $80\text{ }\mu\text{m}$  dans la gamme de nombre d'onde de  $4000\text{-}40\text{ cm}^{-1}$ . Le pourcentage de la phase  $\beta$  dans ces films peut être calculé en utilisant l'équation suivante [33;43]:

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{1.3A_{\alpha} + A_{\beta}} \times 100$$

Avec  $A_{\beta}$  et  $A_{\alpha}$  sont les absorbances dans les spectres IRTF correspondant respectivement aux bandes  $764\text{ cm}^{-1}$  et  $835\text{ cm}^{-1}$ .

Dans notre étude nous avons évalué les spectres IRTF en transmission (T) et non pas en absorption (A) (Figure VI.12 et VI.13). Si on considère que  $T + A = 1$ , on peut évaluer le pourcentage de la phase  $\beta$  à partir des spectres IRTF en transmission (T). En conséquence, dans les films nanocomposites du PVDF chargés par NFOG ou NTC/PVP, l'addition d'une fraction massique de 0,1 % de NFOG ou NTC PVP donne un pourcentage de 100 % de la phase  $\beta$ . Puisque il y avait une disparition totale la bande de transmission à  $764\text{ cm}^{-1}$  (phase  $\alpha$ ). D'autre part, dans les films nanocomposites PVDF-NFOG un mélange

entre la phase  $\beta$  et la phase  $\alpha$  a été observé pour des fractions massiques inférieures à 0,1 % (Figure VI.9 et Figure VI.12). A partir de l'équation mentionnée ci-dessus, des pourcentages de la phase  $\beta$  de 46 % et 79 % ont été calculés respectivement pour les films nanocomposites PVDF-NFOG0,05 et PVDF-NFOG0,075. À partir de ce calcul et en utilisant les données expérimentales, il est clair qu'une formation de 100 % de la phase  $\beta$  a été réalisée par l'addition de 0,1 % de NFOG ou NTC/PVP dans le polymère PVDF via la méthode de mélange en solution suivi par l'approche coulée-évaporation.

#### **VI.4.5 Mécanisme de formation de la phase $\beta$**

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du PVDF sont construites respectivement avec des conformations moléculaires *TGTG* et *TT* (Figure VI.1.c). Par l'introduction d'agents de nucléation, ces conformations moléculaires peuvent être adsorbées sur la surface de ces agents de nucléation donnant une phase  $\beta$  pure, une phase  $\alpha$  ou un mélange entre les deux. La transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$  se fait durant le mécanisme d'adsorption des chaînes moléculaires du PVDF sur la surface des agents de nucléation (Figures VI.15 et VI.16); ceci est possible si les énergies d'adsorption, pour les deux phases, deviennent comparables.

Pour comprendre le mécanisme de la formation de la phase  $\beta$  pure nous nous basons sur le calcul d'énergie d'absorption de la conformation *TGTG* (phase  $\alpha$ ) et la conformation *TT* (phase  $\beta$ ) qui a été développé par Yu et al. [30]. Ils ont démontré qu'il y a une grande différence entre l'énergie d'absorption de la conformation *TGTG* et la conformation *TT* durant la cristallisation. Cette prédiction a été aussi démontrée par Hasegawa et al. [44]. En effet, le niveau d'énergie de la conformation *TT* est supérieur à celui de la conformation *TGTG*, ainsi, la conformation *TGTG* est plus stable que celle de *TT*. En revanche, une conformation *TT* stable peut être obtenue par un traitement spécial [30]; ce qui peut résulter dans la formation de la phase  $\beta$ . Cette grande différence de l'énergie d'adsorption entre les deux conformations peut se traduire par une grande barrière d'énergie entre les conformations *TGTG* et *TT*; ce qui rend la transformation de la conformation *TGTG* en conformation *TT* plus, lors de la cristallisation. Dans notre étude, un processus de sonification durant la préparation des films nanocomposites du PVDF a été effectué. En effet, l'étape de sonification a joué un rôle très important dans la transformation des chaînes *TGTG* en *TT*, en présence des agents de nucléations (NFOG ou NTC/PVP). Durant

la sonification du mélange, l'énergie d'adsorption de la conformation *TGTG* peut être affectée par les effets générés par la cavitation d'ultrason. Il est bien connu que l'effet de la sonification sur les polymères peut être à la fois physique et chimique. Doktycz et *al.* ont rapporté que la cavitation d'ultrason peut générer une température locale plus grande que 5000 K, une pression locale aussi élevée que 50,6 MPa et un taux de chauffage/refroidissement supérieur à 109 K/s. Dans ces conditions, les chaînes du PVDF sont soumises à des forces très importantes dans les flux rapides de liquide proche de l'effondrement des bulles de la cavitation et dans les ondes de choc générées après l'implosion de bulles.

Dans ce processus, les chaînes de type *TGTG* peut retenir une énergie additionnelle à partir des caractéristiques locales générées par la cavitation de l'ultrason [30]. En effet, cette augmentation de l'énergie d'adsorption de la conformation *TGTG* peut résulter dans la réduction de la différence d'énergie d'absorption entre les deux conformations donnant une barrière très réduite. En surmontant cette barrière énergétique, la conformation *TGTG* (phase  $\alpha$ ) peut facilement se transformer en une conformation *TT*, pendant l'absorption des chaînes du PVDF sur la surface des agents de nucléation (phase  $\beta$ ).

La formation d'une phase  $\beta$  pure dans les systèmes nanocomposites du PVDF étudiés dans ce chapitre est expliquée par l'adsorption complète des chaînes moléculaires du PVDF sur la surface des NFOG dans les films nanocomposites PVDF-NFOG et sur la surface des NTC/PVP dans les films PVDF-NTC/PVP, à l'aide des ondes de choc générées pendant la sonification du mélange. Parce qu'un mélange entre la phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  a été observé par le groupe de Manna [8], le groupe de Yu [30], le groupe de Layek [9] et le groupe de d'Ansari [31], la possibilité d'absorption dans nos films nanocomposites est strictement liée à la forte interaction entre le groupe  $>CF_2$  du PVDF et le groupe  $-C=O$  existe sur la surface des agents de nucléation (NFOG et NTC/PVP). Cette absorption cause une extension complète des chaînes *TGTG* en *TT*. En plus, l'absorption de la conformation *TT* sur la surface des agents de nucléation résulte dans la formation de la phase  $\beta$  pure dans les films nanocomposites.

