



HAL
open science

Greffage de polydiméthylsiloxane et de polyéthylène sur des feuillets de graphène oxydé : application à la synthèse de (nano)composites conducteurs

Aline Guimont

► To cite this version:

Aline Guimont. Greffage de polydiméthylsiloxane et de polyéthylène sur des feuillets de graphène oxydé : application à la synthèse de (nano)composites conducteurs. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10028 . tel-01726934

HAL Id: tel-01726934

<https://theses.hal.science/tel-01726934>

Submitted on 8 Mar 2018

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.

N° d'ordre

-2013-

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le

18 Février 2013

par

Aline GUIMONT

GREFFAGE DE POLYDIMETHYLSILOXANE ET DE POLYETHYLENE SUR DES FEUILLETS DE GRAPHENE
OXYDE : APPLICATION A LA SYNTHESE DE (NANO)COMPOSITES CONDUCTEURS

Directeur de thèse : Emmanuel BEYOU

Co-encadrant : Philippe CASSAGNAU

JURY : M. Emmanuel BEYOU
M. Laurent BILLON, *Rapporteur*
M. Christophe BOISSON
M. Philippe CASSAGNAU
M. René MULLER
M. Alain PENICAUD, *Rapporteur*
M. Philippe SONNTAG
M. Gregory MARTIN, *Invité*

"Life is not about waiting for the storm to pass,
it is about learning to dance in the rain."

Vivian Greene

Remerciements

Ces trois années de thèse au sein du laboratoire IMP@Lyon1 ont été très enrichissantes scientifiquement ainsi qu'humainement. J'ai pu approfondir mes connaissances dans le domaine de la chimie et de la mise en forme des matériaux pour ainsi obtenir une solide formation scientifique.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Emmanuel Beyou, mon directeur de thèse ainsi que Philippe Cassagnau co-encadrant et directeur du laboratoire qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ma thèse dans ce laboratoire dynamique et polyvalent. Ils ont su efficacement m'encadrer dans le cadre du projet Macophène. Je suis très heureuse d'avoir eu la chance de travailler avec eux et d'avoir pu profiter de leur grande expertise dans leurs domaines respectifs. Cette expérience n'aurait pas pu avoir lieu sans l'aide de l'ANR qui a alloué le financement.

Je tiens à remercier également M. Alain Pénicaud et M. Laurent Billon d'avoir accepté de juger cette thèse.

J'exprime toute ma gratitude à Chris Roger qui était à l'époque directeur R&D d'Arkema Inc., et dont les conseils m'ont permis de prendre du recul et de réfléchir à mon projet professionnel, me donnant ainsi l'envie d'entreprendre une thèse. Sans son aide je n'aurais jamais osé changer radicalement de situation géographique et professionnelle.

Ce projet n'aurait pas été aussi passionnant s'il n'y avait pas eu les autres membres du projet : Gregory Martin, Stephane Roger et Philippe Sonntag d'Hutchinson ainsi que René Muller, Michel Bouquey et Jérôme Rondin de l'université de Strasbourg. Les réunions d'avancement de projet ont été des moments scientifiquement fructueux ainsi que des moments de découvertes gastronomiques de l'Alsace et du Loiret.

Je souhaite remercier tout particulièrement Pierre Alcouffe qui de par son expertise a su prendre des clichés MEB et TEM magnifiques de mes charges et matériaux chargés. L'analyse encore plus poussée de mes charges par AFM est aussi le fruit de ses compétences. Dans la vie du labo je souhaite remercier chaleureusement Denis Damiron pour son caractère accueillant et son expérience et qui a su m'aider à me rendre rapidement autonome dans le labo 432. Flavien et Agnès m'ont aussi beaucoup aidée dans la réalisation de mes manipulations et caractérisations. De par leur motivation j'ai pu surmonter des moments explosifs, je leur en suis très reconnaissante.

Je souhaite remercier profondément tous les étudiants (actuels et anciens), permanents et non permanents grâce à qui le fait de venir travailler au labo tous les jours était un réel plaisir !

Un immense merci à tous mes amis et mon frère qui m'ont permis de garder des souvenirs inoubliables de Lyon et de ses environs, des soirées, des retours du vieux Lyon à pieds dans le froid et bien plus ! Je remercie du fond du cœur mes parents pour leur soutien très précieux. Last but not least, je remercie Seb qui a été mon premier moteur. Sans sa présence et son soutien ma motivation et ma bonne humeur n'auraient pas été aussi fortes.

Remerciements

Ces trois années de thèse au sein du laboratoire IMP@Lyon1 ont été très enrichissantes scientifiquement ainsi qu'humainement. J'ai pu approfondir mes connaissances dans le domaine de la chimie et de la mise en forme des matériaux pour ainsi obtenir une solide formation scientifique.

Dans un premier temps, je tiens à remercier Emmanuel Beyou, mon directeur de thèse ainsi que Philippe Cassagnau co-encadrant et directeur du laboratoire qui m'ont donné l'opportunité de réaliser ma thèse dans ce laboratoire dynamique et polyvalent. Ils ont su efficacement m'encadrer dans le cadre du projet Macophène. Je suis très heureuse d'avoir eu la chance de travailler avec eux et d'avoir pu profiter de leur grande expertise dans leurs domaines respectifs. Cette expérience n'aurait pas pu avoir lieu sans l'aide de l'ANR qui a alloué le financement.

Je tiens à remercier également M. Alain Pénicaud et M. Laurent Billon d'avoir accepté de juger cette thèse, ainsi que Frank D'Agosto et Christophe Boisson du laboratoire C2P2 pour leur aide et leurs conseils avisés.

J'exprime toute ma gratitude à Chris Roger qui était à l'époque directeur R&D d'Arkema Inc., et dont les conseils m'ont permis de prendre du recul et de réfléchir à mon projet professionnel, me donnant ainsi l'envie d'entreprendre une thèse. Sans son aide je n'aurais jamais osé changer radicalement de situation géographique et professionnelle.

Ce projet n'aurait pas été aussi passionnant s'il n'y avait pas eu les autres membres du projet : Gregory Martin, Stéphane Roger et Philippe Sonntag d'Hutchinson ainsi que René Muller, Michel Bouquey et Jérôme Rondin de l'université de Strasbourg. Les réunions d'avancement de projet ont été des moments scientifiquement fructueux ainsi que des moments de découvertes gastronomiques de l'Alsace et du Loiret.

Je souhaite remercier tout particulièrement Pierre Alcouffe qui de par son expertise a su prendre des clichés MEB et TEM magnifiques de mes charges et matériaux chargés. L'analyse encore plus poussée de mes charges par AFM est aussi le fruit de ses compétences. Dans la vie du labo je souhaite remercier chaleureusement Denis Damiron pour son caractère accueillant et son expérience et qui a su m'aider à me rendre rapidement autonome dans le labo 432. Flavien et Agnès m'ont aussi beaucoup aidée dans la réalisation de mes manipulations et caractérisations. De par leur motivation j'ai pu surmonter des moments explosifs, je leur en suis très reconnaissante.

Je souhaite remercier profondément tous les étudiants (actuels et anciens), permanents et non permanents grâce à qui le fait de venir travailler au labo tous les jours était un réel plaisir !

Un immense merci à tous mes amis et mon frère qui m'ont permis de garder des souvenirs inoubliables de Lyon et de ses environs, des soirées, des retours du vieux Lyon à pieds dans le froid et bien plus ! Je remercie du fond du cœur mes parents et ma grand-mère pour leur soutien très précieux. Last but not least, je remercie Seb qui a été mon premier moteur. Sans sa présence et son soutien ma motivation et ma bonne humeur n'auraient pas été aussi fortes.

Abréviations et notations

A _f	Facteur de forme
AFM	Microscopie à force atomique
APTMS	(3-acryloxypropyl)triméthoxysilane
at	Atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
BPO	Peroxyde de benzoyle
DCB	1,2-dichlorobenzène
DCP	Peroxyde de dicumyle
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DRX	Diffraction des rayons X
EG	Graphite expansé
FTIR	Infrarouge à transformée de Fourier
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
GO	Graphite oxydé
GO-APTMS	Graphite oxydé greffé (3-acryloxypropyl)triméthoxysilane
GO-TMOS	Graphite oxydé greffé triméthoxy(7-octen-1-yl)silane
GNP	Graphite nanoplatelets (nanoplaquettes de graphite)
iPP	Polypropylène isotactique
LLDPE	Linear low density polyethylene (polyéthylène à basse densité linéaire)
MB	Bleu de méthylène
MEB	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique à transmission
M _n	Masse molaire en nombre
M _p	Masse molaire au pic (SEC)
MS	Spectrométrie de masse
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube (nanotube de carbone multifeuillet)
NC	Noir de carbone
NTC	Nanotube de carbone
NMP	N-méthylpyrrolidone
PDMS	Polydiméthylsiloxane

PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène base densité
PEHD	Polyéthylène haute densité
PIR	Proche infrarouge
PP	Polypropylène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
TCB	1,2,4-trichlorobenzène
TCE/C ₆ D ₆	Mélange tétrachloroéthylène/ benzène deutéré (2:1/v:v)
THF	Tétrahydrofurane
TMOS	Triméthoxy(7-octen-1-yl)silane
TRG	Graphène oxydé réduit thermiquement
XPS	Spectrométrie photoélectronique par rayons X
θ	Angle de diffraction (DRX)
%wt	Pourcentage massique
%mol	Pourcentage molaire
%vol	Pourcentage volumique

RESUME en français

L'objectif de la thèse est d'expérimenter et de valider de nouvelles voies d'exfoliation des feuillets de graphène dans des élastomères de type silicone (PDMS) et des thermoplastiques de type polyéthylène (PE). Ce projet s'appuie sur des étapes de modifications chimiques des feuillets de graphite oxydé (GO) dont la polarité initiale n'offre pas une compatibilité satisfaisante avec les matrices étudiées. Différentes approches ont été explorées : la synthèse du GO greffé PDMS a été réalisée avec succès par greffage directe d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane et par une réaction d'hydrosilylation catalytique de GO modifiés vinyltriméthoxysilane en présence de polyméthylhydrogénéosiloxane. Une étude des propriétés viscoélastiques de suspensions de GO et GO modifié/PDMS a montré l'importance de l'interaction charge-charge sur la formation d'un réseau percolant. Le seuil de percolation rhéologique du GO a été obtenu à 1,75 %wt avec $A_f \sim 60$. En se basant sur le greffage radicalaire du pentadécane par abstraction d'atomes d'H par un peroxyde à haute température, il a été possible d'extrapoler cette réaction pour procéder au greffage d'un PE de faible masse molaire ($M_n \sim 2000$). De plus, des PE fonctionnalisés thiol et azoture de M_n similaires ont aussi été greffés sur des dérivés du graphite par addition radicalaire et de Michael. Après sélection d'une charge présentant une conductivité en poudre proche du graphite et une bonne affinité pour les milieux alcanes, un nano-composite à base de PEBD présentant des propriétés électriques convenables pour une application de blindage électromagnétique ($4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ à 25%wt) a été réalisé et ceci sans utiliser d'agents réducteurs toxiques.

TITRE en anglais

Grafting of polydimethylsiloxane and polyethylene onto graphene oxide for the elaboration of electrically conductive (nano)composites

RESUME en anglais

The aim of this thesis was to experiment and validate new means of graphene exfoliation in an elastomer matrix such as silicone (PDMS) and a thermoplastic matrix such as polyethylene (PE). Because of the low affinity of graphene oxide for these matrices due to its high polarity, its chemical modification was carried out. Different approaches were explored: the grafting of PDMS onto GO was carried out with success by a direct functionalization with a PDMS terminated triethoxysilane and by a catalytic hydrosilylation reaction of a PDMS terminated Si-H onto vinyltrimethoxysilane modified GO. The viscoelastic behavior of GO and modified GO/PDMS suspensions showed the importance of the filler-filler interaction on the formation of a percolating network. The rheological percolation threshold of the GO/PDMS suspension was obtained at ~ 1.75 wt% with an aspect ratio (A_f) of ~ 60 . In addition, the grafting of PE onto GO was studied with the high temperature radical grafting of pentadecane formed by a hydrogen atom abstraction with a peroxide, which was then extrapolated to a low molecular PE ($M_n \sim 2000$). Moreover, thio and azide functionalized PE with a similar M_n were also grafted onto graphite derivatives by a radical and a Michael addition. After choosing the filler which presented the closest electrical conductivity to the one of graphite powder and a good affinity for a heptane media, a LDPE based nano-composite that presented suitable electrical properties for an electromagnetic shielding application ($4 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ at 25 wt%) was obtained and this without any use of toxic reducing agents.

DISCIPLINE Chimie des matériaux

MOTS-CLES

Graphène, graphite oxydé, triméthoxysilane de vinyle, hydrolyse condensation, hydrosilylation, addition radicalaire, peroxyde, nano-composite, polyéthylène, silicone

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@Lyon1) UMR CNRS 5223

Université Claude Bernard Lyon 1, Bât ISTIL 15 boulevard A. Latarjet 69622 Villeurbanne

Sommaire Général

Abréviations et notations	1
Résumés	3
Sommaire général	7
Introduction générale	11
Chapitre I : Etude bibliographique - le graphène, obtention et dispersion dans des matrices polymères.....	13
Introduction	17
I.A. Les propriétés et les voies d'obtention du graphène.....	17
I.A.1. Structure et propriétés du graphène	17
I.A.2. Voies d'obtention du graphène	18
I.B. Le graphite	20
I.B.1. Généralités	20
I.B.2. Les différents types de graphites	22
I.B.3. Propriétés et applications du graphite.....	22
I.B.4. Autres nanocharges dérivées du graphite	23
I.C. Le graphite oxydé (GO)	26
I.C.1. L'étape d'oxydation du graphite	26
I.C.2. Composition chimique du graphite oxydé	28
I.C.3. Morphologie du graphite oxydé et du graphène oxydé	29
I.C.4. Les propriétés du graphite oxydé	31
I.C.5. Réduction du graphite oxydé	32
I.C.6. Comparaison réduction chimique/ thermique et morphologie	41
I.D. Fonctionnalisation du graphite et du GO	43
I.D.1. Fonctionnalisation non covalente.....	44
I.D.2. Fonctionnalisation covalente.....	45
I.E. Nano-composites chargés en nanocharges graphitiques.....	55
I.E.1. Mise en forme de nano-composites chargés en nanocharges dérivées du graphite	55
I.E.2. Les nano-composites à base de silicone et de polyéthylène chargés en nano-charges graphitiques	59
Conclusion.....	75
Références Bibliographiques	77
Chapitre II: Fonctionnalisation du graphite oxydé et sa dispersion dans une matrice silicone....	93
Introduction	96
II.A. Synthèse du graphite oxydé (GO).....	96
II.A.1. Conditions expérimentales	96
II.A.2. Caractérisation du GO	98
II.B. Greffage d'un PDMS sur le GO via une réaction d'hydrosilylation	105
II.B.1. Greffage du GO par hydrolyse / condensation d'un triméthoxysilane vinylique	105
II.B.2. Réaction d'hydrosilylation d'un PDMS fonctionnalisé « Si-H » sur un GO fonctionnalisé alcène	119
II.C. Greffage direct d'un PDMS fonctionnalité triéthoxysilane sur le GO.....	125
II.D. Tests de stabilité dans des PDMS de faible viscosité	128

II.D.1. Dispersion des charges dans une huile silicone.....	128
II.D.2. Etude rhéologique de suspensions de PDMS/GO et PDMS/GO-APTMS	129
Conclusion.....	133
Références Bibliographiques	135
Chapitre III : Modification et dispersion de charges dérivées du graphite dans une matrice polyéthylène.....	139
Introduction	143
III.A. Greffage radicalaire modèle du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le graphite oxydé (GO).....	143
III.A.1. Choix du peroxyde abstracteur d'atomes d'hydrogène	143
III.A.2. Etude de l'influence de la température	159
III.B. Greffage d'un polyéthylène de faible masse molaire ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le GO et le graphite	166
III.B.1. Greffage d'un PE par voie solvant par greffage radicalaire	166
III.B.2. Greffage d'un PE par voie fondue	168
III.C. Greffage à partir de PE fonctionnalisés	174
III.C.1. Grafting onto d'un PE-SH	174
III.C.2. Grafting onto d'un PE-N ₃	188
III.D. Etude de la dispersion de charges dérivées du graphite dans une matrice polyéthylène ($M_n = 80\,000 \text{ g.mol}^{-1}$)	196
III.D.1. Par voie solvant.....	197
III.D.2. Morphologie des charges dans une matrice PE.....	198
III.D.3. Par voie fondue.....	199
Conclusion.....	203
Références Bibliographiques	205
Conclusion générale.....	209

Introduction Générale

Avec le développement des composants électroniques embarqués dans les automobiles et les avions, le blindage électromagnétique permettant l'isolation électrique devient particulièrement vital. A titre indicatif, le montant des dégâts causés par l'électricité statique dans les dispositifs électroniques avoisine les 800 millions d'euros annuellement. L'utilisation d'isolants électromagnétiques métalliques massifs pour répondre à ce besoin technique est cependant en contradiction avec la nécessité de plus en plus forte d'alléger les véhicules pour diminuer les émissions en CO₂. Dans ce contexte, des solutions alternatives visant à substituer ces matériaux massifs ont récemment été proposées. Néanmoins, elles ne prennent que très rarement en compte la résistance mécanique du matériau aux vibrations une fois que celui-ci est en fonctionnement ; or, ce paramètre de fatigue a une importance prépondérante pour les applications envisagées car le matériau doit pouvoir résister à un grand nombre de sollicitations répétées avec des déformations allant jusqu'à 10 %.

Pour répondre à la problématique exposée précédemment, la solution la plus courante à ce jour consiste à élaborer des mélanges chargés à environ 15 % de noir de carbone conducteur (ex : Ketjen Black), ou de billes creuses recouvertes de métal (argent ou autre suivant le niveau de conductivité désiré) ou encore de poudre métallique. Les nanocharges présentent un grand intérêt du point de vue de leur facteur de forme élevé qui leur permet d'améliorer les propriétés de la matrice polymère comme les propriétés électriques et/ou mécaniques, et ceci à des taux de charges plus faibles que les charges de tailles micrométriques. L'utilisation de taux de charge faibles présente de nombreux avantages par rapport au coût et à la conservation des propriétés initiales de la matrice polymère (ex : élasticité, résistance aux chocs...).

Depuis la mise en évidence de la stabilité thermique du graphène en 2004, ce composé, formé d'un feuillet mono atomique de carbone, a fait l'objet de nombreuses études. Grâce à ses propriétés intrinsèques alliant une haute conductivité électrique, de très bonnes propriétés mécaniques, et un facteur de forme élevé (>100), ce composé se présente comme un candidat idéal pour la réalisation de nano-composites.

Du point de vue de l'industrie des composites, la méthode d'obtention du graphène qui présente à l'heure actuelle le meilleur compromis entre rendement et prix de la matière première est la modification chimique du graphite. Le but est d'exfolier les feuillets du graphite par modification chimique jusqu'aux feuillets unitaires qui correspondent à du graphène. La voie de modification chimique présente un avantage du point de vue du rendement du matériau final : il est possible d'obtenir quelques grammes de produit là où les autres méthodes d'obtention (croissance épitaxiale, dépôt CVD, voie micro mécanique) ne permettent que l'obtention de quelques feuillets.

Généralement les voies de modification chimique passent par l'oxydation du graphite. Cette étape est réalisée en présence d'agents oxydants forts. Un graphite oxydé (GO) fortement fonctionnalisé est alors obtenu avec un rapport atomique $C_{at}/O_{at} \sim 2$. Ce composé possède une structure lamellaire intercalée vis-à-vis de la structure lamellaire du graphite et peut s'exfolier dans l'eau à l'état de graphène oxydé ou dans d'autres solvants polaires après un apport suffisant en énergie (ex : ultrasons). Le GO ainsi obtenu est polaire et fortement hydrophile. Contrairement au graphène, le GO est isolant électriquement à cause de la présence des défauts de structure dans le réseau π - π conjugué. Dans le cadre de la mise au point de nano-composites électriquement conducteurs, la structure graphitique conjuguée doit être régénérée et ceci peut être réalisé par une étape de réduction. Cependant, la réduction de feuillets de graphène oxydé entraîne la réaggrégation

irréversible des feuillets sous l'effet des interactions π - π régénérées. Pour éviter ce phénomène, les feuillets peuvent être greffés, de manière covalente ou non (utilisation d'un agent d'exfoliation).

Dans le cadre du projet ANR Macophène que la société Hutchinson a proposé en partenariat avec le Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP@Lyon1, UMR 5223, Lyon) et le Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT, UMR 7165, Strasbourg) a pour objectif d'obtenir une nouvelle génération de matériaux polymères électriquement conducteurs à base de graphène. Deux matrices polymères ont été sélectionnées : une matrice élastomère type silicone et une matrice thermoplastique type polyéthylène. Du fait du caractère hydrophobe de ces deux matrices, l'incorporation de charges polaires dérivées du GO constitue un véritable défi car ces charges présentent peu d'affinité pour les matrices considérées. Pour améliorer l'affinité charge-matrice, la fonctionnalisation du GO est alors nécessaire. Différentes approches mettant en jeu des réactions radicalaires, d'hydrosilylation catalytique et d'hydrolyse-condensation ont été explorées. La synthèse de graphite oxydé greffé PDMS a été réalisée par greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane en bout de chaîne, et par une réaction d'hydrosilylation catalytique de GO modifié vinyltriméthoxysilane en présence de polyméthylhydrogénosiloxane. L'étude du greffage de polyéthylène sur du GO a aussi été réalisée. Une étude préalable a été effectuée sur un substrat modèle (le pentadécane) à partir d'une réaction d'abstraction d'atomes d'hydrogène par un peroxyde à haute température puis extrapolée au greffage d'un PE de faible masse molaire ($M_n \sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). De plus, des PE fonctionnalisés thiol et azoture ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) ont aussi été greffés sur des dérivés du graphite par addition radicalaire et par une addition de Michael.

Après l'étude des réactions de greffage, les charges sélectionnées ont été dispersées dans la matrice correspondante, mais cette étape est généralement limitée par la quantité de charge pouvant être synthétisée. Une étude rhéologique sur des suspensions de charges modifiées/PDMS mises en forme par voie solvant a été réalisée. De plus, les propriétés électriques et la morphologie de nano-composites PEBD/charges dérivées du graphite oxydé ont aussi été caractérisées.

Chapitre I : Etude bibliographique – le graphène, obtention et dispersion dans des matrices polymères

Sommaire

Introduction.....	17
I.A. Les propriétés et les voies d’obtention du graphène	17
I.A.1. Structure et propriétés du graphène	17
I.A.2. Voies d’obtention du graphène	18
I.A.2.a) Voie micromécanique	18
I.A.2.b) Formation de couches minces	19
I.A.2.c) Croissance épitaxiale.....	19
I.A.2.d) Voie chimique	19
I.B. Le graphite.....	20
I.B.1. Généralités	20
I.B.2. Les différents types de graphite.....	21
I.B.2.a) Le graphite d’origine naturel.....	21
I.B.2.b) Le graphite d’origine synthétique	22
I.B.3. Propriétés et applications du graphite.....	22
I.B.4. Autres nano-charges dérivées du graphite	23
I.B.4.a) Graphite Expansé (EG)	23
I.B.4.b) Nanoplaquettes de Graphite (GNP).....	24
I.C. Le graphite oxydé (GO).....	25
I.C.1. L’étape d’oxydation du graphite	26
I.C.2. Composition chimique du graphite oxydé	27
I.C.3. Morphologie du graphite oxydé et du graphène oxydé	29
I.C.4. Les propriétés du graphite oxydé.....	31
I.C.5. Réduction du graphite oxydé	32
I.C.5.a) Réduction chimique	33
I.C.5.b) Exfoliation thermique et réduction.....	35
I.C.6. Comparaison réduction chimique / thermique et morphologie.....	41
I.D. Fonctionnalisation du graphite et du GO.....	43
I.D.1. Fonctionnalisation non covalente.....	44
I.D.2. Fonctionnalisation covalente	45
I.D.2.a) Greffage sur le graphite	45
I.D.2.b) Greffage sur le graphite oxydé	46
I.D.2.c) Les techniques de grafting onto et from.....	52

I.E. Nano-composites chargés en nano-charges graphitiques	55
I.E.1. Mise en forme de nano-composites chargés en nano-charges dérivées du graphite	55
I.E.2. Les nano-composites à base de silicone et de polyéthylène chargés en nano-charges graphitiques.....	58
I.E.2.a) Les nano-composites nano-charge graphitique / silicone	59
I.E.2.b) Les nano-composites nano-charge graphitique / polyoléfine	65
Conclusion	74
Références Bibliographiques	76

Introduction

Le graphène a suscité un grand intérêt dans le monde scientifique depuis la mise en évidence de la stabilité thermique d'un feuillet 2D mono atomique d'atomes de carbone en 2004. Depuis cette découverte, la littérature s'est enrichie de publications traitant des différentes voies d'obtention, de ses propriétés, de sa modification chimique et de ses performances dans les différents domaines d'application comme les cellules photovoltaïques, les nano-composites... Désormais, c'est la course à la production à grande échelle qui est ouverte, profitant du fort intérêt porté par de nombreuses entreprises à ce composé.

I.A. Les propriétés et les voies d'obtention du graphène

I.A.1. Structure et propriétés du graphène

Le graphène est un cristal d'épaisseur atomique bi dimensionnel formé de carbone sp^2 en structure de nid d'abeille (Figure 1) [1].



Figure 1 : Représentation atomique du graphène [2]

La première méthode rapportée dans la littérature permettant de synthétiser des nano-feuillets de graphite, fut en 1979 [3]. Elle évoque la formation d'une phase composée de monocouches de carbone créée par croissance épitaxiale sur une surface de nickel [3]. Néanmoins, ce n'est qu'en 2004, qu'un mono-feuillet de graphite, autrement appelé du graphène, a pu être isolé et observé à l'aide d'une méthode micromécanique à partir de papier adhésif (la méthode « scotch tape ») [4].

Le graphène possède des propriétés exceptionnelles telles que :

-de très bonnes propriétés mécaniques qui se traduisent par un module de Young de ~ 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [5].

-un module d'élasticité élevé de $\sim 0,25$ TPa[6].

-une grande conductivité thermique $\sim 5\,000$ $W.m^{-1}.K^{-1}$ [7]. Pour comparaison la conductivité thermique du cuivre est de 400 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

-une très grande surface spécifique théorique $\sim 2\,630$ $m^2.g^{-1}$ [8].

-une bonne imperméabilité aux gaz standards dont l'hélium [9].

-une bonne conductivité électrique grâce à une forte mobilité d'électrons qui est de $\sim 2\,000\,000$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ soit 200 $S.m^2.C^{-1}$ [10]. A titre comparatif, un métal conducteur tel que le cuivre possède une mobilité d'électron plus faible qui est de $4,45.10^3$ $S.m^2.C^{-1}$. Au sein du même feuillet de

graphène, les électrons peuvent circuler librement entre les atomes de carbone sp^2 liés entre eux de manière covalente.

Pour le graphène, un phénomène intéressant de transport a été observé à température ambiante : l'effet de Hall quantique [11]. Ainsi, lorsque le graphène est traversé par un courant et soumis simultanément à un champ électromagnétique perpendiculaire au courant, il y a création d'une différence de potentiel au sein du matériau. Le graphène possède des dimensions qui lui confèrent un facteur de forme élevé (dimension latérale / épaisseur > 100 [12-15]). Le feuillet dispose d'une épaisseur théorique est de 0,34 nm avec une largeur de plusieurs micromètres [16]. Ceci lui permet d'être un candidat très intéressant en tant que nano-charge dans l'élaboration de nano-composites.

Les nanotubes de carbone qui correspondent à une autre forme allotropique nanométrique du graphite de dimension 1D, possèdent des propriétés mécaniques [17,18], thermiques [19] et électriques [20] similaires au graphène.

Une autre caractéristique très intéressante du graphène est le fait qu'il absorbe 2,3 % de la lumière visible [21,22]. En couplant cette propriété de transparence avec ses propriétés de conductivité électrique, le graphène peut être un candidat idéal pour la réalisation de conducteurs transparents. Grâce à ses propriétés exceptionnelles, le graphène peut être utilisé dans un grand nombre d'autres applications comme dans les cellules photovoltaïques, le stockage d'hydrogène, les capteurs, les batteries, les supercondensateurs [10]. Cependant, afin de pouvoir commercialiser les objets à base de graphène, il reste encore à mettre en place une méthode qui permettrait de produire ce composé à grande échelle.

I.A.2. Voies d'obtention du graphène

Dans la littérature, le graphène a été obtenu de quatre manières différentes dont deux d'entre elles ne peuvent être utilisées qu'à l'échelle du laboratoire.

I.A.2.a) Voie micromécanique

Le graphène peut être obtenu directement par l'exfoliation du graphite en cassant les interactions de Van der Waals qui relient les couches entre elles à l'aide d'un travail mécanique. Ces liaisons faibles issues du π -stacking entre les carbones sp^2 des différentes couches ont une énergie de liaison de $5,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [23,24], contre une énergie de 614 kJ.mol^{-1} pour les liaisons covalentes C=C. Ainsi, l'exfoliation micro mécanique du graphite a pu être réalisée l'aide de papier adhésif [4]. Suivant ce procédé « scotch tape », les feuillets du graphite sont séparés suivant un processus de dichotomie sous la force adhésive du papier adhésif jusqu'à obtenir des couches très fines de graphite correspondant à un empilement de graphène voire à du graphène seul (Figure 2) [4].

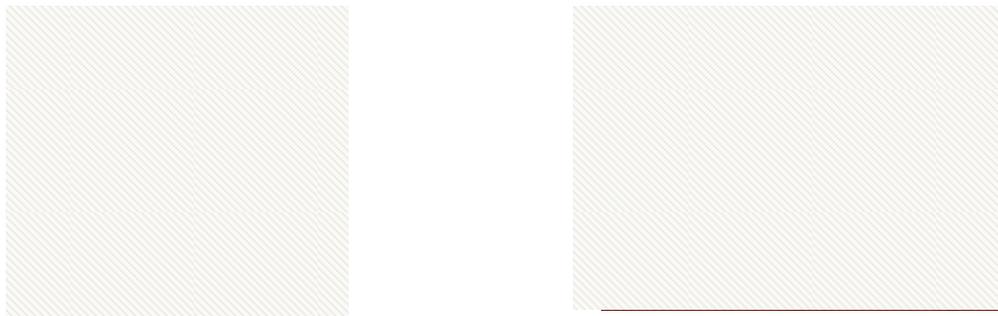


Figure 2 : a) photographie sous lumière blanche d'un multifeuillet de graphène (épaisseur $\sim 3 \text{ nm}$) [4] et b) Image AFM d'un mono feuillet. Le marron foncé correspond à la surface du SiO_2 et la partie rouge correspond à une épaisseur de $0,8 \text{ nm}$ [4]

Cette technique peut aussi porter le nom de méthode « peel-off ». Elle permet d'aboutir à des feuillets 2D de haute-qualité. Cependant, elle a un rendement faible et ne permet pas une production à grande échelle du graphène [25].

1.A.2.b) Formation de couches minces

Le graphène peut aussi être obtenu par formation de couches minces en utilisant la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de la décomposition de l'éthylène sur des surfaces de nickel [3,26] ou par ablation laser pulsé de graphite pyrolytique (HOPG) [27]. Ces méthodes permettent d'obtenir des feuillets de quelques couches d'épaisseur, de grandes tailles (de l'ordre du cm) et sans défauts [1]. Néanmoins, de faibles quantités de graphène sont obtenues, ce qui est un frein à l'industrialisation de ce procédé.

1.A.2.c) Croissance épitaxiale

Il est aussi possible de créer du graphène par croissance épitaxiale sur une surface électriquement isolante comme du SiC [28]. Comme pour la formation de couches minces, cette technique permet d'obtenir des feuillets de très bonnes qualités de quelques feuillets d'épaisseur et de grande taille (jusqu'au cm) [1]. A l'heure actuelle, le rendement reste faible mais des recherches sont en cours pour accroître la production du graphène à l'aide de cette technique [29]. La production de graphène par croissance épitaxiale, même à grande échelle, sera sûrement réservée aux domaines à forte valeur ajoutée comme l'électronique. Par contre, pour le domaine des nano-composites ces voies ne pourront pas satisfaire les contraintes industrielles du point de vue du coût et du volume de production.

1.A.2.d) Voie chimique

L'obtention du graphène à partir de la modification chimique du graphite est pour l'instant la technique qui semble la mieux adaptée à la production de nano-composites en termes de coût et de mise en forme. En effet, cette technique aboutie non seulement à l'exfoliation des couches de graphite, mais aussi à la possibilité de compatibiliser la charge avec la matrice par modification chimique. Néanmoins, cette modification entraîne une baisse des performances de conductivité électrique des charges par la création de défauts topologiques et des sites de carbones sp^3 dans le réseau graphitique [23,30-32].

Dans la littérature, la modification chimique du graphite passe majoritairement par une étape d'oxydation suivie d'une étape de réduction. Cependant, afin d'éviter la réaggrégation des feuillets réduits, une étape supplémentaire de fonctionnalisation [13] ou d'intercalation à l'aide d'agents stabilisants [1], est réalisée avant la réduction. En effet, la réduction entraîne la régénération des liaisons de Van der Waals pouvant aboutir au ré-empilement des feuillets en créant des agglomérats irréversibles [33]. Les agents stabilisants choisis (ex : poly(sodium 4-styrène sulfonate) [34,35]) possèdent généralement des cycles aromatiques qui interagissent avec le graphène par des interactions de type π -stacking.

D'autres voies de synthèse permettent d'aboutir à du graphène fonctionnalisé tout en s'affranchissant de l'étape d'oxydation (cf I.D.2.a)). Dans la littérature, des équipes ont étudié l'obtention de graphène en soniquant le graphite en présence de surfactant (ex : sel de tétrasodium de l'acide 1,3,6,8-pyrène tétra sulfonique (Figure 3 a)) [36] ou le dodecylbenzène sulfonate de sodium(Figure 3b))[37] ; ou en l'absence de surfactant dans le benzylamine[38]. Après décantation,

ils récupèrent le surnageant dans lequel des feuillets de graphène sont présents. Cette méthode permet d'obtenir de très faibles quantités de graphène.

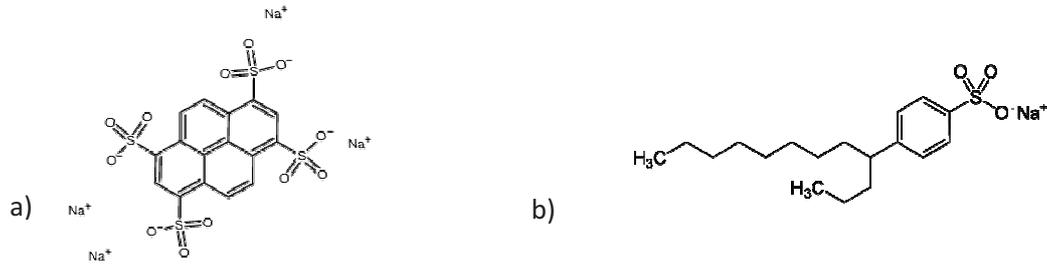


Figure 3 : Formules chimiques de a) l'acide tétra sodium 1, 3, 6, 8-pyrène tétra sulfonique et b) dodecylbenzène sulfonate de sodium

Finalement, contrairement aux méthodes d'obtention par formation de couches minces ou par croissance épitaxiale, le graphène peut être généré in situ évitant tout contact direct avec la poudre de nano particules diminuant ainsi la toxicité du graphène lors de sa manipulation.

A l'heure actuelle, cette méthode est celle qui présente le plus grand rendement de graphène (quelques grammes) contre les quelques nano-feuillets obtenus par exfoliation micromécanique et par formation de couche mince.

I.B. Le graphite

Le graphite est un minéral noir-gris qui existe à l'état naturel, mais qui peut aussi être synthétisé. Il correspond au réactif initial pour obtenir le graphène par voie chimique. Il présente de nombreux avantages tels que son faible coût, son abondance et sa faible toxicité (fiche sécurité : ICSC 0893).

I.B.1. Généralités

Le graphite est l'un des quatre allotropes du carbone avec le diamant, les carbones nanostructurés (fullerènes et nanotubes de carbone) et les carbones amorphes (charbon de bois, coke et noir de carbone).

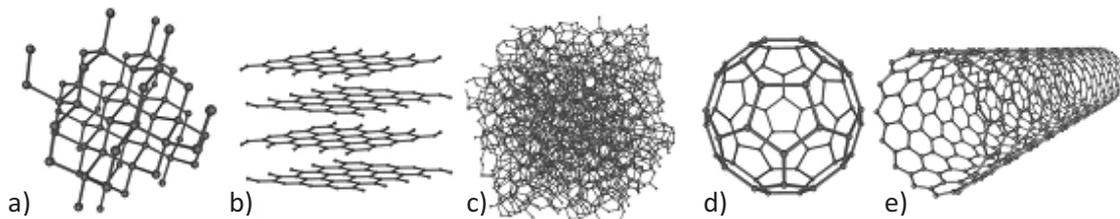


Figure 4 : Principales formes allotropiques du carbone : a) diamant, b) graphite, c) carbones amorphes et les carbones nanostructurés : (d) fullerène C₆₀ et e) nanotubes de carbone

Le graphite a une structure lamellaire et est composé de feuillets plans d'atomes de carbone, liés entre eux par des liaisons faibles de Van der Waals (Figure 5).

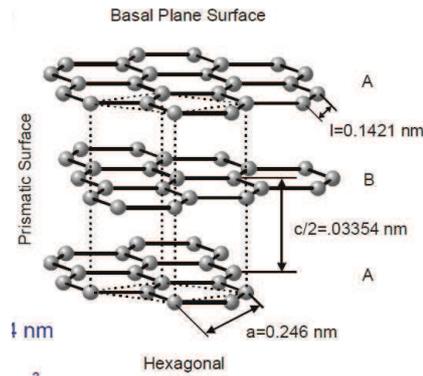


Figure 5 : Structure du graphite-2H

L'énergie de liaison a été mesurée de manière expérimentale par Zacharia et al. [24] à $5,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Au sein de chaque feuillet, les atomes de carbones sp^2 hybridés sont liés entre eux de manière covalente suivant une structure hexagonale. Le graphite possède deux structures cristallines correspondant à deux types d'empilement des couches :

- L'empilement ABAB correspond à la structure graphite-2H composée d'un système cristallin hexagonal, où le plan B est translaté de $a/3^{1/2}$ par rapport au plan A [39]. Bien que sa structure soit analogue à celle des métaux qui cristallisent avec un empilement hexagonal compact, le graphite est un non-métal. Dans cette structure, la distance inter-lamellaire est de $3,34 \text{ \AA}$, ce qui correspond à la distance des liaisons faibles de Van der Waals pour des interactions de type $\pi-\pi$ [40]. (Figure 5)
- L'empilement ABCABC correspond à un système trigonal à réseau rhomboédrique noté graphite-3R. Cette structure rhomboédrique est instable[39] : elle se produit par moulage et disparaît lors d'un recuit. Cette structure n'est jamais trouvée comme forme pure, mais seulement comme tendance à l'empilement ABC dans les cristaux hexagonaux primaires [39].

Les carbones non graphitiques i.e. amorphes, ont une structure caractérisée par un empilement désordonné de feuillets élémentaires [41]. Pour obtenir la structure 3-D d'empilement ABAB, le graphite nécessite généralement un recuit à une température supérieure à $2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température très élevée rend quasiment impossible l'obtention d'un cristal hexagonal parfait [42].

I.B.2. Les différents types de graphite

I.B.2.a) Le graphite d'origine naturel

Le graphite naturel existe essentiellement sous trois formes, le graphite microcristallin (connu commercialement sous le nom de graphite amorphe), le graphite cristallin en paillettes et le graphite cristallin en blocs. Le graphite cristallin en paillettes (ou mouchetures) est le plus utilisé. Il est classé et vendu selon la grosseur des paillettes allant 1 mm à $0,15 \text{ mm}$, et aussi selon son taux en carbone. Typiquement, le graphite en paillettes contient de 90% à 95% de carbone [43]. Par exemple, la société TIMCAL propose des graphites naturels en poudres d'une pureté allant de 93% à $99,8 \%$.

Les graphites naturels sont issus du minerai qui est de couleur noir-gris et de nature friable. D'après l'USGS [44], les réserves mondiales en graphite ont été estimées en 2009 à 800 millions de tonnes. A titre comparatif, le Tableau 1 présente les réserves mondiales de quelques minerais.

Minerai	En tonne
Or	33 milles
Platine	100 milles
Graphite	800 millions
Zinc	1,9 milliards
Bauxite	55 à 75 milliards

Tableau 1 : Réserves mondiales totales de quelques minerais en 2009

En plus de l'existence abondante du minerai de graphite sur la planète, le graphite est aussi synthétisé à grande échelle.

I.B.2.b) Le graphite d'origine synthétique

Il existe trois sortes de graphite synthétique : le graphite synthétique primaire, secondaire et les fibres. Le primaire (auss appelé électro graphite) possède une teneur en carbone très élevée soit de 99,9 %. Il est manufacturé à grande échelle à l'aide de fours électriques à des température de 2500-3000 °C dans une atmosphère sans oxygène à partir d'un mélange de coke de pétrole et de goudron de houille [45,46]. Sous ces conditions, le graphite amorphe devient cristallin [41]. Ce processus porte le nom de graphitisation.

Le graphite secondaire est obtenu par le chauffage de bitume calciné à 2800 °C [47]. Le graphite ainsi obtenu possède une pureté légèrement inférieure au graphite primaire [46]. Les fibres de graphite sont issues de la carbonisation de fibres de brai carbonifère, de rayonne (viscose) ou de polyacrylonitrile (> 2000°C). Si les fibres organiques ne sont chauffées qu'à 1 200 °C, des fibres de carbone amorphes sont obtenues [48].

I.B.3. Propriétés et applications du graphite

Le graphite comme le graphène conduit bien la chaleur et l'électricité (Tableau 2).

Conductivité en S.m ⁻¹	Type de graphite
6,1.10 ³ [23]	Film mince de 3 µm préparé par voie solvant
3,2.10 ⁴ [49]	Conductivité en masse sur pastille pressée
2,5.10 ³ [33]	Conductivité en masse sur pastille pressée
1.10 ⁵ [50]	Conductivité en masse sur pastille pressée (500 MPa)
1,3.10 ³ [51]	Elaboration d'une électrode en film mince

Tableau 2 : Conductivité du graphite

Il est chimiquement inerte (sauf aux agents oxydants forts), et possède une bonne résistance thermique [41]. Le graphite ne possède pas une bonne résistance mécanique due aux liaisons faibles de Van der Waals. Les applications du graphite sont nombreuses et variées. Elles vont de la mine de crayon à papier, aux garnitures de frein, aux électrodes, aux séparateurs de batteries, aux plaques bipolaires pour les piles à combustions, aux creusets [41]... Le graphite peut aussi être utilisé en tant que charge dans les composites. Le seuil de percolation du graphite en poudre est élevé. Par exemple, Otieno et al. [52] ont obtenu un seuil de percolation électrique de 28 %wt dans du polyuréthane avec du graphite (TIMREX®SFG6) de taille de particule moyenne de 6,5 µm et avec une pureté > 99,9 %. Ce haut seuil de percolation est lié en partie à une faible surface spécifique : 17 m².g⁻¹ (TIMREX®SFG6).

D'autres nano-charges dérivées du graphite sont déjà commercialement disponibles. Grâce à leur facteur de forme plus élevé, ils se présentent comme de meilleurs candidats que le graphite pour obtenir des seuils de percolation plus faibles.

I.B.4. Autres nano-charges dérivées du graphite

Pour éviter l'étape d'oxydation du graphite qui est une réaction faisant appel à des conditions fortement oxydantes, d'autres nano-charges dérivées du graphite ont vu le jour : le graphite expansé et les nanoplaquettes de graphite (graphite nanoplatelets) qui sont déjà commercialisés (Figure 6).

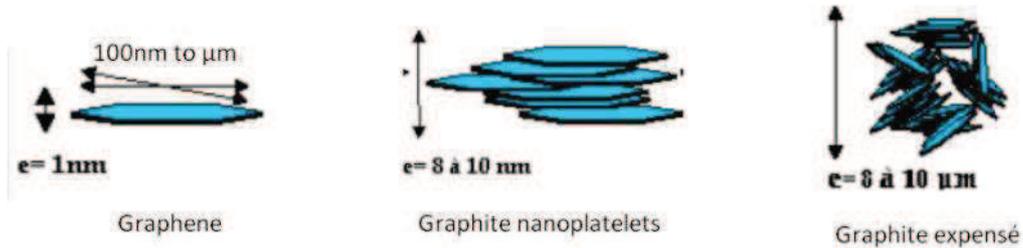


Figure 6 : Représentation schématique des nano-charges dérivées du graphite

I.B.4.a) Graphite Expansé (EG)

Le graphite expansé, souvent noté EG, est issu de l'expansion du graphite. Il conserve une structure lamellaire tout en augmentant sa surface spécifique (ex : $28,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, TIMREX®BNB90) et en diminuant sa densité apparente à $0,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ contre $2,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour le graphite [53]. Il possède un facteur de forme d'environ 20 [54].

Il peut être obtenu à partir du graphite intercalé avec des métaux alcalins [55] ou des acides [53,56] suivi d'un traitement thermique (four ou micro-ondes) à une température de $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 sec [56]. Drzal et al. [56] ont alors observé une expansion volumique de 300 fois. L'épaisseur des feuillettes est d'environ 100 nm [1]. Une poudre composée de particules à morphologie de type accordéon est obtenue (Figure 7).

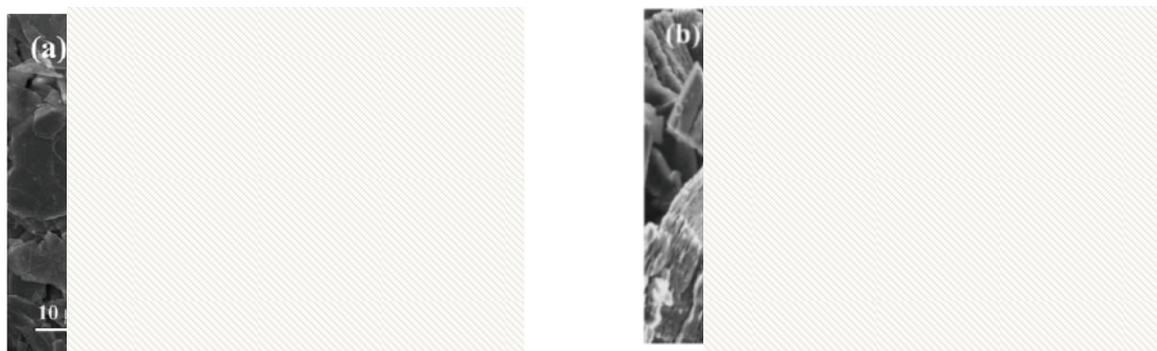


Figure 7 : Images MEB a) de graphite et b) de graphite expansé (EG) [53]

L'exfoliation des feuillettes n'est pas totale. En effet, en DRX un pic vers $25,6^\circ$ est observé (Figure 8).



Figure 8 : Diffractogrammes RX du EG, GO, graphène réduit thermiquement (FGS) et graphite [57]

Ceci correspond à la distance interfeuillelet du graphite, montrant ainsi qu'il y a conservation d'empilements de feuillettes ayant une structure lamellaire graphitique contrairement au graphène réduit thermiquement (Figure 8). Une analyse ATG permet de réaliser que le graphite expansé possède des fonctions labiles qui se dégradent comme le graphite oxydé (GO) vers 200 °C avec une pyrolyse à 500 °C, qui est donc antcinée par rapport à celle du graphite (700 °C) (Figure 9).



Figure 9 : Courbes ATG a) du graphite et b) du graphite expansé (EG) [55]

Le graphite expansé possède en surface quelques fonctions polaires oxygénées (O-H phénoliques ou hydroxyles et carbonyles [58]) ce qui lui permet d'avoir une bonne compatibilité avec les matrices polaires et apolaire [58,59]. Néanmoins, le graphite expansé est loin d'atteindre la surface spécifique du graphène ($\sim 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [8].

1.B.4.b) Nanoplaquettes de Graphite (GNP)

Plus récemment, une forme plus fine de nano-charges issue du graphite a été développée ($\sim 10 \text{ nm}$ d'épaisseur) connue sous le nom de nanoplaquettes de graphite (GNP, Figure 10) [1].

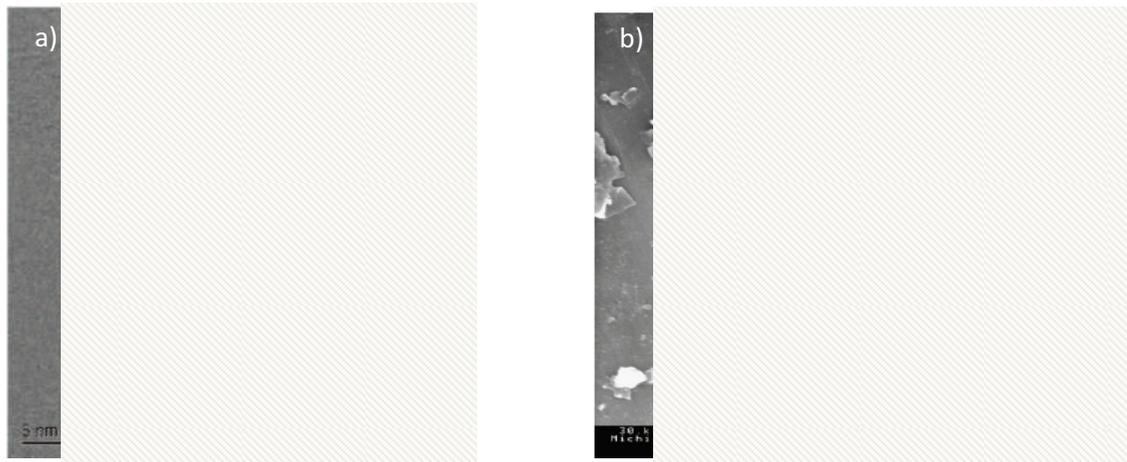


Figure 10 : Images a) MET et b) MEB de GNP [60]

Ces derniers ont été produits soit par expansion thermique de graphite intercalé par du trifluorure de chlorure [61], soit par radiation de graphite intercalé par l'acide sulfurique aux micro-ondes, suivie de pulvérisations par ultrasons[62] ou par moulin à billes[62]. De plus, suivant le temps de pulvérisation aux ultrasons de l'EG, il est possible d'obtenir des GNP de diamètre allant de 15 à 1 μm [63]. Le diamètre peut être encore diminué jusqu'à 1 nm en utilisant en suite un moulin vibrant [63]. La structure lamellaire est conservée suivant un empilement de distance interlamellaire de 3,4 Å similaire à celui du graphite, témoignant ainsi qu'il n'y a pas eu exfoliation complète des feuillets (Figure 11).



Figure 11 : Diffractogramme RX de GNP [64]

Le GNP conserve quelques fonctions oxygénées en surface le rendant aussi légèrement polaire. Le facteur de forme attendu pour le GNP ayant un diamètre de 15μm est de l'ordre de 1500 [62]. Ainsi, grâce à son facteur de forme plus élevé, le GNP devrait présenter des seuils de percolation plus faibles que le graphite et le graphite expansé ($A_f \sim 20$ [54]). Par observation TEM, Raza et al. [65] ont remarqué que le GNP avait une texture rugueuse. Ils ont aussi détecté des impuretés métalliques par EDX. Ces impuretés correspondent à des particules d'oxyde de fer accrochées à la surface des feuillets. Elles proviennent de l'étape d'intercalation du graphite lors du procédé industriel.

Les GNP ainsi que les EG peuvent représenter une alternative au graphène dans le domaine des nanomatériaux.

I.C. Le graphite oxydé (GO)

Une des étapes principales de la modification chimique du graphite est de passer par son état oxydé : le graphite oxydé. Ce dernier peut aussi être appelé de manière moins commune l'acide graphitique.

I.C.1. L'étape d'oxydation du graphite

L'oxydation du graphite s'effectue principalement suivant trois méthodes qui font toutes intervenir un mélange d'un ou plusieurs acides forts avec un oxydant fort :

- La première voie de synthèse qui fut réalisée, a été proposée par Brodie en 1859 [66]. Cette méthode fait intervenir un mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique fumant.
- Staudenmaier proposa ensuite une voie de synthèse en 1898 basée sur l'utilisation d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique concentrés en présence du chlorate de potassium [67]. Cette voie d'oxydation est reconnue pour être longue et dangereuse. En effet, cette réaction se déroule sur une semaine, et s'accompagne de la formation de dioxyde de chlore qui est explosif, faisant ainsi peser un risque constant d'explosion tout au long de la réaction [67].
- En 1958, Hummers-Offeman [67,68] proposa une méthode où le graphite était oxydé par un mélange d'acide sulfurique concentré, de permanganate de potassium et de nitrate de sodium en un temps de 2 h, considérablement plus court que pour les réactions précédentes. Cette méthode est souvent appelée la méthode de Hummers.

Dans la littérature [69], un rendement massique de 122 % a été déterminé ce qui s'explique par l'ajout de fonctions oxygénées en surface des feuillets de graphite. Il existe une voie de synthèse légèrement modifiée de la méthode de Hummers, développée par Titelman et al. [70], dans laquelle le nitrate de potassium n'est pas ajouté. Après analyse élémentaire du graphite oxydé (GO) issu de cette voie modifiée, ils ont pu vérifier l'absence de potassium et de magnésium. Ces éléments auraient pu être présents sous forme de traces issues de KMnO_4 résiduel. En revanche, le soufre subsiste (1,6 %wt), ce dernier élément n'étant pas éliminé du GO même après lavage. Il semblerait qu'il y ait formation « d'esters de l'acide sulfurique » plus communément appelés ions sulfates. Titelman et al. [70] ont constaté par FT-IR, qu'il n'y a pas de groupement C-OH sur le GO obtenu. Cette absence de fonctions C-OH et la présence de sulfates leur ont permis de conclure que l'acide sulfurique a réagi avec les fonctions alcool pour former des esters de l'acide sulfurique. Ces derniers se seraient créés pendant l'étape d'hydrolyse.

Suite à l'oxydation selon la méthode de Hummers, la présence de soufre dans le GO a aussi été observée dans la littérature [71,72] à des taux allant de 1,9 à 3,4 %wt [71]. Contrairement au procédé développé par Titelman et al. [70], la bande de vibration des fonctions hydroxyle en FT-IR est présente. Une étude de Dimiev et al. [72] a permis de justifier la présence de composés soufrés qui se greffent en surface du GO lors de l'étape oxydation. Le greffage s'effectue par l'attaque nucléophile d'acide sulfurique ou de sulfate d'hydrogène sur les fonctions époxyde fraîchement créés suivant le mécanisme en Figure 12.

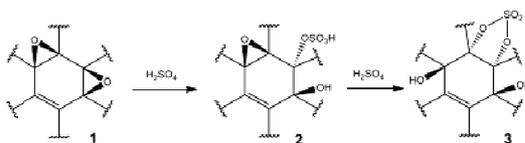


Figure 12 : Mécanisme réactionnel de la formation de sulfates en surface du GO [72]

L'acide sulfurique est éliminé facilement à l'aide de lavage à l'eau. Cependant, les sulfates liés de manière covalente sur le GO ne peuvent être éliminés que par une réaction d'hydrolyse suivant le mécanisme en Figure 13.

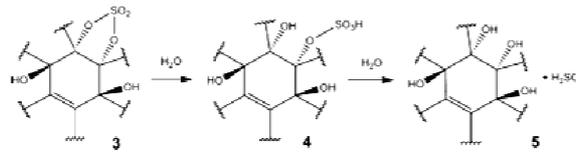


Figure 13 : Mécanisme d'hydrolyse des fonctions sulfate en surface du GO [72]

Cette réaction est d'autant plus lente que le milieu est acide. Ceci explique la difficulté à retirer le soufre du GO. Dimiev et al. [72] soupçonnent aussi l'existence de formation de sulfates cycliques interfeuillet, ce qui peut empêcher l'exfoliation des feuillets de GO. Le graphite une fois oxydé prend des couleurs allant du jaune au marron en phase aqueuse [68]. L'oxyde le plus riche en oxygène aura une couleur jaune vif tandis que l'oxyde le moins riche en oxygène aura une couleur qui tendra vers le noir [67,68].

Hummers et al. [67] ainsi que Petit et al. [71] ont mené une étude comparative entre les méthodes de Hummers/Staudenmaier et Hummers/Brodie, respectivement. Ces deux équipes ont montré par analyse élémentaire que la méthode Hummers présente le plus faible rapport atomique C_{at}/O_{at} . Ainsi, la méthode de Hummers semble être la voie de synthèse qui permet la meilleure oxydation du graphite [67,71]. Ces comparaisons ont été réalisées au sein d'une même étude. Cependant, il est difficile de faire une comparaison rigoureuse entre les différentes études dans la littérature car le GO est très hygroscopique et la teneur en eau du GO peut fausser le rapport C_{at}/O_{at} ainsi mesuré. Cette forte variation peut être observée dans le Tableau 3.

Référence bibliographique	Méthode chimique utilisée	Rapport C/O atomique
[73]	GO (S)	1,86
[74]	GO (S)	4,03
[75]	GO (B)	2,28
[76]	GO (B)	2,73
[71]	GO (B)	2,06
[71]	GO(H)	1,24
[69]	GO (H)	1,78
[77]	GO (H-T)	4,35
[78]	GO (H)	1,73
[33]	GO (H)	2,7
[79]	GO (H)	1,58
[80]	GO (H)	2,66
[81]	GO (H)	1,58

Tableau 3: Rapport atomique C_{at}/O_{at} de différents GO rencontrés dans la littérature. S : méthode Staudenmaier, B : méthode Brodie, H : méthode Hummers et H-T : méthode modifiée de Titelman

Les conditions de préparation de l'échantillon avant analyse peuvent avoir un gros impact sur la valeur mesurée. Il est admis que le C_{at}/O_{at} du GO est généralement d'environ 2 [82].

I.C.2. Composition chimique du graphite oxydé

La caractérisation précise des fonctions se trouvant en surface des feuillets du GO est très difficile, en grande partie du fait de l'eau physisorbée, difficile à éliminer [83], et créant ainsi un débat au sein du monde scientifique sur la composition chimique du GO. De nombreuses études expérimentales [84-88] et théoriques [89-91] ont été effectuées et plusieurs modèles existent donc dans la littérature.

Le modèle de Lerf-Klinowski [92,93] apparaît être celui qui est le plus souvent repris dans la littérature (Figure 14).



Figure 14 : 1er modèle structural du GO d'après Lerf-Klinowski [92]

Ce modèle décrit le feuillet de GO comme ayant une répartition non homogène de fonctions oxygénées formant ainsi des domaines aliphatiques entourant des domaines purement aromatiques. Les régions aliphatiques sont composées de fonctions époxyde et hydroxyle avec des carbones insaturés. La morphologie d'un feuillet est quasiment plane avec la présence de distorsions au niveau des fonctions alcool qui sont liées à un carbone de conformation tétraédrique.

Ce modèle reste ambigu concernant la présence de fonctions acide carboxylique. D'après une publication de Lerf et al. [92], les -COOH sont représentés sur les bords des feuillets (Figure 14) alors que ces fonctions sont absentes dans un autre article [93] (Figure 15).

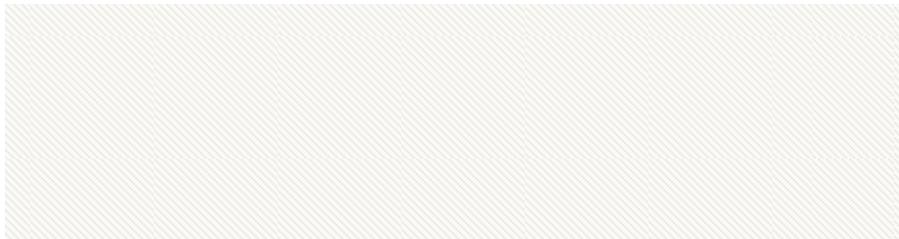


Figure 15 : 2ème modèle structural du GO d'après Lerf-Klinowski [93]

Expérimentalement, par FT-IR, le GO possède une bande de vibration vers 1750 cm^{-1} correspondant à une liaison C=O [75]. Ainsi, la structure sans la présence de liaison C=O ne semble pas vraisemblable.

D'autres modèles récents existent. Les plus récents sont ceux de Gao et al [94] et de Szabo et al. [83,86]. Gao et al. [94] ont observé en plus de la présence de fonctions époxyde et hydroxyle, des fonctions cétone et des groupes lactone à 6 atomes de carbone avec des fonctions alcool tertiaire (Figure 16).



Figure 16 : Modèle structural du GO proposé par Gao et al. [94]

D'après Szabo et al. [83,86], la grille carbonée n'est pas plane mais ondulée. Elle est composée de cyclohexane en conformation chaise connecté à un réseau benzoïque avec la présence de fonctions 1,3-éther, hydroxyle et cétone.



Figure 17 : Modèle structural du GO proposé par Szabo et al. [86]

Très récemment, un modèle réactualisé du modèle de Lerf-Klinowski a été proposé afin de tenir compte des trous/lacunes visibles dans un feuillet de GO. Dans ce modèle, des fonctions cétone sont présentes sur le leur bord [72,88]. La taille des zones aromatiques ne dépasserait pas 5 à 6 cycles de benzène [72]. D'après Dimiev et al. [72], les fonctions essentiellement présentes sur le feuillet de GO sont des fonctions époxyde. Les fonctions hydroxyle et sulfate sont présentes dans des quantités plus faibles (GO préparé par la méthode Hummers). D'après Mkhoyan et al. [88], les fonctions hydroxyle et époxyde sont les principales fonctions en surface du feuillet.

I.C.3. Morphologie du graphite oxydé et du graphène oxydé

Le graphite oxydé séché ressemble à des floccules noires assez compactes (Figure 18).



Figure 18 : Photographie du graphite oxydé séché

Sous cette forme, le GO possède une structure lamellaire. Les feuillets sont composés de plans d'atomes de carbone avec la présence de groupements issus de l'oxydation. Néanmoins, la présence de ces fonctions entraîne l'écartement de la distance interlamellaire par rapport à celle du graphite qui possède une distance interlamellaire bien connue de $3,34 \text{ \AA}$ [40]. Dans la littérature, les différents GO possèdent une distance interlamellaire allant de 6 à 12 \AA [71,75,95]. Ce large intervalle des distances inter-lamellaires du GO dépend de son degré d'oxydation et de son degré d'hydratation [84,95,96]. L'aspect ondulé et distordu des feuillets de GO dû à la création de carbones sp^3 , peut être vérifié par microscopie électronique[97].

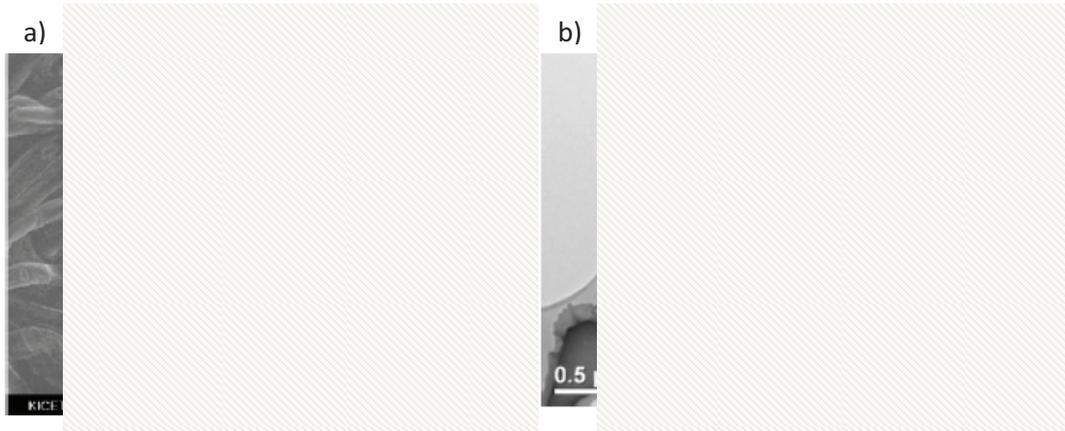


Figure 19 : Images a) MEB et b) MET du GO [97]

Les feuillets élémentaires du GO, appelés graphène oxydé, ont été observés en MET à ultra haute résolution (après correction d'aberrations, Figure 20) [32].

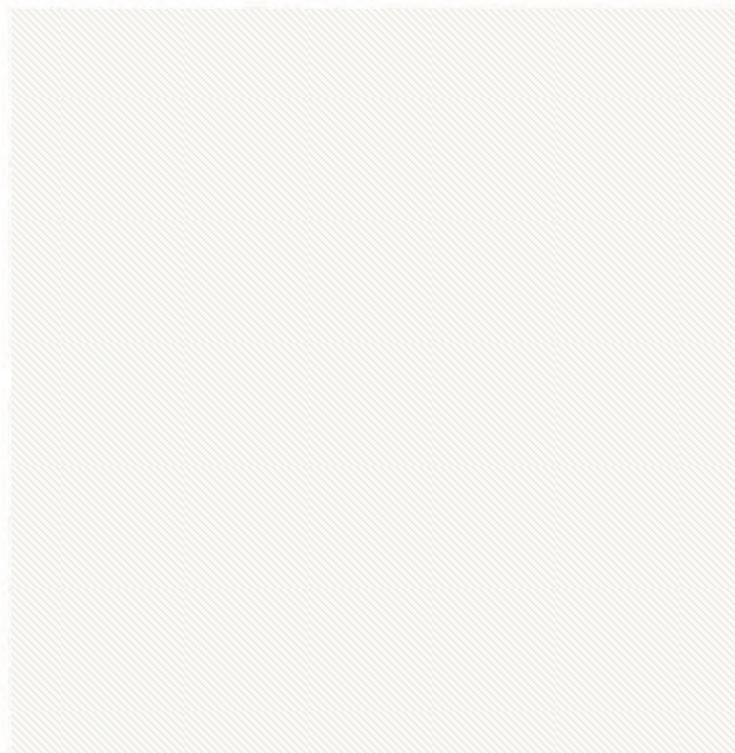


Figure 20 : Images MET à ultra haute résolution A) d'un feuillet de graphène (coloré en jaune à droite) et b) d'un feuillet de GO. Sur l'image de droite, les trous sont colorés en bleu, les zones graphitiques en jaune et en rouge les zones de forte distorsion due aux fonctions polaires [32]

Le feuillet de GO est composé à 2 % de trous, de 16 % de zones graphitiques de taille allant jusqu'à 8 nm² et de 82 % de zones de distorsion pour un rapport $C_{at}/O_{at} = 5$. Les trous, d'une surface inférieure à 5 nm², se forment lors de l'étape d'oxydation [98]. En plus des ondulations, un feuillet de GO possède une forte rugosité de 0,6 nm [88]. A l'aide d'une retouche par AFM, il est possible de déterminer l'épaisseur du graphène oxydé. Expérimentalement, son épaisseur varie de 0,9 nm à 1,6 nm suivant les publications [13,51,88,99-103] pour une largeur de feuillet de l'ordre du micromètre. D'après la modélisation atomistique du graphène oxydé, l'épaisseur théorique d'un feuillet est de 0,78 nm [30]. Cependant, dans cette étude, l'eau physisorbée n'a pas été prise en compte ce qui pourrait expliquer les écarts.

Ces observations démontrent que l'introduction des fonctions polaires citées précédemment (époxydes, hydroxyles...) modifient fortement les propriétés intrinsèques du GO, à commencer par sa morphologie. La partie qui suit est consacrée à l'étude de ses propriétés électriques et de son affinité avec les différents solvants.

I.C.4. Les propriétés du graphite oxydé

Contrairement au graphite et au graphène, le GO n'est pas un matériau conducteur. La haute conductivité du graphite (Tableau 2) et du graphène (Tableau 5), vient de leur composition riche en carbones sp^2 . Les atomes de carbone dans un même feuillet sont liés de manière covalente entre eux et les électrons libres peuvent circuler librement le long des liaisons π conjuguées. Lorsque des carbones au sein d'un feuillet sont oxydés, il y a rupture de la structure π -conjuguée causée par l'introduction des fonctions hydroxyle et époxyde. Ceci modifie le squelette carboné en créant des sites à carbone sp^3 . Ces derniers ne peuvent plus contribuer à la circulation des électrons, diminuant ainsi la conductivité du matériau. Dans la littérature, le GO possède une gamme de conductivités très large allant d'une conductivité non-mesurable (matériau isolant) [51], à une conductivité de semi conducteur entre $6.10^{-5} S.m^{-1}$ et $2.10^{-2} S.m^{-1}$ [33,50,101,104-106]. Ces différences peuvent être liées à des degrés d'oxydation différents : plus le GO sera oxydé moins il conduira. Néanmoins, il peut récupérer des propriétés de conductivité électrique après une étape de réduction.

Le GO est thermodynamiquement instable. Vers 200 °C, les fonctions oxygénées labiles se pyrolysent [33] alors que le graphène et le graphite se dégradent dans l'air à une température beaucoup plus élevée (>700°C) [107].

Le haut taux de fonctionnalisation du GO par des fonctions polaires le rend fortement hydrophile, à l'inverse du graphite et du graphène qui sont hydrophobes. Chen et al. [81] ont obtenu une suspension stable de GO en phase aqueuse à une concentration de 0,56 mg.mL⁻¹. La stabilité des suspensions de GO en phase aqueuse peut s'expliquer par la présence d'une charge de surface négative (-37 mV [49] et -33,9 mV [108]) et par la formation de liaisons hydrogènes entre ses fonctions polaires et l'eau. Le GO peut être facilement dispersé dans l'eau jusqu'à une concentration de 3 mg.mL⁻¹ [95]. De plus, grâce aux fonctions oxydées du GO, ses feuillets peuvent s'exfolier en phase aqueuse mais aussi en solution alcaline ou alcoolique ainsi que dans des solvants polaires après un apport suffisant en énergie [69,95,105,109], délivré par exemple par des ultrasons [69,75].

Par exemple, Stankovich et al. [34] ont exfolié de manière complète le graphite oxydé par simple sonification pour obtenir une suspension colloïdale stable de feuillets de graphène oxydé (épaisseur ~ 1 nm). Paredes et al. [99] ont mis en évidence la dispersion quasi totale des feuillets dans l'eau, ainsi que dans d'autres solvants organiques, à l'aide d'une analyse AFM (Figure 21).

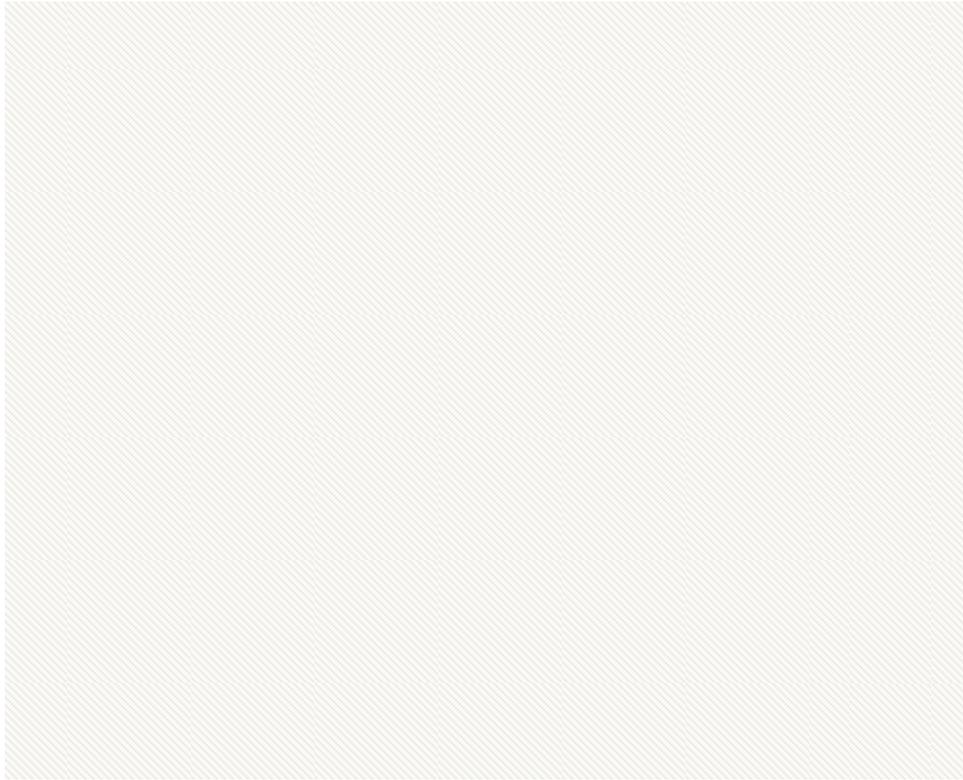


Figure 21 : Clichés d’analyses AFM et lignes de profil de feuillets de graphite oxydé déposés sur un substrat de mica après dispersion dans plusieurs solvants (a, b : eau; c, d, e : DMF ; f, g, h : THF ; j, k : éthylène glycol) [99]

Ils ont découvert que des dispersions stables sont obtenues dans l’éthylène glycol, le DMF, le NMP et le THF à une concentration de $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ [99]. D’après l’étude AFM, dans toutes les dispersions stables, une quantité plus ou moins importante de nano-feuillets est décelée suivant le solvant utilisé. Ils ont remarqué que la condition nécessaire et non suffisante pour un bon solvant est qu’il soit polaire. Dans leurs études, ils ont remarqué que les solvants qui dispersent le GO ont un dipôle électrostatique élevé (ex : eau : 1,82 D et NMP : 4,09 D).

Park et al. [110] ont aussi étudié la dispersion du GO et ils se sont basés sur les paramètres de solubilité tridimensionnels de Hansen. Ces trois paramètres sont : δ_d (force de cohésion dispersive), δ_p (force d’attraction polaire) et δ_h (force de cohésion de liaison d’hydrogène). Ils ont remarqué que les solvants dont la somme des paramètres $\delta_p + \delta_h$ est élevée (> 14), engendre une suspension stable de GO. Ceci se vérifie pour les solvants suivants : l’acétonitrile, le THF, le DMF, le NMP, le DMSO, l’éthanol, la pyridine, le méthanol, et l’eau.

Cette affinité du GO avec les solvants polaires va rendre sa dispersion dans les matrices apolaires type polyoléfines très difficile. De plus, si la propriété de conductivité électrique du nano-composite est recherchée, il est important de passer par une étape de réduction pour régénérer la conductivité électrique de la nano-charge.

I.C.5. Réduction du graphite oxydé

La réduction du GO est une étape indispensable pour obtenir une conductivité électrique suffisante. Cependant, cette opération n’est pas totale et s’accompagne de la création de défauts topographiques [30]. Ainsi, le graphène modifié obtenu ne récupère pas la conductivité théorique du graphène. Néanmoins, la restauration de la conductivité au cours de l’étape de réduction est assez conséquente : à partir d’un GO isolant, une conductivité de $3,5.10^2 \text{ S.m}^{-1}$ a été obtenue après une

étape de réduction [51]. Dans la littérature, deux grandes voies sont évoquées : la voie chimique et la voie thermique.

I.C.5.a) Réduction chimique

La réduction chimique du GO, s'effectue à partir d'une dispersion colloïdale stable de GO ou de GO modifié. Dans la littérature, le GO fonctionnalisé ou non est généralement réduit à l'aide d'hydrazine [33,111] ou de ses dérivés comme le diméthylhydrazine [13]. Le GO fonctionnalisé peut aussi être réduit une fois dispersé dans le polymère par une solution d'hydrazine à 80 °C [112]. Stankovich et al. [33] ont proposé le mécanisme suivant pour décrire la réduction des fonctions époxyde par l'hydrazine (Figure 22).

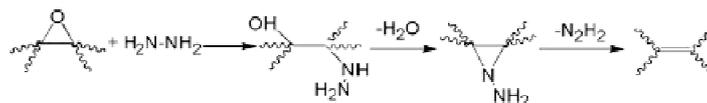


Figure 22 : Réaction de réduction du GO par l'hydrazine

Avec l'hydrazine, un rapport atomique C_{at}/O_{at} d'environ 10 [113] a été obtenu avec une surface spécifique de $466 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (déterminée par BET) [33]. Cependant, l'incorporation d'azote dans la structure du GO réduit a été observée [114]. Par analyse élémentaire, un rapport C_{at}/N_{at} de 16,0 [33] a été obtenu. La conductivité du GO réduit compressé a été mesurée à $2,42.10^3 \text{ S.m}^{-1}$ à 30 % humidité. Gilje et al. [115] ont obtenu une augmentation de 10^4 fois la conductivité du GO par traitement d'un film de GO déposé par pulvérisation sur un substrat en SiO_2 par de la vapeur d'hydrazine (à 80 °C).

Lors de la réduction, les liaisons C=C sont régénérées. Ainsi sous l'effet du π - π stacking, les feuillets se ré-empilent. Ce phénomène qui présente un réel problème a été observé par Stankovich et al. [33]. Il peut être évité par l'utilisation d'agents d'exfoliation (ex : surfactants) ou de solvants qui stabilisent les feuillets réduits en suspension [1,34,110] (cf chapitre I.D.1.), par la fonctionnalisation du GO ou en dispersant le graphène oxydé dans le polymère avant réduction[1,13].

En réalisant la réduction chimique à l'aide de l'hydrazine monohydrate (12 h, 80 °C) dans un mélange de solvants DMF/eau (9:1), la suspension de graphène obtenue peut être facilement re-dispersée dans le mélange DMF/eau et les feuillets obtenus ont une épaisseur à $\sim 0,8 \text{ nm}$ avec une largeur d'une centaine de nanomètres [110]. L'utilisation d'hydrazine couplée avec une solution d'ammoniaque aboutit à une dispersion stable dans le NMP, le 1,3-diméthyl-2-imidazolidonone, le γ -butyrolactone, le 1-propanol, le DMF, et l'éthanol. Cependant, il possède une solubilité très réduite dans l'eau ($< 0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$, 0,0090 %wt) [33,102].

Par contre, l'hydrazine est un composé très toxique (INRS n°21) et coûteux. Ces deux inconvénients limitent son utilisation dans le milieu industriel. Ainsi, dans la littérature, des protocoles sont proposés pour éviter son utilisation (Tableau 4).

Réf	Agent réducteur	T/t	Conductivité (S.m ⁻¹)			Mise en forme de l'échantillon	C _{at} /O _{at}
			GO réduit	GO initial	Avec hydrazine		
[116]	Acide ascorbique (vitamine C)	80°C/1 h	1,5.10 ³			Pastille pressée	
[51]	Tétrahydruoborate de sodium (NaBH ₄)	90°C/1 h	3,1.10 ²	isolant	2,2.10 ²	Film 200 nm	
[50]	Ethylène diamine (EDA)	80°C/8 h	2,2.10 ²	2.10 ⁻²	1,3.10 ³	Pastille pressée	7,9
[75]	hydroquinone	100°C/20 h					65
[49]	Poudre aluminium (milieu acide)	25°C/30 min	2,1.10 ³			Disques pressés	

Tableau 4 : Agents de réduction chimique alternatifs à l'hydrazine

Che et al. [50] ont proposé un mécanisme en deux étapes de cyclisation-élimination de l'éthylène diamine (EDA) pour expliquer la réduction du GO (Figure 23).

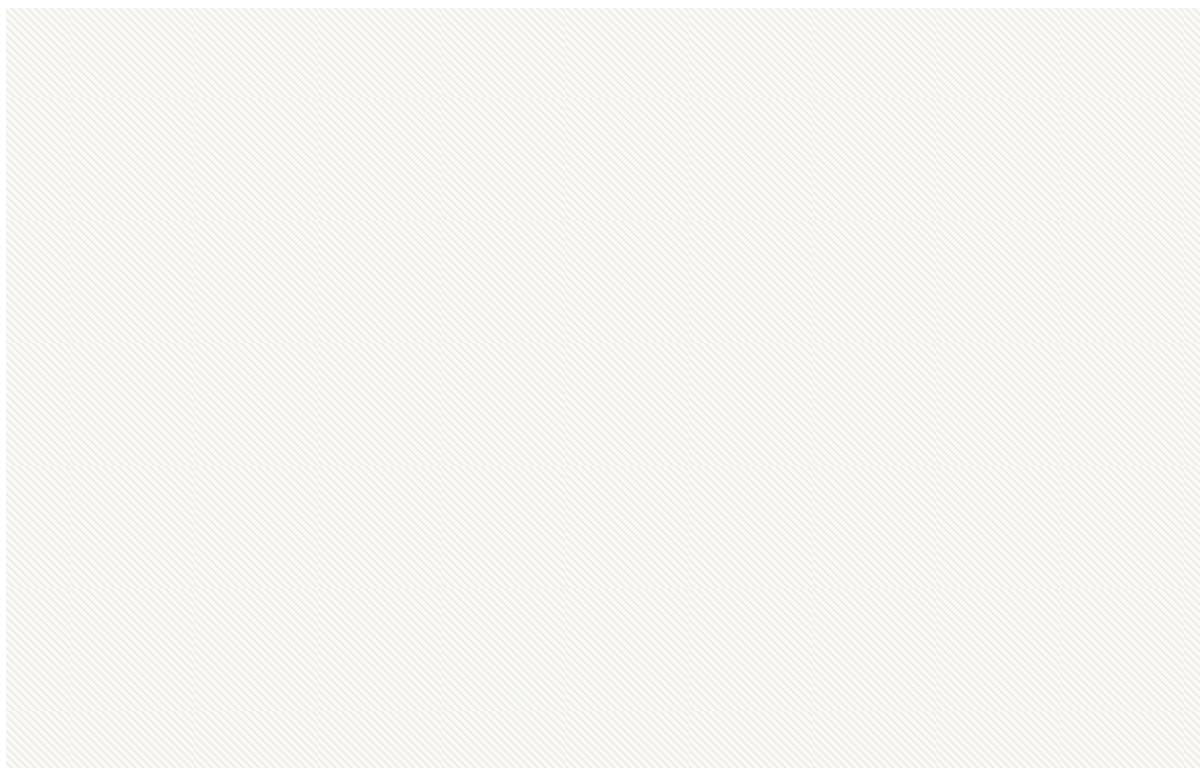


Figure 23 : Schéma réactionnel a) de la première étape de la réduction du GO par l'EDA et b) de la deuxième étape de la réduction du GO par l'EDA [50]

La première étape correspond à la réaction de l'EDA sur les fonctions époxyde et acide carboxylique du GO (Figure 23 a)). La deuxième étape correspond à la cyclisation et l'élimination des fonctions hydroxyle par l'EDA greffé (Figure 23 b)). Cette réaction joue un rôle dominant sur le mécanisme de réduction du GO par les diamines.

Une autre voie est la réduction du GO par la poudre d'aluminium s'effectue suivant une réaction d'oxydoréduction qui se fait avec le couple Al³⁺/Al (Al=Al³⁺ + 3e⁻) dont le E_{redox} standard = -1,66 V [117]. Le Al³⁺ est même un réducteur plus fort que le NaBH₄ (couple BO₂⁻/BH₄⁻ (BH₄⁻ + 8OH⁻ = BO₂⁻ + 6H₂O + 8e⁻); E_{redox} standard = -1,24 V [117]) et l'hydrazine en milieu basique (couple N₂/N₂H_{4(aq)} (N₂H₄ + 4 OH⁻ = N₂ + 4H₂O + 4e⁻); E_{redox} standard = -1,16 V à pH=14). Remarquons qu'en milieu acide, à

pH=0, l'hydrazine possède un pouvoir réducteur plus faible. Son potentiel de réduction standard est de -0,23 V [118].

La conductivité électrique peut fortement dépendre de la préparation de l'échantillon et de la méthode de mesure. Ainsi, il est difficile de comparer directement la conductivité entre les différentes études pour évaluer l'efficacité de la réduction. En effet, dans le Tableau 5, sont représentées des conductivités de GO réduit chimiquement suivant les différentes formes de la préparation des échantillons avant mesure [95].

Tableau 5 : Conductivités de graphène synthétisé par voie chimique [95]

Néanmoins, à l'aide de comparaisons au sein des mêmes études, il semblerait que les réductions à l'aide du NaBH_4 et de l'aluminium semblent être de bonnes alternatives à l'hydrazine. Cependant, la conductivité finale des GO réduits reste inférieure à celle du graphite.