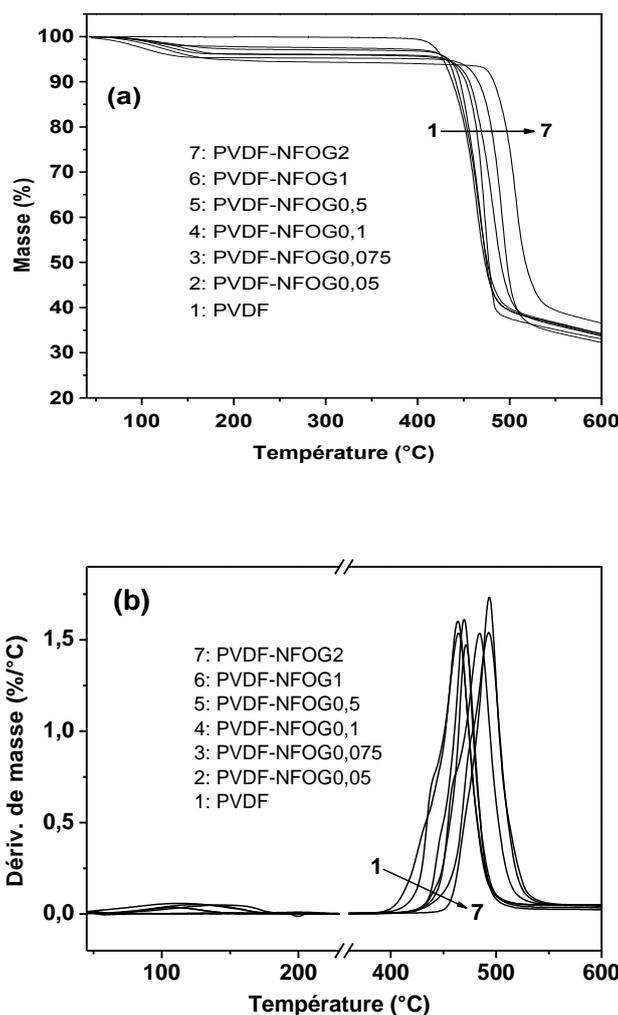
La formation d'une phase  $\beta$  pure à très faible fraction massique de NFOG et NTC/PVP (0,1 %) est expliquée par la disponibilité d'une surface des nanofeuillets et des nanotubes suffisante pour l'adsorption de toutes les chaînes du PVDF durant la cristallisation [9].

#### **VI.4.6 Stabilité thermique**

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour caractériser la stabilité thermique du PVDF et ses nanocomposites avec NFOG et NTC/PVP (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP). Les tests ont été réalisés pour objectif la compréhension de l'effet d'addition des nanocharges, tels que les NFOG et les NTC/PVP, sur le comportement de dégradation thermique du polymère PVDF.

La Figure VI.17 montre les courbes d'ATG et ses dérivés DTG pour les nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques des NFOG. Tout d'abord, il convient de noter que l'oxyde de graphène est un matériau thermiquement instable, montrant une perte de poids significative (50 %) à une température d'environ 210 °C (Figure IV.13). Dans les Figures VI.17.a et VI.17.b, le PVDF non chargé commence à se décomposer à une température de l'ordre de 410 °C suivant un processus en une seule étape de dégradation, tandis que les nanocomposites PVDF-NFOG montrent un processus de dégradation en deux étapes qui se produisent à 100-150 °C et 425-530 °C. En effet, la première étape à 100-150 °C est attribuée à l'élimination des molécules d'eau, le solvant résiduel et éventuellement des groupes contenant l'oxygène faiblement liés à la surface d'oxyde de graphène. La deuxième étape est la décomposition réelle des éléments du PVDF à haute température.

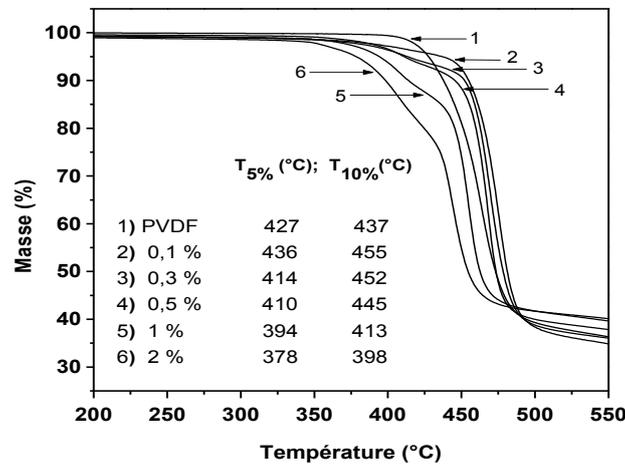
Il a été observé que, après l'élimination des produits résiduels indiqués à 100-150 °C, la stabilité thermique de nanocomposites du PVDF augmente progressivement avec l'augmentation de la fraction massique d'oxyde de graphène (NFOG). Dans le film nanocomposite contenant 2 % de NFOG (PVDF-NFOG2), la température de début de dégradation et celle de la dégradation maximale sont respectivement 65 °C et 20 °C, elles sont plus grandes que celles du PVDF non chargé. D'autre part, dans tous les échantillons nanocomposites PVDF-NFOG, la disparition totale de la perte de masse de 50 % qui a été observé dans la dégradation des NFOG à environ 210 °C, qui a été attribuée à la décomposition des groupes contenant l'oxygène (Figure IV.13), suggère une bonne interaction entre les groupes fonctionnels d'oxygène présents sur la surface des NFOG et les chaînes macromoléculaires du PVDF; ce qui conduit à une suppression de la mobilité des segments du polymère à l'interface entre le PVDF et les NFOG, résultant dans l'amélioration de la stabilité thermique des films nanocomposites.