I.C.5.b) Exfoliation thermique et réduction

I.C.5.b-i) Réduction thermique voie sèche

Afin de s'affranchir des produits chimiques fortement réducteurs, il est possible de réduire le GO par voie thermique. Le graphène oxydé réduit thermiquement (TRG), aussi appelé FGS (pour functionalized graphène sheets), est produit par chauffage rapide de GO sec sous gaz inerte à haute température [2,30,119-121]. Un chauffage rapide ($> 200^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) à 1000°C sous atmosphère inerte pendant 30 sec entraîne la réduction et l'exfoliation des feuillets de GO. L'exfoliation a lieu lorsque la pression générée par le gaz (essentiellement du CO_2 , issu de la dégradation des fonctions oxydées) augmente jusqu'à dépasser les forces de Van der Waals, entraînant leur rupture [30]. Une perte de masse d'environ 30 % est observée en ATG. Celle-ci correspond à la perte des fonctions oxygénées et à l'eau physisorbée [30]. Cette exfoliation entraîne une augmentation volumique d'un facteur de 100 à 300 (ex : 0,5 g de GO donne 75 mL de TRG suivant cette méthode). A cause des défauts structuraux causés par la perte de CO_2 , les feuillets obtenus sont fortement ondulés [30,119] (Figure 24).



Figure 24 : Image MEB de la poudre de TRG. Les feuillettes sont hautement agglomérés et les particules ont une morphologie pelucheuse [119]

Les TRG obtenus ont un rapport atomique C_{at}/O_{at} de 10 alors que le GO a un rapport C_{at}/O_{at} d'environ 2 [30]. Ce rapport peut être augmenté en passant par une température plus élevée (1500 °C) pour un temps de 2 min ($C_{at}/O_{at} = 660/1$) [1,121]. Les feuillettes de TRG ont une surface spécifique de 1700 $m^2.g^{-1}$ (déterminée par l'essai MB) et peuvent être dispersés dans des solvants organiques comme le NMP, le DMF et le THF. La conductivité d'un film compact de TRG (densité de 0,3 $g.cm^{-3}$) est de l'ordre de 1.10^3 à $2.10^3 S.m^{-1}$ après oxydation de Staudenmaier suivie d'un chauffage à 1050°C [30]. Steurer et al. [2] ont étudié la réduction thermique du GO sous N_2 par chauffage rapide à 600°C, 700°C et 1000°C (Tableau 6).

Matériau	C/O atomique	Conductivité ($S.m^{-1}$)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) par méthode BET*	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$) par essai MB
Graphite		9	$\ll 100$	$\ll 100$
GO (Hummers)	1.93	$< 1.10^{-10}$	$\ll 100$	$\ll 100$
TRG 600 °C	5.82	6.10^{-2}	600	1000
TRG 700 °C 8h	13.3	1	600	1000
TRG 1000°C 8h	26.5	2	600	1000

*La méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) correspond à la méthode d'adsorption du N_2 .

**L'essai MB correspond au test d'adsorption au bleu de méthylène (MB).

Tableau 6 : Influence de la température sur les propriétés du GO réduit thermiquement [2]

D'après le Tableau 6, et par rapport à la valeur théorique de la surface spécifique du graphène (2600 $m^2.g^{-1}$) [8], l'exfoliation peut être évaluée à environ 40 % : une augmentation de la température entraîne une amélioration de la conductivité d'où une meilleure réduction.

Larciprete et al. [122] ont étudié le mécanisme de décomposition thermique du GO à partir d'analyses spectroscopiques et de la modélisation informatique. Ils ont défini deux voies de décomposition gouvernées par le taux de recouvrement d'atomes d'oxygène. L'étude porte sur le taux d'oxygène en surface sous forme d'époxyde. Les réactions de réduction sont toujours assistées par les fonctions époxyde qui diffusent en surface du GO. La première voie correspond au cas d'une faible concentration d'oxygène. Les atomes d'oxygène adsorbés sous forme d'époxyde en surface du GO évoluent en O_2 laissant le réseau carboné intact. A haute concentration d'oxygène, la formation d'autres composés contenant de l'oxygène ouvre la voie à des réactions compétitives qui entraînent la consommation d'atomes de carbone du réseau carboné. La dégradation thermique laisse ainsi des trous dans le squelette carboné. Les atomes d'oxygène du GO sont théoriquement [123] prévus pour être des agents réactifs capables de promouvoir la formation de structures oxydées plus complexes

et de catalyser les réactions en surface. Dans tous les cas de réduction thermique, il reste des fonctions oxygénées en surface des TRG améliorant ainsi son affinité pour les matrices polaires, ce qui permet d'aboutir à des nano-composites ayant une forte rigidité [124]. Cependant, le TRG est une poudre très pulvérulente rendant sa mise en forme par voie fondue délicate et dangereuse pour l'opérateur. Sachant qu'une éventuelle re-densification de la poudre entraîne la formation d'agrégats ne pouvant pas être redispersés [124], une voie de réduction en milieu solvant semble présenter un avantage par rapport à la manipulation du produit car une pâte solvant/graphène peut être obtenue.

I.C.5.b-ii) Réduction thermique par voie non sèche

D'autres phénomènes décrits dans la littérature permettraient d'obtenir du GO partiellement réduit à des températures beaucoup plus faibles que la réduction thermique du GO à l'état sec (non dispersé dans un solvant). Une étape de lyophilisation permettrait de réaliser la réduction du GO à une température beaucoup plus faible (300 °C pendant 5min) sous atmosphère non inerte à partir d'une dispersion de GO en phase aqueuse [125]. En effet, on observe par XPS une augmentation du rapport C_{at}/O_{at} de 2,3 pour le GO à 5,7 pour le GO réduit, indiquant que la réduction du produit a bien eu lieu. Sous une atmosphère réductrice H_2/Ar à 550 °C, la réaction de réduction a été plus efficace ($C_{at}/O_{at} = 550$). Mais, cette différence n'a finalement pas eu un important impact sur la conductivité finale. En effet, la conductivité du GO réduit sous air est de $1,0 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ est du même ordre de grandeur que celle du GO réduit sous H_2/Ar ($1,3 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Ces mesures de conductivité ont été réalisées sur des piles dont le GO réduit représente 80 %wt de la cathode composée aussi de 10 %wt de noir d'acétylène (un type de noir de carbone) et 10 %wt de PVDF (polyfluorure de vinylidène). Ceci permet de mettre en évidence que la fonctionnalité en surface peut avoir un impact positif sur la conductivité.

La désoxygénation du GO en milieu solvant peut aussi être assistée par micro-ondes[81], les ondes permettant de chauffer rapidement le GO. Pour éviter une oxydation thermique, les suspensions de GO ont été purgées avec de l'azote. La suspension a été réalisée dans un mélange eau/N,N-diméthylacétamide car c'est un système qui chauffe avec les micro-ondes et permet de contrôler la température. Un rapport atomique de C_{at}/O_{at} de 5,5 par XPS et de 4,5 par analyses élémentaires (du carbone et de l'oxygène) au lieu de 2,1 et 1,6 pour le GO a été obtenu : ce rapport atomique est inférieur à celui d'un GO réduit par une réduction chimique. Il peut être intéressant de combiner les deux méthodes, ce qui permettrait de diminuer la quantité d'agent réducteur à utiliser. Néanmoins, le traitement aux micro-ondes permet d'améliorer la conductivité d'un facteur de 10 000 (GO : $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ et papier de graphène : $2 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).

Le phénomène de solvothermo réduction du GO simplement en présence d'un solvant a aussi été largement décrit dans la littérature [16,126-130]. On parle de solvothermo réduction car le GO dispersé dans un solvant, chauffé à une température entre 100-200 °C, connaît une amélioration de sa conductivité électrique [16,127,128] et subit une désoxygénation quantifiée par XPS [126,131] ou par analyse élémentaire[126] et vérifiée en IR et/ou ATG. En effet, plus la désoxygénation est prononcée, plus la diminution de la perte de masse vers 200 °C, observée en ATG, est grande. Les solvants utilisés dans la littérature pour étudier la désoxygénation sont des solvants polaires aprotiques ou non. D'après l'analyse FTIR, il semblerait que la liaison C=O soit la plus affectée par la désoxygénation en milieu solvant [126,127]. Généralement, la désoxygénation du GO atteint un palier en température et en temps de réaction [126].

D'autre part, la désoxygénation du GO a été observée par Nethravathi et al. [126] sous pression en réacteur fermé. Ils ont remarqué que la solvothermo réduction s'améliorait avec une hausse de température. Cette augmentation de température s'accompagne alors d'une augmentation in situ de la pression. Par exemple, ils obtiennent dans l'eau à 200 °C un rapport C_{at}/O_{at} de 18,9 au lieu de 11,1 à 180 °C. A partir de 16 h de réaction, ils n'observent plus aucune évolution de la désoxygénation du GO. Après étude des solvants utilisés lors de leurs expériences, ils en viennent à la conclusion qu'une augmentation du pouvoir réducteur du solvant entraîne une diminution de la température nécessaire pour réduire le GO. Dans leur étude, ils classent les pouvoirs réducteurs de la façon suivante : éthylène glycol > éthanol > 1-butanol. Les températures de réaction et leur rapport C_{at}/O_{at} sont respectivement : 120 °C ($C_{at}/O_{at} = 11,1$), 120 °C (9,4) et 160 °C (8,6).

La solvothermo réduction en milieu non fermé a aussi été étudiée (Tableau 7) [16,127,128].

Réf	Solvant	T/t	C_{at}/O_{at}	C_{at}/O_{at} hydrazine
[127]	eau	100 °C/24 h	2,8	
[127]	DMF	150 °C/1 h	5,0	
[16]	NMP	205 °C/24 h	5,2	3,6
[16]	Eau	100 °C/24 h	3,6	
[132]	NMP	180 °C/5 h	6,5	
[128]	N,N-diméthylacétamide/eau (10 :3 v/v)	150 °C/5 h	4,7	

Tableau 7 : Récapitulatif des désoxygénations du GO en milieu solvant présentes dans la littérature

La solvothermo réduction du GO dans l'eau à 100 °C (24h) n'est que partielle [127]. Tout d'abord, la couleur de la suspension de GO réduit dans l'eau conserve un reflet marron. De plus, en DRX la distance interlamellaire du GO réduit dans l'eau est de 0,88 nm ce qui correspond à la distance interlamellaire d'un GO et non au empilement désordonné de feuillets de graphite turbostratique attendu. De plus, la résistivité d'un film de GO traité avec l'eau est fortement supérieure à celle du film traité avec le DMF (6 M Ω contre 6 k Ω). Néanmoins, ces valeurs sont inférieures à la résistivité du GO qui est trop isolant pour être mesurée [127].

Pour expliquer le phénomène de désoxygénation, Lin et al. [127] considèrent le solvant comme étant un accélérateur de la réaction de réduction. Des études, au préalable, montrent que la décomposition du GO est une réaction du 2^e ordre [114,119] : elle est proportionnelle à la quantité d'oxygène au carré [114]. En voie solvant, il est possible que le dégagement de CO₂ ou CO sous forme gazeux ait lieu lors de la collision des fonctions oxygénées au sein du plan. Ce mécanisme est basé sur des résultats précédents dans lesquels la diffusion d'oxygène (époxyde) dans le graphène a lieu et ceci même à température ambiante [98]. Les liaisons C-C cassent dans certains cas pour libérer les tensions de structures pour créer ainsi des fonctions carbonyle. En comparaison avec la thermo réduction à partir de GO séché, le solvant apporte un environnement polaire qui favorise la diffusion de ces fonctions de dégradation. Cette diffusion est accentuée par une augmentation de température. Ainsi, la vitesse de réduction s'accroît. La plus grande interaction entre les fonctions du GO et le solvant correspond à l'interaction dipôle-dipôle : le GO possède de nombreuses fonctions polaires en surface qui interagissent fortement avec les solvants polaires. Cette interaction peut polariser la liaison O-C du GO entraînant un état intermédiaire stabilisé. L'énergie d'activation de la migration des époxydes est alors diminuée. Un plus grand moment dipolaire des solvants mène à une plus forte interaction diminuant ainsi l'énergie d'activation. Pour vérifier leur hypothèse, ils ont étudié la solvothermo réduction dans d'autres solvants polaires tels que le DMSO et l'éthylène glycol.

Les moments dipolaires du DMF, de DMSO et de l'éthylène glycol sont respectivement 3,24, 4,09 et 2,31 D. Par analyse ATG et UV, ils ont mis en évidence que le DMF et le DMSO (à moindre effet) accélèrent la réduction du GO à 150 °C (1 h) alors que l'éthylène glycol semble fortement diminuer la diffusion des petites molécules freinant ainsi la réduction. Une autre interaction entre les fonctions du GO et le solvant sont les liaisons hydrogènes. Ces dernières peuvent stabiliser les époxydes et diminuer la vitesse de réduction. Ceci explique pourquoi l'éthylène glycol diminue la vitesse de réduction et pourquoi le DMSO est moins réactif que le DMF. Cependant, ceci n'explique pas pourquoi l'eau accélère la réduction laissant ainsi un doute sur le mécanisme mis en jeu. Remarquons que Lin et al. [127] ont montré que l'éthylène glycol ralentit la réduction alors que Nethravathi et al. [126] ont observé le contraire (à 120°C $C_{at}/O_{at} = 11,1$).

La solvothermo réduction du GO a aussi été étudiée dans le solvant NMP (24 h à 200 °C)[16] car ce solvant devrait capter les oxygènes favorisant ainsi la solvothermo réduction du GO. Le solvant NMP est aussi connu pour rompre les liaisons C-O du charbon sous reflux [133]. Par cette méthode, des feuillets d'une épaisseur de 0,93 nm ont été obtenus. De plus, la conductivité sur papier de GO solvothermo réduit est de $3,7 \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ soit un facteur 10 d'écart avec la conductivité du GO réduit chimiquement avec de l'hydrazine ($8,3 \cdot 10^3 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$). Il est surprenant de voir que le GO hydrazine conduit plus que le GO solvothermo réduit alors que son rapport atomique C_{at}/O_{at} est inférieur. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a formation de liaisons GO-NMP. En effet, par XPS, les auteurs remarquent un rapport de C/N de 20,1 pour le GO solvothermo réduit contre 151 pour le GO porté à reflux dans l'eau pendant 24h. Ainsi la NMP semble se fixer en surface dopant ainsi le rapport C_{at}/O_{at} . D'après leur étude sur la conductivité électrique, la réduction chimique reste meilleure que la solvothermo réduction. La solvothermo réduction peut aussi être catalysée par un acide [129] ou une base [130].

Par catalyse acide (95°C pendant 70h) [129], Le rapport C_{at}/O_{at} est de 6 pour le GO réduit. Stankovich et al. [33] obtiennent un rapport C_{at}/O_{at} de 10,3 par réduction chimique avec hydrazine. Or, en considérant l'incorporation d'atomes d'azote, le rapport $(O+N) / C$ est de 6 ce qui correspond au rapport obtenu pour le GO réduit. Ainsi, le degré de réduction est similaire à celui obtenu par réduction chimique avec hydrazine. Les feuillets obtenus sont à plus de 65 % des feuillets de monofeuillets de diamètre de 300 nm (27 % bicouches, 8 % multi couches i.e. avec une épaisseur > 2,4 nm). Le mécanisme proposé sur la Figure 25 se base sur la déshydratation du GO suivant un mécanisme se basant sur la réduction des oxygènes en transformant les carbones sp^3 en sp^2 .

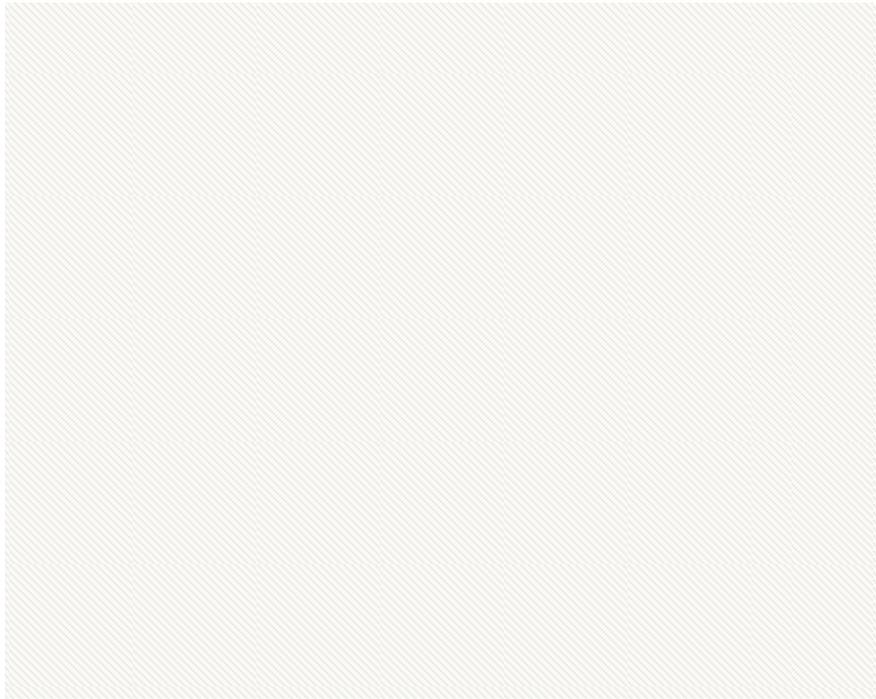


Figure 25 : Mécanisme de réduction des fonctions hydroxyle et époxyde en milieu acide [129]

La désoxygénation de GO peut aussi avoir lieu en milieu basique (80 °C dans une solution alcaline à 8M de NaOH ou KOH) [130]. Le graphène obtenu a été séché par lyophilisation. Contrairement à la solvothermo réduction en milieu organique, les fonctions qui se sont dégradées sont essentiellement les fonctions époxyde et hydroxyle d'après l'analyse RMN du solide du carbone et l'analyse XPS. Le graphène ainsi obtenu conserve une stabilité de plusieurs jours dans l'eau. L'épaisseur des feuillets mesurée par AFM est de 0,8 nm contre 1,2 nm pour le GO. La valeur trouvée pour le feuillet de graphène est encore assez élevée par rapport à la valeur théorique du graphène qui est de 0,34 nm, ce qui peut être lié à la déformation du feuillet ou à l'offset instrumental lié aux interactions entre la sonde, le feuillet et le substrat. Les auteurs ont aussi observé que plus le pH est élevé, plus la désoxygénation est rapide. Cependant, le mécanisme mis en jeu est encore incertain.

L'approche solvothermo réduction du GO pour expliquer le phénomène de désoxygénation n'est pas approuvée par toutes les équipes de recherches. L'équipe de Rourke et al. [82] ont introduit le concept de débris issus de l'oxydation qui se complexent avec les feuillets du GO. Ces débris ont déjà été remarqués sur les nanotubes de carbone (NTCs) [134,135] et même sur les fibres de carbone [136]. Ils sont composés en partie de carbone amorphe légèrement acide et peuvent être éliminés par des lavages en milieu légèrement basique (0,01 M) [135]. Ils représentent au moins un quart de la masse des NTCs oxydés, faussant ainsi le réel degré d'oxydation du NTC oxydé. Rourke et al. considèrent que le GO est complexé par des débris d'oxydation qui représenteraient un tiers de sa masse. Ces débris permettent d'améliorer la stabilité du GO dans l'eau. Ils ont effectué des lavages avec du NaOH (à température ambiante et à reflux) à des concentrations de NaOH et à des temps différents. Le GO noircit plus rapidement avec l'augmentation de la concentration de NaOH. La température permet aussi d'augmenter la rapidité de cette coloration. Une réaction témoin a été menée dans l'eau et aucun changement de couleur n'a été remarqué (ce qui est contraire à l'observation de Lin et al. [127]). Après lavage à reflux, le GO ne se redisperse pas dans l'eau et a perdu un tiers de sa masse. Le résidu du « lavage » correspond à des produits de masses molaires de l'ordre de 393 g/mol et 359 g/mol déterminées par analyse GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Ces masses molaires sont similaires aux débris sur

NTC [134]. Ceci montre que les sous-produits issus de la désoxygénation ne sont pas de simples molécules élémentaires types CO_2 et H_2O . Les mesures XPS donnent un rapport de $C_{\text{at}}/O_{\text{at}} = 2$ pour le GO et de 4 pour le « GO lavé ». La conductivité du GO lavé est entre 10^0 - 10^{-1} S.m^{-1} (sur film 0,1-1 μm d'épaisseur). Leur étude montre une autre vision de la désoxygénation du GO qui serait uniquement liée à la perte des débris d'oxydation. Ainsi, leur « GO lavé » ne possède aucune perte de masse vers 200°C en ATG et son spectre FTIR ne présente aucune bande de vibration de liaisons C-O, ni C=O. D'après une analyse DRX, il possède deux distances interfeuillet plus petites que le graphite (0,2 et 0,1 nm) liées à la rugosité des feuillets. Les conditions de lavage de Rourke et al. semblent dépasser les simples conditions de lavage des NTCs [135], donnant l'impression que les débris d'oxydation retirés du GO sont plus que des composés complexés.

En conclusion, la désoxygénation du GO à faible température en milieu solvant, qu'elle soit assistée (par micro-onde, lyophilisation ou catalyse) ou non, entraîne une augmentation du rapport $C_{\text{at}}/O_{\text{at}}$ par rapport au GO. En dépit de la présence d'oxygène résiduel, les carbones sp^2 formés sont suffisants pour améliorer considérablement la conductivité électrique du GO réduit soit d'environ 4 décades. En effet les conductivités obtenues sont de l'ordre de 2.10^2 S.m^{-1} pour une conductivité de l'ordre de $2.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ pour le GO. Même si la conductivité reste plus faible que pour le graphène réduit chimiquement ou thermiquement à haute température, cette voie permet d'utiliser des solvants qui ont une toxicité moindre que l'hydrazine et évite tout contact avec une poudre nanométrique et pulvérulente. De plus, la présence des fonctions polaires peut être un plus par rapport à la dispersion dans une matrice polaire. Cependant, comme on a pu le voir dans cette synthèse sur la solvothermo réduction, son mécanisme fait l'objet d'âpres discussions dans la littérature.

I.C.6. Comparaison réduction chimique / thermique et morphologie

Ju et al. [97], ont réalisé une étude comparative entre la réduction chimique (avec hydrazine monohydrate à 100°C pendant 24h) et thermique (à 800°C sous N_2 à 50 mL.min^{-1} à une vitesse de chauffe de 5°C.min^{-1} pendant 1h). Ils ont mis en évidence que la réduction n'est pas totale dans les deux conditions. Par FT-IR, les bandes caractéristiques de fonctions époxyde et hydroxyle sont présentes (1060 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} respectivement) et les rapports atomiques de $C_{\text{at}}/O_{\text{at}}$ (déterminés par EDS) sont respectivement de 15,4 et 33,3 pour le graphène réduit chimiquement et le graphène réduit thermiquement. Par MET et MEB, ils ont étudié la morphologie du graphène oxydé avant et après réduction thermique et chimique (Figure 26).

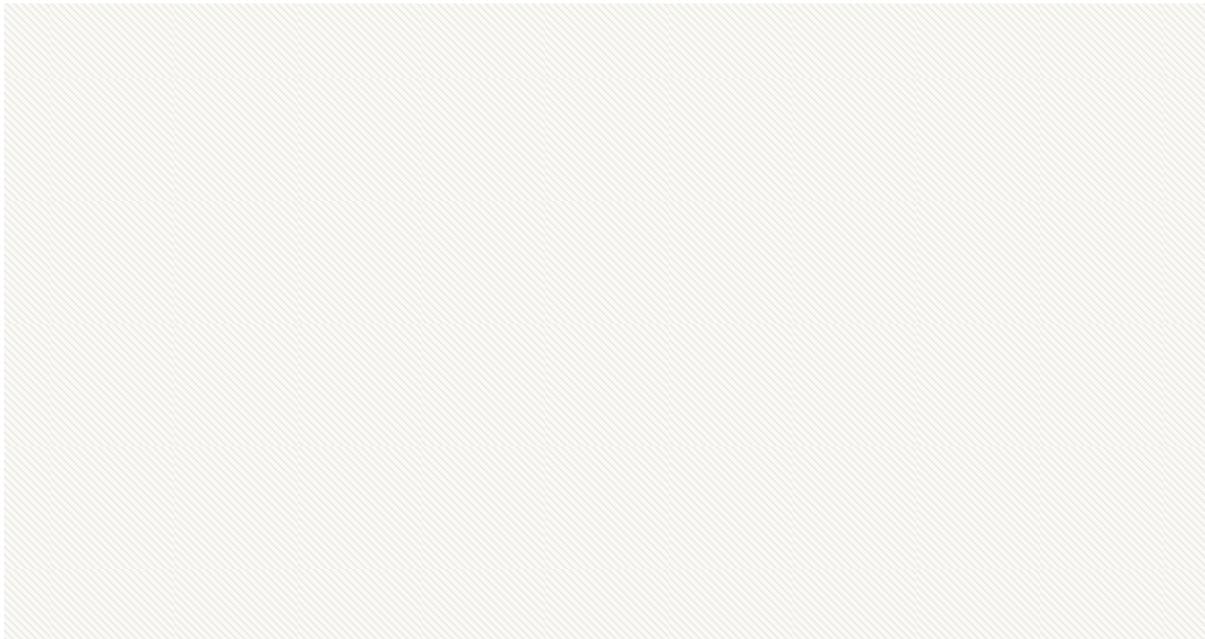


Figure 26 : Images MEB (a, b et c) et MET (d, e et f) du GO, du graphène obtenu par réduction thermique (GP_{TR}) et par réduction chimique (GP_{CR}) [97]

Le graphène oxydé a une morphologie froissée plane. Les feuillets du graphène réduit chimiquement et thermiquement sont froissés et recroquevillés. Leur épaisseur est de ~ 2 nm [33]. Ils expliquent cette différence de morphologie entre le GO et les GO réduits par la présence de molécules d'eau résiduelles qui se lient intimement avec les fonctions hydroxyle et carboxyle du GO, lui donnant une morphologie plus plane. Le graphène oxydé réduit a aussi pu être observé en MET à ultra haute résolution (avec correction d'aberrations) (Figure 27).

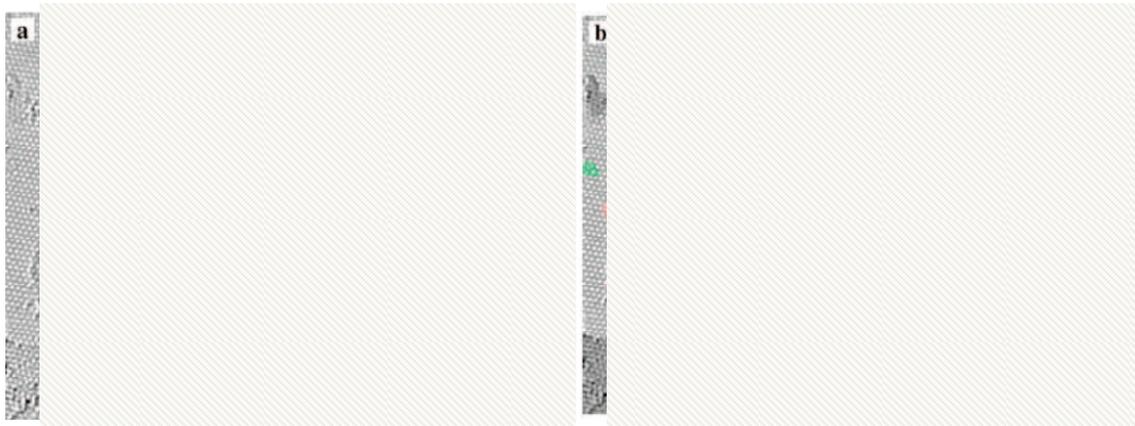


Figure 27 : Images MET à résolution atomique d'un feuillet de graphène oxydé réduit (sous plasma d'hydrogène).

a) Image originale et b) image colorée pour mettre en évidence les différents éléments structuraux. Les zones graphitiques sont représentées dans leur couleur originelle, gris clair. En gris foncé sont les zones contaminées, en bleu les zones distordues ou les défauts topologiques étendus. En rouge sont les adatoms individuels ou les substitutions.

Les zones en vert correspondent aux défauts topologiques isolés et en jaune sont représentés les trous [31]

Le graphène oxydé réduit est composé d'îlots de graphène intact entrecoupés de zones quasi amorphes semées de liaisons sp^2 avec un nombre important de défauts topographiques et de trous. Suivant la voie de réduction, des légères différences en composition sont visibles (Tableau 8).

Voie de réduction	Ilot graphitique		Zone de distorsion		Trous	Contamination % de la surface
	% de la surface	taille	% de la surface	taille	% de la surface	
Sous plasma d'hydrogène [31]	60	3-6 nm	5	1-2 nm		~30
Hydrazine [32]	70		25		5	0

Tableau 8 : Composition d'un feuillet de graphène oxydé réduit

Les auteurs [32] ont remarqué que l'étape de réduction avec de l'hydrazine a entraîné une augmentation du pourcentage de trous de 2 à 5 %, ce qui est en accord avec le dégagement de CO et de CO₂ observé pendant la réduction. L'augmentation des zones graphitiques est assez spectaculaire soit de 16 à 70 % [32].

En réalisant la réduction chimique (hydrazine) suivie d'une réduction thermique (1000°C), une nette augmentation de la mobilité des électrons est observée, passant d'environ de 0,004 cm².V⁻¹.s⁻¹ à 3,5 cm².V⁻¹.s⁻¹ [137].

Pour obtenir une dispersion de graphène dans une matrice polymère, la majorité des procédés relevés dans la littérature passent par la voie chimique en élaborant tout d'abord du graphite oxydé. Le graphite oxydé peut être incorporé réduit ou non par voie solvant ou par voie fondue dans la matrice polymère, ou inséré par polymérisation in situ [13,138]. Cependant, l'un des inconvénients majeurs de réaliser la réduction après dispersion dans la matrice polymère est l'encombrement stérique autour de la charge entraînant des difficultés d'approche de l'agent réducteur lors de la réduction. Ceci se vérifie encore plus pour les matrices polymères semi-cristallins [112]. En conclusion, l'idéal est de réduire le GO avant son incorporation dans le polymère. Pour éviter le ré-empilement des feuillets sous la régénération des interactions π - π , il est recommandé de le fonctionnaliser soit de manière covalente ou non. De plus, cette fonctionnalisation peut aussi permettre d'améliorer la compatibilité de la charge avec la matrice.

I.D. Fonctionnalisation du graphite et du GO

L'obtention du graphène par voie chimique demande au préalable la modification chimique du graphite. Cette modification passe généralement par le graphite oxydé (GO) afin de générer des sites d'ancrage. Plusieurs types de fonctionnalisations du graphite et du GO sont présents dans la littérature : la fonctionnalisation non covalente par interactions π - π ou hydrophobes, la fonctionnalisation covalente d'une molécule chimique, la fonctionnalisation par grafting onto d'un oligomère ou d'une chaîne polymère fonctionnalisée (Figure 28 a)) et la fonctionnalisation par grafting from (Figure 28 b)).

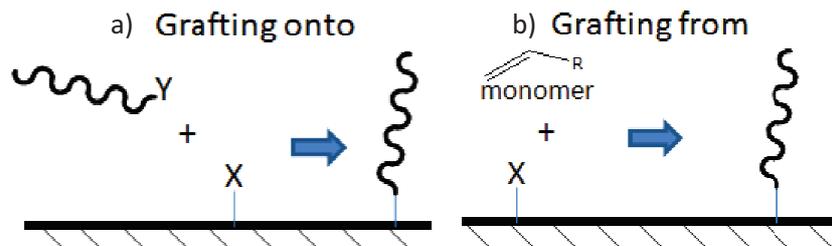


Figure 28 : Schéma de la technique a) grafting onto et b) grafting from

La fonctionnalisation des feuillets permet d'améliorer leur affinité en tant que charge pour une matrice et évite la réaggrégation des charges par répulsion stérique.

I.D.1. Fonctionnalisation non covalente

Généralement dans la littérature, le greffage non covalent du GO/graphène a lieu lors de l'étape de réduction du GO, dans le but d'éviter la réaggrégation irréversible des feuillets réduits sous l'effet du π - π stacking du réseau graphitique nouvellement régénéré. Ainsi, à l'aide d'agents exfoliants amphiphiles et/ou aromatiques, ce phénomène de ré-empilement peut être évité (Figure 29).



Figure 29 : Procédé de dispersion à l'aide d'agents exfoliants basés sur le π - π stacking [106]

La structure de l'agent exfoliant noté PFVSO₃ (représentée sur la Figure 30) est un polyélectrolyte conjugué et anionique.

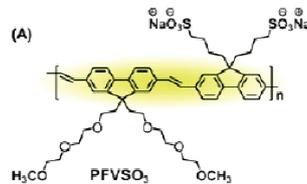


Figure 30 : Structure du PFVSO₃

Les cycles conjugués de l'agent exfoliant interagissent avec les feuillets de GO réduit grâce aux interactions π - π . Les chaînes latérales du PFVSO₃ se dirigent vers la solution aqueuse permettant de stabiliser les feuillets par répulsion électrostatique et stérique. Une dispersion stable a été ainsi obtenue dans l'eau et l'éthanol. La conductivité du graphène obtenu est de $2,2 \cdot 10^2 \text{ S.m}^{-1}$. D'autres agents d'exfoliation se basant sur des interactions π - π ont été utilisés comme le poly(sodium 4-styrène sulfonate) [34,35,139] (Figure 31), le TPA (acide 1,3,6,8-pyrène tétrasulfonique [36], structure chimique sur la Figure 3 a)) en milieu basique [137] et l'acide pyrènebutyrique (Figure 31) [101].

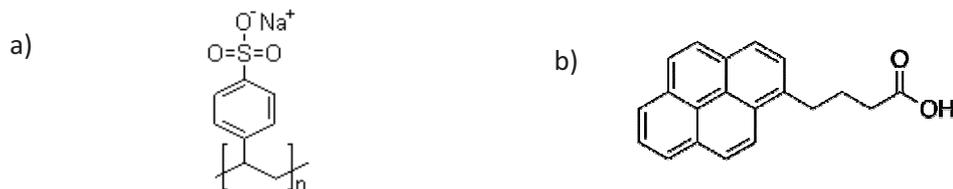


Figure 31 : Structures chimiques a) du poly(sodium 4-styrène sulfonate) et b) de l'acide pyrènebutyrique

Un surfactant plus classique comme l'acide 4-dodecylbenzènesulfonique (SDBS) a aussi été utilisé comme agent de stabilisation lors de l'étape de réduction (Figure 32) [140].



Figure 32 : Dispersion de graphène oxydé réduit en milieu aqueux à l'aide du SDBS [140]

L'inconvénient majeur de l'utilisation d'agents d'exfoliation est leur élimination. En effet, leur présence peut représenter un inconvénient lors de la dispersion des charges suivant la nature chimique de la matrice polymère utilisée. De plus, la présence de petites molécules qui peuvent migrer dans le polymère final n'est pas recommandée par REACH.

I.D.2. Fonctionnalisation covalente

Le greffage covalent de molécules chimiques, d'oligomères et de polymères aide à la compatibilisation avec une matrice ou un solvant [34,141]. De plus, par effet stérique, il évite la réaggrégation des charges.

I.D.2.a) Greffage sur le graphite

Des voies de synthèses permettent d'obtenir du graphène fonctionnalisé tout en s'affranchissant de l'étape d'oxydation du graphite. Elle sont réalisées à partir d'un graphite intercalé, par exemple par du potassium (greffage du 1-iodododecane : 15 % de perte de masse en ATG soit 1 groupe dodecyl pour 78 atomes de C du graphite) [142], ou d'un graphite réduit (sel de graphite). La réduction du graphite peut être effectuée à l'aide d'un traitement au lithium dans de l'ammoniac liquide (à -33 °C, greffage du 1-iodododecane sur du graphite fluoré : 40 % perte de masse en ATG soit 1 groupe dodecyl /21 atomes de C graphitique [143]et directement sur le graphite 1 groupe dodecyl/40 atomes de C graphitique [144]) ou par traitement d'un mélange de Na/K liquide (pour le 1-iodohexane : perte de masse de 7,6 % en ATG soit 1 groupe hexyle pour 87 atomes de C graphitique, Figure 33) [145].

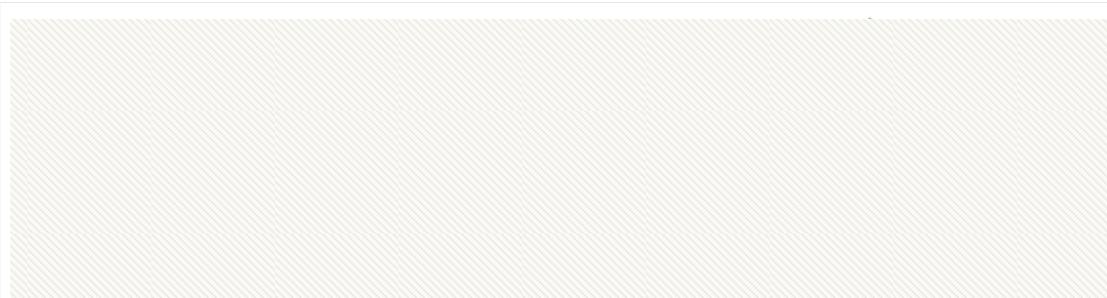


Figure 33 : Schéma réactionnel du greffage du graphite par le 1-iodohexane (DME : 1,2-diméthoxyethane) [145]

La conductivité du graphite greffé dodécane issu du traitement par le lithium dans de l'ammoniac liquide, est proche de celle du graphite soit respectivement de $1,2 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ et $4,8 \cdot 10^4 \text{ S.m}^{-1}$ [144]. Par cette méthode, l'épaisseur des nano-feuillets mesurée par AFM est de $\sim 3,5 \text{ nm}$ ($\pm 0,2$). Le graphite fluoré peut aussi réagir avec le système, alkyl lithium/méthyléthylènediamine pour obtenir du graphène fluoré greffé alkyle [146]. Le graphite intercalé avec du potassium (KC_8) peut aussi

complètement s'exfolier pour former des solutions de graphénide c'est-à-dire des solutions de graphènes chargés négativement [147-149]. La fonctionnalisation du réseau graphitique peut aussi être effectuée par cycloaddition d'une aryne [150], par réaction d'addition d'un azoture d'alkyle [151] ou par réaction de Bingel pour greffer un malonate d'alkyle [38]. Les auteurs ont réalisé ces fonctionnalisations directement sur du graphène, n'indiquant pas si ces méthodes de greffage pourraient aboutir à l'exfoliation du graphite.

En conclusion, le graphite est composé de fonctions éthyléniques conjuguées et possède une structure cristalline difficile à intercaler. Or, à partir du GO, il est possible d'augmenter le panel de réactions possibles et donc de fonctions greffées et ceci d'autant plus que les feuillets peuvent être sous forme exfoliés en milieu solvant polaire.

1.D.2.b) Greffage sur le graphite oxydé

La dispersion du GO peut être améliorée dans des matrices apolaires ou des solvants apolaires par modification chimique du GO. Quelques exemples présents dans la littérature sont récapitulés dans le Tableau 9.

Techniques de modification	Agent de modification	Fonction réactive	Milieu dans lequel la charge se disperse	Réf
Addition Nucléophile	Alkyl amine / amino acide	Amine sur époxyde	CHCl ₃ , THF, toluène et DCM	[75]
	Acide 4-aminobenzène sulfonique	Amine sur époxyde	Eau	[152]
	4,4'-Diaminodiphényl éther	Amine sur époxyde	Xylène, méthanol	[152]
	Alkylamine	Amine sur époxyde	Eau, DMF, chloroforme, THF, toluène et dichlorométhane	[78,153,154]
	3-aminopropyltriéthoxysilane	Amine sur époxyde	Eau, éthanol, DMF, DMSO	[155,156]
	Liquide ionique fonctionnalisé amine	Amine sur époxyde	Eau, DMF, DMSO	[157]
	Poly-L-lysine	Amine sur époxyde	Eau	[158]
	Dopamine	Amine sur époxyde	Eau	[159]
	Poly(norépinephrine)	Amine sur époxyde	eau, methanol, acetone, DMF, NMP, THF, toluene	[160]
	Acide 6-amino-4hydroxy-2-naphtalène sulfonique	Amine sur époxyde	Eau	[161]
	Sel d'aryle diazonium de l'acide sulfanilique	Sulfonation	Eau	[23]
	Aryl diazonium (formation in situ)	Diazotization		[100,162]
	Réaction de condensation	Isocyanate	Isocyanate avec OH et COOH du GO	DMF, NMP, DMSO, HMPA
Diisocyanate		Diisocyanate avec OH et COOH du GO	DMF	[163,164]
Chitosan		Amine groups avec groupement COOH du GO	Eau	[165]
SOCl ₂ suivi octadécyl amine		Amine sur chlorure d'acyle	THF, CCl ₄ , 1,2-dichloroéthane, DMF	[40]
SOCl ₂ suivi hydroxypropyl- beta-cyclodextrine		Hydroxyle sur chlorure d'acyle	eau, acétone, DMF	[166]
SOCl ₂ suivi Amine-functionalized porphyrine		GO traité avec SOCl ₂ puis amine	DMF	[167]
Alpha, beta et gamma cyclodextrine		Milieu basique hydroxyle avec époxyde	Eau, éthanol, DMF, DMSO	[168]
Adénine, cystine, nicotamide ovalbumine		Amidation activée par une diimide	Eau	[169]
Alkylchlorosilanes		Chlorosilanes sur OH du GO	Ethanol	[170,171]
3-aminopropyltriéthoxysilane		Ethoxysilane hydrolyse condensation OH et COOH du GO	Chloroforme, THF, toluène, dichlorométhane	[156]
Anhydride maléique + peroxyde		Addition radicalaire sur squelette du GO	THF	[172]
Composés fonctionnalisés azoture		Addition radicalaire nitrène sur squelette du GO	Eau, DMF, toluène, chloroforme	[173]

Tableau 9 : Différentes réactions de fonctionnalisation du GO dans la littérature [174]

Les modifications chimiques du GO peuvent être classées en quatre catégories : les additions nucléophiles, les additions électrophiles, les réactions de condensation et les additions radicalaires.

I.D.2.b-i) Additions nucléophiles

Les principaux sites d'additions nucléophiles du GO correspondent aux carbones de la fonction époxyde. Dans la littérature, de nombreuses études portent sur le greffage d'une amine primaire sur le GO par l'attaque du doublet d'électrons de la fonction amine sur l'époxyde, provoquant l'ouverture du cycle pour former une amine secondaire et une fonction alcool (Figure 34)[75,78,153-155,158-160].

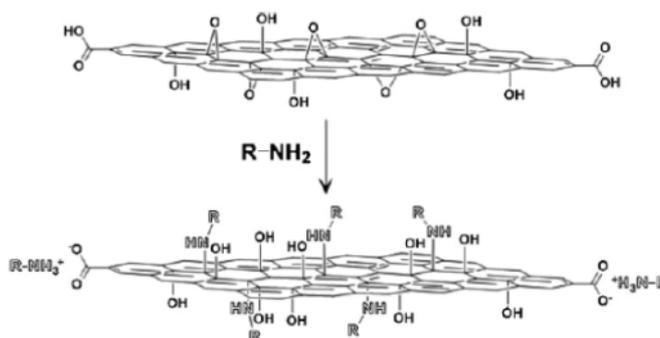


Figure 34 : Réaction de addition nucléophile d'une amine (R=hexyl) sur les fonctions époxyde du GO [78]

Yang et al. [157] sont parvenus à greffer le GO par un liquide ionique terminé amine (IL-NH₂), suivant le mécanisme d'addition nucléophile sur les fonctions époxyde du GO (Figure 35).

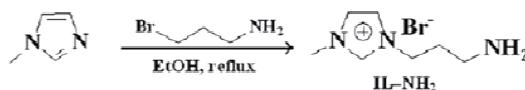


Figure 35 : Schéma réactionnel du greffage du GO par un liquide ionique fonctionnalisé amine [157]

Le GO possède d'autres fonctions polaires que la fonction époxyde, comme des fonctions hydroxyle et acide carboxylique, ce qui lui permet de participer en plus des additions nucléophiles à de nombreuses réactions de condensation.

I.D.2.b-ii) Réactions de condensation

Les réactions de condensation correspondent à la réaction entre deux fonctions bien définies aboutissant à une fonction finale, accompagnées ou non de la formation d'une molécule simple (ex : H₂O). Dans le cas du GO, les réactions faisant intervenir les fonctions hydroxyle et acide carboxylique en font partie, comme la synthèse avec des fonctions isocyanate. En effet, ces dernières peuvent réagir avec les fonctions hydroxyle et acide carboxylique du GO pour former respectivement une fonction uréthane ou un amide (Figure 36).

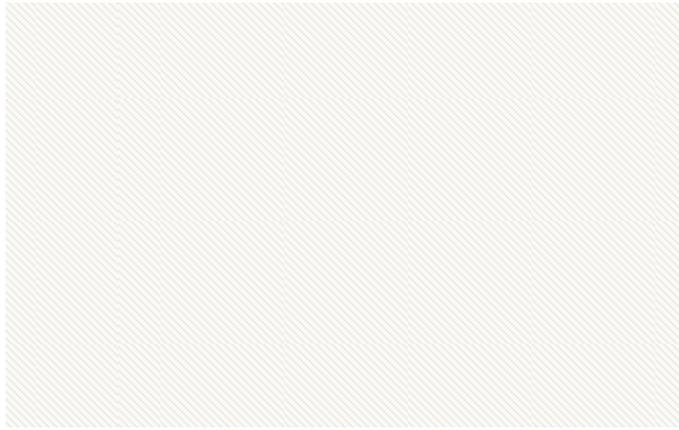


Figure 36 : Schéma réactionnel du greffage du GO par des fonctions isocyanate [113]

L'utilisation d'un diisocyanate peut entraîner la fonctionnalisation inter-feuillet [163]. Les acides carboxyliques peuvent aussi réagir avec des amines primaires. Cette amidation a permis à Hu et al. [165] de fonctionnaliser le GO avec du chitosan à l'aide d'un traitement micro-ondes. La réactivité de la fonction acide carboxylique peut être améliorée par un traitement au chlorure de thionyle (SOCl_2), ce qui entraîne la formation d'un chlorure d'acyle et du HCl comme sous-produit. La fonction chlorure d'acyle peut ensuite réagir avec une fonction alcool pour former un ester [166] (Figure 37), ou une amine pour former une fonction amide [40,167].

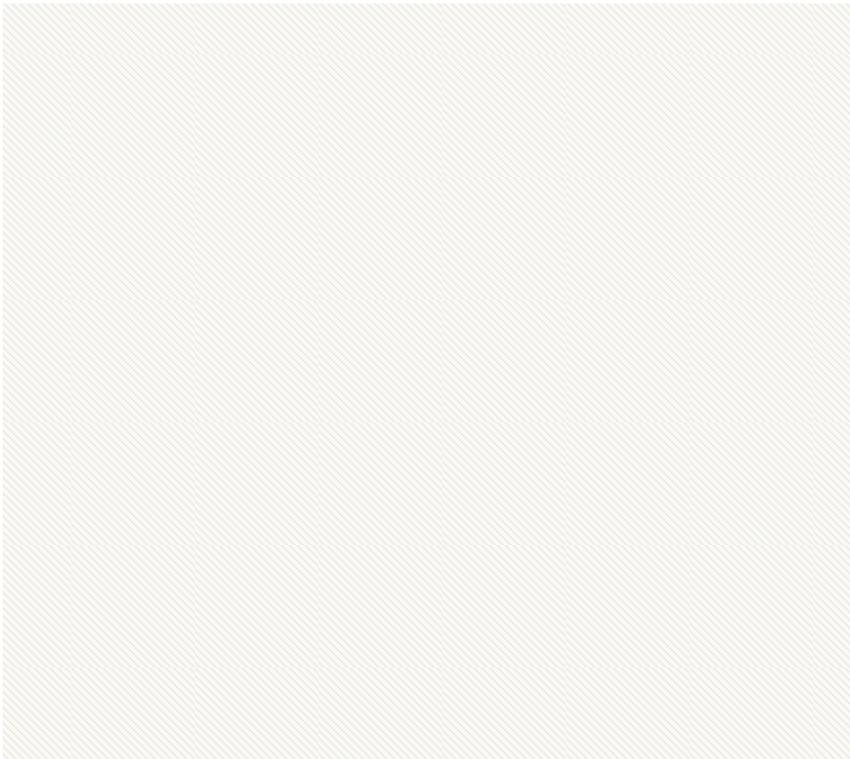


Figure 37 : Schéma réactionnel du greffage du cyclodextrine sur du GO traité SOCl_2 [166]

Le GO peut aussi être fonctionnalisé par des composés à base de silicone par hydrolyse-condensation d'un alcoxysilane sur les fonctions hydroxyle et acide carboxylique du GO [156,175], ou par greffage de chlorosilanes sur les fonctions hydroxyle du GO [170,171] (Figure 38).

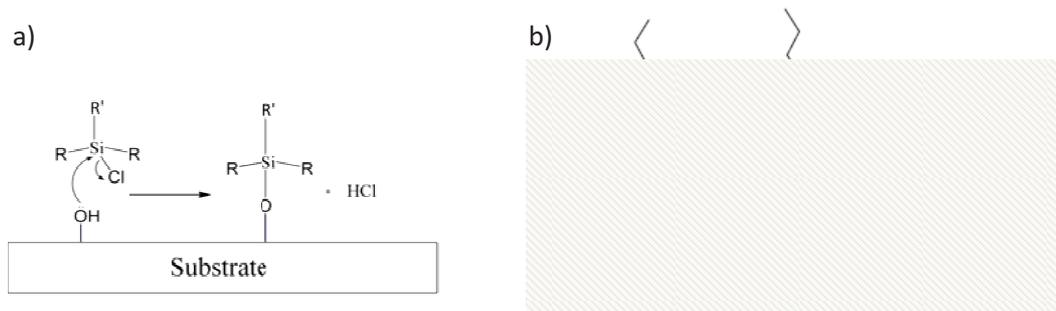


Figure 38 : a) Mécanisme réactionnel d'un chlorure d'acyle avec une fonction hydroxyle et b) la structure du GO ayant réagi avec du $C_8H_{17}SiCl_3$ proposée par Matsuo et al. [171]

En plus des fonctions polaires du GO, son squelette composé de liaisons éthyléniques et de liaisons de carbones sp^3 , peut subir des substitutions électrophiles.

I.D.2.b-iii) Substitutions électrophiles

Les substitutions électrophiles sur le GO correspondent au déplacement d'un atome d'hydrogène par un composé électrophile sur le squelette graphitique du GO, ce qui est possible par le greffage d'un sel d'aryle de diazonium (Figure 39).

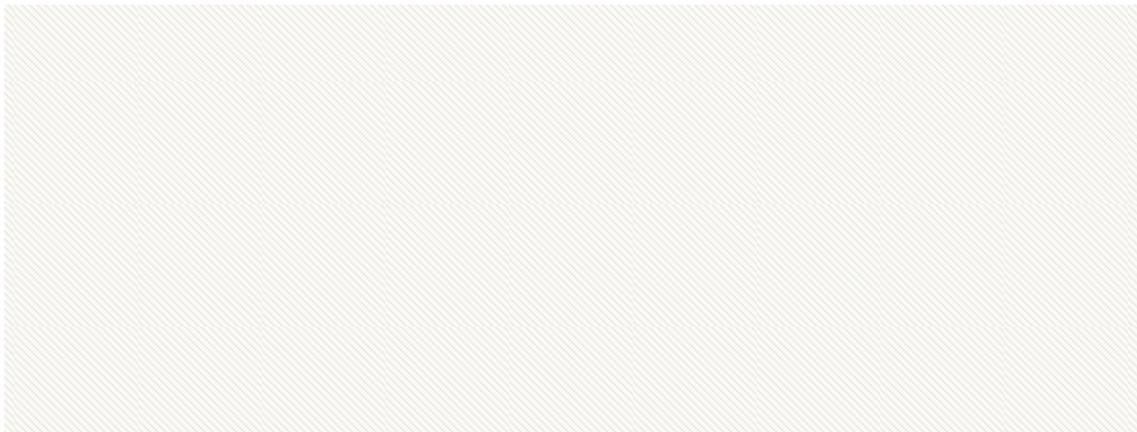


Figure 39 : Schéma réactionnel d'un sel d'aryle de diazonium (formé in situ) sur le GO [100]

La fonctionnalisation du GO avec le sel de diazonium est généralement précédée d'une étape de réduction chimique avec de l'hydrazine ou du $NaBH_4$ pour éliminer l'essentiel des fonctions époxyde en surface pour faciliter l'approche du sel d'aryle de diazonium. Ce dernier peut être généré in situ par exemple à partir de la diazotation du 2-(4-aminophényl)éthanol avec de l'isoamyl nitrite (Figure 40).

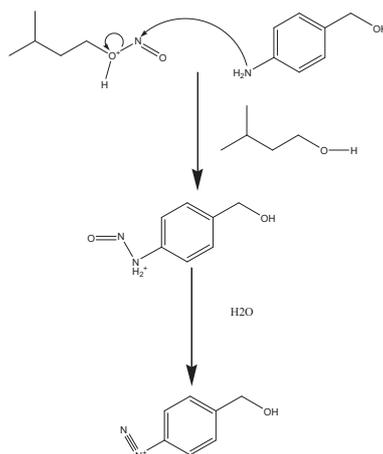


Figure 40 : Mécanisme de diazotation

En plus des substitutions électrophiles, le squelette du GO peut aussi subir des additions radicalaires.

I.D.2.b-iv) Additions radicalaires

Le squelette du GO et plus particulièrement ses liaisons éthyléniques peuvent subir des additions radicalaires. Hsiao et al. [172] ont réalisé l'addition radicalaire d'un anhydride maléique en présence d'un peroxyde sur un GO préalablement réduit thermiquement (Figure 41).

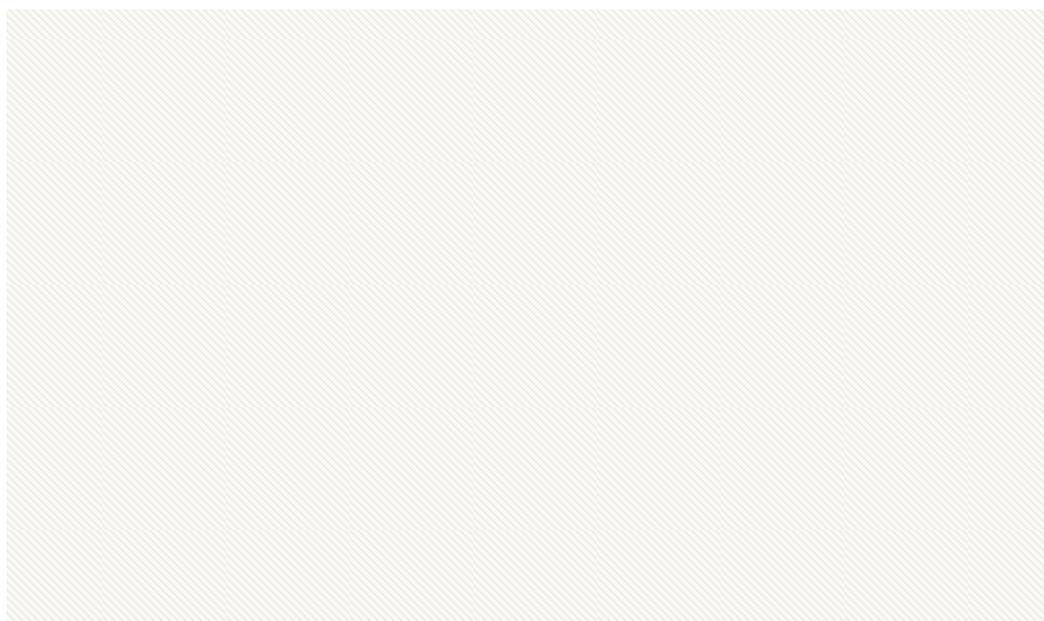
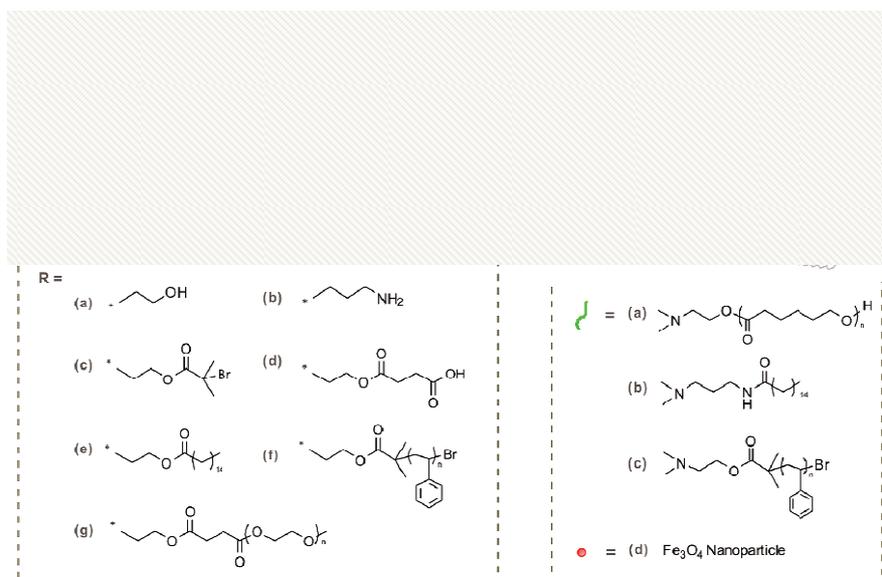


Figure 41 : Schéma réactionnel du greffage d'un anhydride maléique par addition radicalaire (BPO : peroxyde de benzoyle) [172]

La chimie des nitrènes a aussi permis à Gao et co. [173] de greffer de nombreux composés terminés azotures sur les liaisons éthyléniques du GO par addition radicalaire d'une fonction nitrène générée par dégradation thermique d'une fonction azoture (Figure 42).



^a Reagents and conditions: (i) NMP, 60 °C, 18 h; (ii) *ε*-caprolactone, stannous octoate, 120 °C, 24 h; (iii) palmitoyl chloride, TEA, r.t., 24 h; (iv) styrene, CuBr/PMDETA, 80 °C, 24 h; (v) FeCl₃, NaOH, DEG, 220 °C, 1 h.

Figure 42 : Schéma réactionnel du greffage de composés fonctionnalisés azoture sur le GO [173]

Ces exemples montrent le grand nombre de réactions chimiques offertes par la riche fonctionnalité du GO (fonctions polaires, liaisons éthyléniques...). Par ailleurs, en utilisant ces mêmes réactions, le GO peut être modifié par des oligomères ou des polymères fonctionnalisés comme nous allons le voir par la suite.

I.D.2.c) Les techniques de grafting onto et from

I.D.2.c-i) La technique grafting onto

La technique de grafting onto permet de greffer un oligomère ou un polymère fonctionnalisé en surface d'un feuillet de GO à partir d'une des fonctions polaires (hydroxyle, époxyde ou acide carboxylique) ou une de ses liaisons éthyléniques. Les mêmes types de réaction que celles rencontrées lors du greffage covalent d'une molécule peuvent être rencontrées c'est-à-dire l'addition nucléophile, l'addition électrophile, la réaction de condensation et l'addition radicalaire (Tableau 10).

Oligomère/polymère fonctionnalisé	Fonctions en jeu	Type de réaction	Milieu dans lequel se disperse la charge	Réf
Poly(oxyalkylène) amines	Amine sur époxyde	Addition nucléophile	THF	[172]
PEG-NH ₂	Amine sur acide carboxylique du GO	Réaction de condensation	Eau	[176]
Co poly (azométhine-triphénylamine) terminé amine (TPAPAM)	Amine sur chlorure d'acyle (GO activé SOCl ₂)	Réaction de condensation	THF	[177]
Alcool polyvinylique	OH sur COOH (estérification) et OH sur chlorure d'acyle (GO activé SOCl ₂)	Réaction de condensation	Eau, DMSO	[178]
Poly(oxyalkylène) amines	Addition radicalaire à l'aide d'un peroxyde	Addition radicalaire	THF	[172]
Polycétylène	Addition de nitrène (à partir d'un azoture)	Addition radicalaire	Ortho dichlorobenzène	[179]

Tableau 10 : Différentes réactions de grafting onto en surface du GO

Le polyéthylène glycol (PEG) fonctionnalisé amine, ainsi l'alcool polyvinylique ont pu être greffés par formation respectivement d'une fonction amide et d'une fonction ester sur les fonctions acide carboxylique du GO à l'aide d'une activation par carbodiimide (Figure 43) [176,178].

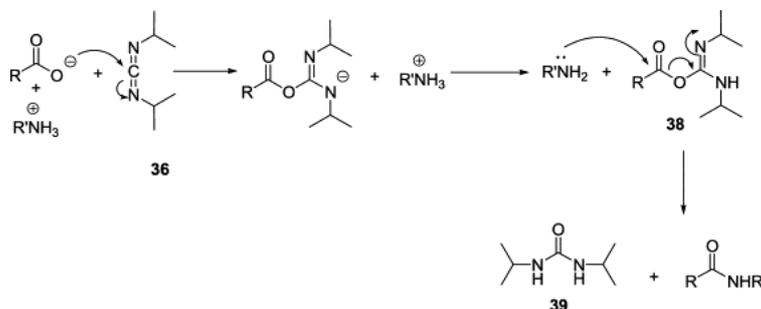


Figure 43 : Mécanisme d'activation d'une acide carboxylique par un carbodiimide pour former un amide [180]

Comme vu en I.D.2.b-ii), la réactivité des fonctions acide carboxylique du GO peut être améliorée en les traitant au préalable avec du chlorure de thionyle. A partir de ces fonctions chlorure d'acyle, une fonction alcool de l'alcool polyvinylique, ainsi qu'une fonction amine d'un co poly (azométhine-triphénylamine) terminée amine (noté TPAPAM, Figure 44), ont pu être greffées en surface d'un feuillet de GO.

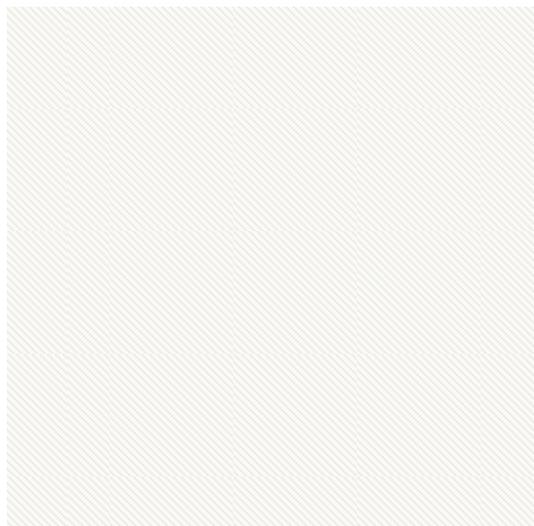


Figure 44 : Schéma réactionnel du grafting onto d'une chaîne de polymère terminée amine sur une fonction acide carboxylique du GO traité avec du chlorure de thionyle [177]

La chimie des nitrènes a aussi été utilisée afin de greffer des polymères sur le GO comme le polyacétylène [179], le polystyrène ou le poly(éthylène glycol) [173].

La technique de grafting onto est souvent limitée par la diffusion de la fonction réactive due à l'encombrement stérique de la chaîne d'oligomère ou du polymère et ceci est d'autant plus vrai entre deux feuillets non exfoliés.

I.D.2.c-iv) La technique grafting from

La technique grafting from correspond à une technique dans laquelle une chaîne de polymère grandit à partir de la surface du GO. Alors que le grafting onto et la fonctionnalisation non covalente et covalente empêchent uniquement la réaggrégation des feuillets lors de la réduction ou lors du séchage, le grafting from peut en plus aider à l'exfoliation des feuillets par la croissance d'un polymère entre les feuillets.

Pham et al. [181] ont réalisé la polymérisation du polyglycérol par ouverture du cycle du glucidol sur les fonctions hydroxyle du GO activées par du méthoxyde de potassium (MeOK). En effet, en présence de MeOK, le GO peut agir comme un nucléophile suivant le schéma réactionnel décrit sur la Figure 45.

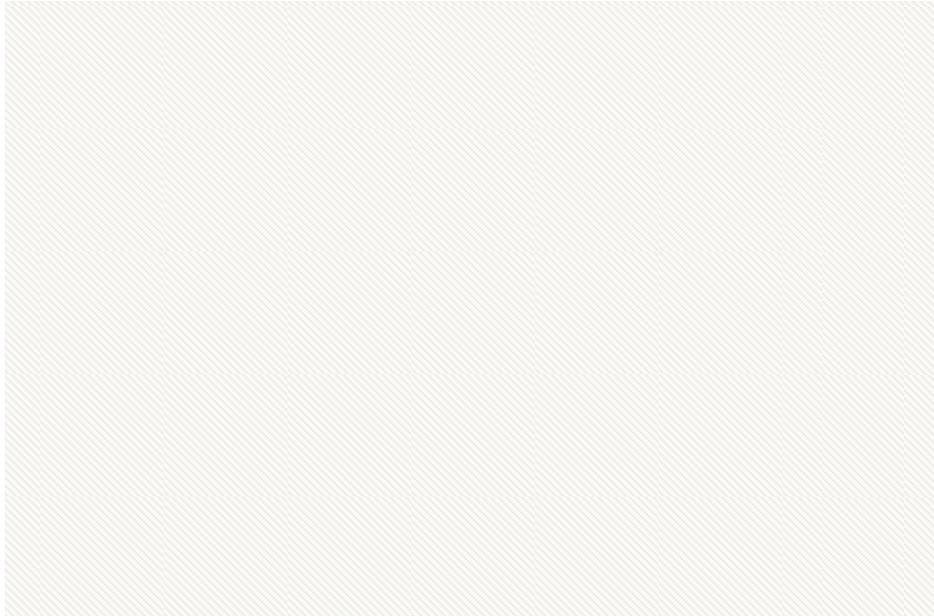


Figure 45 : Schéma réactionnel du grafting from de polyglycérol sur du GO [181]

D'autre part, le GO a été modifié par un amorceur halogéné qui a permis le greffage du polystyrène par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) (Figure 46).

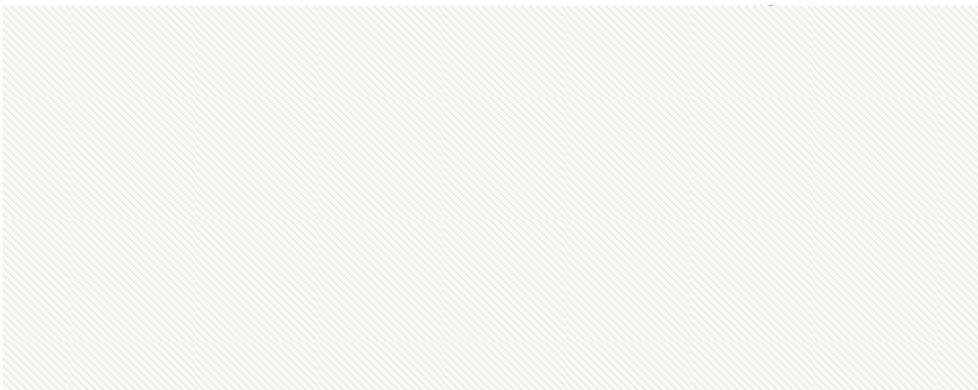


Figure 46 : Schéma réactionnel de la polymérisation du polystyrène par ATRP à partir du GO [100]

Il est aussi possible d'exfolier les feuillets de GO en intercalant un amorceur entre les feuillets puis en réalisant une polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle [77]. L'intercalation est vérifiée par analyse DRX où l'augmentation de la distance interfeuille est observée après mélange avec l'amorceur.

La fonctionnalisation du GO permet généralement d'obtenir ainsi des dispersions stables de monocouches fonctionnalisées de graphène oxydé, réduits ou non par la suite. Ce conditionnement pourrait parfaitement convenir à l'industrie du coating. La dispersion aqueuse du GO possède des applications connues dans la littérature, notamment pour l'élaboration des batteries au lithium, pour la préparation de catalyseurs, et en tant que nano-charges pour des polymères nano-composites [69,70]. De plus cette fonctionnalisation peut permettre d'améliorer l'affinité de la charge (initialement polaire) avec des matrices polymères apolaires.

I.E. Nano-composites chargés en nano-charges graphitiques

L'élaboration d'un composite a pour but d'obtenir un matériau qui combine à la fois les propriétés de la matrice polymère avec celles de la charge. La matrice polymère peut apporter flexibilité, légèreté, haute stabilité thermique et résistance chimique. La charge peut amener conductivité thermique et électrique. Elle peut aussi être renforçante, c'est-à-dire qu'elle améliore les propriétés mécaniques du matériau par rapport à la matrice pure. Cependant, dans les composites classiques, les charges doivent être incorporées à des pourcentages élevés pour obtenir les effets désirés, ce qui a généralement un impact négatif sur les propriétés mécaniques finales. Afin de diminuer la quantité de charges nécessaires pour obtenir les propriétés souhaitées, une nano-charge peut être utilisée. Ces types de charge possèdent une plus grande surface spécifique vis-à-vis des charges de taille micrométrique, améliorant ainsi leur dispersion dans une matrice polymère.

I.E.1. Mise en forme de nano-composites chargés en nano-charges dérivées du graphite

Les nano-charges à base de carbone les plus utilisées de nos jours sont les nanotubes de carbone (NTC)[182]. Néanmoins, ces charges possèdent de réels inconvénients dûs aux précautions de manipulation ainsi qu'à la difficulté de les disperser dans une matrice polymère. Le graphène attire l'attention grâce à des propriétés similaires aux NTCs ainsi qu'à son haut facteur de forme et sa faible densité apparente. Le graphène a déjà été incorporé dans de nombreuses matrices polymères comme le polystyrène [183], le polyamide [2,184], polyuréthane [185,186], PMMA [77], Nafion [112], polycaprolactame [187]... Son incorporation a permis d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques, électriques et de permittivité aux gaz [124]. Les autres nano-charges dérivées du graphite type EG et GNP ont tendance à améliorer de la même manière les propriétés des nano-composites. Pour obtenir des nano-composites performants, il est nécessaire d'obtenir une bonne dispersion des feuillets de graphène dans la matrice polymère. A cause de sa haute surface spécifique et des interactions de type Van der Waals, le graphène a tendance à former des agrégats ou à s'empiler (Figure 47).

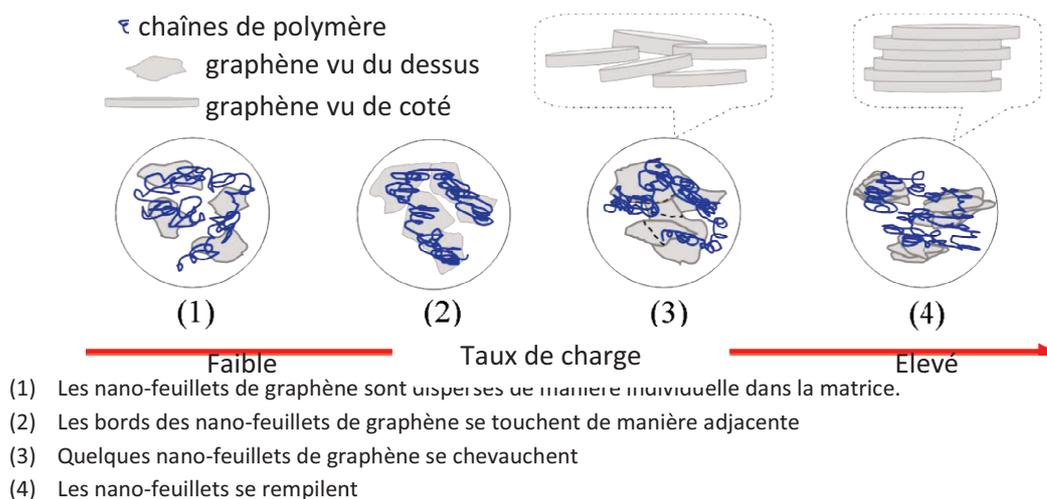


Figure 47 : Schéma de la dispersion de charge de type feuillet dans une matrice polymère

Toutefois, pour obtenir un nano-composite conducteur, il est nécessaire d'avoir un recouvrement des feuillets de graphène pour obtenir un réseau percolé. Le seuil de percolation dépend aussi fortement de l'homogénéité de la dispersion, de l'interaction charge matrice et de la géométrie de la charge.

Des charges avec un facteur de forme élevé telles que des feuillets ou les bâtonnets peuvent théoriquement atteindre des seuils de percolation plus faibles que des charges sphériques [188] (cas

des EG, GNP ou TRG versus graphite [12,58,189]). La géométrie 2D représente un avantage par rapport à la géométrie sphérique ou ellipsoïdale pour créer un réseau conducteur électriquement. Ceci peut être expliqué par la théorie du volume exclu [190]. Le volume exclu d'un objet est défini comme le volume délimité par le centre d'un deuxième objet qui ne peut pénétrer l'objet en question (cas de deux objets durs), ainsi, un objet ayant une géométrie extrême aura un plus grand volume exclu ce qui entrainera un seuil de percolation plus faible. Avant le seuil de percolation électrique, la conductivité d'un composite est proche de la conductivité de la matrice qui dépend essentiellement de la polarité de la matrice. Au-dessus du seuil de percolation, la conductivité dépend essentiellement de la faculté de la charge à former un réseau conducteur dans la matrice [191].

Dans le cas d'une matrice isolante électriquement, tant que le taux de charge n'atteint pas le seuil de percolation, le matériau ne conduit pas électriquement. Au-delà de ce seuil, la conductivité électrique du matériau connaît une importante hausse (Figure 48).



Figure 48 : Conductivité électrique d'un nano-composite en fonction du taux de charge en TRG (2 familles de charge ayant une surface spécifique différente ont été utilisées) [192]

A partir de ce seuil, les charges s'interconnectent pour former un réseau conducteur électriquement (Figure 49).

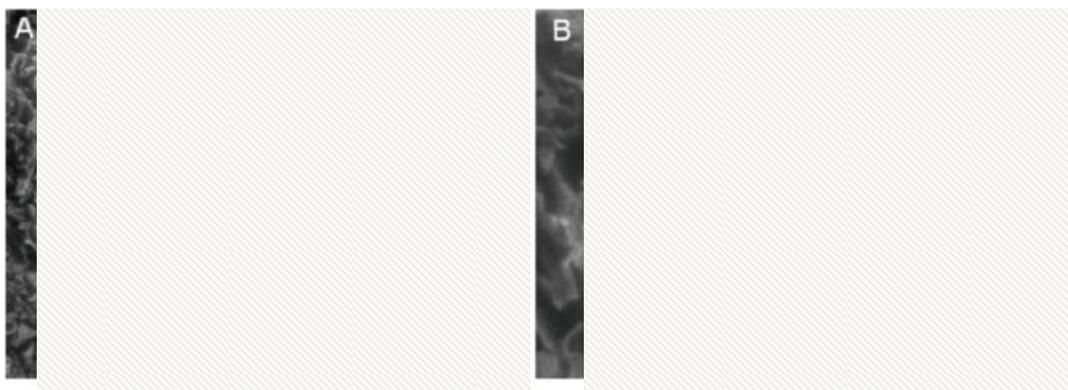


Figure 49 : Images MEB d'un nano-composite PE/TRG chargé à 4 %wt à deux grossissements [192]

Pour assurer le maintien de bonnes propriétés mécaniques, il est important d'avoir un seuil de percolation faible et une bonne interaction charge-matrice. En effet, si le GO réduit introduit dans la matrice permet l'augmentation de la conductivité du composite, une proportion de charge trop élevée dans le composite peut entrainer une diminution des propriétés mécaniques [59,193-196]. Raghu et al. [185] ont mené une étude qui illustre bien ce phénomène, sur des nano-composites de

graphène (TRG)/polyuréthane élaborés en phase aqueuse (WPUN) chargés de 0 % à 6 % en graphène (Tableau 11).

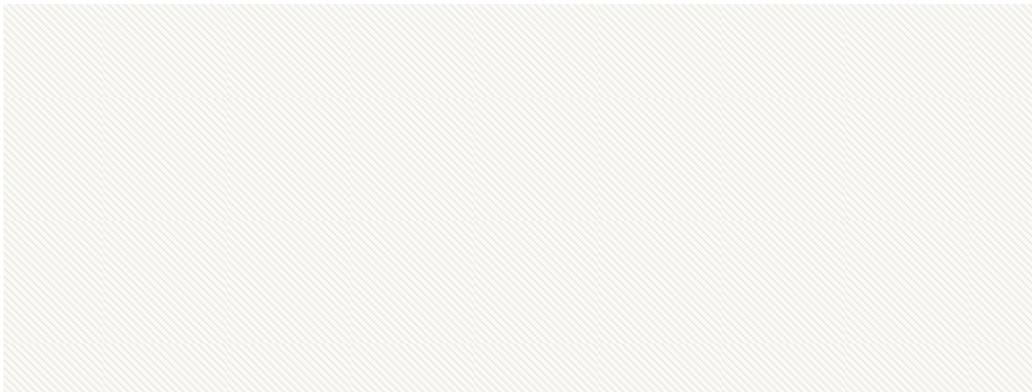
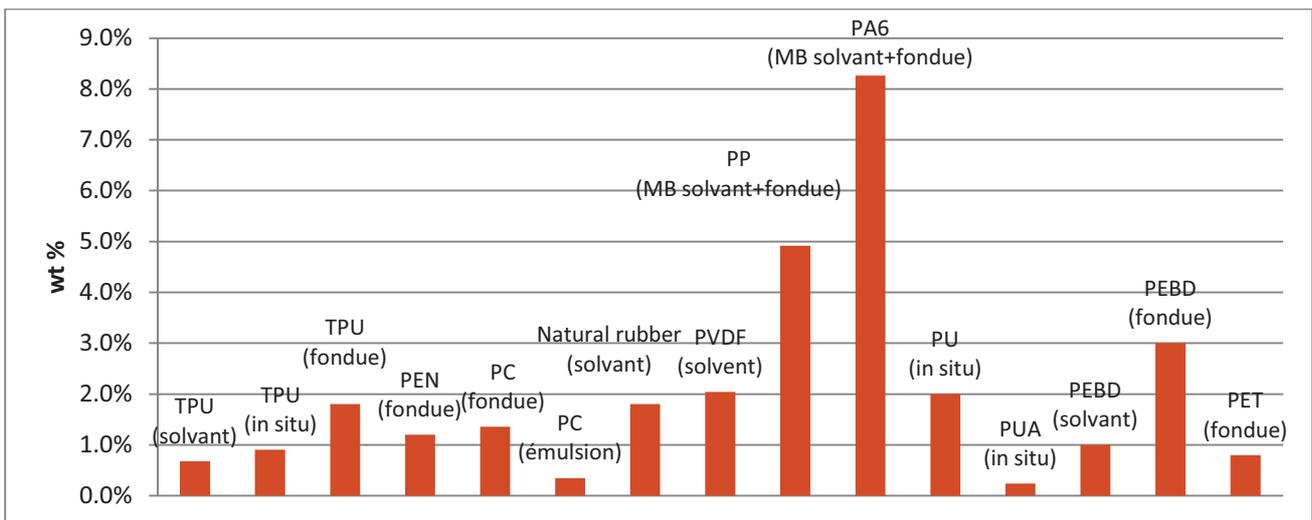


Tableau 11 : Propriétés mécaniques et électriques de nano-composites graphène/polyuréthane [185]

A partir de 5 % de graphène, l’allongement à la rupture diminue fortement : il y a une baisse de l’élasticité du nano-composite. Un compromis doit donc être trouvé entre la conductivité désirée et la résistance mécanique recherchée.

L’incorporation de nano-charges peut s’effectuer de trois façons : par voie fondue, par voie solvant ou par polymérisation in situ. Les nano-composites préparés par voie solvant ou par polymérisation in situ présentent généralement une conductivité plus grande et un seuil de percolation plus faible que ceux préparés par voie fondue [58,197-199]. En effet, la voie solvant avec une étape de sonification est la meilleure méthode pour disperser des charges dans une matrice. Cependant, l’extrusion en voie fondue reste la voie la moins coûteuse du point de vue industriel [58]. Dans la littérature, il a été montré que les conditions de mise en forme (vitesse de mélange, temps de mélange...) peuvent énormément influencer le seuil de percolation [59]. Sur la Figure 50 sont présentés quelques exemples de seuils de percolation pour le graphène obtenu par réduction thermique du GO.



Réf : [200] [200] [200] [201] [202] [203] [204] [57] [2] [2] [185] [205] [124] [124] [12]

Figure 50 : Seuils de percolation de TRG rencontrés dans la littérature. TPU : polyuréthane thermoplastique, PEN : poly(éthylène 2,6-naphthalate), PC : polycarbonate, PVDF : polyfluorure de vinylidène, PA6 : polyamide 6, PU : polyuréthane, PUA : polyuréthane acrylate

La nature chimique de la matrice a un impact sur le seuil de percolation. Par exemple, en voie fondue, on observe un seuil de percolation de 0,8 %wt dans le PET et de 8,3 %wt dans le polyamide 6

(Figure 50). Cette différence est surtout liée à l'affinité que possède la charge pour le polymère. La voie de mise en forme peut aussi fortement influencer le seuil de percolation, par exemple, dans le PEBD une différence de 2 %wt a été observée entre la mise en forme par voie solvant et par voie fondue. Le seuil de percolation le plus bas obtenu actuellement avec le graphène (TRG) est de 0,15 %wt dans une matrice polyuréthane acrylate [205]. Le facteur de forme du TRG dans le mélange non réticulé est de 210. Une fois la matrice polymérisée, le facteur de forme visée, qui est de 750, a été obtenu [119]. Les TRG présentent déjà des résultats très prometteurs par rapport aux NTCs. Par exemple, Zhang et al. [12] ont obtenu en voie fondue un seuil de percolation électrique dans le PET de TRG de 0,80 %wt. La conductivité obtenue à 3 %wt est de 2 S.m^{-1} , alors qu'avec des MWCNT, Hu et al. ont obtenu un seuil de percolation plus élevé (0,9 %wt) et une conductivité de 10^{-2} S.m^{-1} à 5 %wt dans le PET, soit 2 décades plus faible qu'avec le TRG [193].

Dans la littérature, on trouve beaucoup moins d'exemples de GO réduit chimiquement incorporé dans des matrices. Il est difficile de les comparer car les voies de réduction chimique peuvent aboutir à de grandes différences de désoxygénation. Stankovich et al. [13] ont atteint un seuil de percolation de 0,2 %wt pour un GO fonctionnalisé isocyanate réduit hydrazine par dispersion en voie solvant dans le PS. Les études de seuil de percolation électrique sur le graphite expansé (EG) sont répertoriées sur la Figure 51.

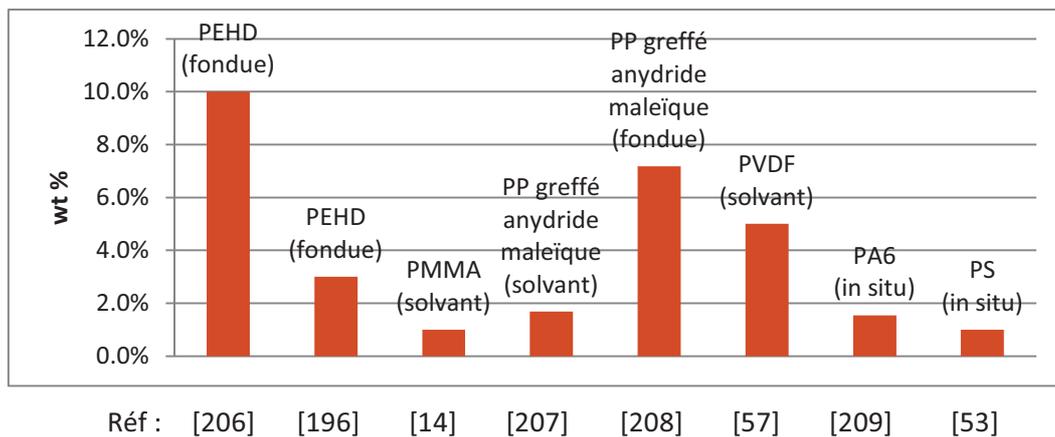


Figure 51 : Seuils de percolation du EG rencontrés dans la littérature. PMMA : polyméthacrylate de méthyle, PVDF : polyfluorure de vinylidène, PA6 : polyamide 6 et PS : polystyrène

On peut remarquer que dans le cas du PVDF, grâce à son facteur de forme plus élevé, les TRG ont un seuil de percolation plus faible que l'EG (surface spécifique $23,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) [57].