**Figure VI.17 :** (a) Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques de NFOG (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2 %). Les tests ont été faits sous l'atmosphère d'azote. (b) les courbes de la dérivé de perte de masse (DTG) correspondants aux analyses d'ATG.

Pour les nanocomposites PVDF-NTC/PVP, les résultats d'analyse thermogravimétrique (TGA) sont présentés dans la Figure VI.18 pour les différentes fractions massiques des NTC/PVP. A partir de cette Figure, il est clair que les échantillons nanocomposites commencent à se dégrader à une température inférieure à celle de la dégradation du PVDF non chargé. Dans ce cas, la différence entre la température de début de dégradation pour les nanocomposites et celle pour le PVDF non chargé est 50 °C. Cette différence est attribuée à la présence des molécules de la PVP au sein des nanocomposites PVDF-NTC/PVP. Il a été vu, dans le Chapitre III, que la PVP commence à se dégrader à

une température de l'ordre de 350 °C (Figure IV.18). Tandis que le PVDF commence à se dégrader à une température de 400 °C.



**Figure VI.18 :** (a) Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (ATG) des nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP (0,1; 0,3; 0,5; 1 et 2 %). Les tests ont été faits sous l'atmosphère d'azote.

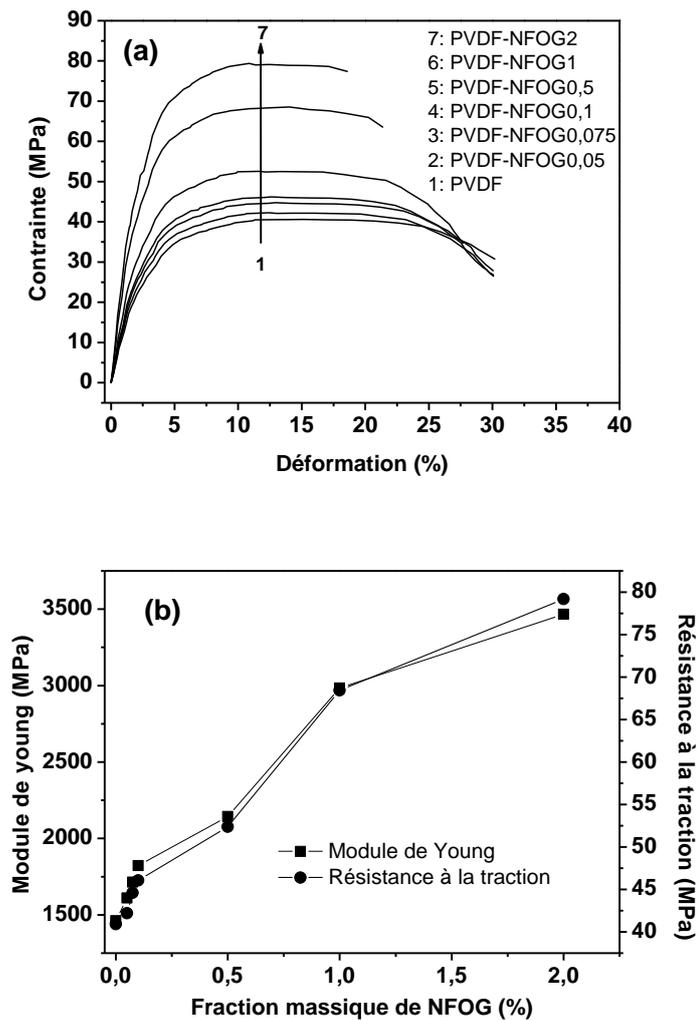
La diminution de la température de début de dégradation pour les nanocomposites confirme la présence de la PVP au sein des nanocomposites et qui présente à l'interface PVDF-NTC. Nous remarquons aussi que la stabilité thermique des systèmes nanocomposites diminue avec l'augmentation de la fraction massique des NTC/PVP, parce que l'augmentation de ce dernier s'accompagne par une augmentation de la quantité de la PVP, ce qui rend les systèmes nanocomposites moins stables que le PVDF non chargé. En revanche, une analyse plus fine de la stabilité thermique a été faite en utilisant des températures correspondant à des pertes de masse de 5 % ( $T_{5\%}$ ) et 10% ( $T_{10\%}$ ). Ces températures sont montrées dans la Figure VI.18 pour le PVDF non chargé et ses nanocomposites PVDF-NTC/PVP. Les résultats montrent que l'échantillon nanocomposite contenant 0,1 % de NTC/PVP présente des températures  $T_{5\%}$  et  $T_{10\%}$  supérieures que celles du PVDF non chargé, indiquant que l'addition d'une faible fraction massique des NTC/PVP peut augmenter la stabilité thermique du nanocomposite, ceci est possible parce qu'une quantité de 0,1 % de NTC/PVP contient 0,02 % de PVP (Chapitre III). D'autre part, la température  $T_{10\%}$  pour les nanocomposites contenant 0,3; 0,5 % des NTC/PVP est encore plus supérieure que celle du PVDF non chargé, tandis que la température  $T_{5\%}$  de ses

nanocomposites devient inférieure à celle du PVDF non chargé, ceci parce que la quantité de la PVP dans ces échantillons devient relativement plus grande. D'autant plus, pour les nanocomposites contenant 1 et 2 % des NTC/PVP montrent des températures  $T_{5\%}$  et  $T_{10\%}$  inférieures à celles du PVDF non chargé, dû à la présence d'une grande quantité de PVP. Parce que la PVP est thermiquement moins stable que le polymère PVDF, toute augmentation de PVP affecte en conséquence le processus de décomposition thermique des systèmes nanocomposites.

#### **VI.4.7 Propriétés mécanique en traction**

Parallèlement avec l'étude de la transformation des phases dans les nanocomposites du PVDF (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP), les propriétés de traction de ces films en utilisant les tests de traction uni-axial ont été évaluées, Afin d'évaluer l'efficacité des nanofeuillets d'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés à renforcer les propriétés mécaniques du PVDF. En général, pour réaliser des augmentations significatives des propriétés mécaniques d'un polymère par l'addition des nanocharges renforçantes, les paramètres clés qui doivent être mis en évidence dans les systèmes nanocomposites préparés sont i) les nanocharges doivent présenter des fortes propriétés mécaniques intrinsèques, ii) une bonne dispersion/distribution des nanocharges au sein de la matrice est nécessaire, ceci peut être assuré par la présence d'une bonne compatibilité entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires de la matrice. Dans les systèmes nanocomposites PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP, les nanofeuillets d'oxyde de graphène (NFOG) et les nanotubes de carbones modifiés (NTC/PVP) présentent une forte compatibilité avec le PVDF, possèdent des fortes propriétés mécaniques intrinsèques et peuvent être facilement dispersés/distribués au sein de la matrice PVDF. En effet, les systèmes nanocomposites du PVDF renforcés par ces nanocharges carboniques doivent présenter de fortes propriétés mécaniques en comparaison avec le PVDF non chargé.

Nous présentons dans cette partie les propriétés de traction mécaniques obtenus pour les nanocomposites du PVDF (PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP). Le comportement contrainte-déformation et la variation du module élastique (module de young) et la résistance à la traction sont présentés et comparés.

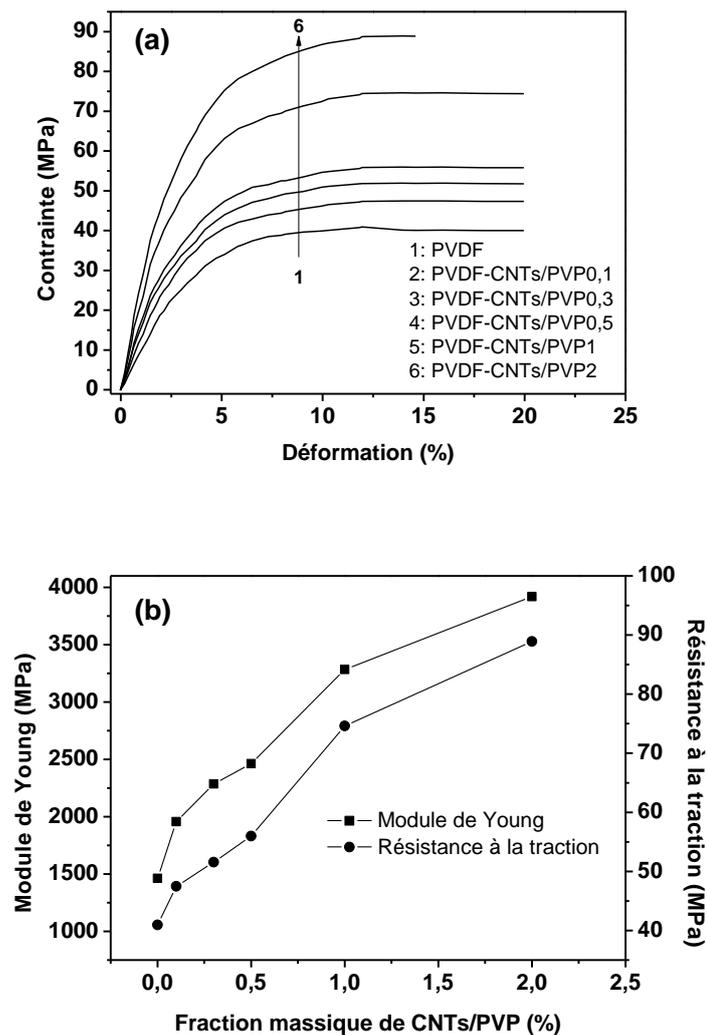


**Figure VI.19** : Les propriétés de la traction mécanique obtenus pour les nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques de NFOG (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1 et 2 %) avec (a) les courbes typiques de contrainte-déformation, la flèche indique l'augmentation du contenu de NFOG et (b) évolution du module de Young et la résistance à la traction en fonction de la fraction massique de NFOG.

Pour les systèmes nanocomposites PVDF/NFOG à différentes fractions massiques de NFOG, les courbes de contrainte-déformation sont présentées dans la Figure VI.19.a. Le module de Young et la résistance à la traction ont été extraits et présentés dans la Figure VI.19.b en fonction de la fraction massique des NFOG. En plus, les valeurs de ces propriétés sélectionnées sont présentées dans le Tableau VI.1.

Tout d'abord, à partir des courbes contrainte-déformation il est clair que pour une valeur donnée de la déformation il y a une augmentation significative de la contrainte de traction avec l'augmentation de la fraction massique des NFOG, résultant dans l'augmentation de propriétés de traction (Figure VI.19.a). En revanche, le module de Young ( $E$ ) et la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) des systèmes nanocomposites est plus supérieure à celle du PVDF non chargé. Ils montrent une augmentation progressive avec l'augmentation de la fraction massique des NFOG (Figure VI.19.b et Tableau VI.1). Par exemple, les systèmes nanocomposites contenant 0,05 (PVDF-NFOG0,05) ou 2 % (PVDF-NFOG2) des NFOG présentent des modules de Young respectivement de 1610 et 3467 MPa correspondant à un pourcentage d'augmentation de 10 et 137 % par rapport au module du PVDF non chargé (1462 MPa). En plus, l'augmentation du module de Young est accompagnée par une augmentation de la résistance à la traction ( $\sigma_s$ ) (Figure VI.19.b et Tableau VI.1). En effet, la résistance de traction des systèmes nanocomposites PVDF-NFOG0,05 et PVDF-NFOG2 a été observée respectivement à 42 et 79 MPa, ce qui correspond à un pourcentage d'augmentation de 3 et 93 % en comparaison avec le PVDF non chargé (40 MPa).