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à deux types de matrice, une matrice élastomère type silicone et une matrice thermoplastique type polyoléfine. La dispersion dans les matrices polyoléfines ainsi que dans les silicones présentent un réel défi vis-à-vis de l'incompatibilité charge-matrice. Ce phénomène a déjà été rencontré avec les nanotubes de carbone.

I.E.2. Les nano-composites à base de silicone et de polyéthylène chargés en nano-charges graphitiques

Dans le domaine industriel des nano-composites, la mise en forme par voie fondue est celle privilégiée car elle évite l'utilisation de solvants toxiques et dangereux. A l'échelle du laboratoire, trois types d'appareils sont généralement utilisés pour disperser les charges en voie fondue : la micro extrudeuse de capacité allant de 5 à 15 mL (mélange en batch ou continu), le mélangeur interne type Haake de capacité ~60 mL (mélange en batch) et l'extrudeuse qui peut atteindre par exemple une

vitesse d'extrusion de 3 kg.h^{-1} (mélange continu). L'utilisation de ce type d'appareillage dépend surtout de la quantité de charge à disposition.

I.E.2.a) Les nano-composites nano-charge graphitique / silicone

Nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce projet à une matrice élastomère type silicone. Peu de publications existent dans la littérature sur la dispersion de nano-charges graphitiques dans ce type de matrices. Ce matériau se distingue par sa stabilité thermique, son inertie chimique et sa résistance à des conditions extrêmes. En effet, il est connu pour conserver ces bonnes propriétés dans une large gamme de température allant -55 °C à $+300 \text{ °C}$ [210]. De plus, ce polymère est facile à mettre en œuvre. Tous ces avantages en font le candidat idéal dans de nombreuses applications dans des domaines variés tels que l'électronique (ex : OLED, électrode souple, pâte thermique...), l'automobile et le médical (appareillage et implants).

Le but visé par l'incorporation des charges dans une matrice élastomère est d'améliorer une ou plusieurs de ses propriétés selon les applications visées. Typiquement, il s'agit de la résistance mécanique, la dureté, la conductivité électrique, la conductivité thermique et/ou les propriétés barrières. Par exemple, en vue de créer une électrode souple et conductrice électrique pour des applications telles que des jauges de déformation, les OLED ou dans le monde de la décoration, une bonne tenue mécanique ainsi qu'une bonne conductivité électrique sont nécessaires, alors que pour une application type TIM (thermal interface material), la conductivité électrique est une propriété indésirable.

I.E.2.a-i) Effet de l'incorporation de charges dans une matrice silicone

L'incorporation d'une charge dérivée du graphite permet d'améliorer les propriétés mécaniques, la conductivité thermique, la conductivité électrique et la stabilité thermique de l'élastomère. Le silicone est un isolant, sa conductivité électrique étant de $8,33 \cdot 10^{-13} \text{ S.m}^{-1}$ [65]. Une fois chargé, le composite peut cependant prendre des valeurs de conductivité élevée. Par exemple, les adhésifs conducteurs commercialement disponibles à base de silicone ont une conductivité de l'ordre de $3 \cdot 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ [211]. De plus, malgré l'aspect isolant électrique du silicone, Kujawski et al. [195] sont parvenus à élaborer une électrode souple à base de EG, ayant une conductivité acceptable (14 S.m^{-1} à 15 %wt), une faible dureté (module de Young moyen de $1,4 \text{ MPa}$) et une bonne résistivité mécanique dans le temps. Des échantillons chargés à 5 %wt étaient capables de réaliser 10^6 cycles à de grandes déformations (30 %) sans rupture.

Une bonne conduction thermique est recherchée pour les applications types pâtes thermiques ou TIM (thermal interface material). Les pâtes thermiques déjà commercialisées sont généralement chargées en BN, ZnO ou AlN et ont par exemple une conductivité thermique allant de $0,6$ à $3 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (pâtes thermiques commercialisées par Dow Chemicals) alors que le silicone non chargé est isolant thermiquement ($0,17 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Dans le cas des mousses, l'ajout de TRG permet aussi d'augmenter la conductivité thermique d'une mousse de silicone (initialement isolant thermiquement, $70 \cdot 10^{-3} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) de 6 % avec un taux de charge de $0,25 \text{ %wt}$ en TRG, donnant une conductivité thermique finale de $74,5 \cdot 10^{-3} \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cependant, dans le cas des mousses, il faut mettre un bémol à cette amélioration car la conductivité thermique dépend aussi de la densité de la mousse [212]. L'ajout de 5 %wt de TRG a aussi permis de diminuer de 80 % la perméabilité à l'air [192].

L'amélioration de la dureté par incorporation de charges renforçantes s'accompagne généralement d'une diminution de l'élongation à la rupture du composite. Par exemple à un taux de charge de 2 %wt de TRG, l'allongement à la rupture diminue de 37 % alors que la contrainte appliquée pour une déformation de 100 % est 2 fois plus importante que celle appliquée à la matrice vierge (Tableau 12).

Filler content (wt.%)	Stress at 100% strain (MPa)	Stress at 300% strain (MPa)	Stress at 500% strain (MPa)	Elongation at break (%)
FGS				

Tableau 12 : Contrainte à plusieurs déformations et l'élongation à la rupture pour une matrice silicone chargée en TRG (=FGS) [213]

I.E.2.a-ii) Effet de l'augmentation du taux de charge

Une augmentation du taux de charge est souvent accompagnée d'une amélioration des propriétés mécaniques, de perméabilité, de conductivités électrique et thermique. L'augmentation du taux de TRG dans une matrice silicone, mise en forme par voie solvant (THF) suivie d'une étape de vulcanisation sous presse (150-160°C), entraîne une diminution de la perméabilité à l'air du nano-composite (Figure 52) [192].



Figure 52 : Perméabilité à l'air en fonction du taux de charge en TRG (=FGS). 2 familles de charge de surface spécifique différente ont été étudiées [192]

La perméabilité semble atteindre un plateau à partir d'un taux de charge d'environ 5 %wt.

La stabilité thermique du matériau peut aussi se retrouver améliorée en augmentant le taux de charge (Figure 53).

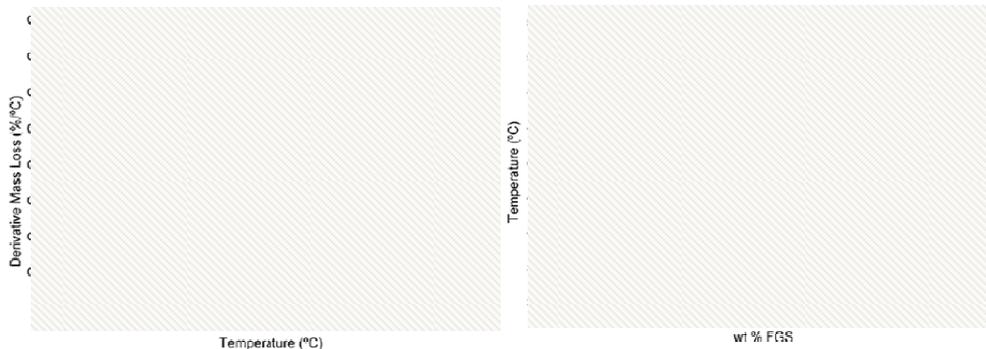


Figure 53 : Représentation a) de la dérivée des analyses thermogravimétriques et b) de la température de début (onset) et maximum de dégradation des mousses nano-composites en TRG (=FGS) [212]

L'augmentation du taux de charge permet aussi d'améliorer la dureté du nano-composite, ce qui se traduit par une augmentation du module de Young (Tableau 13).

Samples wt.-%	Normalised Young's modulus (MPa)	Normalised sound absorption coefficient

Tableau 13 : Module de Young normalisé et coefficient d'absorption acoustique normalisé en fonction du taux de charge en TRG [194]

Cependant, dans le cas des mousses, cette augmentation de rigidité diminue la capacité de la mousse nano-composite à atténuer les ondes acoustiques (Tableau 13). Dans le cas des nano-composites de silicones qui ne sont pas sous forme de mousse, cette augmentation de dureté diminue le caractère élastomère du matériau, et donc l'allongement à la rupture (Tableau 12). Ainsi, un compromis doit être choisi suivant l'application finale. De plus, à partir d'un certain taux de charge, les propriétés mécaniques du nano-composite se dégradent. D'après l'étude de Kujawski et al. [195], un nano-composite composé de EG/silicone conserve son caractère élastomère jusqu'à des taux de charges de 20 %wt. En effet, à ces taux, l'électrode résiste à des déformations de l'ordre de 30 %. Mais au-delà de 25 %wt, le matériau devient trop cassant (module de Young de 1,4 MPa). Ils ont expliqué ceci par la présence de cavités dans le matériau, visibles en MEB (Figure 54).

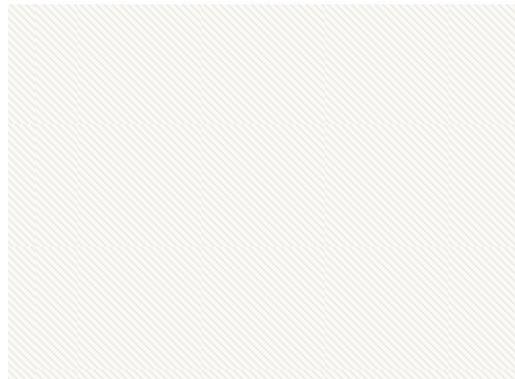


Figure 54 : Image MEB d'un PDMS chargé à 5 %wt en EG (échelle 50 µm) [195]

L'augmentation du taux de charge influence aussi le comportement rhéologique du nano-composite (Figure 55).

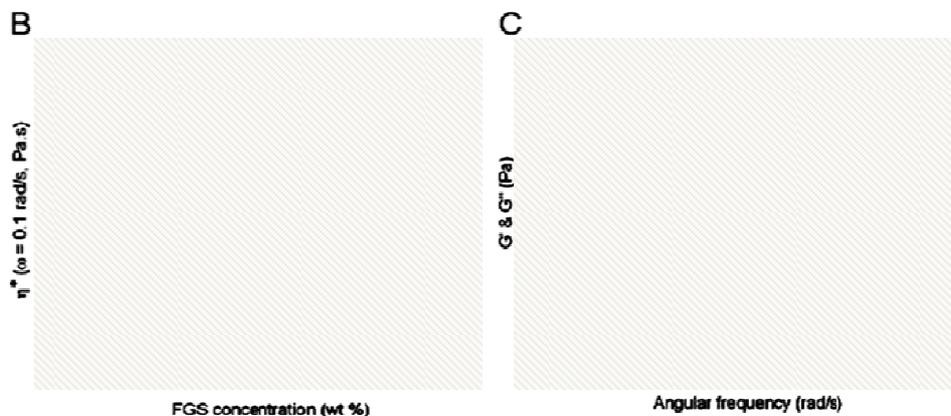


Figure 55 : (B) Viscosité complexe d'un nano-composite en fonction du taux de charges en TRG (2 familles de charge ayant une surface spécifique différente ont été utilisées) et (C) un balayage en fréquence à 0,1 % de déformation à

différents taux de charge du TRG de surface spécifique 650 g.m^{-2} . Les symboles pleins correspondent au G' et les symboles vides au G'' [192]

En parallèle, la viscosité complexe connaît une forte augmentation et ceci même avant le seuil de percolation électrique, qui sont respectivement de 0,8 %wt et de 1,6 %wt pour des charges TRG de surface spécifique de $650 \text{ m}^2/\text{g}$ et $400 \text{ m}^2/\text{g}$. Le comportement viscoélastique dynamique montre un seuil de percolation rhéologique situé entre des taux de charges de 0,5 %wt et 0,75 %wt. En effet, une différence de comportement viscoélastique est visible entre le nano-composite chargé à 0,5 %wt ($G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^1$) et à 0,75 %wt. A partir d'un taux de charge de 0,75 %wt, le module élastique présente un large plateau aux faibles déformations, indiquant la formation d'un réseau entre les charges. Généralement le seuil de percolation rhéologique est plus faible que le seuil de percolation électrique car ce dernier nécessite un contact entre les charges contrairement au seuil de percolation rhéologique.

I.E.2.a-iii) Effet de la nature de la nano-charge carbonée

La nature de la charge affecte les seuils de percolation mais modifie aussi les propriétés des nano-composites. Une charge ayant un plus grand facteur de forme devrait présenter des seuils de percolation plus faibles. Mais ceci n'est pas toujours le cas selon leur état de dispersion (Tableau 14).

Charge	Mise en forme	Conductivité électrique/%wt		Seuil de percolation	Réf
		S.m^{-1}	%wt		
TRG	Solvant/presse	0,8	3	0,8 %wt	[192]
v	Calandreuse/vulcanisation 170°C	10-3	2	2,0 %wt	[213]
TRG	Calandreuse/vulcanisation 170°C	NC	NC	>2,0 %wt	[213]
EG	solvant	40	25	3 %wt	[195]
Graphite	solvant			31 %vol (~65 %wt*)	[214]

*valeur calculée avec une densité du graphite prise de 2,1. NTC : nanotubes de carbone, TRG : graphène oxydé réduit thermiquement et EG : graphite expansé

Tableau 14 : Seuils de percolation électrique de charges à base de carbone dans une matrice silicone

En effet, la technique de mise en forme du matériau, ou la composition de la charge peut avoir une influence sur le seuil de percolation, ce qui rend difficile la comparaison des résultats provenant des différentes études.

Romasanta et al. [213] ont étudié la dispersion de TRG et de NTC dans un PDMS à des taux de charge allant de 0,5 à 2 %wt. Le seuil de percolation du PDMS/NTC est situé entre 1 et 2 %wt alors que celui du mélange incluant les TRG n'a pas encore été atteint à 2 %wt. Etant donné que le NTC possède une géométrie 1D, il aurait été attendu que le TRG de géométrie 2D ait un seuil de percolation plus faible. Cependant, la présence de groupements fonctionnels polaires résiduels en surface des TRG ont modifié l'interaction charge matrice. Du côté des propriétés mécaniques, les auteurs observent une diminution de 30 % de l'allongement à la rupture avec les NTC et de 37 % pour le TRG à un taux de charge de 2 %wt. Toutefois, les nano-composites conservent une bonne élasticité (allongement à la rupture de ~500 % à 2 %wt de charge). Ils observent une augmentation du module d'élasticité de 100 % pour le NTC et de 200 % pour les TRG à 100 % de déformation. Ils ont expliqué cette différence comme étant due à une meilleure adhésion du TRG avec les chaînes de polymère grâce à son aspect rugueux et plissé. Cependant, cette affirmation n'a pas été suffisamment démontrée de manière théorique ni de manière expérimentale.

Dans les mousses, l'incorporation de TRG (dans le cas présent : exfoliation du GO sec à 300 °C pendant 3 min sous air) conduit à une plus grande amélioration de la stabilité thermique que l'incorporation des NTC (une augmentation de 50 °C pour les mousses chargées en TRG contre 35 °C pour celles chargées en NTC (T_{max} de la dérivée) à un taux de charge de 0,1 %wt).

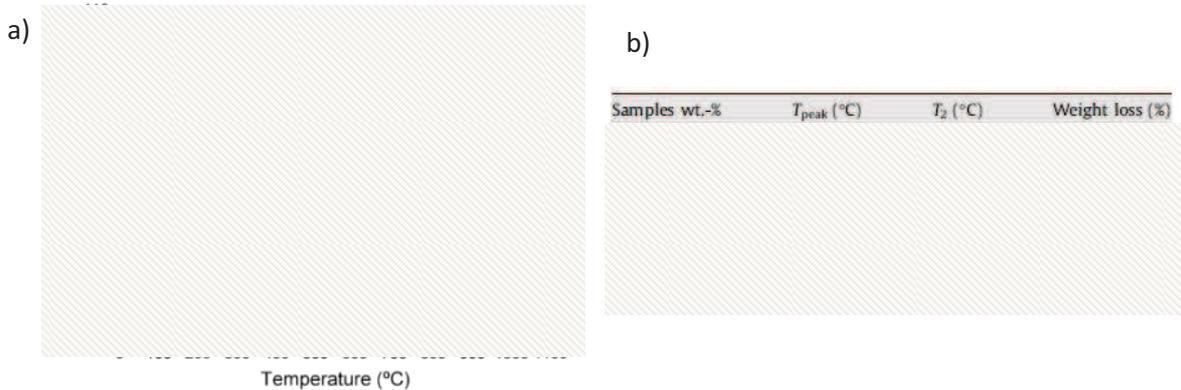


Figure 56 : a) Analyses thermogravimétriques de nano-composites silicone/NTC et TRG chargés à 0,1 %wt et b) les résultats des analyses thermogravimétriques en fonction du taux de charge [194]

Ils ont remarqué que la décomposition des mousses chargées se réalise en plusieurs étapes. Ceci peut être lié à un confinement des chaînes de polymère dans la structure intercalée entraînant une rigidité des chaînes de silicones, ainsi qu'à une interaction plus forte entre le polymère et les TRG. Ce phénomène a aussi été remarqué pour les nano-composites argile/PDMS [215].

I.E.2.a-iv) Effet de la morphologie de la charge TRG et GNP

Le facteur de forme d'une charge peut influencer les seuils de percolation ainsi que les propriétés du nano-composite. Pour étudier plus précisément cet effet, il est important d'utiliser le même type de charges. L'importance de la surface spécifique a pu être mise en évidence par une étude d'Ozbas et al. dans laquelle, ils ont étudié deux charges TRG ayant une surface spécifique de 400 et 650 $m^2 \cdot g^{-1}$, déterminée par BET (adsorption de N_2) [192]. Avec la charge ayant une surface spécifique plus élevée, et donc un facteur de forme plus élevé, un seuil de percolation plus faible a été obtenu (0,8 %wt contre 1,6 %wt), une conductivité plus élevée a été atteinte (pour un taux de charge de 3 %wt il a été mesuré une conductivité de 0,8 $S \cdot m^{-1}$ contre $10^{-1} S \cdot m^{-1}$) et une perméabilité à l'air plus faible a été obtenue. La charge ayant le facteur de forme plus élevé ($A_f \sim 1000$), à un taux de charge de 5 %wt, entraîne une diminution de 80 % à la perméabilité de l'air par rapport au silicone pur, contre 50 % pour la charge ayant un facteur de forme plus faible ($A_f \sim 400$) au même taux de charge (Figure 52).

Une étude [216] a aussi été menée sur l'impact de la différence du diamètre des feuillets de GNP dans une matrice silicone. Les deux GNP sélectionnés : GNP-15 et GNP-5, ont des diamètres moyens respectifs de 15 μm et de 5 μm . Avec des GNP de diamètre plus petit, ils obtiennent une conductivité thermique 2,6 fois plus faible à 25 %wt de taux de charge. Ceci s'explique par le fait qu'il n'y a pas formation d'un réseau interconnecté dans le cas des feuillets les plus petits (ici les GNP-5 μm) à un taux de charge de 25 %wt (Figure 57).

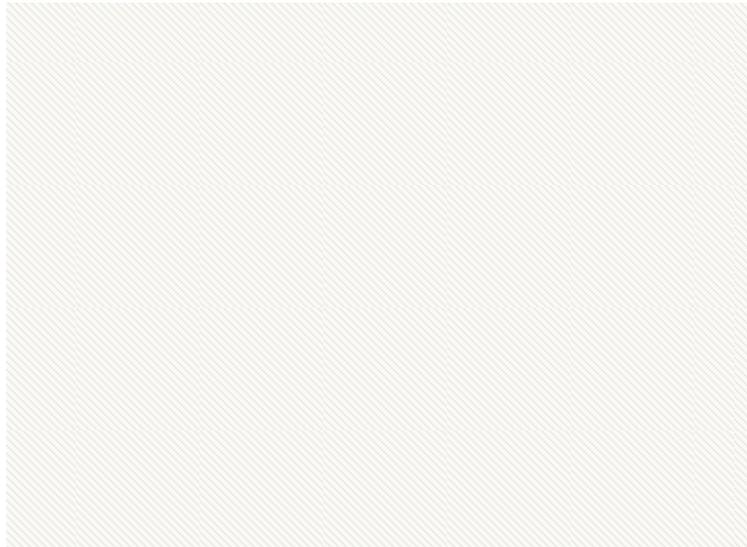


Figure 57 : Images MEB des nano-composites e) GNP-15/silicone à 25 %wt et f) GNP-5/silicone à 25 %wt (flèches rouges montrant la matrice silicone), g et h zoom sur le nano-composite GNP-5/silicone à 25 %wt [216]

Comme constaté par Ozbas et al. [192], le GNP de plus petite surface spécifique (5 μm) possède une conductivité plus faible que le GNP de plus haute surface spécifique (15 μm). A un taux de charge de 25 %wt, les conductivités électriques sont respectivement de 5.10^2 S.m^{-1} et de 2 S.m^{-1} (Figure 58).

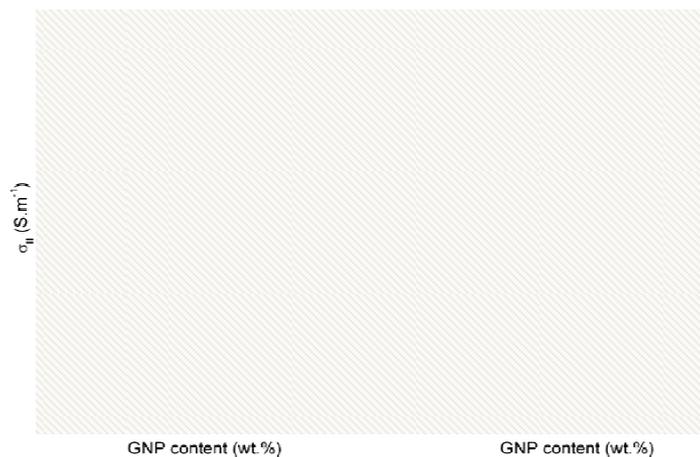


Figure 58 : Conductivité électrique de nano-composites de GNP-15/silicone en fonction du taux de charge par mélangeage en calandrage [216]

L'orientation des charges au sein du nano-composite peut aussi influencer la conductivité électrique du matériau. Une différence est observable entre la conductivité suivant l'épaisseur de l'échantillon (conductivité parallèle à la gravité lors de la vulcanisation) et celle suivant la perpendiculaire à la gravité lors de la vulcanisation. La conductivité suivant la gravité est plus faible, mais cette différence s'atténue avec l'augmentation du taux de charge. Ainsi, cette étude montre qu'à faible taux de charge, la charge a tendance à être orientée perpendiculairement à la gravité (Figure 58). L'effet d'orientation peut être intimement lié à la technique de mise en forme. Cette dernière peut influencer les seuils de percolation et les propriétés finales du nano-composite.

I.E.2.a-v) Effet de la technique de mise en forme

Suivant la technique de mise en forme, les propriétés du nano-composite ainsi que ses seuils de percolations peuvent varier. Raza et al. [65,216] se sont intéressés plus particulièrement aux propriétés thermiques des nano-composites PDMS/GNP préparés suivant trois différents types de

mises en forme : par mélange mécanique, par mélangeur à effet centrifuge et par calandrage à 3 rouleaux. Par calandrage, il est possible d'atteindre des taux de charge plus élevés car les deux premières méthodes de mise en forme sont limitées par la hausse de viscosité. A un taux de charge de 20 %wt, une conductivité thermique de $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est obtenue par mélange mécanique, tandis que l'on atteint $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ par mélangeur à effet de centrifuge (Figure 59).

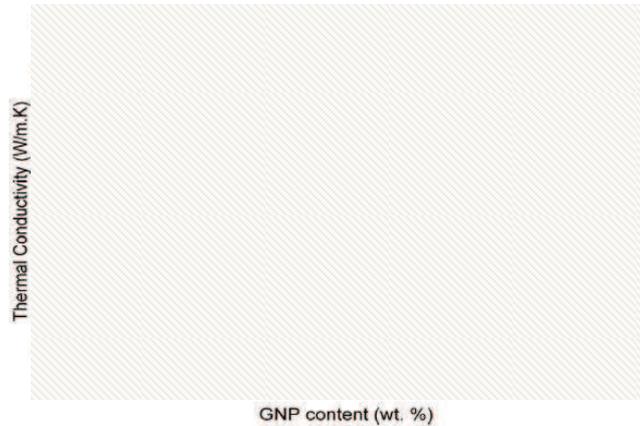


Figure 59 : Conductivité thermique à température ambiante de GNP/silicone nano-composite en fonction du taux de charge massique suivant l'épaisseur de l'échantillon. MM : mélangeage mécanique; SM : mélangeage à effet centrifuge et RM : calandrage à 3 rouleaux [216]

Toujours en utilisant le même taux de charge, mais en utilisant une mise en forme par calandrage à 3 rouleaux, les auteurs obtiennent la conductivité thermique la plus élevée, à $2,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le seuil de percolation électrique par calandrage (8 %wt) est inférieur à ceux mesurés lorsque l'on utilise un mélangeur mécanique ou mélangeur à effet centrifuge (respectivement 15 %wt et 20 %wt). La mise en forme par calandrage aboutit aux meilleures conductivités en général (2 S.m^{-1} pour un taux de charges de 25 %wt, conductivité suivant l'épaisseur et par mesure 2 points). Kujawski et al. [195] ont obtenu un seuil de percolation électrique plus faible (3 %wt) et une meilleure conductivité électrique (40 S.m^{-1} à 25 %wt) par voie solvant. Ceci peut s'expliquer par la différence entre les protocoles de vulcanisation. Kujawski et al. ont utilisé ~50 % moins d'agent réticulant et du graphite expansé produit par micro-onde en présence d'un gaz réducteur (H_2) au lieu de GNP. On retrouve ainsi moins de fonctions polaires en surface. De plus, la voie d'incorporation choisie (la voie solvant) est connue pour mieux disperser les charges sous l'effet d'une viscosité plus faible couplée à la possibilité d'apporter une quantité d'énergie supplémentaire par ultrasons. Néanmoins, une voie sans solvant présente un plus grand intérêt industriel.

Au travers de ces différentes études réalisées sur les nano-composites silicone/nano-charge graphitique, on constate que les propriétés obtenues sont très prometteuses pour des applications telles que la mise au point d'électrodes souples conductrices, de pâtes thermiques ou d'adhésifs conducteurs.

La dispersion de nano-charges dérivées du graphite dans les matrices thermoplastiques type polyoléfine présente aussi un vrai défi du fait de leurs polarités très différentes de celles des silicones.

I.E.2.b) Les nano-composites nano-charge graphitique / polyoléfine

L'une des applications première des polyoléfines est l'emballage (production mondiale, en 2007, de 114 millions de tonnes). Parmi ces polyoléfines, le polyéthylène représente l'importante majorité de la quantité produite dans le monde. Le polyéthylène se divise en trois familles qui se classent suivant

leur densité et leur niveau de ramifications : les PEHD (haute densité), les PEBD (basse densité) et les LLDPE (basse densité linéaire). Autre membre de la famille de polyoléfines, le polypropylène est divisé en différentes catégories selon sa tacticité. Il est le plus souvent isotactique (iPP) mais peut aussi être atactique suivant le procédé de fabrication.

Les polyoléfines sont des matériaux qui possèdent une bonne inertie chimique et une grande facilité de mise en œuvre. Ils sont aussi de bons isolants électriques : le PEHD a une conductivité de $10^{-16} \text{ S.m}^{-1}$ [58,196] et le iPP de $10^{-17} \text{ S.m}^{-1}$ (résistivité de $10^{18} \Omega.\text{cm}$ [2]). A l'aide de nano-charges électriquement conductrices, il est possible d'obtenir des matériaux présentant une grande facilité de mise en œuvre couplée à des propriétés de conductivité électrique. Les applications potentielles de ces nano-composites sont les matériaux dissipateurs d'électricité statique ou les matériaux utilisés pour la conception de blindages électromagnétiques, à la condition d'avoir une résistivité comprise entre 10^1 - $10^7 \Omega.\text{cm}$ (soit une conductivité entre 10^1 et 10^{-5} S.m^{-1}) [139]. La conductivité usuelle d'un matériau isolant électriquement se situe entre 10^{-9} et $10^{-17} \text{ S.m}^{-1}$, celle d'un conducteur est comprise entre 10^9 et 10^6 S.m^{-1} . Ainsi, les semi conducteurs ont une conductivité intermédiaire située entre 10^5 et 10^{-4} S.m^{-1} . Un PE ou PP conducteur pourrait aussi être utilisé dans la couche semi-conductrice dans les câbles à haut voltage [124]. L'incorporation de nano-charges carbonées, par exemple le GNP, permet de diminuer le coefficient de dilatation du PP de 17 %, de diminuer la permittivité au dioxygène aussi efficacement que les argiles (à un taux de charge de 3 %wt, on observe une baisse de quasiment 7 %) et d'augmenter la conductivité thermique du PP de quasiment 4 % (conductivité thermique du PP pur est de $0,25 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) [62]. L'incorporation de EG dans une matrice PE permet d'améliorer la stabilité thermique en augmentant de quasiment 10°C la température de décomposition [59]. Cependant, à cause de la nature fortement apolaire de ce type de matrices, la dispersion de charges se révèle être un véritable défi et ceci d'autant plus que le GO réduit possède des fonctions polaires résiduelles. Quelques solutions ont cependant été présentées dans la littérature. La première correspond à l'utilisation de PE fonctionnalisé comme compatibilisant ou comme matrice. Le PE peut être fonctionnalisé par exemple avec de l'anhydride maléique [124,217] ou par des groupements cyano et amino [124]. La deuxième solution nécessite la fonctionnalisation de la charge (cf I.D.) et elle peut être réalisée de manière covalente [175,218]. Lin et al. [175] ont proposé le greffage du GO par hydrolyse/condensation du gamma-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), suivi du greffage d'un PE fonctionnalisé anhydre maléique sur la fonction amine du GO modifié (Figure 60).

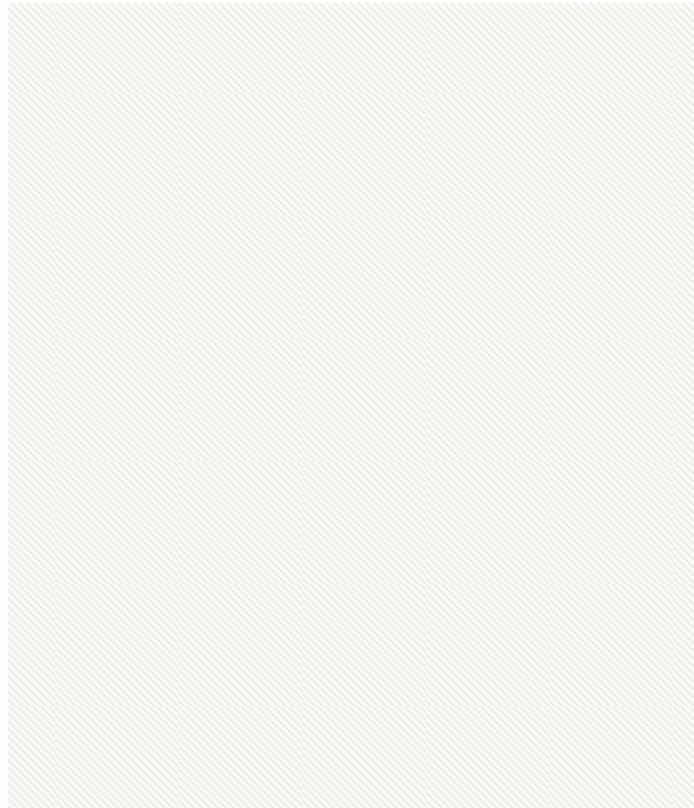


Figure 60 : Schéma réactionnel du greffage du GO avant incorporation dans une matrice PE (A) graphène oxyde, (B) GO greffé APTES, (C) Graphite oxydé greffé PE et (D) représentation de couches d'APTES après greffage [175]

La fonctionnalisation des feuillets de GO peut aussi s'effectuer de manière non covalente lors d'une étape de réduction avant incorporation dans la matrice polyoléfine, par exemple, par intercalation de chaînes poly(styrène sulfonate) (structure sur la Figure 31 a)) par interactions π - π [139].

Dans la littérature, la dispersion de graphène a été largement étudiée dans les polymères polaires tels que le PMMA, le polycarbonate et bien d'autres. Des seuils de percolations faibles ont été obtenus avec les différentes nano-charges dérivées du graphite (Figure 50 et Figure 51). Avant la découverte du graphène, la dispersion du graphite, des noirs de carbone (NC) ainsi que du graphite expansé (EG) dans les matrices polyoléfines a été largement étudiée dans la littérature.

I.E.2b-i) Effet de la morphologie de la matrice

La cristallisation de la matrice, après mise en forme, peut aussi influencer la dispersion des charges, et donc les propriétés des nano-composites obtenus. Kalaitzidou et al. [63] ont étudié l'effet de la cristallisation du PP sur la conductivité de nano-composites GNP/PP. En jouant sur la vitesse de refroidissement des nano-composites, ils ont influencé la cristallisation de la matrice et ont pu mettre en évidence une influence sur la conductivité finale du nano-composite (Figure 61).

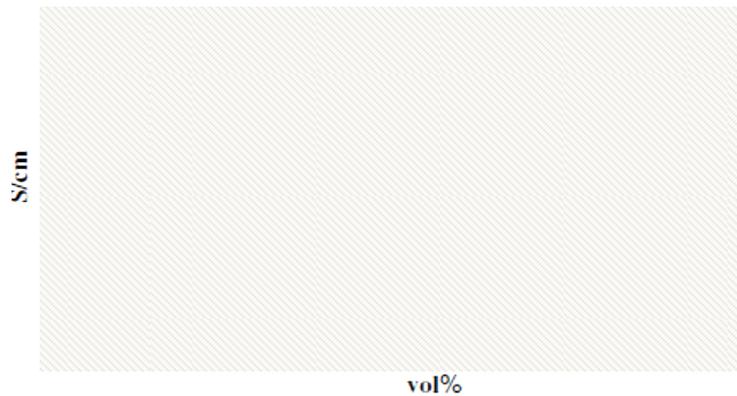


Figure 61 : Effet de la vitesse de refroidissement sur la conductivité électrique des nano-composites de PP/GNP [63]

Une vitesse de refroidissement plus rapide (~ 20 °C/min) entraîne la formation d'une quantité plus grande de cristaux fins (allant de 12 à 24 nm à un taux de charge de 0,1 %vol de GNP). Les GNP se retrouvent alors plus facilement emprisonnés dans ces zones cristallines, diminuant ainsi la quantité de charge pouvant participer au réseau conducteur. De plus, la formation de ces petits cristaux peut casser le réseau conducteur formé à chaud. Le seuil de percolation obtenu est alors plus grand que lors du refroidissement lent ($\sim 0,3$ °C/min, largeur des cristaux allant de 12 à 33 nm pour un taux de charge de 0,1 %vol de GNP). En comparant le refroidissement rapide au refroidissement lent, on obtient respectivement, des seuils de percolation de 0,8 %wt et de 0,4 %wt (0,1 et 0,3 %vol). De plus, les charges graphitiques ont un effet nucléant sur le PP et le PE [63,196,218], ce qui peut influencer la taille des cristaux formés et ainsi les propriétés finales du matériau.

Une matrice fonctionnalisée peut aussi aider à l'exfoliation des charges et à faire baisser le seuil de percolation. En effet, Kim et al. [124] ont remarqué que la dispersion des TRG dans le LLDPE par voie solvant ne donne pas visuellement une bonne dispersion (Figure 62).

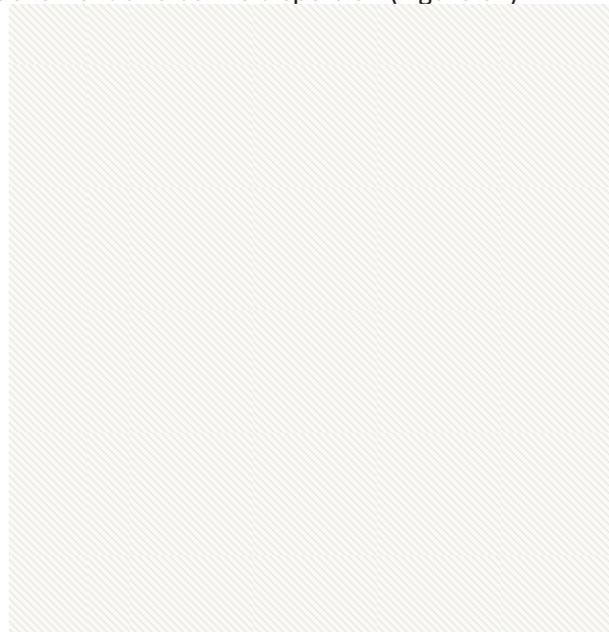


Figure 62 : Photographies de films déposés à partir d'une dispersion de solutions de dichlorobenzène à 1 %wt de TRG dans (a, b) du PE, (c) du PE-NH₂ et (d) du PE-NCO [124]

Une forte ségrégation des charges est visible. Par contre, l'utilisation de PE fonctionnalisés amine et isocyanate donne des dispersions homogènes à l'œil nu (Figure 62). L'utilisation d'un PP greffé anhydride maléique permet de réduire le seuil de percolation d'EG dans une matrice

polyoléfine [207]. En effet, un seuil de percolation de 1,7 %wt (0,67 %vol) a été atteint, ce qui est très faible par rapport au seuil de percolation de l'EG dans du PEHD (de 3 à 10 %wt, cf. Tableau 16).

I.E.2.b-ii) Effet de l'augmentation du taux de charge

L'ajout des charges a pour but d'améliorer les propriétés de la matrice afin de répondre aux exigences d'une application déterminée. Par exemple, l'utilisation du LLDPE est limitée par sa faible résistance mécanique et thermique [197]. En incorporant des charges renforçantes dérivées du graphite, il est possible d'améliorer ses propriétés.

Comme dans le cas des silicones, l'augmentation du taux de charge à l'aide de nano-charges électriquement conductrices permet d'améliorer la conductivité du nano-composite dont la matrice est isolante. Ceci n'a lieu qu'une fois le seuil de percolation dépassé. La conductivité du nano-composite augmente jusqu'à atteindre un seuil maximal. L'incorporation de charges dérivées du graphite permet aussi d'améliorer la rigidité du nano-composite à base de polyoléfines mais ceci est généralement réalisé au détriment de la ductilité du PE initial (Tableau 15).

Charge	Mise en forme	Limite à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à l'impact (kJ.m ⁻²)	Taux de charge (%wt)	Réf
EG	Voie fondue	23,1		76	5,7	30	[206]
-	LLDPE	9,5	110			0	
GNP	Voie fondue bis vis (co)	12,8	400			12	[197]
	Voie fondue bis vis contre	14,2	520			12	
-	PEHD	20,4	190		25,9	0	
EG	Masterbatch+ mono vis	22,8	228		17,8	12	[59]
	Voie fondue mono vis	23,6	255		18,5		
-	PEHD	18,0	1,25	>70		0	
EG	Extrusion bi-vis + injection	18,7	1,46	28,0		3	[196]
Graphite		19,3	1,38	19,1		3	
Non	PEHD pure	29,1	155		90	0	
GNP	Mélangeur interne	27,7	212		12	10	[219]
GNP		30,1	175		195	2	
NC		31,1	203		12	10	
Non	PEHD pure	18,5	570	910		0	
GO modifié	Mélangeur interne	16,5	675	795		0,3	[175]

Tableau 15 : Propriétés mécaniques de nano-composites PE/charge carbonées. NC : noir de carbone

Ainsi, suivant le cahier des charges du matériau final, un compromis doit être trouvé entre le taux de charges et les propriétés du nano-composite.

I.E.2.b-iii) Effet de la nature de la charge graphitique

Les charges dérivées du graphite sont nombreuses et suivant le type utilisé, le seuil de percolation est plus ou moins élevé. La tendance générale dépend du facteur de forme de la charge, c'est-à-dire plus le facteur de forme est petit, plus le seuil de percolation sera élevé. Le graphite qui est une particule ayant une taille micrométrique possède un facteur de forme d'environ 1 et présente un seuil de percolation élevé qui se situe généralement vers 20-25 %vol soit 38-45 %wt dans les polyoléfines [220]. En se basant sur les facteurs de forme, les seuils de percolation des plus élevés au plus faibles sont classés selon : NC (noir de carbone)>EG>GNP>graphène. Cependant, cette tendance n'est pas toujours vérifiée (Tableau 16).

Charge	Mise en forme	Matrice	Conductivité électrique/%wt		Seuil de percolation %wt	Réf
			S.m ⁻¹	%wt		
NC	Extrusion mono-vis	PEHD			1,5 (0,8 %vol)	[221]
NC		PP			3 (1,5 %vol)	
EG	Extrusion bi-vis + injection	PEHD	10 ⁻¹	10	3	[196]
Graphite			10 ⁻²	10	5	
EG	Enrobage polyester puis Extrusion mono-vis	PEHD	10 ⁻²	8	5,7	[58]
Graphite			10 ⁻¹	45	22	
EG	Voie fondue	PEHD	3,5	30	10	[206]
EG	Voie solvant+ presse	PP greffé anhydride maléique	10 ⁻¹	7 (3,9 %vol)	1,7 (0,7 %vol)	[207]
EG	Masterbatch+ mono vis	PEHD	10-2	20	16	[59]
EG	Extrusion mono-vis	PEHD	9.10-2	30	18	
GNP	Mélangeur interne	PEHD	6.10 ⁻⁴	10	6 (2,5 %vol)	[219]
NC			7,9.10-3		22	
GNP	Voie fondue	LLDPE			>12	[197]
GNP	Voie solvant	LLDPE	10 ⁻⁵	20	12-15	
TRG	Voie fondue	PE	10 ¹² -10 ¹³ Ω		3 (1,2 %vol)	[124]
TRG		PE fonctionnalisé			>3	
TRG	Master batch voie solvant + mini extrudeuse	iPP	2,5010 ⁻²	5	<5	[2]
NC			3.10 ⁻²	10	5-10	
MWCNT			10 ⁻¹	5	<5	
GO réduit chimiquement		PP	4.10 ⁻¹	2	1,4	[139]

Tableau 16 : Récapitulatif des seuils de percolation électrique de charges carbonées dans une matrice polyoléfine

Les différents seuils de percolation entre une même charge sont essentiellement dus à des techniques de mises en œuvre différentes, une composition différente de la matrice (fonctionnalisée ou non) et les traitements effectués sur la charge.