Pour les systèmes nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP, les courbes typiques de contrainte-déformation sont présentées dans la Figure VI.20.a. Le module de Young et la résistance à la traction sont donnés sur le Tableau VI.2 et tracés en fonction du contenu des NTC/PVP dans la Figure VI.20.b. A partir de ces résultats on peut remarquer que les propriétés mécaniques du PVDF ont été largement améliorées par l'incorporation des NTC modifiés. En effet, le module de Young du nanocomposite contenant 2 % des NTC/PVP a été augmenté à 3919 MPa, tandis que celui du PVDF non chargé a été observé à 1462 MPa, d'où une augmentation de 168 %. La tendance de l'augmentation est particulièrement clair avec des faibles taux de chargement par les NTC/PVP. Par exemple, l'addition de 0,5 % des NTC/PVP a permis une augmentation de 68 % du module (Tableau VI.2). En plus, la même tendance a été observée pour la résistance à la traction, où cette propriété a été largement augmentée avec l'augmentation du contenu massique des NTC/PVP (Tableau VI.2 et Figure VI.20.b). En effet, pour les nanocomposites contenant 0,5 % et 2 % des NTC/PVP (PVDF-NTC/PVP0,5 ; PVDF-NTC/PVP2), la résistance à la traction a été augmentée respectivement de 28 % et 93 % en comparaison avec le PVDF non chargé.



**Figure VI.20 :** Les propriétés de la traction mécanique obtenus pour les nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP (0,1;0,3; 0,5; 1 et 2 %) avec (a) les courbes typiques de contrainte-déformation, la flèche indique l'augmentation du contenu de NTC/PVP et (b) évolution du module de Young et la résistance à la traction en fonction de la fraction massique de NTC/PVP.

Ces améliorations significatives des propriétés mécaniques des nanocomposites du PVDF ((PVDF-NFOG et PVDF-NTC/PVP) peuvent être attribuées au large rapport d'aspect, la grande surface spécifique et les excellentes propriétés mécaniques intrinsèques des nanocharges, ainsi que les fortes interactions entre les nanocharges (NFOG et NTC/PVP) et les chaînes macromoléculaires du PVDF. Ces interactions sont reliées à la présence d'une forte compatibilité entre les nanocharges et la matrice PVDF (Voir ci-

dessus); ce qui améliore l'efficacité de transfert de la contrainte à l'interface PVDF-nanocharges, entraînant une amélioration significative des propriétés mécaniques des nanocomposites.

**Tableau VI.1** : Résumé des propriétés de la traction mécanique (module de Young,  $E$ , et la résistance à la traction,  $\sigma_s$ , ainsi que leurs pourcentages d'augmentation) obtenus pour les nanocomposites PVDF-NFOG à différentes fractions massiques de NFOG.

Fraction de NFG	$E$ (MPa)	% d'aug. de $E$	$\sigma_s$ (MPa)	% d'aug. de $\sigma_s$
PVDF0	1462.12	-	40.92	-
PVDF-NFOG0.05	1610.45	10.14	42.2	3.12
PVDF-NFOG0.075	1715.32	17.31	44.6	8.99
PVDF-NFOG0.1	1822.65	24.65	46.06	12.56
PVDF-NFOG0.5	2143.86	46.62	52.37	27.98
PVDF-NFOG1	2984.31	104.10	68.43	67.22
PVDF-NFOG2	3467.10	137.12	79.2	93.54

**Tableau VI.2** : Résumé des propriétés de la traction mécanique (module de Young,  $E$ , et la résistance à la traction,  $\sigma_s$ , ainsi que leurs pourcentages d'augmentation) obtenus pour les nanocomposites PVDF-NTC/PVP à différentes fractions massiques de NTC/PVP.

Fraction de NFG	$E$ (MPa)	% d'aug. de $E$	$\sigma_s$ (MPa)	% d'aug. de $\sigma_s$
PVDF0	1462,12	-	40,94	-
PVDF-NTC/PVP0,1	1956,76	33,83	47,48	15,97
PVDF-NTC/PVP0,3	2285,49	56,31	51,55	25,91
PVDF-NTC/PVP0,5	2462,81	68,44	55,98	36,73
PVDF-NTC/PVP1	3283,75	124,58	74,61	82,24
PVDF-NTC/PVP2	3919,52	168,07	88,92	117,19

## **VI.5 Conclusion du chapitre**

Dans ce chapitre, des films nanocomposites à matrice PVDF ont été fabriqués et étudiés dans l'objectif de produire des matériaux nanocomposites présentant une structure intrinsèque importante dans le domaine d'application du PVDF, comme polymère piézoélectriquement actif. Ces films nanocomposites ont été fabriqués par des stratégies efficaces basées sur des mélanges en solution suivi par l'approche coulée-évaporation en utilisant le DMF comme milieu de mélange.

Deux nanocharges différentes ont été utilisées pour le chargement du PVDF, tels que les nanofeuillets d'oxyde de graphène exfolié (NFOG), qui sont obtenus par l'exfoliation de l'oxyde de graphite via un traitement de sonification dans le DMF, et les nanotubes de carbone fonctionnalisés par le surfactant polymérique PVP (NTC/PVP), qui sont obtenus par la sonification des NTC dans une solution aqueuse en présence de la PVP. En revanche, ces nanocharges (NFOG et NTC/PVP) possèdent une forte compatibilité avec le polymère PVDF, en raison de l'interaction spécifique entre le groupe carbonyle ( $-C=O$ ), présent sur les surfaces des NFOG et NTC/PVP, et le segment  $>CF_2$  du PVDF. Grâce à cette forte compatibilité, la caractérisation morphologique de ces nanocomposites a montrée que les nanocharges utilisées sont uniformément dispersées et distribuées au sein de la matrice PVDF.

En effet, des analyses très fines par la diffraction des rayons-X et la spectroscopie infrarouge (IRTF) ont montrées que la phase  $\beta$  pure a été observée dans les films nanocomposites par l'addition seulement d'une fraction massique de 0,1 % de NFOG ou NTC/PVP dans le PVDF. Ces résultats ont indiqués que les NFOG et les NTC/PVP ont une forte efficacité à transformer la phase  $\alpha$ , présente dans le PVDF non chargé, à la phase  $\beta$  dans le cas des films nanocomposites. Toutefois, un mécanisme de cette transformation a été proposé dans cette étude.

En termes de transformation de la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$ , des films nanocomposites chargés par des NTC non modifiés ont été aussi fabriqués pour la comparaison. Cependant la formation de la phase  $\beta$  n'a été pas observée dans ces nanocomposites montrant l'efficacité de la fonctionnalisation des NTC. D'autant plus, dans le cas des films de PVDF-NFOG, un mélange entre la phase  $\beta$  et la phase  $\alpha$  a été observé à des fractions massiques des NFOG (0,05 et 0,075 %).

Ainsi, la stabilité thermique et les propriétés mécaniques de traction de ces nanocomposites ont été aussi évalués afin d'étudier, d'une part, le comportement thermique des nanocomposites et, d'autre part, l'effet de renforcement des nanocharges utilisées pour la matrice PVDF. En effet, des fortes améliorations de module de Young et la résistance à la traction ont été observées par l'addition soit des NFOG ou des NTC/PVP.

En comparaison avec les deux types de films nanocomposites étudiés dans ce projet, il est à noter que les films obtenus avec les nanofeuillets d'oxyde de graphène sont plus avantageux que ceux obtenus avec les nanotubes de carbone modifiés, parce que les nanofeuillets d'oxyde de graphène peuvent être obtenus à partir du graphite naturel par un processus de faible coût, tandis que le coût relativement élevé des NTC et aussi le processus de leurs fonctionnalisations peuvent limiter leurs utilisations comme des agents de nucléations ou des renforts pour les polymères.

## Références du chapitre

1. N. Levi, R. Czerw, S. Xing et al. *Nano Letters* (2004); **vol. 4**: p. 1267.
2. A. Quais, mise en œuvre des films polymères cellulaires piézoélectriques, thèse de doctorat, *département de génie chimique faculté des sciences et génie université de Laval Québec* (2010).
3. A. I. Baise, H. Lee, B. Oh, R. E. Salomon et al. *Appl. Phys. Lett.* (1975); **vol. 26**: p. 428.
4. Kepler, R. G.; Anderson, R. A. *J. Appl. Phys.* (1978); **vol. 49**: p. 1232.
5. K. Koga, H. Ohigashi, *J. Appl. Phys.* (1986); **vol. 59**: p. 2142.
6. T. Furukawa, *IEEE Trans. Elect. Insulation* (1989); **vol. 24**: p. 375.
7. D. R. Dillon, K. K. Tenneti, C. Y. Li, F. K. Ko et al. *Polymer* (2006); **vol. 47** : p. 1678.
8. S. Manna, A. K. Nandi. *J. Phys. Chem. C* (2007); **vol. 111**: p. 14670.
9. R. K. Layek, S. Samanta, D. P. Chatterjee et al. *Polymer* (2010); **vol. 51**: p. 5846.
10. K. Tashiro, Crystal structure and phase transition of PVDF and related copolymers. In: Nalwa HS, editor. *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*. *New York: Marcel Dekker* (1995); p. 63.
11. Q. Ling, D-J. Liaw, C. Zhuc, D. S-H. Chanc et al. *Progress in Polymer Science* (2008); **vol. 33**: p. 917.
12. A. J. Lovinger. *Macromolecules* (1982); **vol. 15**: p.40.
13. A. J. Lovinger. Poly(vinylidene fluoride). In: Bassett E; editor. *Developments in crystalline polymers–I*. Applied Science Publishers/Cambridge University Press (1982); p. 197.
14. A. K. Nandi, L. Mandelkern. *J. Polym. Sci.; Part B Polym. Phys.* (1991); **vol. 29**: p. 1287.
15. E. Fukada, T. Furukawa. *Ultrasonics* (1981); **vol. 19**: p. 31.
17. A.J. Bur, J.D. Barnes, K.J. Wahlstrand. *J. Appl. Phys.* (1986); **vol. 59**: p. 2345.
16. D. Naegele, D.Y. Yoon. *Appl. Phys. Lett.* (1978); **vol. 33**: p. 132.
18. H. Dveyaharon, T.J. Sluckin, P.L. Taylor et al. *Phys Rev B* (1980); **vol. 21**: p. 3700.
19. K. Takashima, S. Horie, T. Mukai, K. Ishida et al. *Sensors and Actuators A* (2008); **vol. 144**: p. 90.
20. B. A. Meduri. *Chem. Rev.* (2009); **vol. 109**: p. 6632.
21. H. Kawai. *J. Appl. Phys.* (1969); **vol. 8**: p. 975.
22. G. M. Sessler. *J. Acoustical Soc. Am.* (1981); **vol. 70**: p. 1596.