Une étude comparative de nano-composites de PEHD chargés en GNP et en noir de carbone (NC) (surface spécifique 120 m²/g, taille de particule moyenne 23 nm, volume des pores 150 mL/100g) a été effectuée [219]. Comme attendu, le seuil de percolation obtenu avec du NC est plus élevé (22 %wt contre 6 %wt). Ils ont observé une amélioration du module de Young de 59 % et de 36 % respectivement pour le PEHD/NC et PEHD/GNP, ainsi qu'une augmentation de 24 % de la limite à la rupture pour le PEHD/NC contrairement à celle du PEHD/GNP qui augmente légèrement puis diminue de 14 % à partir de 2 %wt. Cette diminution peut être liée à une agrégation des nano-feuillets de GNP. Avec le NC, la résistance à l'impact décroît jusqu'à une perte de 80 % à un taux de charge de 10 %wt, alors qu'avec le GNP, un maximum est visible à un taux de charge de 1 %wt avec une amélioration de 117 % (195 kJ.m⁻²). Il est aussi important de garder à l'esprit que l'obtention d'un matériau conducteur ne doit pas se faire au détriment des propriétés mécaniques et de la souplesse des polyoléfines. Cependant, en comparant aux travaux de Yuan et al. [221], le seuil de percolation du composite PEHD/NC de 22 %wt est supérieur d'un facteur de 10 (Tableau 16). La différence peut venir du type de charges de NC choisies. Le NC que Yuan et al. ont utilisé possède un volume de pore 3 fois plus grand (soit 480-510 mL/100g) impliquant une plus grande surface spécifique.

Steurer et al. [2] ont réalisé une étude expérimentale sur la géométrie des nano-charges dans l'iPP (polypropylène isostatique). Ils ont choisi trois charges nanométriques : TRG, MWCNT (10-30 nm par 5-15 μm) et NC (diamètre 30 nm et surface spécifique de 950 m².g⁻¹ par BET). Ils obtiennent un seuil de percolation inférieur à 5 %wt avec les TRG et les MWCNT (pas de mesure avec des taux de charges

< 5 %wt). Par contre, le seuil de percolation est beaucoup plus élevé pour le NC nanométrique (entre 5 et 10 %wt). D'après cette étude, même avec une taille nanométrique, le NC présente de moins bonnes propriétés de percolation électrique que le graphène et les MWCNT dans l'iPP pur. Cette étude permet de vérifier la théorie du volume exclu. En effet, les charges les plus étirées présentent les seuils de percolation plus faibles.

En modifiant la surface chimique de la charge, il est possible d'améliorer la dispersion des charges en augmentant l'affinité de la charge pour la matrice. Ceci peut être réalisé en utilisant un agent de stabilisation à interaction non covalente comme le poly(styrène sulfonate) [139] ou en modifiant la surface de manière covalente [175,218]. Un GO modifié par le gamma-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) puis greffé par un PE fonctionnalisé anhydre maléique (noté GO-APTES-g-PE) a été étudié dans le PEHD [175]. Le greffage du PE permet d'améliorer la stabilité de la charge dans les solvants apolaires. En effet le GO-APTES g-PE est stable dans le toluène après 1 mois à une concentration de 27 mg.mL⁻¹, alors que GO-APTES a entièrement décanté. Une amélioration des propriétés mécaniques du PEHD chargé en GO-APTES-g-PE a été observée. Une augmentation de 20 % du module de Young pour un taux de charge de 0,3 %wt s'accompagne d'une augmentation de 15 % de la limite d'élasticité et de la limite à la rupture pour un taux de charge de 0,1 %wt. Il est à noter que le GO n'a pas besoin d'être réduit pour améliorer les propriétés mécaniques d'une matrice polymère.

Le GO modifié dodécyl amine puis réduit chimiquement se comporte comme une charge renforçante dans le LLDPE[218]. En effet, il entraîne une amélioration de 72 % du module de stockage à un taux de charge 5 %wt à 25°C (en DMA : Dynamical Mechanical Analyse). Il améliore aussi la stabilité thermique du nano-composite de 35 °C à un taux de charge de 5 %wt. Les nano-composites présentent une dilatation thermique plus faible d'environ 60 % par rapport au LLDPE pure à 5 %wt. Par ailleurs, à un taux de charge de 1 %wt une diminution de 50 % est visible par rapport à la permittivité au O₂ et N₂ vis-à-vis du LLDPE pur.

Il est à noter que pour un même type de charges, les seuils de percolation mais aussi les propriétés du nano-composite peuvent varier suivant le diamètre de la nanoparticule, comme nous allons le voir par la suite.

I.E.2.b-iv) Effet de la morphologie de la charge

Il a été observé que les GNP de diamètre plus faible (1 µm) possèdent un seuil de percolation plus faible (0,4 %wt contre 1,0 %wt pour le GNP de 15 µm de diamètre). Ceci peut être lié au fait que les GNP de plus gros diamètres ont plus tendance à s'agréger [63]. De plus, l'orientation des charges dans un matériau peut fortement modifier les propriétés finales du nano-composite. La dispersion d'un GO fonctionnalisé par interaction π - π avec le poly(styrène sulfonate) [139], puis réduit chimiquement, présente une différence de morphologie suivant la matrice PS ou PP utilisée (dispersion dans le latex puis séchage par lyophilisation enfin mise en forme par presse). Les charges s'orientent parallèlement à la surface dans le film de PP alors que les charges forment un réseau 3D dans le film de PS. Cette différence de morphologie entraîne une différence de seuil de percolation électrique (0,9 %wt dans le PS et 1,4 %wt dans le PP) et une isotropie de la conductivité dans le film PP. Ainsi, La conductivité est supérieure dans le sens perpendiculaire à la gravité dans les films PP. Pour le nano-composite PS/graphène la conductivité est de 12 S.m⁻¹ à 2 %wt ce qui est beaucoup plus élevé que pour le film PP/graphène (0,4 S.m⁻¹ à 2 %wt).

La technique choisie pour la mise en forme peut aussi avoir une influence sur les propriétés du nano-composite final.

I.E.2.b-v) Effet de la technique de mise en forme

Il existe deux grandes familles de technique de mise en forme : la voie solvant avec ou sans réaction chimique et la voie fondue. Généralement, la technique par voie solvant dans laquelle la dispersion de la charge se fait à l'aide d'ultrasons, permet une meilleure dispersion des feuillets entraînant un seuil de percolation plus faible [197]. Les mélanges en voie fondue (mini extrudeuse, extrudeuse et mélangeur interne) imposent de fortes contraintes sur le matériau fondu et ne permettent pas une aussi bonne exfoliation des feuillets que lors de la dispersion par ultrasons dans un solvant. Un seuil de percolation plus élevé sera donc attendu. Cependant, en termes de seuil de percolation, la formation de points de contact entre les charges est primordiale et une trop bonne dispersion des particules ne favorise donc pas la création d'un réseau interconnecté. Il est aussi possible d'obtenir des seuils de percolation très faibles avec des systèmes dans lesquels la charge est mal dispersée. De plus, si le réseau de charges peut se former à faibles contraintes, il est préférable d'utiliser un système présentant le moins de contraintes possibles [221], comme la polymérisation in situ plutôt que la voie fondue[222]. Ceci est le cas pour les charges EG de morphologie en accordéon. Généralement plus l'énergie fournie pour disperser la charge est grande, plus les nano-charges vont être dispersées. Cependant, un trop grand apport d'énergie peut altérer le réseau d'EG formé. En effet, Xiao et al. [222] ont remarqué la dégradation des réseaux 3D des EG sous les contraintes de cisaillement. Ils obtiennent un seuil de percolation plus faible par polymérisation in situ que par mélange mécanique charge/polymère (2,5 %wt et 20 %wt respectivement) car le réseau 3D n'est pas dégradé.

Dans le cas des TRG, l'homogénéité de la dispersion est aussi influencée par le type de mise en forme (solvant ou voie fondue). D'après l'image MET (Figure 63), en voie solvant, les feuillets semblent bien dispersés.

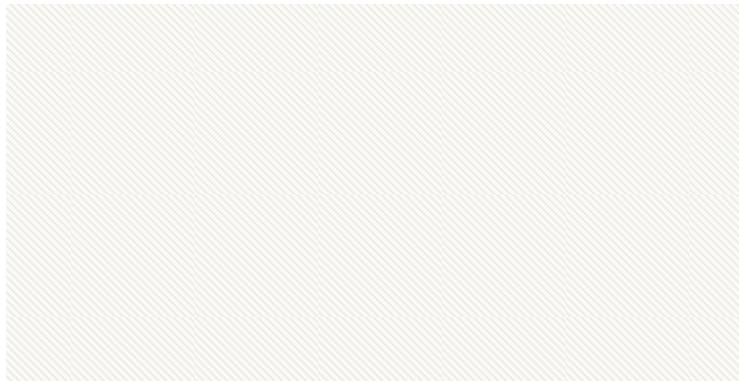


Figure 63 : Clichés MEB du nano-composite LLDPE/TRG à 1 %wt en voie solvant [124]

Des feuillets fins de quelques nanomètres sont observables contrairement aux images MET de la dispersion en voie fondue (Figure 64).



Figure 64 : Clichés MET du nano-composite LLDPE/TRG à 1 %wt par voie fondue [124]

Les auteurs observent dans le deuxième cas des zones hautement concentrées en charge contre des zones qui en sont dépourvues. Les feuillets semblent recroquevillés et former des agrégats d'une largeur d'une centaine de nanomètres. Malheureusement, l'aspect visuel des mélanges n'est pas commenté. En effet, dans cette étude, les auteurs avaient remarqué la ségrégation des TRG dans le PE préparé par voie solvant (Figure 62), mais ne mentionnent pas l'homogénéité visuelle des films observés en MET. Le seuil de percolation le plus faible est obtenu avec le film élaboré par voie solvant PE/TRG (1 %wt soit 0,4 %vol) qui présente visuellement une forte ségrégation des charges (Figure 62). Dans ce cas il y a la formation d'un réseau macroscopique qui conduit électriquement. Par dispersion en voie fondue, un seuil de percolation plus élevé est obtenu (3 %wt, soit 1,2 %vol).

La mise en forme du nano-composites GNP/LLDPE, par voie solvant a aussi été réalisée. Contrairement aux nano-composites élaborés par voie fondue dont le seuil de percolation électrique n'avait pas été atteint à 12 %wt, un seuil de percolation entre 12-15 %wt a été obtenu pour le nano-composite élaboré par voie solvant (Figure 65) [197].



Figure 65 : Résistivité électrique en fonction du taux de charge en GNP d'un LLDPE/GNP par voie solvant [197]

De plus, après sonification en voie solvant, les feuillets de graphène peuvent se ré-agrégier. Afin d'éviter la réaggrégation des feuillets lors de la mise en forme, il est possible de faire une polymérisation in situ. Par exemple, Fim et al. [223] ont incorporé du EG traité méthylaluminoxane (MAO) dans du PE polymérisé à partir d'un catalyseur type Ziegler Natta : le Cp_2ZrCl_2 (le bis(cyclopentadienyl)zirconium (IV) dichlorure)/MAO. Le complexe metallocène Cp_2ZrCl_2 réagit avec le MAO pour donner un ion metallocénium $Cp_2Zr^+-CH_3$. Le MAO peut se fixer sur la surface du EG grâce aux interactions entre les sites acides de Lewis de l'aluminoxane et les liaisons C=C riches en électrons du EG [224,225]. Ainsi ce dernier participe en tant que catalyseur à la polymérisation. Dans

le nano-composite final, les charges ont une épaisseur de 3,6-7,1 nm et une largeur de 39-115 nm alors que les particules de EG initiales ont une épaisseur beaucoup plus grande allant de 4,7 à 28,5 nm, montrant que la polymérisation in situ a permis une meilleure exfoliation des feuillets.

Conclusion

Le graphène est un feuillet 2D mono-atomique de carbone (épaisseur < 1 nm) et il possède des propriétés intrinsèques exceptionnelles : de très bonnes propriétés mécaniques (limite à la rupture de 130 GPa), une grande conductivité thermique ($\sim 5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), une forte imperméabilité au gaz standard (ex : He) et une très bonne conductivité électrique ($2\,000\,000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Grâce à ces propriétés, le graphène semble avoir un avenir prometteur dans les cellules photovoltaïques, le stockage d'hydrogène, les capteurs, les batteries et les supercondensateurs. De plus, le graphène possède une surface spécifique théorique très élevée ($2630 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et un facteur de forme élevée (>100), il se présente ainsi comme un candidat idéal pour l'élaboration de nano-composites.

Du graphène de haute qualité peut être obtenu par voie micromécanique, par formation de couche mince (CVD) ou par croissance épitaxiale. Le rendement de ces trois méthodes reste faible (de l'ordre de quelques feuillets par procédé). Cependant, des recherches sont en cours pour accroître la production du graphène à l'aide de la croissance épitaxiale. Même à grande échelle, le graphène élaboré par cette technique sera sûrement réservé aux applications à fortes valeurs ajoutées comme l'électronique. Une quatrième voie qui serait mieux adaptée aux contraintes industrielles du point de vue du volume de production, est la modification chimique du graphite. Le graphite est une matière première idéale car c'est un composé bon marché et abondant. Il peut être considéré comme un empilement de feuillets de graphène. Ainsi, par voie chimique, les but est d'exfolier les feuillets du graphite pour obtenir du graphène, ce qui est généralement obtenu par une étape préalable d'oxydation du graphite (formation de GO). Cependant, le graphène obtenu par réduction du GO possède des défauts topographiques empêchant la charge obtenue d'atteindre une aussi bonne conductivité que du graphène pur. La modification chimique présente un gros avantage qui est la possibilité de fonctionnaliser la surface du GO avec des composés qui aideront à la dispersion de la charge dans une matrice polymère en améliorant les interactions charge-matrice.

La voie chimique passe généralement par une étape d'oxydation. Le graphite oxydé (GO) obtenu est fortement fonctionnalisé ($C_{\text{at}}/O_{\text{at}} \sim 2$). Il possède une structure lamellaire intercalée et les feuillets peuvent complètement s'exfolier dans l'eau et certains solvants polaires avec un apport d'énergie suffisant (par exemple avec les ultrasons). La composition chimique exacte du GO est encore en discussion dans la littérature. Celle qui semble décrire le mieux la composition chimique est celle de Lerf-Klinowski : présence de fonctions hydroxyle et époxyde en surface des feuillets et de fonctions acide carboxylique au bord des feuillets. De plus, des études de MET à haute résolution ont pu mettre en évidence la présence de trous et de zones graphitiques représentant respectivement 2 % et 16 % de la surface du feuillet de graphite oxydé. Le haut taux de fonctionnalisation du GO implique l'apparition de nombreuses « barrières » à la circulation des électrons, le rendant ainsi isolant électriquement. Une réduction thermique ou chimique sera alors nécessaire pour régénérer les propriétés de conductivité électrique. Dans la littérature, des méthodes de réduction alternatives à celles existantes sont recherchées pour éviter l'utilisation d'agents réducteurs toxiques comme l'hydrazine. Certaines alternatives comme l'utilisation de l'acide ascorbique, de la poudre d'aluminium ou l'application de micro-ondes ont déjà été proposées.

Un feuillet de GO est sujet à plusieurs types de réaction : les additions nucléophiles (essentiellement sur fonctions époxyde), les additions électrophiles (addition de d'aryle diazonium), les réactions de condensation type estérification et les additions radicalaires sur le squelette carboné (liaisons éthyléniques). Lors de la réduction chimique, pour éviter le ré-empilement des feuillets, des agents d'exfoliation interagissant essentiellement par interaction π - π peuvent être utilisés, comme le poly(styrène sulfate).

La dispersion de graphène réduit thermiquement (TRG) dans les matrices polymères a déjà été un sujet largement étudiée. Des seuils de percolation de l'ordre de 0,4 %wt et 2,0 %wt ont respectivement été obtenus dans des matrices polycarbonate ou polyuréthane. D'autres types de nano-charges dérivées du graphite sont déjà commercialisées : le graphite expansé (EG, facteur de forme ~ 20) et les nanoplaquettes de graphite (GNP, facteur de forme attendue ~ 1000).

Dans le cadre du projet ANR Macophène, nous nous sommes intéressés à deux types de matrices : une matrice élastomère type silicone et une matrice thermoplastique type polyoléfine. Dans les deux cas, l'incorporation de charges graphitiques conductrices améliore la conductivité électrique et thermique, l'imperméabilité à l'air et la stabilité thermique du nano-composite. Cependant, le taux de charge pouvant être incorporé est limité (~ 15 %wt) par une dégradation des propriétés mécaniques du matériau. L'incorporation de charges améliore le module de Young et les forces de traction mais ceci se fait au détriment de la ductilité et de la résistance aux impacts. Ainsi, dans le cadre de la réalisation de nano-composites, un compromis entre taux de charge et propriétés du nano-composite devra être trouvé suivant le cahier des charges de l'application du matériau fini.

Références Bibliographiques

- [1] **H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko**, *Graphene/Polymer Nanocomposites*, *Macromolecules*, 43 (2010) 6515-6530.
- [2] **P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mulhaupt**, *Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide*, *Macromolecular Rapid Communications*, 30 (2009) 316-327.
- [3] **M. Eizenberg and J. M. Blakely**, *Carbon Monolayer Phase Condensation on Ni(111)*, *Surface Science*, 82 (1979) 228-236.
- [4] **K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov**, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [5] **C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone**, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, *Science*, 321 (2008) 385-388.
- [6] **C. Gomez-Navarro, M. Burghard, and K. Kern**, *Elastic properties of chemically derived single graphene sheets*, *Nano Letters*, 8 (2008) 2045-2049.
- [7] **A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau**, *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*, *Nano Letters*, 8 (2008) 902-907.
- [8] **M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, and R. S. Ruoff**, *Graphene-Based Ultracapacitors*, *Nano Letters*, 8 (2008) 3498-3502.
- [9] **J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen**, *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*, *Nano Letters*, 8 (2008) 2458-2462.
- [10] **K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer**, *Ultrahigh electron mobility in suspended graphene*, *Solid State Communications*, 146 (2008) 351-355.
- [11] **K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim**, *Room-temperature quantum hall effect in graphene*, *Science*, 315 (2007) 1379.
- [12] **H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Y. Yang, J. W. Wang, Z. H. Lu, G. Y. Ji, and Z. Z. Yu**, *Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding*, *Polymer*, 51 (2010) 1191-1196.
- [13] **S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Graphene-based composite materials*, *Nature*, 442 (2006) 282-286.
- [14] **W. Zheng and S. C. Wong**, *Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites*, *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 225-235.
- [15] **J. Li and J. K. Kim**, *Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets*, *Composites Science and Technology*, 67 (2007) 2114-2120.

- [16] **S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, and R. B. Kaner**, *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*, *ACS Nano*, 4 (2010) 3845-3852.
- [17] **S. Bellucci**, *Carbon nanotubes: physics and applications*, *Physica Status Solidi (c)*, 2 (2005) 34-47.
- [18] **M. Meo and M. Rossi**, *Prediction of Young's modulus of single wall carbon nanotubes by molecular-mechanics based finite element modelling*, *Composites Science and Technology*, 66 (2006) 1597-1605.
- [19] **E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. E. Goodson, and H. J. Dai**, *Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature*, *Nano Letters*, 6 (2006) 96-100.
- [20] **T. Durkop, S. A. Getty, E. Cobas, and M. S. Fuhrer**, *Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes*, *Nano Letters*, 4 (2004) 35-39.
- [21] **J. K. Wassei and R. B. Kaner**, *Graphene, a promising transparent conductor*, *Materials Today*, 13 (2010) 52-59.
- [22] **S. Eigler**, *A new parameter based on graphene for characterizing transparent, conductive materials*, *Carbon*, 47 (2009) 2936-2939.
- [23] **Y. Si and E. T. Samulski**, *Synthesis of water soluble graphene*, *Nano Letters*, 8 (2008) 1679-1682.
- [24] **R. Zacharia, H. Ulbricht, and T. Hertel**, *Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons*, *Physical Review B*, 69 (2004).
- [25] **A. K. Geim and K. S. Novoselov**, *The rise of graphene*, *Nature Materials*, 6 (2007) 183-191.
- [26] **X. S. Li, W. W. Cai, J. H. An, S. Kim, J. Nah, D. X. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff**, *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*, *Science*, 324 (2009) 1312-1314.
- [27] **N. Kurra, A. A. Sagade, and G. U. Kulkarni**, *Ultrafast Direct Ablative Patterning of HOPG by Single Laser Pulses to Produce Graphene Ribbons*, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3836-3842.
- [28] **C. Berger, Z. M. Song, X. B. Li, X. S. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. B. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer**, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene*, *Science*, 312 (2006) 1191-1196.
- [29] **M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, and W. A. de Heer**, *Scalable templated growth of graphene nanoribbons on SiC*, *Nature Nanotechnology*, 5 (2010) 727-731.
- [30] **H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay**, *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 8535-8539.
- [31] **C. Gomez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, and U. Kaiser**, *Atomic Structure of Reduced Graphene Oxide*, *Nano Letters*, 10 (2010) 1144-1148.

- [32] **K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl**, *Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4467-4472.
- [33] **S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [34] **S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 155-158.
- [35] **G. X. Wang, X. P. Shen, B. Wang, J. Yao, and J. Park**, *Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets*, *Carbon*, 47 (2009) 1359-1364.
- [36] **X. C. Dong, Y. M. Shi, Y. Zhao, D. M. Chen, J. Ye, Y. G. Yao, F. Gao, Z. H. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, Y. X. Huang, P. Chen, and L. J. Li**, *Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration*, *Physical Review Letters*, 102 (2009).
- [37] **M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. M. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman**, *Liquid Phase Production of Graphene by Exfoliation of Graphite in Surfactant/Water Solutions*, *Journal of the American Chemical Society*, 131 (2009) 3611-3620.
- [38] **S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, and N. Tagmatarchis**, *Exfoliation and Chemical Modification Using Microwave Irradiation Affording Highly Functionalized Graphene*, *Acs Nano*, 4 (2010) 7499-7507.
- [39] **Mineralogical Society of America**. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/graphite.pdf>. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/graphite.pdf> . 2001.
Ref Type: Internet Communication
- [40] **S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R. C. Haddon**, *Solution properties of graphite and graphene*, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 7720-7721.
- [41] **A. Buscailhon, D. Dumas, and P. Parisot**, *Carbones et graphites*, *Dossier Techniques de l'Ingénieur*, (1984).
- [42] **M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito**, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1276-1291.
- [43] **Boucher, M. B.** <http://thecanadianencyclopedia.com/index.cfm?PgNm=TCE&Params=f1ARTf0010919>. The Canadian Encyclopedia . 2010.
Ref Type: Internet Communication
- [44] **U.S. Geological Survey**. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/>. U.S. Geological Survey . 2009.
Ref Type: Internet Communication

- [45] **Kopeliovich, D.** <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=graphite>. 2012.
Ref Type: Internet Communication
- [46] **Kalyoncu, R. S.** <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/graphite/310497.pdf>. 1997.
Ref Type: Internet Communication
- [47] **CERAM Research.** <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630# Synthetic Graphite>. 2002.
Ref Type: Internet Communication
- [48] **J. M. Stelman,** *Encyclopédie de sécurité et de sanyé au travail*, 2000.
- [49] **Z. J. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. P. Song, and B. Shao,** *An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder*, *Carbon*, 48 (2010) 1686-1689.
- [50] **J. F. Che, L. Y. Shen, and Y. H. Xiao,** *A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium: combination of reduction and dispersion*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1722-1727.
- [51] **Y. Y. Liang, D. Q. Wu, X. L. Feng, and K. Mullen,** *Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions*, *Advanced Materials*, 21 (2009) 1679-+.
- [52] **G. Otieno and J. Y. Kim,** *Conductive graphite/polyurethane composite films using amphiphilic reactive dispersant: Synthesis and characterization*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14 (2008) 187-193.
- [53] **G. H. Chen, D. J. Wu, W. U. Weng, and C. L. Wu,** *Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites*, *Carbon*, 41 (2003) 619-621.
- [54] **A. Celzard, J. F. Mareche, and G. Furdin,** *Surface area of compressed expanded graphite*, *Carbon*, 40 (2002) 2713-2718.
- [55] **L. M. Viculis, J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn, and R. B. Kaner,** *Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets*, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 974-978.
- [56] **Drzal, L. T. and Fukushima, H.** *Expanded Graphite and Products Produced Therefrom*. [US2004/0127621 A1]. 2004.
Ref Type: Patent
- [57] **S. Ansari and E. P. Giannelis,** *Functionalized Graphene Sheet-Poly(vinylidene fluoride) Conductive Nanocomposites*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 47 (2009) 888-897.
- [58] **Y. H. She, G. H. Chen, and D. J. Wu,** *Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite*, *Polymer International*, 56 (2007) 679-685.
- [59] **Y. C. Li and G. H. Chen,** *HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process*, *Polymer Engineering and Science*, 47 (2007) 882-888.
- [60] **K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal,** *Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite-polypropylene nanocomposites*, *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*, 38 (2007) 1675-1682.

- [61] **J. H. Lee, D. W. Shin, V. G. Makotchenko, A. S. Nazarov, V. E. Fedorov, Y. H. Kim, J. Y. Choi, J. M. Kim, and J. B. Yoo**, *One-Step Exfoliation Synthesis of Easily Soluble Graphite and Transparent Conducting Graphene Sheets*, *Advanced Materials*, 21 (2009) 4383-+.
- [62] **K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal**, *Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets*, *Carbon*, 45 (2007) 1446-1452.
- [63] **K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, and L. T. Drzal**, *The nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets and their influence on the crystal structure and electrical conductivity of polypropylene nanocomposites*, *Journal of Materials Science*, 43 (2008) 2895-2907.
- [64] **Y. F. Li, J. H. Zhu, S. Y. Wei, J. Ryu, L. Y. Sun, and Z. H. Guo**, *Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (2011) 1951-1959.
- [65] **M. A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, and C. Stirling**, *Characterisation of graphite nanoplatelets and the physical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites for thermal interface applications*, *Carbon*, 49 (2011) 4269-4279.
- [66] **Brodie B.C.**, *On the atomic weight of graphite*, *Philosophical Transactions Royal Society London*, 149 (1859) 249-259.
- [67] **W. S. Hummers and R. E. Offeman**, *Preparation of Graphitic Oxide*, *Journal of the American Chemical Society*, 80 (1958) 1339.
- [68] **Hummers, W. S. and William S.** *Preparation of Graphitic Acid*. [US 2,798,878]. 1957. USA.
Ref Type: Patent
- [69] **M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba**, *Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles*, *Carbon*, 42 (2004) 2929-2937.
- [70] **G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khalfin, Y. Cohen, and H. Bianco-Peled**, *Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide*, *Carbon*, 43 (2005) 641-649.
- [71] **C. Petit, M. Seredych, and T. J. Bandoz**, *Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption*, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 9176-9185.
- [72] **A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, and J. M. Tour**, *Pristine Graphite Oxide*, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 2815-2822.
- [73] **M. Herrera-Alonso, A. A. Abdala, M. J. McAllister, I. A. Aksay, and R. K. Prud'homme**, *Intercalation and stitching of graphite oxide with diaminoalkanes*, *Langmuir*, 23 (2007) 10644-10649.
- [74] **D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, C. M. Shin, and B. K. Kim**, *Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet*, *Polymer International*, 58 (2009) 412-417.
- [75] **A. B. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, and I. Dekany**, *Graphite oxide: Chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*, *Langmuir*, 19 (2003) 6050-6055.

- [76] **F. Barroso-Bujans, S. Cervený, R. Verdejo, J. J. del Val, J. M. Alberdi, A. Alegria, and J. Colmenero**, *Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation*, *Carbon*, 48 (2010) 1079-1087.
- [77] **J. Y. Jang, M. S. Kim, H. M. Jeong, and C. M. Shin**, *Graphite oxide/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by a novel method utilizing macroazoinitiator*, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 186-191.
- [78] **O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, and S. T. Nguyen**, *Electrically Conductive "Alkylated" Graphene Paper via Chemical Reduction of Amine-Functionalized Graphene Oxide Paper*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 892-+.
- [79] **R. Bissessur and S. F. Scully**, *Intercalation of solid polymer electrolytes into graphite oxide*, *Solid State Ionics*, 178 (2007) 877-882.
- [80] **Y. Geng, S. J. Wang, and J. K. Kim**, *Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (2009) 592-598.
- [81] **Chen W., Yan L., and Prakriti R. Bangal**, *Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves*, *Carbon*, 48 (2010) 1146-1152.
- [82] **J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, and N. R. Wilson**, *The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (2011) 3173-3177.
- [83] **T. Szabo, O. Berkesi, and I. Dekany**, *DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide*, *Carbon*, 43 (2005) 3186-3189.
- [84] **H. K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M. H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C. W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee**, *Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 1362-1366.
- [85] **W. W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stadermann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. X. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. H. An, D. M. Chen, and R. S. Ruoff**, *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of C-13-labeled graphite oxide*, *Science*, 321 (2008) 1815-1817.
- [86] **T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dekany**, *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) 2740-2749.
- [87] **M. Mermoux, Y. Chabre, and A. Rousseau**, *Ftir and C-13 Nmr-Study of Graphite Oxide*, *Carbon*, 29 (1991) 469-474.
- [88] **K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla**, *Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide*, *Nano Letters*, 9 (2009) 1058-1063.
- [89] **D. W. Boukhvalov and M. I. Katsnelson**, *Modeling of graphite oxide*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10697-10701.
- [90] **R. J. W. E. Lahaye, H. K. Jeong, C. Y. Park, and Y. H. Lee**, *Density functional theory study of graphite oxide for different oxidation levels*, *Physical Review B*, 79 (2009).

- [91] **W. H. Zhang, V. Carravetta, O. Plekan, V. Feyer, R. Richter, M. Coreno, and K. C. Prince**, *Electronic structure of aromatic amino acids studied by soft x-ray spectroscopy*, *Journal of Chemical Physics*, 131 (2009).
- [92] **A. Lerf, H. Y. He, M. Forster, and J. Klinowski**, *Structure of graphite oxide revisited*, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 4477-4482.
- [93] **H. Y. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf**, *A new structural model for graphite oxide*, *Chemical Physics Letters*, 287 (1998) 53-56.
- [94] **W. Gao, L. B. Alemany, L. J. Ci, and P. M. Ajayan**, *New insights into the structure and reduction of graphite oxide*, *Nature Chemistry*, 1 (2009) 403-408.
- [95] **S. Park and R. S. Ruoff**, *Chemical methods for the production of graphenes*, *Nature Nanotechnology*, 4 (2009) 217-224.
- [96] **A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper**, *Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering*, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 22328-22338.
- [97] **H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi, and H. L. Lee**, *Structures of thermally and chemically reduced graphene*, *Materials Letters*, 64 (2010) 357-360.
- [98] **J. T. Paci, T. Belytschko, and G. C. Schatz**, *Computational studies of the structure, behavior upon heating, and mechanical properties of graphite oxide*, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 18099-18111.
- [99] **J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon**, *Graphene oxide dispersions in organic solvents*, *Langmuir*, 24 (2008) 10560-10564.
- [100] **M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, and S. Nutt**, *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites*, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 7098-7105.
- [101] **Y. X. Xu, H. Bai, G. W. Lu, C. Li, and G. Q. Shi**, *Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 5856-+.
- [102] **E. Y. Choi, T. H. Han, J. H. Hong, J. E. Kim, S. H. Lee, H. W. Kim, and S. O. Kim**, *Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1907-1912.
- [103] **A. Dideykin, A. E. Aleksenskiy, D. Kirilenko, P. Brunkov, V. Goncharov, M. Baidakova, D. Sakseev, and A. Y. Vul'**, *Monolayer graphene from graphite oxide*, *Diamond and Related Materials*, 20 (2011) 105-108.
- [104] **B. S. Kong, H. W. Yoo, and H. T. Jung**, *Electrical Conductivity of Graphene Films with a Poly(allylamine hydrochloride) Supporting Layer*, *Langmuir*, 25 (2009) 11008-11013.
- [105] **S. Park, J. H. An, R. D. Piner, I. Jung, D. X. Yang, A. Velamakanni, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Aqueous Suspension and Characterization of Chemically Modified Graphene Sheets*, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 6592-6594.

- [106]X. Y. Qi, K. Y. Pu, X. Z. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey, W. Huang, and H. Zhang, *Conjugated-Polyelectrolyte-Functionalized Reduced Graphene Oxide with Excellent Solubility and Stability in Polar Solvents*, *Small*, 6 (2010) 663-669.
- [107]W. Jiang, G. Nadeau, K. Zaghbi, and K. Kinoshita, *Thermal analysis of the oxidation of natural graphite - effect of particle size*, *Thermochimica Acta*, 351 (2000) 85-93.
- [108]Y. Q. Han and Y. Lu, *Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites*, *Composites Science and Technology*, 69 (2009) 1231-1237.
- [109]T. Szabo, E. Tombacz, E. Illes, and I. Dekany, *Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides*, *Carbon*, 44 (2006) 537-545.
- [110]S. Park, J. H. An, I. W. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. S. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, *Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents*, *Nano Letters*, 9 (2009) 1593-1597.
- [111]J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W. F. Hwang, and J. M. Tour, *Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 16201-16206.
- [112]S. Ansari, A. Kelarakis, L. Estevez, and E. P. Giannelis, *Oriented Arrays of Graphene in a Polymer Matrix by in situ Reduction of Graphite Oxide Nanosheets*, *Small*, 6 (2010) 205-209.
- [113]S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets*, *Carbon*, 44 (2006) 3342-3347.
- [114]I. Jung, D. A. Field, N. J. Clark, Y. W. Zhu, D. X. Yang, R. D. Piner, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Geisler, C. A. Ventrice, and R. S. Ruoff, *Reduction Kinetics of Graphene Oxide Determined by Electrical Transport Measurements and Temperature Programmed Desorption*, *Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 18480-18486.
- [115]S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, and R. B. Kaner, *A chemical route to graphene for device applications*, *Nano Letters*, 7 (2007) 3394-3398.
- [116]V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, and S. K. Manohar, *All-Organic Vapor Sensor Using Inkjet-Printed Reduced Graphene Oxide*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 49 (2010) 2154-2157.
- [117]R. C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 69th ed.*, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL 1988.
- [118]D. F. Shiver and P. W. Atkins, *Chimie Inorganique*, DeBoeck Université, 2001.
- [119]M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 4396-4404.
- [120]Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Adamson, D. H., and Abdala, A. A. *Thermally exfoliated graphite oxide*. Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Adamson, D. H., and Abdala, A. A. PCT/US2006/038476[WO 2007/047084 A2]. 26-4-2007. USA.
Ref Type: Patent

- [121] **Aksay, I. A., Milius, D. L., Korkut, S., and Prud'homme, R. K.** *Functionalized graphene sheets having high carbon to oxygen ratios.* [WO2009134492 (A2)]. 2009. US.
Ref Type: Patent
- [122] **R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi, and S. Lizzit,** *Dual Path Mechanism in the Thermal Reduction of Graphene Oxide,* Journal of the American Chemical Society, 133 (2011) 17315-17321.
- [123] **T. Sun, S. Fabris, and S. Baroni,** *Surface Precursors and Reaction Mechanisms for the Thermal Reduction of Graphene Basal Surfaces Oxidized by Atomic Oxygen,* Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 4730-4737.
- [124] **H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. L. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko,** *Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods,* Polymer, 52 (2011) 1837-1846.
- [125] **Z. L. Wang, D. Xu, Y. Huang, Z. Wu, L. M. Wang, and X. B. Zhang,** *Facile, mild and fast thermal-decomposition reduction of graphene oxide in air and its application in high-performance lithium batteries,* Chemical Communications, 48 (2012) 976-978.
- [126] **C. Nethravathi and M. Rajamathi,** *Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide,* Carbon, 46 (2008) 1994-1998.
- [127] **Z. Y. Lin, Y. G. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li, and C. P. Wong,** *Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide,* Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 14819-14825.
- [128] **W. F. Chen and L. F. Yan,** *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure,* Nanoscale, 2 (2010) 559-563.
- [129] **K. H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan, and C. W. Macosko,** *Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide,* Acs Nano, 5 (2011) 1253-1258.
- [130] **X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li, X. Y. Li, S. L. Wang, G. L. Zhang, and F. B. Zhang,** *Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation,* Advanced Materials, 20 (2008) 4490-4493.
- [131] **H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, and Y. Chen,** *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors,* Acs Nano, 2 (2008) 463-470.
- [132] **H. P. Viet, V. C. Tran, S. H. Hur, E. Oh, E. J. Kim, E. W. Shin, and J. S. Chung,** *Chemical functionalization of graphene sheets by solvothermal reduction of a graphene oxide suspension in N-methyl-2-pyrrolidone,* Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 3371-3377.
- [133] **M. F. Cai and R. B. Smart,** *Quantitative-Analysis of N-Methyl-2-Pyrrolidinone in Coal Extracts by Tga-Ftir,* Energy & Fuels, 7 (1993) 52-56.
- [134] **Z. W. Wang, M. D. Shirley, S. T. Meikle, R. L. D. Whitby, and S. V. Mikhalovsky,** *The surface acidity of acid oxidised multi-walled carbon nanotubes and the influence of in-situ generated fulvic acids on their stability in aqueous dispersions,* Carbon, 47 (2009) 73-79.
- [135] **S. Fogden, R. Verdejo, B. Cottam, and M. Shaffer,** *Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris,* Chemical Physics Letters, 460 (2008) 162-167.

- [136] **Z. H. Wu, C. U. Pittman, and S. D. Gardner**, *Nitric-Acid Oxidation of Carbon-Fibers and the Effects of Subsequent Treatment in Refluxing Aqueous Naoh*, *Carbon*, 33 (1995) 597-605.
- [137] **X. C. Dong, C. Y. Su, W. J. Zhang, J. W. Zhao, Q. D. Ling, W. Huang, P. Chen, and L. J. Li**, *Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (2010) 2164-2169.
- [138] **T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and L. C. Brinson**, *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 327-331.
- [139] **Y. V. Syurik, M. G. Ghislandi, E. E. Tkalya, G. Paterson, D. McGrouther, O. A. Ageev, and J. Loos**, *Graphene Network Organisation in Conductive Polymer Composites*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213 (2012) 1251-1258.
- [140] **H. X. Chang, G. F. Wang, A. Yang, X. M. Tao, X. Q. Liu, Y. D. Shen, and Z. J. Zheng**, *A Transparent, Flexible, Low-Temperature, and Solution-Processible Graphene Composite Electrode*, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 2893-2902.
- [141] **A. C. Courbaron Gilbert, N. E. El Bounia, E. Péré, L. Billon, and C. Derail**, *Dispersion improvement of carbon nanotubes in epoxy resin using amphiphilic block copolymers*, *Advanced Materials Research*, 112 (2010) 29-36.
- [142] **S. Chakraborty, J. Chattopadhyay, W. H. Guo, and W. E. Billups**, *Functionalization of potassium graphite*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 46 (2007) 4486-4488.
- [143] **S. Chakraborty, W. H. Guo, R. H. Hauge, and W. E. Billups**, *Reductive alkylation of fluorinated graphite*, *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 3134-3136.
- [144] **J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, S. Chakraborty, J. H. Kang, P. J. Loos, K. F. Kelly, H. K. Schmidt, and W. E. Billups**, *Exfoliated soluble graphite*, *Carbon*, 47 (2009) 2945-2949.
- [145] **J. M. Englert, K. C. Knirsch, C. Dotzer, B. Butz, F. Hauke, E. Spiecker, and A. Hirsch**, *Functionalization of graphene by electrophilic alkylation of reduced graphite*, *Chemical Communications*, 48 (2012) 5025-5027.
- [146] **K. A. Worsley, P. Ramesh, S. K. Mandal, S. Niyogi, M. E. Itkis, and R. C. Haddon**, *Soluble graphene derived from graphite fluoride*, *Chemical Physics Letters*, 445 (2007) 51-56.
- [147] **A. Catheline, L. Ortolani, V. Morandi, M. Melle-Franco, C. Drummond, C. Zakri, and A. Penicaud**, *Solutions of fully exfoliated individual graphene flakes in low boiling point solvents*, *Soft Matter*, 8 (2012) 7882-7887.
- [148] **A. Catheline, C. Valles, C. Drummond, L. Ortolani, V. Morandi, M. Marcaccio, M. Iurlo, F. Paolucci, and A. Penicaud**, *Graphene solutions*, *Chemical Communications*, 47 (2011) 5470-5472.
- [149] **C. Valles, C. Drummond, H. Saadaoui, C. A. Furtado, M. He, O. Roubeau, L. Ortolani, M. Monthieux, and A. Penicaud**, *Solutions of Negatively Charged Graphene Sheets and Ribbons*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 15802-+.
- [150] **X. Zhong, J. Jin, S. W. Li, Z. Y. Niu, W. Q. Hu, R. Li, and J. T. Ma**, *Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene*, *Chemical Communications*, 46 (2010) 7340-7342.

- [151] **S. Vadukumpully, J. Gupta, Y. P. Zhang, G. Q. Xu, and S. Valiyaveetil**, *Functionalization of surfactant wrapped graphene nanosheets with alkylazides for enhanced dispersibility*, *Nanoscale*, 3 (2011) 303-308.
- [152] **J. F. Shen, M. Shi, H. W. Ma, B. Yan, N. Li, Y. Z. Hu, and M. X. Ye**, *Synthesis of hydrophilic and organophilic chemically modified graphene oxide sheets*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 352 (2010) 366-370.
- [153] **G. X. Wang, B. Wang, J. Park, J. Yang, X. P. Shen, and J. Yao**, *Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method*, *Carbon*, 47 (2009) 68-72.
- [154] **Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides*, *Carbon*, 45 (2007) 1005-1012.
- [155] **H. F. Yang, F. H. Li, C. S. Shan, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, and A. Ivaska**, *Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement*, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 4632-4638.
- [156] **Y. Matsuo, Y. Nishino, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes*, *Carbon*, 45 (2007) 1384-1390.
- [157] **H. F. Yang, C. S. Shan, F. H. Li, D. X. Han, Q. X. Zhang, and L. Niu**, *Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid*, *Chemical Communications*, (2009) 3880-3882.
- [158] **C. S. Shan, H. F. Yang, D. X. Han, Q. X. Zhang, A. Ivaska, and L. Niu**, *Water-Soluble Graphene Covalently Functionalized by Biocompatible Poly-L-lysine*, *Langmuir*, 25 (2009) 12030-12033.
- [159] **L. Q. Xu, W. J. Yang, K. G. Neoh, E. T. Kang, and G. D. Fu**, *Dopamine-Induced Reduction and Functionalization of Graphene Oxide Nanosheets*, *Macromolecules*, 43 (2010) 8336-8339.
- [160] **S. M. Kang, S. Park, D. Kim, S. Y. Park, R. S. Ruoff, and H. Lee**, *Simultaneous Reduction and Surface Functionalization of Graphene Oxide by Mussel-Inspired Chemistry*, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 108-112.
- [161] **T. Kuila, P. Khanra, S. Bose, N. H. Kim, B. C. Ku, B. Moon, and J. H. Lee**, *Preparation of water-dispersible graphene by facile surface modification of graphite oxide*, *Nanotechnology*, 22 (2011).
- [162] **M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, and S. Nutt**, *Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1982-1992.
- [163] **D. D. Zhang, S. Z. Zu, and B. H. Han**, *Inorganic-organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets*, *Carbon*, 47 (2009) 2993-3000.
- [164] **C. Xu, X. D. Wu, J. W. Zhu, and X. Wang**, *Synthesis of amphiphilic graphite oxide*, *Carbon*, 46 (2008) 386-389.
- [165] **H. T. Hu, X. B. Wang, J. C. Wang, F. M. Liu, M. Zhang, and C. H. Xu**, *Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics*, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2637-2642.