23. J. S. Harrison, Z. Ounaies. *NASA, ICASE* Report No.43, (2001).
24. W. Heywang, K. Lubitz, W. Wersing. Piezoelectricity, Evolution and Future of a Technology. *Springer Series in Materials Science* ISSN 0933-033x, (2008); **chap. 2**: p. 25.
25. P. Sajkiewicz, A. Wasiak, Z. Goclowski. *Eur. Polym J* (1999); **vol. 35**: p. 423.
26. J. Scheinbeim, C. Nakafuku, B. A. Newman et al. *J. Appl. Phys.* (1979); **vol. 50**: p. 4399.
27. R. L. Miller, J. Raison. *J. Polym. Sci.; Phys. Ed.* (1976); **vol. 14**: p. 2325.
28. J. P. Luongo. *J Polym Sci; A-2: Polym. Phys.* (1972); **vol. 10**: p. 1119.
29. J. Buckley, P. Cebe, D. Cherdack et al. *Polymer* (2006); **vol. 47**: p. 2411.
30. S. S. Yu, W.T. Zheng, W. X. Yu et al. *Macromolecules* (2009); **vol. 42**: p. 8870.
31. S. Ansari, E.P. Giannelis. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2009); **vol. 47**: p. 888.
32. J.I. Parades, S. Villar-Rodil, A. Martinez.alonso et al. *Langmuir* (2008); **vol. 24**: p. 10560.
33. T. U. Patro, M. V. Mhalgi, D. V. Khakhar et al. *Polymer* (2008); **vol. 49**: p. 3486.
34. K. Pal, D. J. Kang, Z. X. Zhang et al. *Langmuir* (2010); **vol. 26**: p. 3609.
35. L. I. Gabaston, R. A. Jackson, S. P. Armes. *Macromolecules* (1998); **vol. 31**: p. 2883.
36. W. Wang, Q. Chen, C. Jiang et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2007); **vol. 301**: p. 73.
37. M. J. O'Connell, P. Boul, L. Ericson et al. *Chem. Phys. Lett.* (2001); **vol. 342**: p. 265.
38. L. J. Li, R. J. Nicholas, C. Y. Chen et al. *Nanotechnology* (2005); **vol. 16**: p. S202.
39. T. T. Wang, T. Nishi. *Macromolecules* (1977); **vol. 10**: p. 421.
40. H. J. Chui. *J Polym Res-Taiwan* (2002); **vol. 9**: p. 16.
41. J. P. Liu, B. J. Jungnickel. *J. Polym. Sci.: Part B; Polym. Phys.* (2003); **vol. 41**: p. 873.
42. N. P. Chen, L. Hong. *Polymer* (2002); **vol. 43**: p. 1429.
43. Jr. R. Gregorio, M. Cestari. *J Polym Sci Part B Polym Phys* (1994); **vol. 32**: p. 859.
44. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani et al. *Polym. J.* (1972); **vol. 3**: p. 600.

---

**Conclusion générale et perspectives**

---

## **Conclusion générale**

Les travaux de recherche menés au cours de cette thèse de doctorat à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V-Agdal en collaboration avec la Fondation MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) au sein de l'Institut des Nanomatériaux et Nanotechnologies (NANOTECH), ont permis de contribuer à la compréhension et au développement de la physique et de la chimie des matériaux, en étudiant de nanomatériaux de carbone et de polymères. L'objectif de ce travail était la production de nouveaux nanocomposites polymères de hautes performances structurales, thermiques et mécaniques par l'utilisation des nanofeuillets de graphène, nanofeuillets d'oxyde de graphène et nanotubes de carbone modifiés comme nanocharges de renforcement ou des agents de nucléation. L'étude a porté, d'une part, sur des échantillons nanocomposites extrudés à matrices polypropylène (PP), polyéthylène (PEHD) et poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et d'autre part, sur des films nanocomposites à matrice PVDF qui sont produits par des mélanges en solution.

Les nanofeuillets de graphène (NFG) et d'oxyde de graphène (NFOG) ont été obtenus à partir d'oxyde de graphite. Bien que l'oxydation du graphite était essentielle pour l'exfoliation/réduction chimique. Des techniques de caractérisation expérimentales, telles que la DRX, l'AFM, le TEM, l'IRTF et l'ATG ont confirmé que les nanofeuillets de graphène et ceux d'oxyde de graphène ont été bien formés en large quantité avec une haute qualité structurale, une épaisseur entre 0.95 – 1 nm et des dimensions latérales entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

Les nanotubes de carbone ont été modifiés par un surfactant polymérique (PVP) afin d'augmenter leur dispersion dans des solvants organiques et des matrices polymères. Les techniques de caractérisation ont montré que les molécules de la PVP ont encapsulé les NTC via un mécanisme d'adsorption physique.

Les propriétés thermiques, mécaniques et de cristallisation des matrices sélectionnées (PP, PEHD et PVDF) ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions massiques des nanofeuillets de graphène (< 3 %). Cette étude a montré l'efficacité du graphène comme nanocharge de renforcement pour atteindre des propriétés spécifiques importantes dans des nanocomposites polymères fabriqués par le procédé d'extrusion. Les améliorations obtenues au niveau des propriétés sélectionnées des nanocomposites peuvent élargir le champ d'application des polymères thermoplastiques.

Des approches efficaces ont été développées afin de produire des films nanocomposites à matrice PVDF chargée par des NFOG et des NTC/PVP. Cette application avait comme objectif le contrôle de la structure cristalline du PVDF et ce en terme de phase  $\beta$  (responsable de la piézoélectricité). En effet, une faible fraction massique de NFOG ou NTC/PVP (0,1 %) a été suffisante pour transformer la phase  $\alpha$  en phase  $\beta$ .

### **Perspectives**

Les travaux menés au cours de cette thèse ont aboutit à de nombreux résultats prometteurs, ouvrant la voie à plusieurs perspectives dans les domaines des nanomatériaux basés sur le carbone (graphène, oxyde de graphène et nanotubes de carbone) pour l'amélioration des propriétés multifonctionnelles des nanocomposites.

- Premièrement, il serait intéressant d'évaluer les mesures électriques des nouveaux nanocomposites polymères extrudés avec les nanofeuillets de graphène (NFG), que nous avons étudiés dans ce projet, afin de développer des systèmes nanocomposites électriquement conducteurs, parce que les nanofeuillets de graphène chimiquement réduits ont une forte conductivité électrique. Cette étude permettra d'élargir les applications de ces nanocomposites dans le domaine électriques. L'étude qui a été réalisée sur ces systèmes nanocomposites a été axée sur le développement des stratégies de fabrication et de caractérisation et sur l'étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques, mécaniques et de cristallisation.
- Il serait également intéressant d'utiliser des matrices élastomère pour la fabrication de nouveaux nanocomposites polymères de propriétés mécaniques améliorées en utilisant les nanofeuillets de graphène comme nanaocharges de renforcement.
- Il serait aussi important de préparer ces nanocomposites extrudés sous forme de « mélange-maitre » (Masterbatch), afin de faciliter la transformation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle. Cette approche permettra de faciliter le contrôle du faible pourcentage du graphène et des nanotubes de carbone.
- Ce qui concerne les films nanocomposites à matrice PVDF chargée par les nanofeuillets d'oxyde de graphène et les nanotubes de carbone modifiés, il est nécessaire d'évaluer la réponse piézoélectrique de ces matériaux. Parce que dans ce projet, nous nous sommes concentrés sur le contrôle de la structure cristalline et ce en terme de phase  $\beta$  (responsable de la piézoélectricité). Cette étape que nous avons faite

apparus comme l'étape la plus importante dans le processus de fabrication de matériaux piézoélectriques à base du PVDF.

- Dans ce projet, nous nous sommes axés sur des études expérimentales, de ce fait, des études théoriques peuvent être développées et validées en se basant sur les résultats obtenus.

## **Publications**

### ➤ **Articles internationaux**

1. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina. «*Preparation and Characterization of Melt Blended Graphene Nanosheets-PVDF Nanocomposites with Enhanced Properties* » Journal of Applied Polymer Science, 127 (2013) 4697–4707.
2. **M. El Achaby**, A. Qaiss. «*Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes*». Materials and Design 44 (2013) 81–89.
3. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss. «*Piezoelectric  $\beta$ -Polymorph Formation and Properties Enhancement in Graphene Oxide - PVDF Nanocomposite Films* ». Applied Surface Science, 258, (19), (2012), 7668– 7677.
4. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina. «*Nanocomposite Films of Poly(Vinylidene Fluoride) Filled with Polyvinylpyrrolidone-Coated MWCNTs: Formation of Piezoelectric Polymorph and Tensile Properties Enhancement* ». Polymer Engineering and Science, 53 (2013) 34–43.
5. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina, O. Fassi-Fehri. «*Mechanical, Thermal and Rheological Properties of Graphene-based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt-Mixing*». Polymer Composites, 33, (5), (2012); 733–744.
6. **M. El Achaby**, H. Ennajih, F.Z. Arrakhiz, A. El Kadib, R. Bouhfid, E. Essassi, A. Qaiss. «*Modification of Montmorillonite by Novel Geminal Benzimidazolium Surfactant and its Use for the Preparation of Polymer/Organoclay Nanocomposites* ». Composites Part B : Engineering, 51, (2013), 310–317.
7. **M. El Achaby**, E. Essassi, A. Qaiss. Coated multi-walled carbon nanotubes for the preparation of nanocomposite films. Society of plastics engineers; Plastics research online (SPEPRO); 10.1002/spepro.004342.

8. F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, M. Malha, M.O. Bensalah, O. Fassi-Fehri, R. Bouhfid, A. Qaiss. «*Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene*». *Materials and Design*, 43, (2013) 200–205.
9. F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, A.C. Kakou, S. Vaudreuil, K. Benmoussa, R. Bouhfid, O. Fassi-Fehri, A. Qaiss. «*Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: Impact of chemical treatments* ». *Materials and Design*, 37, (2012), 379–383.
10. F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, K. Benmoussa, R. Bouhfid, E.M. Essassi, A. Qaiss. «*Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene* ». *Materials and Design*, 40, (2012), 528–535.
11. F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, A. Qaiss. «*Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment* ». *Materials and Design*, 35, (2012), 318–322.
12. **M. El Achaby**, A. Qaiss. « *Injection Molding of PP/CaCO<sub>3</sub> Hybrid Composites Toughened with SEBS-g-MA Elastomer: Morphological and Tensile Properties; Key Engineering Materials (Accepted, 2013).*
13. **M. El Achaby**, E. Essassi, A. Qaiss. «*Melt Processing of PolyVinylidene Fluoride Based Composites Containing Mineral Microparticles; Key Engineering Materials (Accepted, 2013).*
14. **M. El Achaby**, E. Essassi, A. Qaiss. « *Melt Extrusion and Injection Molding of Natural Argan Nut Shell Particles Filled Polyethylene composites* ». **(In preparation, 2013).**

➤ **Communications orales**

- 1- **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. *Preparation and Characterization of HDPE Nanocomposites Reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: Comparative Studies. International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.*
- 2- **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. *PVDF Nanocomposites Films Filled by Graphene Oxide Nanosheets and Modified Carbon Nanotubes: Formation of*

*Piezoelectricly Active  $\beta$ -Polymorph and Enhancement of Mechanical Properties.*

**International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.**

➤ **Communications posters**

- 3- **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. *The Influence of SEBS-g-MA Compatibilizing Agent and CaCO<sub>3</sub> Inorganic Particles on the Morphological, Thermal and Mechanical Properties of (PP/SEBS-g-MA)/CaCO<sub>3</sub> Composites.* **International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.**
- 4- **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. *Processing and Physico-Chemical Properties of CaCO<sub>3</sub> Microparticles Filled PVDF Composites.* **International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.**
- 5- **M. El Achaby**, F-E. Arrakiz, A.Qaiss, A. Benyoussef, M. Mosto Bousmina. *Micro-extruded of chemically reduced Graphene Nanosheets (GNs)/Thermoplastics Nanocomposites: Thermal Stability, Mechanical and Rheological Properties.* **27<sup>th</sup> World Congress of the Polymer Processing Society (PPS).**
- 6- F-E. Arrakhiz, **M. El Achaby**, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina. *Cellular Structure Polymeric Thin Film Using Biaxial Stretching Technique.* **27<sup>th</sup> World Congress of the Polymer Processing Society (PPS).**