- [166] **C. H. Xu, X. B. Wang, J. C. Wang, H. T. Hu, and L. Wan**, *Synthesis and photoelectrical properties of beta-Cyclodextrin functionalized graphene materials with high bio-recognition capability*, *Chemical Physics Letters*, 498 (2010) 162-167.
- [167] **Y. F. Xu, Z. B. Liu, X. L. Zhang, Y. Wang, J. G. Tian, Y. Huang, Y. F. Ma, X. Y. Zhang, and Y. S. Chen**, *A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property*, *Advanced Materials*, 21 (2009) 1275-+.
- [168] **Y. J. Guo, S. J. Guo, J. T. Ren, Y. M. Zhai, S. J. Dong, and E. K. Wang**, *Cyclodextrin Functionalized Graphene Nanosheets with High Supramolecular Recognition Capability: Synthesis and Host-Guest Inclusion for Enhanced Electrochemical Performance (vol 4, pg 4001, 2010)*, *Acs Nano*, 4 (2010) 5512.
- [169] **J. F. Shen, B. Yan, M. Shi, H. W. Ma, N. Li, and M. X. Ye**, *Synthesis of graphene oxide-based biocomposites through diimide-activated amidation*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 356 (2011) 543-549.
- [170] **Y. Matsuo, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Silylation of graphite oxide*, *Carbon*, 42 (2004) 2117-2119.
- [171] **Y. Matsuo, T. Tabata, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Preparation and characterization of silylated graphite oxide*, *Carbon*, 43 (2005) 2875-2882.
- [172] **M. C. Hsiao, S. H. Liao, M. Y. Yen, P. I. Liu, N. W. Pu, C. A. Wang, and C. C. M. Ma**, *Preparation of Covalently Functionalized Graphene Using Residual Oxygen-Containing Functional Groups*, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2 (2010) 3092-3099.
- [173] **H. K. He and C. Gao**, *General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry*, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 5054-5064.
- [174] **T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee**, *Chemical functionalization of graphene and its applications*, *Progress in Materials Science*, 57 (2012) 1061-1105.
- [175] **Y. Lin, J. Jin, and M. Song**, *Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide*, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3455-3461.
- [176] **Z. Liu, J. T. Robinson, X. M. Sun, and H. J. Dai**, *PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 10876-+.
- [177] **X. D. Zhuang, Y. Chen, G. Liu, P. P. Li, C. X. Zhu, E. T. Kang, K. G. Neoh, B. Zhang, J. H. Zhu, and Y. X. Li**, *Conjugated-Polymer-Functionalized Graphene Oxide: Synthesis and Nonvolatile Rewritable Memory Effect*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 1731-+.
- [178] **H. J. Salavagione, M. A. Gomez, and G. Martinez**, *Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol)*, *Macromolecules*, 42 (2009) 6331-6334.
- [179] **X. J. Xu, Q. Y. Luo, W. Lv, Y. Q. Dong, Y. Lin, Q. H. Yang, A. G. Shen, D. W. Pang, J. M. Hu, J. G. Qin, and Z. Li**, *Functionalization of Graphene Sheets by Polyacetylene: Convenient Synthesis and Enhanced Emission*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212 (2011) 768-773.
- [180] **C. A. G. N. Montalbetti and V. Falque**, *Amide bond formation and peptide coupling*, *Tetrahedron*, 61 (2005) 10827-10852.

- [181] **T. A. Pham, N. A. Kumar, and Y. T. Jeong**, *Covalent functionalization of graphene oxide with polyglycerol and their use as templates for anchoring magnetic nanoparticles*, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 2028-2036.
- [182] **X. Zhao, Q. H. Zhang, D. J. Chen, and P. Lu**, *Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites*, *Macromolecules*, 43 (2010) 2357-2363.
- [183] **W. P. Wang and C. Y. Pan**, *Preparation and characterization of polystyrene/graphite composite prepared by cationic grafting polymerization*, *Polymer*, 45 (2004) 3987-3995.
- [184] **K. Scully and R. Bissessur**, *Decomposition kinetics of nylon-6/graphite and nylon-6/graphite oxide composites*, *Thermochimica Acta*, 490 (2009) 32-36.
- [185] **A. V. Raghu, Y. R. Lee, H. M. Jeong, and C. M. Shin**, *Preparation and Physical Properties of Waterborne Polyurethane/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209 (2008) 2487-2493.
- [186] **D. Y. Cai, K. Yusoh, and M. Song**, *The mechanical properties and morphology of a graphite oxide nanoplatelet/polyurethane composite*, *Nanotechnology*, 20 (2009).
- [187] **L. Hua, W. H. Kai, Z. C. Liang, and Y. Inoue**, *Polyester/Organo-Graphite Oxide Composite: Effect of Organically Surface Modified Layered Graphite on Structure and Physical Properties of Poly(epsilon-caprolactone)*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 48 (2010) 294-301.
- [188] **A. Loiseau and J. F. Tassin**, *Model nanocomposites based on laponite and poly(ethylene oxide): Preparation and rheology*, *Macromolecules*, 39 (2006) 9185-9191.
- [189] **G. H. Chen, W. G. Weng, D. J. Wu, and C. L. Wu**, *PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties*, *European Polymer Journal*, 39 (2003) 2329-2335.
- [190] **I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner**, *Excluded Volume and Its Relation to the Onset of Percolation*, *Physical Review B*, 30 (1984) 3933-3943.
- [191] **K. P. Sau, T. K. Chaki, and D. Khastgir**, *Electrical and mechanical properties of conducting carbon black filled composites based on rubber and rubber blends*, *Journal of Applied Polymer Science*, 71 (1999) 887-895.
- [192] **B. Ozbas, C. D. O'Neill, R. A. Register, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and D. H. Adamson**, *Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 50 (2012) 910-916.
- [193] **G. J. Hu, C. G. Zhao, S. M. Zhang, M. S. Yang, and Z. G. Wang**, *Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes*, *Polymer*, 47 (2006) 480-488.
- [194] **R. Verdejo, C. Saiz-Arroyo, J. Carretero-Gonzalez, F. Barroso-Bujans, M. A. Rodriguez-Perez, and M. A. Lopez-Manchado**, *Physical properties of silicone foams filled with carbon nanotubes and functionalized graphene sheets*, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 2790-2797.
- [195] **M. Kujawski, J. D. Pearse, and E. Smela**, *Elastomers filled with exfoliated graphite as compliant electrodes*, *Carbon*, 48 (2010) 2409-2417.

- [196] **W. Zheng, X. H. Lu, and S. C. Wong**, *Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene*, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004) 2781-2788.
- [197] **S. Kim, I. Do, and L. T. Drzal**, *Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294 (2009) 196-205.
- [198] **J. W. Shen, X. M. Chen, and W. Y. Huang**, *Structure and electrical properties of grafted polypropylene/graphite nanocomposites prepared by solution intercalation*, *Journal of Applied Polymer Science*, 88 (2003) 1864-1869.
- [199] **J. R. Potts, S. H. Lee, T. M. Alam, J. An, M. D. Stoller, R. D. Piner, and R. S. Ruoff**, *Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization*, *Carbon*, 49 (2011) 2615-2623.
- [200] **H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko**, *Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity*, *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 3441-3450.
- [201] **H. Kim and C. W. Macosko**, *Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites*, *Macromolecules*, 41 (2008) 3317-3327.
- [202] **H. Kim and C. W. Macosko**, *Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites*, *Polymer*, 50 (2009) 3797-3809.
- [203] **M. Yoonessi and J. R. Gaier**, *Highly Conductive Multifunctional Graphene Polycarbonate Nanocomposites*, *Acs Nano*, 4 (2010) 7211-7220.
- [204] **Adamson, D. H., Aksay, I. A., Ozbas, B., Prud'homme, R. K., and Register, R. A.** *Functional graphene-rubber nanocomposites*. [WO2008045778]. 2008.
Ref Type: Patent
- [205] **K. H. Liao, Y. Q. Qian, and C. W. Macosko**, *Ultralow percolation graphene/polyurethane acrylate nanocomposites*, *Polymer*, 53 (2012) 3756-3761.
- [206] **W. G. Weng, G. H. Chen, D. J. Wu, and W. L. Yan**, *HDPE/expanded graphite electrically conducting composite*, *Composite Interfaces*, 11 (2004) 131-143.
- [207] **X. M. Chen, J. W. Shen, and W. Y. Huang**, *Novel electrically conductive polypropylene/graphite nanocomposites*, *Journal of Materials Science Letters*, 21 (2002) 213-214.
- [208] **X. M. Chen and J. W. Shen**, *Study on maleic anhydride grafted polypropylene/graphite electrically conductive nanocomposites*, *Acta Polymerica Sinica*, (2002) 331-335.
- [209] **Y. X. Pan, Z. Z. Yu, Y. C. Ou, and G. H. Hu**, *A new process of fabricating electrically conducting nylon 6/graphite nanocomposites via intercalation polymerization*, *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics*, 38 (2000) 1626-1633.
- [210] **X. L. Wang and W. Q. Dou**, *Preparation of graphite oxide (GO) and the thermal stability of silicone rubber/GO nanocomposites*, *Thermochimica Acta*, 529 (2012) 25-28.
- [211] **Y. Li and C. P. Wong**, *Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications*, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 51 (2006) 1-35.

- [212] **R. Verdejo, F. Barroso-Bujans, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. de Saja, and M. A. Lopez-Manchado**, *Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites*, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 2221-2226.
- [213] **L. J. Romasanta, M. Hernandez, M. A. Lopez-Manchado, and R. Verdejo**, *Functionalised graphene sheets as effective high dielectric constant fillers*, *Nanoscale Research Letters*, 6 (2011).
- [214] **D. T. Beruto, M. Capurro, and G. Marro**, *Piezoresistance behavior of silicone-graphite composites in the proximity of the electric percolation threshold*, *Sensors and Actuators A-Physical*, 117 (2005) 301-308.
- [215] **S. D. Burnside and E. P. Giannelis**, *Synthesis and Properties of New Poly(Dimethylsiloxane) Nanocomposites*, *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 1597-1600.
- [216] **M. A. Raza, A. V. K. Westwood, A. P. Brown, and C. Stirling**, *Texture, transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/silicone composites produced by three roll mill*, *Composites Science and Technology*, 72 (2012) 467-475.
- [217] **K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, and I. J. Chung**, *Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites*, *Polymer*, 42 (2001) 9819-9826.
- [218] **T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee**, *Effect of functionalized graphene on the physical properties of linear low density polyethylene nanocomposites*, *Polymer Testing*, 31 (2012) 31-38.
- [219] **L. W. Wang, J. B. Hong, and G. H. Chen**, *Comparison Study of Graphite Nanosheets and Carbon Black as Fillers for High Density Polyethylene*, *Polymer Engineering and Science*, 50 (2010) 2176-2181.
- [220] **Y. Ishigure, S. Iijima, H. Ito, T. Ota, H. Unuma, M. Takahashi, Y. Hikichi, and H. Suzuki**, *Electrical and elastic properties of conductor-polymer composites*, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 2979-2985.
- [221] **Q. Yuan and D. Y. Wu**, *Low Percolation Threshold and High Conductivity in Carbon Black Filled Polyethylene and Polypropylene Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 3527-3534.
- [222] **P. Xiao, M. Xiao, and K. C. Gong**, *Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique*, *Polymer*, 42 (2001) 4813-4816.
- [223] **F. D. Fim, J. M. Guterres, N. R. S. Basso, and G. B. Galland**, *Polyethylene/Graphite Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization*, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 48 (2010) 692-698.
- [224] **M. Alexandre, M. Pluta, P. Dubois, and R. Jerome**, *Metallocene catalyzed polymerization of ethylene in the presence of graphite. 1 - Synthesis and characterization of the composites*, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (2001) 2239-2246.
- [225] **M. Pluta, M. Alexandre, S. Blacher, P. Dubois, and R. Jerome**, *Metallocene-catalyzed polymerization of ethylene in the presence of graphite. II. Structure and electrical properties of the composites*, *Polymer*, 42 (2001) 9293-9300.

Chapitre II : Fonctionnalisation du graphite oxydé et sa dispersion dans une matrice silicone

Sommaire

Introduction.....	96
II.A. Synthèse du graphite oxydé (GO)	96
II.A.1. Conditions expérimentales	96
II.A.2. Caractérisation du GO	98
II.B. Greffage d'un PDMS sur le GO via une réaction d'hydrosilylation	105
II.B.1. Greffage du GO par hydrolyse/condensation d'un triméthoxysilane vinylique	105
II.B.1.a) Greffage du (3-acryloxypropyl) triméthoxysilane (APTMS) par hydrolyse-condensation sur le GO	106
II.B.1.b) Greffage du triméthoxy(7-octen-1-yl)silane (TMOS) par hydrolyse/condensation sur le GO	112
II.B.2. Réaction d'hydrosilylation d'un PDMS fonctionnalisé « Si-H » sur un GO fonctionnalisé alcène	119
II.C. Greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane sur le GO	125
II.D. Tests de stabilité dans des PDMS de faible viscosité	128
II.D.1. Dispersion des charges dans une huile silicone	128
II.D.2. Etude rhéologique de suspensions de PDMS/GO et PDMS/GO-APTMS [54]	129
Conclusion	133
Références Bibliographiques	135

Introduction

Les méthodes d'obtention du graphène sont nombreuses. Les différentes publications indiquent que celle qui semble la mieux adaptée aux attentes de l'industrie des nano-composites est la voie basée sur la modification chimique du graphite ; cette voie peut permettre l'obtention de graphène en grande quantité. Le coût du procédé peut cependant être fortement variable, suivant les méthodes de traitement utilisées. Par ailleurs, dans le cadre d'applications où le graphène est utilisé en tant que nano-charge, il est intéressant de pouvoir améliorer l'affinité de la charge en modifiant sa surface. Ceci peut être effectué à partir de nano-feuillets fonctionnalisés.

Pour notre étude nous avons utilisé le graphite oxydé (GO) comme intermédiaire de synthèse. Ce composé présente un grand intérêt vis-à-vis de la modification chimique car il possède des fonctions variées (époxyde, hydroxyle, acide carboxylique) qui peuvent être modifiées à partir de réactions simples. De plus ce composé peut être facilement dispersé à l'état de mono-feuillets dans de l'eau ou d'autres solvants polaires.

La dispersion du GO dans une matrice silicone représente cependant un réel défi de par sa nature polaire et fortement hydrophile. Afin d'améliorer l'affinité de la charge pour une matrice silicone, la modification du GO est nécessaire. Pour cela, nous avons réalisé le greffage du PDMS sur le GO par deux voies de synthèse. Nous avons tout d'abord effectué une réaction d'hydrosilylation, puis une réaction d'hydrolyse-condensation d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane.

II.A. Synthèse du graphite oxydé (GO)

Trois voies de synthèse sont présentes dans la littérature (Chapitre I.A.2.d)) qui font toutes trois appel à des mélanges différents d'oxydants forts. Nous avons choisi d'utiliser la méthode Hummers qui présente les conditions expérimentales les moins dangereuses. Contrairement à la méthode Staudenmaier dans laquelle se forme du dioxyde de chlore, il n'y a pas la formation de sous-produits explosifs. De plus, la méthode Hummers est celle qui présente le temps de réaction le plus court, c'est-à-dire de quelques heures contre plusieurs jours pour la méthode de Brodie.

II.A.1. Conditions expérimentales

Conformément à la méthode de Hummers [1,2], l'oxydation du graphite a été réalisée en présence d'un mélange de permanganate de potassium et d'acide sulfurique concentré. Afin de limiter les risques de sécurité pour l'opérateur, un réacteur OptimaxTM de Mettler Toledo a été financé par la société Hutchinson (Figure 1).

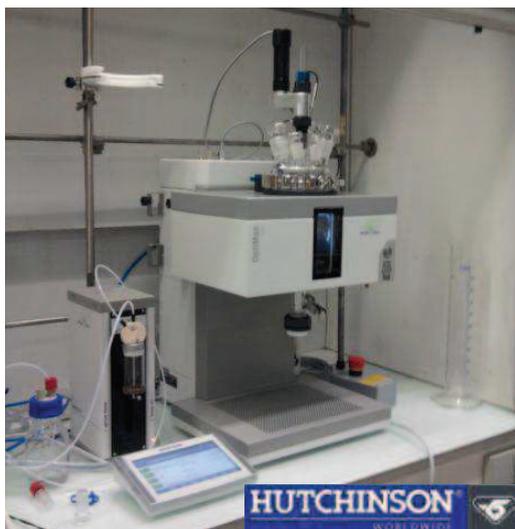
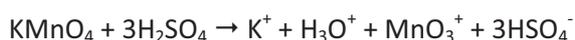


Figure 1 : Photographie de l'installation Optimax™

Cette synthèse étant fortement exothermique, l'emballement de la réaction représente l'un des risques majeurs de sécurité. Grâce au système de régulation thermique basé sur l'effet Peltier, le milieu réactionnel peut être très rapidement refroidi et un éventuel emballement facilement maîtrisé. Le réacteur assure ainsi une bonne maîtrise et un suivi efficace des conditions expérimentales (température du milieu, température de l'enveloppe, vitesse de rotation...).

Le graphite a été fourni par Timcal Graphite & Carbon. C'est un graphite synthétique primaire qui possède une haute pureté (0,03 % de cendre), une densité apparente de 0,073 g/mL et une surface spécifique déterminée par BET de 16 m².g⁻¹. Il possède une granulométrie d50 de 3,2 µm.

Pour réaliser la synthèse d'oxydation, 7,15 g de graphite en poudre est ajouté dans le réacteur lorsque l'enveloppe a atteint 0°C. 325,45 g d'acide sulfurique sont ensuite ajoutés. Une fois que ce mélange a atteint 0°C, 3,77 g de NaNO₃ sont ajoutés, suivis de 22,53 g de KMnO₄. Le milieu réactionnel est opaque de couleur marron et présente une couche d'une huile verte en surface. Dans un milieu d'acide sulfurique concentré, le permanganate de potassium subit la réaction acido-basique suivante (Équation 1).

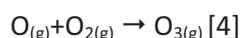


Équation 1 : Réaction acido-basique entre le permanganate de potassium et l'acide sulfurique concentré [3]

Le milieu est ensuite chauffé doucement à 35°C car un chauffage trop rapide entrainerait l'emballement de la synthèse. Une fois le milieu stabilisé à cette température, il est laissé sous agitation pendant 30 min. On peut observer, lorsque le milieu atteint environ 30°C, un épaissement du milieu. En présence d'eau (l'humidité de l'air suffit), le MnO₃⁺ peut, en plus d'oxyder le graphite, se dégrader en heptoxyde de manganèse Mn₂O₇. Ce dernier se dégrade en dioxyde de manganèse en dégageant des atomes d'oxygène suivant l'équation :



Les atomes d'oxygène créés peuvent se transformer en ozone suivant la réaction :



L'ozone ainsi formé est également un agent oxydant fort qui peut réagir avec le graphite.

L'étape suivante consiste à ajouter graduellement 188 mL d'eau, ce qui s'accompagne d'une grande augmentation de température jusqu'à 98°C. Lors de cette opération, des vapeurs roses, puis marron,

se dégagent par formation de HMnO_4 [4]. Après 15 min d'agitation à 98°C , une trempe est effectuée avec 750 mL d'eau, suivie d'un dernier ajout de 75,15 g d'une solution à 35 wt% de peroxyde d'hydrogène afin de neutraliser les derniers agents d'oxydation. Le GO est alors centrifugé et lavé en deux temps. Dans un premier temps, afin d'éliminer les ions SO_4^{2-} , il est lavé à l'aide d'une solution de HCl à 5 wt% jusqu'à ce que quelques gouttes du surnageant ne forment plus de précipité de BaSO_4 dans une solution de BaCl_2 . Dans un deuxième temps, le GO est lavé avec de l'eau permutée jusqu'à obtenir un pH neutre du surnageant de centrifugation.

II.A.2. Caractérisation du GO

D'après le modèle de Lerf-Klinowski, le GO ainsi synthétisé possède essentiellement des fonctions hydroxyle et époxyde en surface des feuillets ainsi que des fonctions acide carboxylique sur les bords (Figure 2). Néanmoins la composition exacte du GO est toujours en discussion dans la littérature (cf. Chapitre 1.C.1.1).

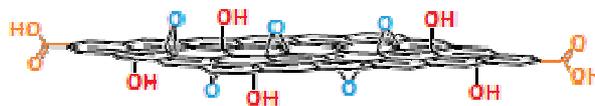


Figure 2 : Exemple de composition chimique du GO [5]

Par analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, il est possible d'estimer la morphologie cristallographique du graphite initial, ainsi que la distance interlamellaire du GO (Figure 3).

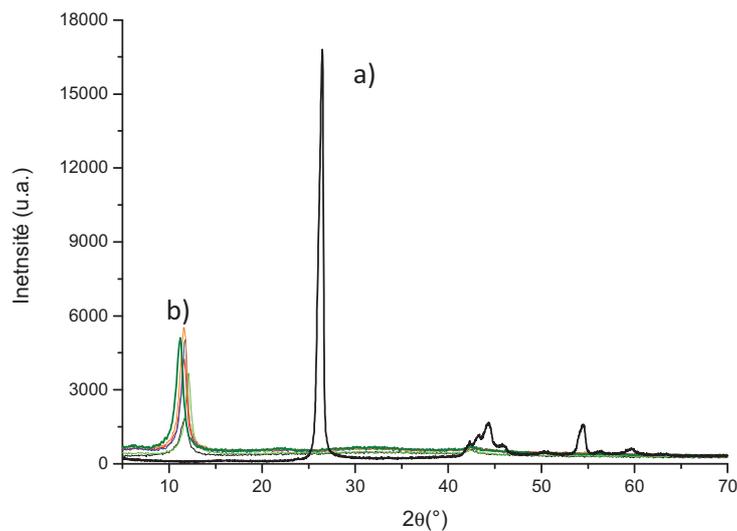


Figure 3 : Diffractogrammes RX sur poudre a) du graphite et b) des différents GO synthétisés

Suite à l'analyse DRX sur poudre (Figure 3 a)), il a été déterminé que le graphite fourni est constitué d'un mélange de mailles hexagonales et rhomboédriques à 55 % et 45 % respectivement (Figure 4).

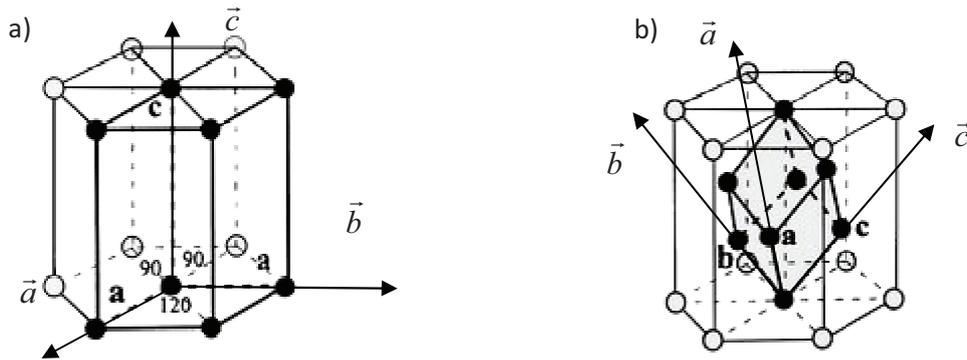


Figure 4 : Représentations d'une maille a) hexagonale et b) rhomboédrique

Le pic intense à $26,46^\circ$ est issu de la contribution du plan cristallographique (0 0 2) de la maille hexagonale et du plan cristallographique (0 0 3) de la maille rhomboédrique (Figure 4). Le plan cristallographique (0 0 2) correspond à la distance interlamellaire des feuillets de graphite. En utilisant l'équation de Bragg ($n\lambda = 2d \sin(\theta)$ avec n : l'ordre de diffraction ; λ : la longueur d'onde des rayons X en Å ; θ : l'angle de Bragg en degré ; d : la distance inter-réticulaire en Å), il est possible de remonter à cette distance qui est de $3,37 \text{ \AA}$. Le pic de diffraction localisé à $44,36^\circ$ correspond au plan (1 0 1) de la maille hexagonale, c'est-à-dire au plan qui coupe l'axe a en 1 et l'axe c en 1. Lors de l'oxydation du graphite, ce pic disparaît mais un pic vers 42° est conservé. Ce dernier coïncide avec le plan (1 0 0) de la maille hexagonale. Ce plan cristallographique correspond aux atomes de carbone situés au sein d'un feuillet unitaire du graphite, c'est-à-dire à la géométrie en nid d'abeille.

D'après le diffractogramme RX du GO (Figure 3 b)), le pic le plus intense est décalé vers un angle 2θ plus faible, ce qui indique une augmentation de la distance interlamellaire, due à l'insertion des fonctions polaires. Pour les différents lots de GO réalisés, nous avons obtenu une distance interlamellaire comprise entre $11,2^\circ$ et $12,1^\circ$, ce qui correspond à une différence de distance interlamellaire de $0,6 \text{ \AA}$. Ceci peut être dû aux différents taux d'oxydation de l'échantillon analysé. Nous avons aussi remarqué que pour un même lot de GO, la distance pouvait également varier. Une différence de $0,3 \text{ \AA}$ a ainsi été mesurée pour un même échantillon. Ceci peut être lié à une prise en eau, ou à une oxydation non homogène des feuillets[6-8].

Le taux d'oxydation a pu être évalué par analyses élémentaires du C, H et O. Les rapports C/O atomiques obtenus pour les différents lots de GO sont compris entre 1,49 et 2,70. Une analyse XPS (spectrométrie photoélectronique par rayons X) a confirmé la présence du soufre ($\sim 1,7 \%$ atomique) malgré les nombreux lavages. Ceci est en accord avec les observations de Titelman et al. [9], ainsi que Dimiev et al. [10].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du GO (Figure 5) a été effectuée sous He à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ pour évaluer le taux de perte en produits volatils sous l'effet de la température.

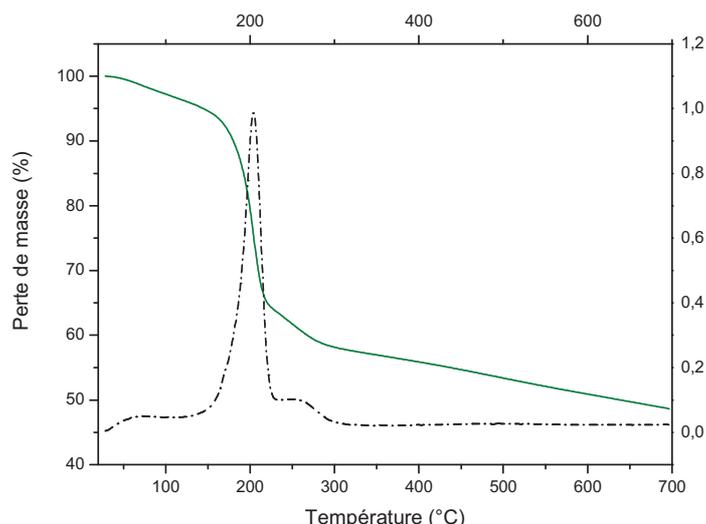


Figure 5 : Analyse thermogravimétrique du GO sous He (5°C/min)

La perte de masse (Figure 5) observée à une température inférieure à 150°C est relative à l'eau physisorbée. La forte perte de masse vers 200°C correspond à la pyrolyse des fonctions polaires en surface du GO [11-13]. A partir de 300°C, la dégradation du squelette carboné commence. La combustion du GO est très sensible à la présence d'oxygène : même avec de l'oxygène présent uniquement à l'état de traces, le GO peut se dégrader vers 620°C. Cette analyse montre que dès 200°C le GO n'est plus thermiquement stable.

L'analyse GC-MS des produits issus de la pyrolyse du GO sous atmosphère inerte a été réalisée afin de les identifier (Figure 6).

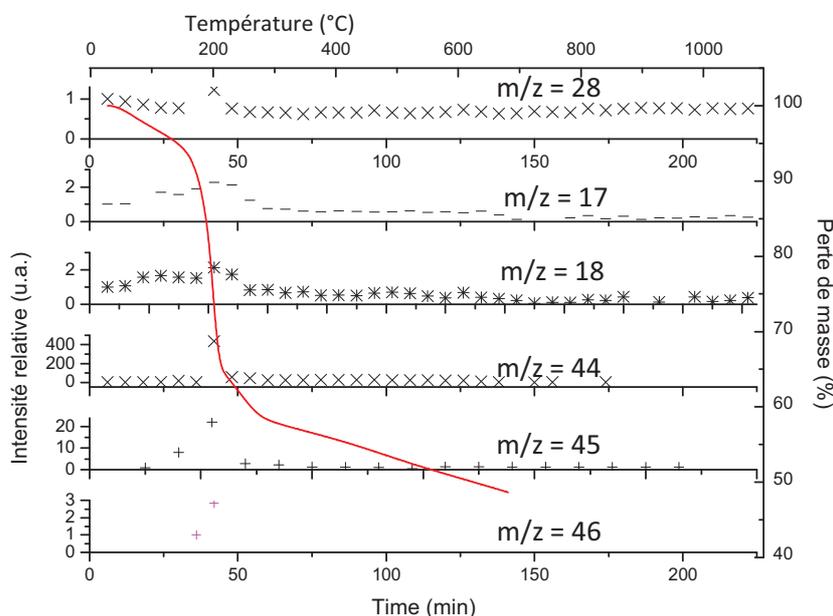


Figure 6 : Analyse GC-MS des produits de décomposition du GO (en trait plein, la courbe ATG du GO sous He à 5°C/min)

Vers 200°C, un fort dégagement de CO_2 ($m/z=44$, ion CO_2^+) est observé et le dégagement de composés qui seraient d'origine organique [14] ou issus d'isotopes de l'ions CO_2^+ [15] ($m/z= 45$ et 46 , soit $^{13}\text{CO}_2^+$ et CO^{18}O^+ respectivement) est aussi visible [14]. Le dégagement d'eau ($m/z = 17$ et 18) physisorbée est détectable avant la perte de masse à 200°C. Il est plus intense vers 200°C, ce qui correspondrait à de l'eau formée par pyrolyse des groupes hydroxyles du GO. Le pic moléculaire de

l'eau est à $m/z=18$ et le signal correspondant à $m/z=17$ est relatif à l'ion OH^+ . Le signal correspondant à $m/z = 28$ est lié à la présence de N_2 à l'état trace. Cependant, lors de la perte de masse à 200°C , il y a un accroissement du dégagement d'un composé de masse $m/z=28$. Dans ce cas le dégagement correspond préférentiellement au CO qui possède la même masse molaire. Contrairement à ce qui était annoncé par Barroso-Bujans et al. [14,15], qui ont aussi étudié la décomposition du GO en ATG (sous hélium $1^\circ\text{C}/\text{min}$) couplée GC-MS, les pertes de masse liées au C ($m/z=12$) et à un composé organique à $m/z=43$, n'ont pas été observées.

La spectrométrie Raman est une autre technique pertinente pour caractériser le graphite et les feuillets de graphène élaborés par voie non chimique (Figure 7).

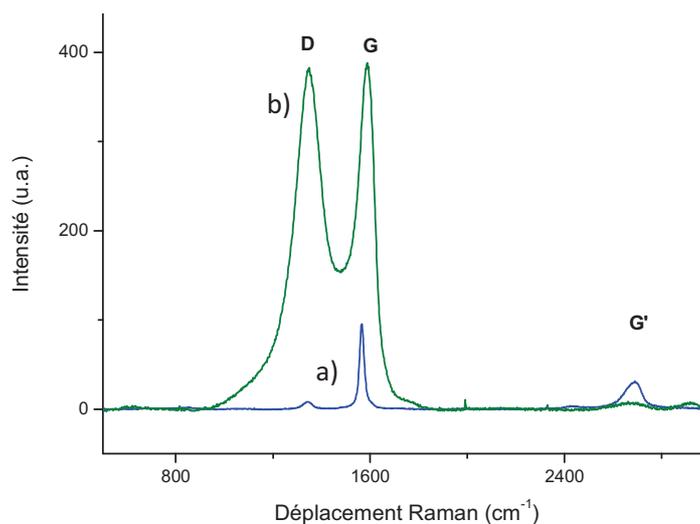


Figure 7 : Spectres Raman du a) graphite et b) GO

Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des feuillets de graphène empilés à l'aide d'une bande vers 2700 cm^{-1} appelée G' [16]. Elle n'est cependant pas utilisable pour les feuillets de graphène issus de la réduction du GO, à cause du nombre trop important de défauts de structure.

Les composés carbonés possèdent plusieurs bandes caractéristiques qui sont les bandes G et D ainsi que leurs harmoniques. La bande G est liée à la présence de carbone sp^2 et les bandes D et D' témoignent de la présence de défauts dans le réseau graphitique ainsi que des effets de bords, ce qui correspond à des carbones sp^3 [16,17]. Un cristal de graphite parfait ne présenterait pas de bande D ni D' . La bande G' , pouvant aussi être appelée 2D, correspond à une harmonique de la bande D. Elle est sensible à l'ordre d'empilement des feuillets le long de l'axe c. La bande $G+D$ est associée à la bande généralement située vers 2950 cm^{-1} . Elle est aussi liée au désordre dans l'échantillon.

Sur la Figure 7, les bandes D, G et G' sont localisées respectivement à 1346 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} et 2689 cm^{-1} . La bande D' , attendue à 1620 cm^{-1} , n'est pas visible. Elle est susceptible de fusionner avec la bande G.

Lors de l'amorphisation du graphite en carbone amorphe sp^3 , les deux bandes G et D subissent d'importantes modifications [18]. Cet accroissement de désordre entraîne l'élargissement des bandes G et D, ainsi qu'une augmentation de l'intensité de la bande D par rapport à la bande G [19]. Lors de l'oxydation du graphite, on observe les mêmes modifications du spectre que celles observées lors de l'amorphisation du graphite (Figure 7).

Fang et al. [17] ainsi que Pimenta et al. [16] ont proposé une formule permettant de déterminer la taille des cristallites dans le plan noté L_a . Cette grandeur est inversement proportionnelle à I_D/I_G (Équation 2).

$$L_a (nm) = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}$$

Équation 2 : Expression de la taille des cristallites en fonctions des intensités des bands D et G

Les valeurs calculées pour le graphite et le GO sont répertoriées dans le Tableau 1.

Produit	D (cm^{-1})	G (cm^{-1})	I_D/I_G	L_a (nm)
Graphite	1346	1565	0.09	199.5
GO	1351	1585	0.97	18.5

Tableau 1 : Les valeurs I_D/I_G et L_a du graphite et GO

En oxydant le graphite, la taille moyenne des domaines cristallins diminue d'un facteur 10 et un décalage de la bande G vers des nombres d'onde plus élevés est observé, ce qui est en accord avec la littérature [18].

Contrairement au graphite, le GO a pu être caractérisé par FTIR (Figure 8).

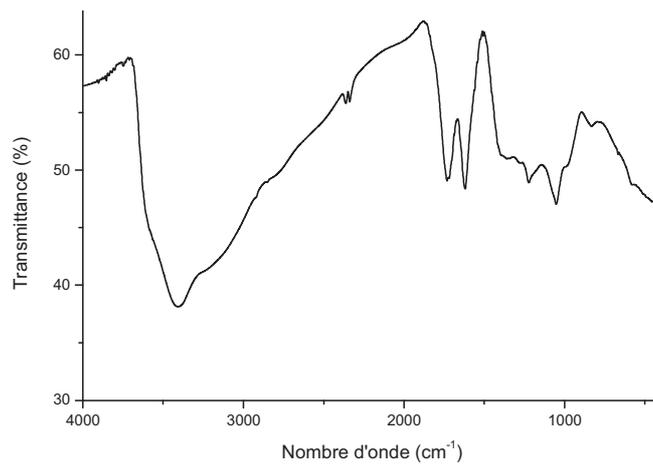


Figure 8 : Spectre FTIR du GO

La large bande vers 3400 cm^{-1} correspond à la vibration élongationnelle de la liaison O-H liée aux fonctions hydroxyle ainsi qu'à l'eau physisorbée [9]. La bande à 1729 cm^{-1} correspond à la vibration élongationnelle du groupe carbonyle C=O des acides carboxyliques [9,20,21]. La bande à 1614 cm^{-1} correspond à la déformation de la liaison O-H [20] associée aux molécules d'eau physisorbées [9]. Elle recouvre la bande de vibration des liaisons C=C. Dans d'autres publications, cette bande peut être attribuée à la vibration de vibration des liaisons C=C [21], mais par rapport aux études sur la solvothermo réduction dans le chapitre III.A.1., la bande de vibration associée aux liaisons C=C aromatiques se plutôt vers 1570 cm^{-1} , ce qui est plus en accord avec les tables d'attribution des bandes de vibrations [22]. La bande à 1224 cm^{-1} est attribuable à la vibration d'une liaison C-O. Certaines publications l'ont attribuée aux vibrations des fonction époxydes [21], S=O (soufre résiduel) [9] ou à la vibration élongationnelle de la liaison C-O de l'alcool [20]. La bande à 1047 cm^{-1} est aussi attribuée à la vibration élongationnelle de la liaison C-O [20] mais dans la littérature, elle peut aussi être attribuée à liaison C-O de la fonction C-OH [21]. Ainsi, le spectre obtenu est en accord avec ceux

trouvés dans la littérature [9,20,21], ainsi qu'avec les modèles de structure du GO, même si les interprétations peuvent différer.

Afin d'évaluer la morphologie du GO, une imagerie par microscope électronique à transmission (MET) a été réalisée sur des charges dispersées par sonification, dans l'eau pour le GO et dans le THF pour le graphite.

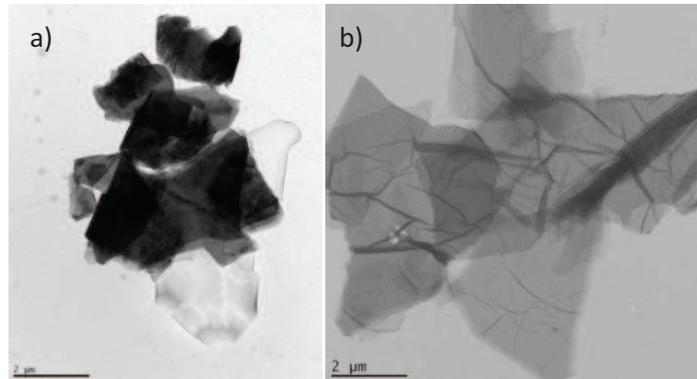


Figure 9 : Images MET a) du graphite et b) du GO après séchage d'une suspension à 0,1 mg/mL soniquée dans le THF pour le graphite et l'eau pour le GO.

Le graphite en poudre est constitué de particules épaisses, ce qui se traduit par une couleur noire et l'opacité au faisceau de la particule. D'après la fiche technique du graphite, la répartition granulométrique des particules déterminée à l'aide d'un laser de diffraction Malvern, donne pour d10, d50 et d90 respectivement 1,5 µm, 3,2 µm et 6,2 µm. Pour rappel, d50 correspond à la taille des particules sous laquelle se trouve 50 % de la distribution de poids. Il est aussi possible d'observer qu'une particule de graphite est composée d'un empilement de feuillets de tailles non homogènes donnant ainsi des feuillets de GO de tailles variées. Le GO, après dispersion dans l'eau, donne des feuillets plissés et fins. La finesse des feuillets est visible par leur transparence. Les plissures sont liées à l'insertion des fonctions polaires ainsi qu'aux défauts de la structure sp^2 . Contrairement à ce qu'annoncent Li et al. [23], l'oxydation ne semble pas diminuer fortement la taille des feuillets.

Afin d'évaluer l'épaisseur des feuillets de GO, une analyse AFM a été réalisée. D'après les images de la Figure 10, les feuillets de GO sont plissés et il est même possible d'observer une rugosité en surface (Figure 10 b)).

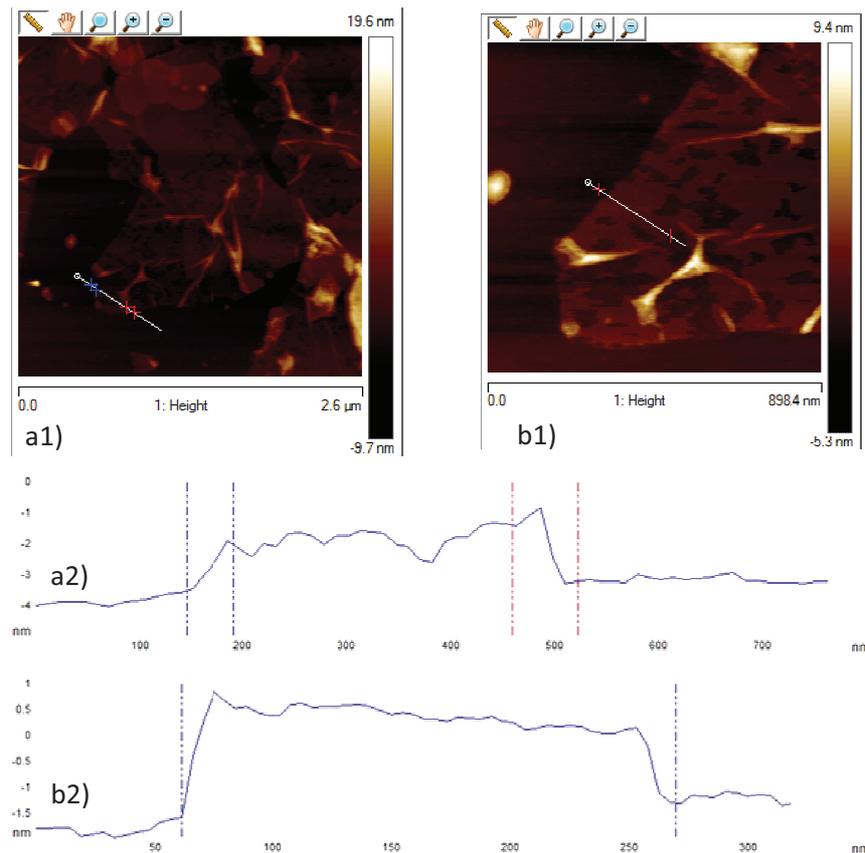


Figure 10 : Images AFM de feuillets de GO

L'épaisseur d'un feuillet semble varier entre 1,8 et 1,4 nm. D'après la littérature, et selon les publications, l'épaisseur d'un feuillet de GO peut varier de 1,6 nm à 0,9 nm [12,13,24-27]. D'après la modélisation atomistique du graphène oxydé, l'épaisseur théorique d'un feuillet est de 0,78 nm [28]. Pour cela, Schneipp et al. [28] ont considéré la présence de fonctions hydroxyle et époxyde en surface des feuillets, sans considérer l'eau physisorbée. Ainsi, d'après ces publications, il est possible que les feuillets que nous observons soient plutôt des bicouches que des monocouches.

Une rugosité d'environ 0,5 nm a été déterminée pour un feuillet de graphène oxydé sans tenir compte des pliures, ce qui est en accord avec la littérature [27]. Sur les mono couches, il est possible d'observer deux zones d'épaisseurs différentes. L'épaisseur du feuillet de la zone la plus basse est deux fois inférieure à celle mesurée pour le feuillet soit de 0,7 nm (Figure 10 b2)). Ces zones de plus faible épaisseur peuvent correspondre aux îlots de zones graphitiques décrits par le modèle du GO de Lorf-Klinowski [29] ou à des trous présents dans la seconde couche du bicouche, dévoilant ainsi la monocouche. Ces trous peuvent être liés à une surexposition aux ultrasons [30] ou à la présence de lacunes issues de l'étape d'oxydation [10]. Cependant, d'après Erickson et al. [31] les trous présents dans un feuillet de GO ont une surface inférieure à 5 nm². Une autre hypothèse serait que ces dépôts en surface du GO soient des débris issus de l'oxydation [32].

Les caractéristiques du GO que nous avons synthétisé par la méthode Hummers sont ainsi similaires à celles trouvées dans la littérature (cf Chapitre 1 .B.6). Grâce aux fonctions polaires du GO, il est possible de réaliser de nombreuses réactions de greffage. Nous nous sommes tout d'abord intéressés au greffage par hydrosilylation d'un alcoxy silane sur le GO.

II.B. Greffage d'un PDMS sur le GO via une réaction d'hydrosilylation

L'hydrosilylation est l'une des plus importantes réactions de l'industrie du silicone [33]. Elle est largement utilisée dans la synthèse de silanes organofonctionnalisés (ex : γ -substitué propylsilanes) et la production de polymères siliconés comme les huiles, les siloxanes fonctionnalisés et les résines. L'hydrosilylation est aussi utilisée en tant que voie de réticulation de résines silicones fonctionnalisées hydrure avec des résines silicones fonctionnalisées vinyle. Cette réaction met le plus souvent en jeu l'addition de fonctions Si-H sur des insaturations en présence de dérivés du platine. La composition du GO (Figure 11) n'est malheureusement pas propice à une réaction d'hydrosilylation.

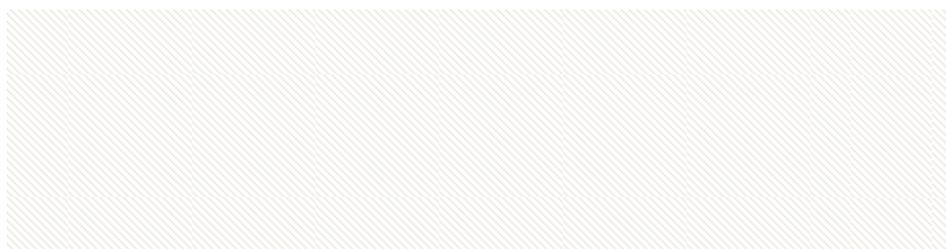


Figure 11 : Une représentation de la composition chimique d'un feuillet de GO [7]

En effet, le GO est hautement fonctionnalisé (un atome d'oxygène pour 2 atomes de carbone) ce qui rend difficilement accessibles les liaisons éthyléniques sachant que les doubles liaisons C=C aromatiques ne peuvent pas participer à la réaction d'hydrosilylation. Une première étape de fonctionnalisation du GO par un triméthoxysilane vinylique (Figure 12) a donc été effectuée.

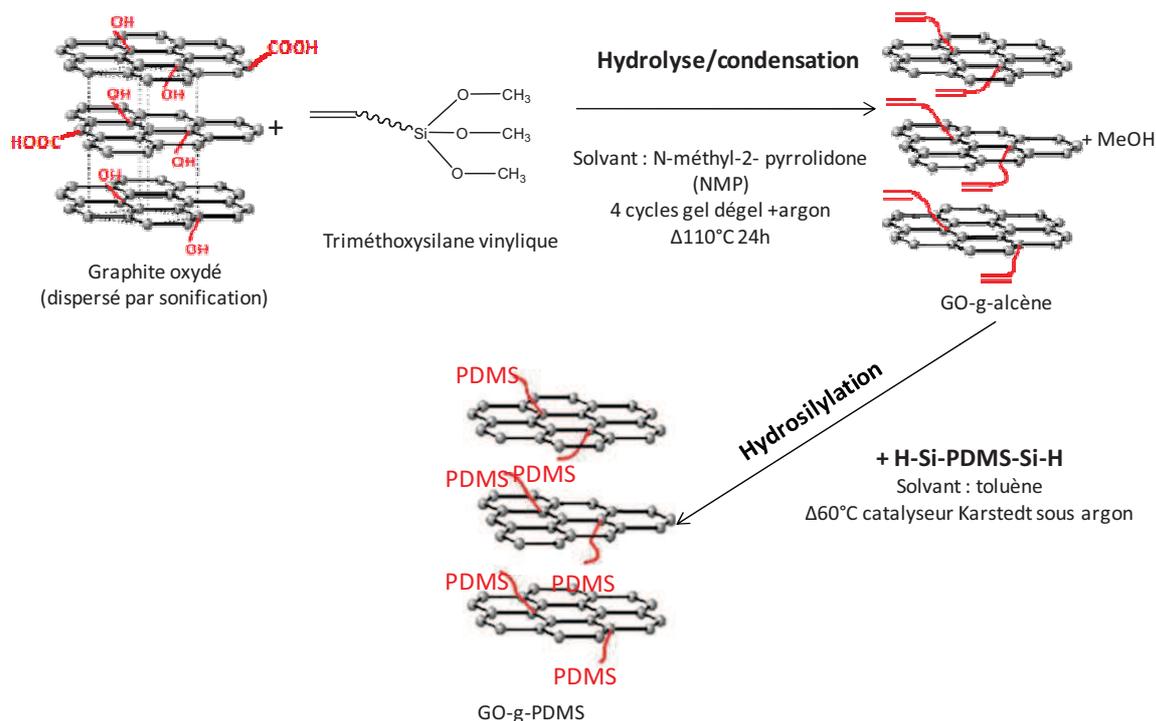


Figure 12 : Procédure de fonctionnalisation du GO via une réaction d'hydrosilylation catalytique

II.B.1. Greffage du GO par hydrolyse/condensation d'un triméthoxysilane vinylique

La réaction d'hydrolyse-condensation est très connue dans la chimie des alcoxysilanes. Suivant un procédé en deux étapes, les groupements alcoxy s'hydrolysent dans un premier temps en libérant l'alcool correspondant, puis les fonctions hydrolysées se condensent en formant une liaison Si-O-Si. L'étape de condensation peut se réaliser de deux manières différentes. La première, l'oxolation,

correspond à la condensation de deux groupements hydroxyles accompagnée de la libération d'une molécule d'eau. La deuxième, l'alcoxolation, correspond à la condensation d'un groupement hydroxyle avec un groupement alcoxy avec libération d'une molécule d'alcool. Une catalyse basique permet de favoriser la condensation et une catalyse acide favorise l'étape d'hydrolyse [34]. Cette réaction d'hydrolyse/condensation n'est pas réservée exclusivement à deux fonctions alcoxysilane. Dans la littérature des réactions « hybrides » ont déjà été réalisées[35-39]. Matsuo et al. [36] ont réalisé le greffage du 3-aminopropyltriéthoxysilane sur le GO. L'hydrolyse/condensation de cette molécule difonctionnelle (fonction amine et fonction triméthoxysilane) est visible à haute température (110°C) et ils obtiennent des taux de greffage de 3,6 mmol/g à 110°C [36] et 3,0 mmol/g à 70°C [39]. Dans le cas d'un mono éthoxysilane, ils ont obtenu un taux de greffage plus faible de 2,5 mmol/g [36]. Ceci est lié au fait que le greffon ne peut pas se condenser à la fois avec les fonctions hydroxyle du GO et avec un autre alcoxysilane.

D'autres fonctions à base de silicium peuvent être utilisées comme les alkylchlorosilanes. Ces derniers sont plus réactifs que les alcoxysilanes mais génèrent du HCl, ce qui n'est pas souhaitable pour une éventuelle industrialisation. Le taux de greffage des alkylchlorosilanes communiqué dans la littérature est de 2,4 mmol/g [35,37] ; il est donc du même ordre de grandeur que les taux obtenus avec les alcoxysilanes.

Le greffage du GO par hydrolyse/condensation à partir de deux molécules triméthoxysilanes vinyliques a été étudié (Figure 13).



Figure 13 : Composition des réactifs pour l'hydrolyse/condensation type triméthoxysilane vinylique

Parmi les alcoxysilanes, les fonctions méthoxysilane présentent la meilleure réactivité grâce à un gêne stérique moindre, facilitant ainsi leur hydrolyse.

II.B.1.a) Greffage du (3-acryloxypropyl) triméthoxysilane (APTMS) par hydrolyse-condensation sur le GO

Les conditions expérimentales du greffage de l'APTMS sur le GO ont été adaptées à partir d'une étude de Matsuo et al. [36]. Ces derniers ont observé la condensation du 3-aminopropyltriéthoxysilane sur les fonctions hydroxyle du GO à 110°C dans le DMF. Le GO étant très hydrophile, il se disperse très bien dans l'eau. Cependant l'APTMS n'est pas soluble dans ce milieu. Le choix d'un solvant organique qui solubilise ce réactif et qui permet une bonne exfoliation des feuillets de GO est donc nécessaire. C'est le solvant N-méthyl-pyrrolidone (NMP) qui a été choisi, car reconnu comme l'un des meilleurs solvants organiques pour disperser le GO [7,13]. D'après la fiche INRS FT 213, la molécule de NMP est légèrement basique en milieu aqueux et possède un caractère hygroscopique, ce qui devrait favoriser l'étape de condensation de l'APTMS sur le GO.

Cependant, ce solvant peut s'oxyder facilement à l'air lorsqu'il est chauffé [40,41]. Son processus d'oxydation est en effet accéléré par le chauffage et il en résulte essentiellement la formation du N-méthylsuccinimide [41] en passant par la formation d'un hydroperoxyde (Figure 14) [42,43].

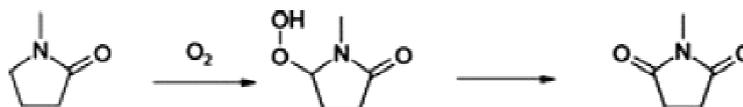


Figure 14 : Processus d'oxydation de la molécule NMP à l'air [43]

Le méthylsuccinimide est ensuite susceptible de polymériser [40]. De plus, la formation d'hydroperoxyde est suffisante pour consommer entièrement les fonctions acrylate de l'APTMS.

L'homopolymère de l'APTMS, dans la NMP à 110°C sous une atmosphère non contrôlée, a été étudié en RMN C^{13} du solide ainsi qu'en spectroscopie proche infrarouge (PIR) (Figure 15 et Figure 16 respectivement).

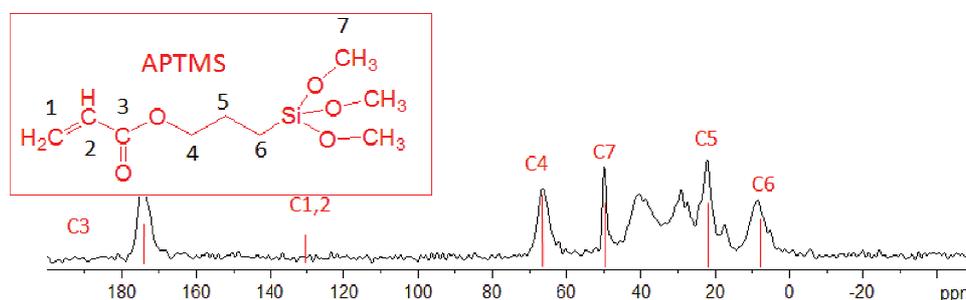


Figure 15 : Spectre RMN en C^{13} de l'homopolymère de l'APTMS chauffé dans la NMP à 110°C sous atmosphère non contrôlée

Dans le spectre RMN C^{13} du solide (Figure 15), le signal de résonance des C=C attendu vers 130 ppm est absent. En spectrométrie PIR (Figure 16), la fonction acrylate possède deux bandes caractéristiques, une bande à 4740 cm^{-1} liée à la vibration de la liaison =C-H et son harmonique à 6160 cm^{-1} [44].

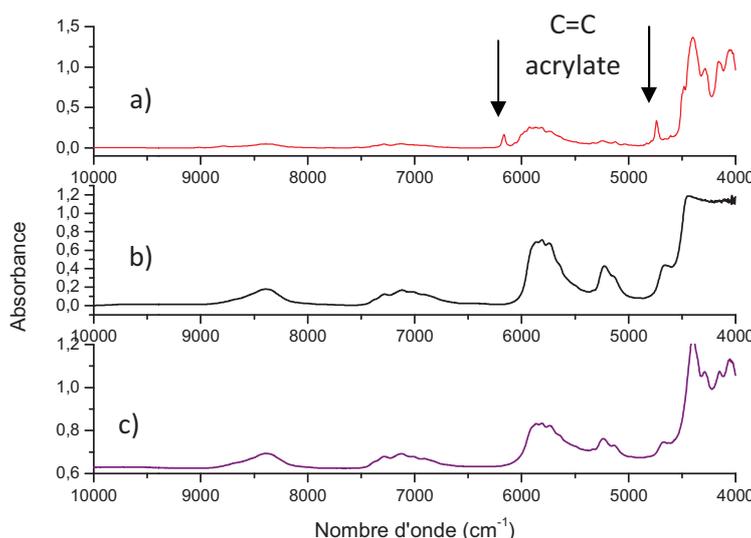


Figure 16 : Spectres PIR de a) l'APTMS pur, b) l'homopolymère d'APTMS dans NMP 110°C sans contrôle d'atmosphère et c) l'homopolymère d'APTMS dans NMP 110°C sous argon

Ces bandes sont clairement visibles pour l'APTMS mais absentes dans l'homopolymère de l'APTMS réalisé sous air ce qui est en adéquation avec le spectre RMN. Même lorsque l'APTMS est chauffé à

110°C dans le solvant NMP sous atmosphère inerte, les fonctions acrylate sont aussi consommées (Figure 16 c)).

L'homopolymérisation de l'APTMS ne correspond pas uniquement à la polymérisation des fonctions acrylate, mais aussi à la réaction d'hydrolyse/condensation des fonctions alcoxyasilane. En effet, en RMN du silicium (Figure 17), l'hydrolyse partielle des fonctions alcoxyasilane a été observée par la présence de signaux correspondants aux formes T₀, T₁, T₂ et T₃. Ainsi dans le solvant NMP, les traces d'eau suffisent pour hydrolyser partiellement les fonctions alcoxyasilane de l'APTMS.

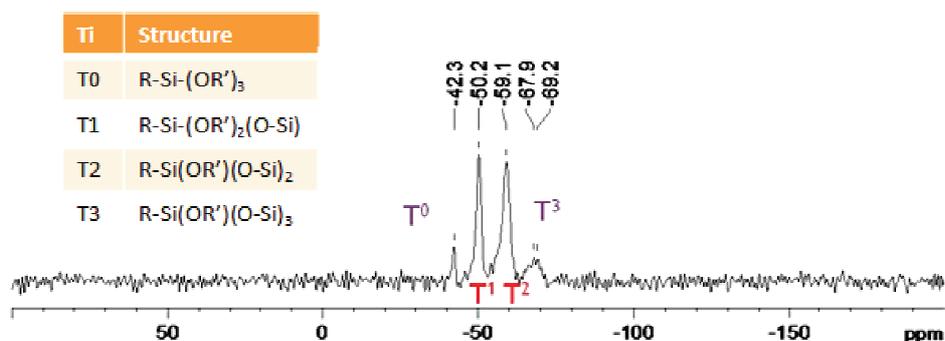


Figure 17 : Spectre RMN en Si²⁹ de l'homopolymère de l'APTMS issu du chauffage de l'APTMS dans le solvant NMP sous atmosphère non contrôlée

Pour éviter l'homopolymérisation des fonctions acrylate qui sont très sensibles à la présence de radicaux, une étude a été réalisée avec des pièges à radicaux. Deux types de pièges à radicaux ont été étudiés : un crésol, le 2,6-ditertbutyl-4 méthyl phénol, et le (2,2,6,6-tétraméthylpiperidin-1-yl)oxyl souvent appelé TEMPO. Leur structure est représentée en Figure 18.

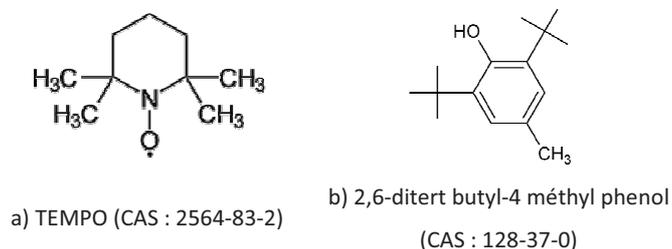


Figure 18 : Formules des pièges à radicaux sélectionnés a) le TEMPO et b) le 2,6-ditert butyl-4 méthyl phénol

Le crésol est connu pour piéger les radicaux lourds type R[•] et les radicaux issus de la décomposition de peroxydes ou de hydroperoxydes (R'O[•] et HO[•]), alors que le TEMPO peut exclusivement piéger les radicaux lourds type R[•].

Leur effet sur l'homopolymérisation de l'APTMS à 110°C dans le solvant NMP a été vérifié par spectroscopie PIR (Figure 19). Dans les deux spectres PIR, les bandes caractéristiques de la fonction acrylate à 6160 cm⁻¹ et 4740 cm⁻¹ ont été observées (Figure 19).

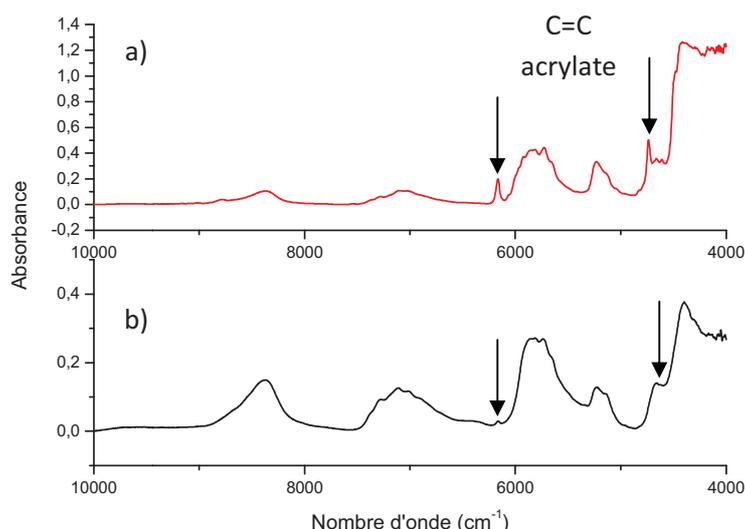


Figure 19 : Spectres PIR de l'APTMS dans le solvant NMP en présence de a) TEMPO et b) Crésol

Les bandes d'absorption de la fonction acrylate sont très faibles dans le cas du crésol à tel point que le 2^e pic caractéristique à 4740cm⁻¹ de l'acrylate est à peine discernable. Le TEMPO semble plus efficace vis-à-vis du piégeage de radicaux. Il piège efficacement les radicaux lourds R[•] et non les radicaux hydroxyles. Le TEMPO doit donc empêcher l'oxydation de la molécule de NMP en hydroperoxyde.

Suite à cette étude, les réactions ont été réalisées dans le solvant NMP sous argon (et cycle gel dégel) pour éviter l'oxydation de la molécule de NMP à 110°C et en présence de TEMPO à 1 wt% pour assurer la non polymérisation des fonctions acrylate (Figure 20).

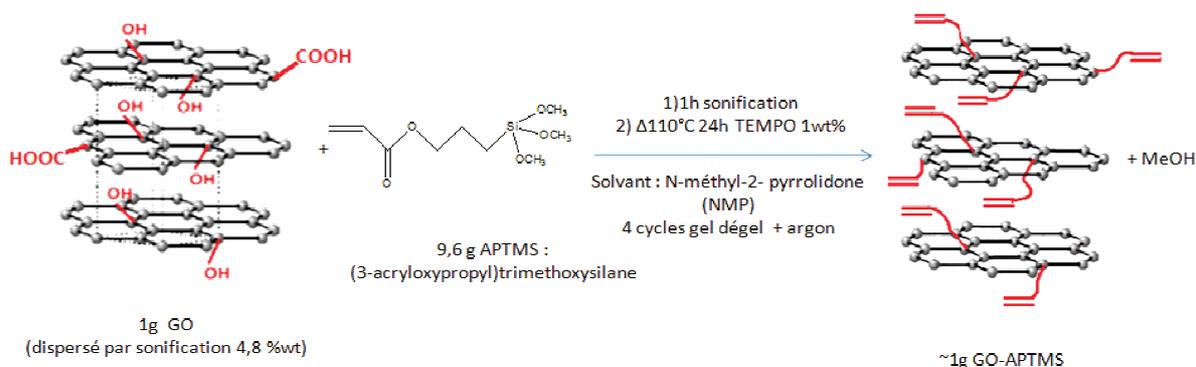


Figure 20 : Procédure de greffage de l'APTMS sur le GO

En fin de synthèse, le milieu réactionnel est centrifugé et lavé deux fois avec du méthanol, de l'eau puis de l'acétone. Le culot est récupéré et séché sous vide à 80°C pendant une nuit.

Le GO pouvant subir une solvothermo réduction à 110°C [45-47], un blanc a été réalisé à partir du GO chauffé à 110°C en présence de TEMPO dans le solvant NMP (GO TEMPO NMP à 110°C) suivant les mêmes conditions expérimentales que le GO-APTMS-TEMPO.

A cause de la couleur noire des échantillons graphitiques, le faisceau infrarouge est absorbé. Ceci entraîne des faibles valeurs de transmission, mais n'empêche pas dans ce cas de visualiser les bandes d'absorption. Le spectre FTIR du GO-APTMS-TEMPO (en présence de 1wt% TEMPO) est représenté sur la Figure 21.

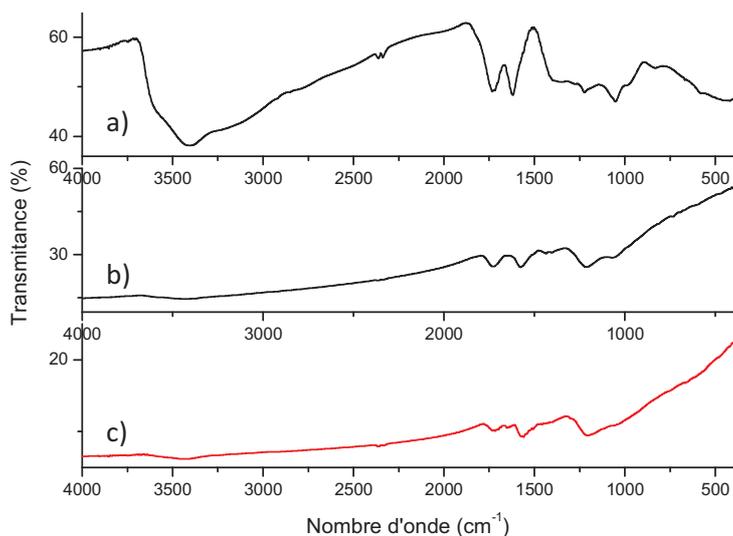


Figure 21 : Spectres FTIR du a) GO, b) GO-APTMS-TEMPO et c) GO TEMPO NMP à 110°C (blanc)

Les bandes à 1718 cm^{-1} , à 1575 cm^{-1} , à 1208 cm^{-1} et à 1060 cm^{-1} (Figure 21) mettent en évidence la présence de fonctions C=O, C=C (squelette graphitique), C-O et/ou Si-O. Malheureusement, il n'est pas possible de mettre en évidence le greffage de l'APTMS à cause de la présence des fonctions acide carboxylique et alcène du GO (Figure 11).

Le GO-APTMS-TEMPO a été analysé en « HRMAS » en espérant caractériser les chaînes greffées de l'APTMS mais en vain.

Le greffage peut aussi être qualitativement mis en évidence par diffraction des rayons X (Figure 22).

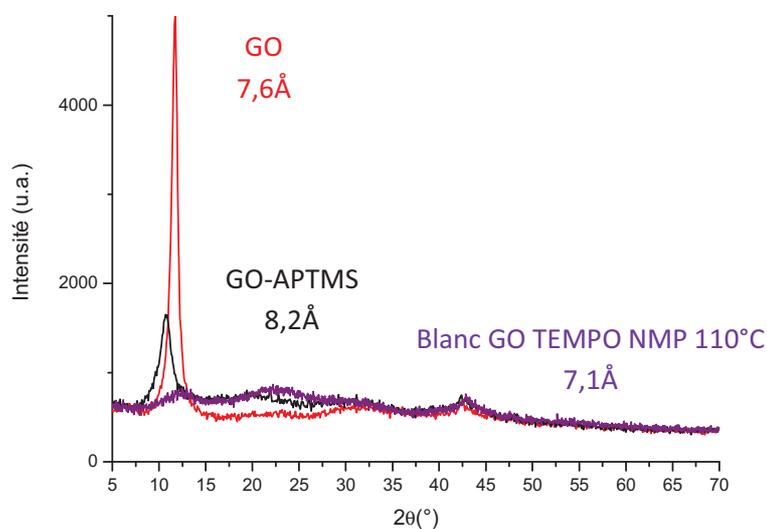


Figure 22 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre du GO, GO-APTMS et Blanc

Par rapport au GO qui possède une distance interlamellaire de $7,6\text{ \AA}$, le GO-APTMS-TEMPO ne présente qu'une légère augmentation de $0,6\text{ \AA}$ de cette distance. Ceci peut être lié à l'intercalation de petites molécules comme la NMP ou le TEMPO.

On pourrait imaginer que le greffage s'est effectué sur l'arête des feuillets. Le spectre DRX du blanc (GO-TEMPO-NMP-110°C) est très surprenant (Figure 22). On ne s'attendrait pas à une telle diminution du pic interlamellaire. Le diffractogramme ressemble à celui d'un GO réduit. On observe que le C_{at}/O_{at} vaut 3,5 pour le blanc (GO-TEMPO-NMP-110°C) et qu'il vaut 2,3 pour le GO d'origine, ce qui exclut la possibilité d'une solvothermo réduction ou autre type de réduction. D'après la mesure

en deux points sur poudre du GO-APTMS et du blanc (GO TEMPO NMP 110°C) (Figure 23), ces deux charges possèdent une conductivité similaire. Etant donné la conservation de fonctions polaires du GO-APTMS et du blanc, le blanc semble être exfolié alors que le GO-APTMS reste intercalé.

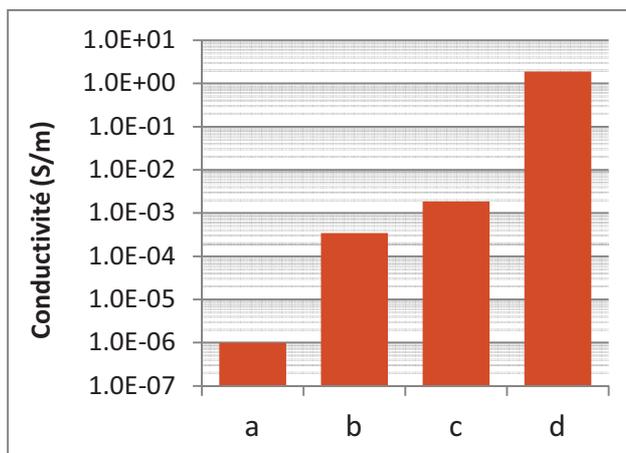


Figure 23 : Mesures de conductivité électrique sur poudre du a) GO, b) GO-APTMS, c) Blanc (GO TEMPO NMP 110°C) et d) du graphite sous 100 N

Par analyse thermogravimétrique, il est possible de quantifier le greffage (Figure 24).

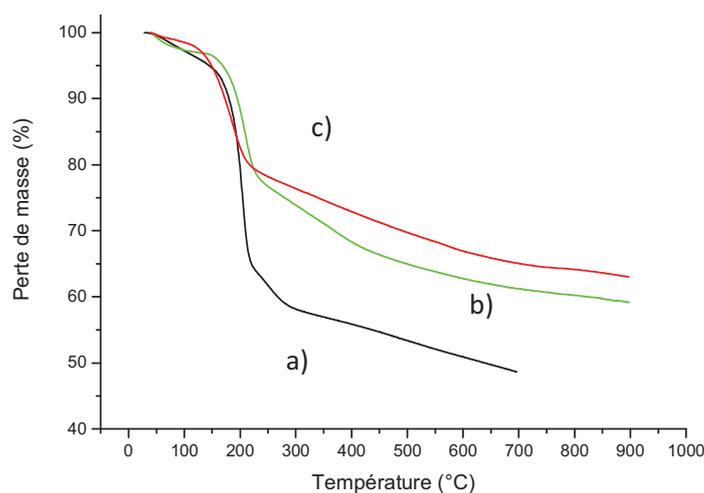


Figure 24 : Dégradations thermiques sous He (à 5°C/min) a) du GO, b) du GO-APTMS-TEMPO et c) du Blanc (GO TEMPO NMP 110°C)

Les différences de perte de masse entre 225°C et 550°C pour le GO-APTMS et le « blanc » (GO TEMPO NMP) sont respectivement de 15,2 % et 11,0 %, soit une perte de masse liée au greffon de 4,8 %, ce qui correspond à un taux de greffage de 0,2 mmol APTMS/g de produit.

L'analyse élémentaire du silicium est une méthode d'analyse complémentaire à l'ATG qui permet de quantifier le greffage. Le pourcentage massique mesuré de Si pour le GO-APTMS-TEMPO est de 1,49 wt% de Si soit de 0,5 mmol de Si/g. Ce taux de greffage est 7 fois plus faible que celui obtenu par Matsuo et al. [36] qui est de 3,6 mmol 3-aminopropyltriéthoxysilane/g. La différence peut être liée au fait qu'ils utilisent une molécule difonctionnelle qui peut réagir par les deux sites (méthoxysilane et amine). En considérant la perte de masse en ATG (4,8 %), le greffon dégagé aurait une masse molaire de 96 g/mol. Cette valeur est largement inférieure à la masse molaire de l'APTMS (234 g/mol) et de l'APTMS hydrolysé (192 g/mol). Cette différence est peut-être liée au fait que tout le greffon ne se dégrade pas (formation de SiO₂ résiduel [48]) ou qu'une partie se dégrade

simultanément avec les fonctions polaires du GO vers 200°C. Le taux de greffage déterminé par analyse XPS (0,6 mmol de Si/g) est proche de celui obtenu par analyse élémentaire du Si.

Nous avons aussi étudié le greffage du triméthoxy(7-octen-1-yl)silane par hydrolyse/condensation sur le GO. Ce produit est disponible commercialement et présente l'avantage de posséder une liaison éthylénique isolée en bout de chaîne. Cette liaison est connue pour être plus favorable à l'addition de la liaison Si-H par hydrosilylation que la fonction acrylate sur laquelle les réactions secondaires sont plus nombreuses.

II.B.1.b) Greffage du triméthoxy(7-octen-1-yl)silane (TMOS) par hydrolyse/condensation sur le GO

Le greffage du TMOS sur le GO par hydrolyse/condensation a été réalisé suivant le même protocole que le greffage de l'APTMS sur le GO, en absence de TEMPO (Figure 25).

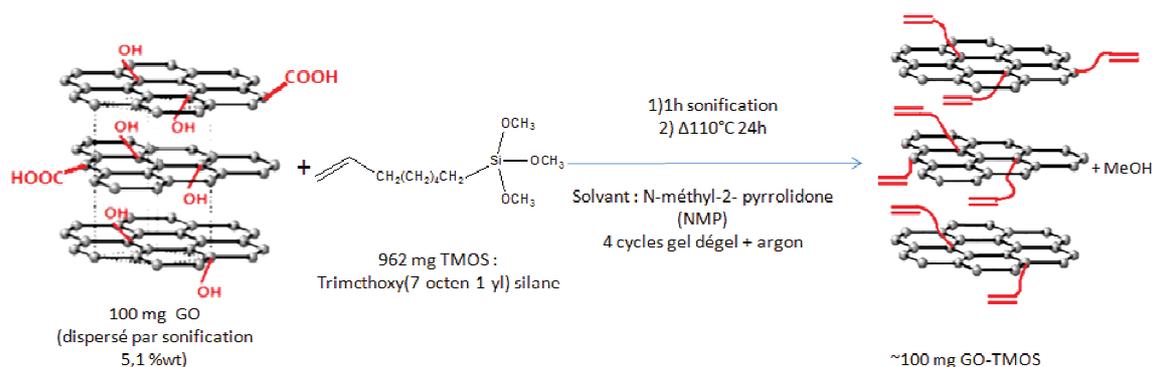


Figure 25 : Procédure de greffage du TMOS sur GO

En effet, la liaison éthylénique isolée est moins sensible à la polymérisation radicalaire qu'une fonction acrylate. Ceci a été mis en évidence par une analyse RMN H^1 du produit résiduel (Figure 26) issu du chauffage du triméthoxysilane dans le solvant NMP à 110°C pendant 24 h après 4 cycles gel/dégel suivis de l'ajout d'argon dans le schlenk.

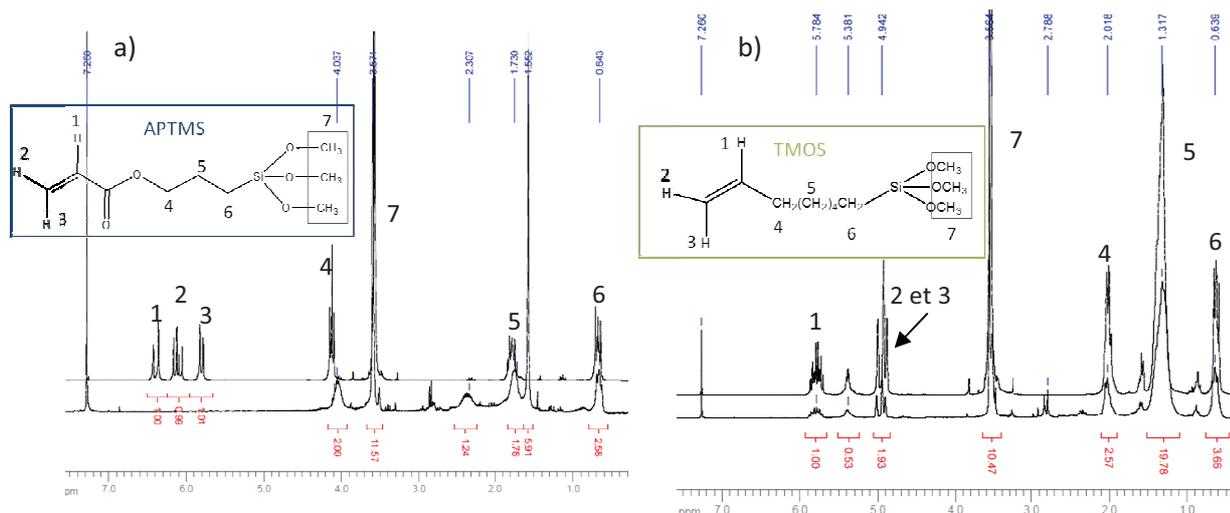


Figure 26 : Spectres RMN H^1 a) de l'APTMS et b) du TMOS après traitement dans NMP sous atmosphère inerte après 24h à 110°C

Le spectre RMN H^1 du TMOS, après chauffage dans le solvant NMP, présente encore les pics de résonance correspondant aux protons de la liaison éthylénique. Cette synthèse a été réalisée avec de

l'APTMS au lieu du TMOS et les pics de résonance liés à la fonction éthylénique de l'APTMS sont absents.

De plus, le GO étant sujet à la solvothermo réduction à partir de 110°C, une réaction à blanc (GO-110°C-NMP) a été réalisée avec du GO dans la NMP à 110°C pendant 24 h. Le GO a subi le même traitement que le GO-TMOS, c'est-à-dire le même temps de sonification, 4 cycles gel/dégel et l'ajout d'argon, ainsi que les mêmes étapes de lavage et de séchage. Afin d'évaluer l'effet de la température sur la dispersion du GO dans le solvant NMP, cette suspension a été préparée de la même manière que la réaction à blanc mais agitée à température ambiante (GO-25°C-NMP).

La réaction de greffage du TMOS a d'abord été caractérisée qualitativement par spectrométrie IR et diffraction des rayons X.

Les spectres FTIR du TMOS pur et du GO-TMOS sont présentés sur la Figure 27.

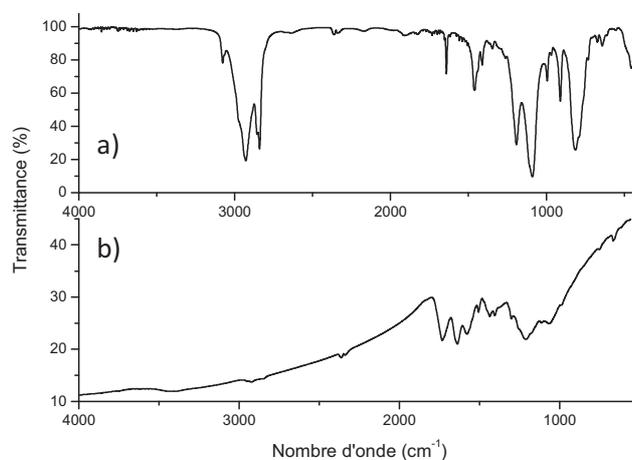


Figure 27 : Spectres FTIR a) du TMOS et b) du GO-TMOS

Les bandes les plus intenses du TMOS commercial sont facilement attribuables (Figure 27 a)). [22] Les bandes à 3078 cm^{-1} (C-H alcène), 2928 cm^{-1} et 2840 cm^{-1} correspondent au $\nu_{\text{C-H}}$. La bande à 1641 cm^{-1} est générée par la liaison C=C. La bande à 1460 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons C-H dans la chaîne alcane. La bande à 1197 cm^{-1} est due à la déformation par rotation du C-H du méthoxysilane, et la bande à 1089 cm^{-1} , à la vibration asymétrique de la liaison Si-O-C. La bande à 910 cm^{-1} correspond à la déformation C-H de l'alcène et celle à 809 cm^{-1} à la vibration symétrique de la liaison Si-O-C. D'après le spectre FTIR b) dans la Figure 27, le GO-TMOS possède des pics dans la région 2900 cm^{-1} et la bande à 1437 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-H de la chaîne carbonée du TMOS. La bande à 1630 cm^{-1} n'est pas liée au greffage du TMOS car elle est présente dans le GO mélangé dans le solvant NMP (Figure 28), ni à la présence de NMP résiduelle car la liaison C=O de l'amide vibre à 1667 cm^{-1} .

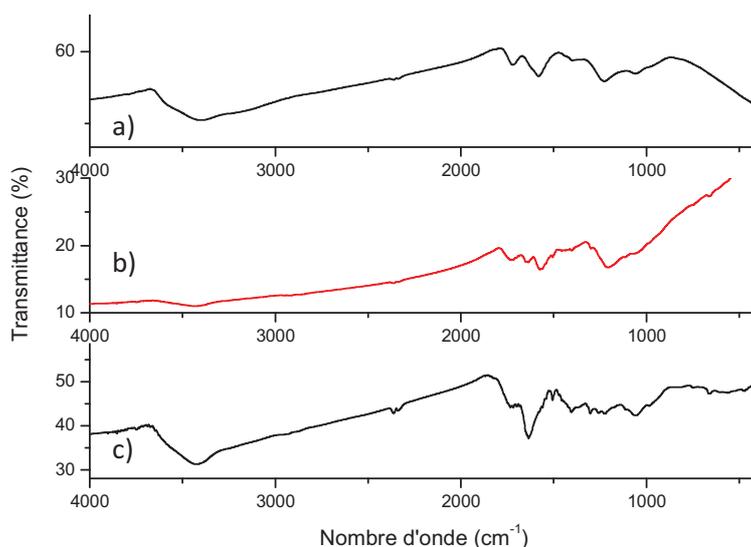


Figure 28 : Spectres FTIR a) du GO, b) du blanc (GO --110°C-NMP) et c) du GO dans NMP à température ambiante pendant 24h (GO-25°C-NMP)

D'après certaines publications [22,36,49], cette bande de vibration vers 1630 cm^{-1} correspond au ν_{OH} de l'eau adsorbée. Cette bande est encore plus intense pour le GO-25°C-NMP.

Les diffractogrammes du GO-TMOS et du GO, présentés sur la Figure 29, montrent une légère augmentation de la distance interlamellaire, qui peut être liée à l'insertion de solvant ou à l'intercalation du TMOS entre les feuillets.

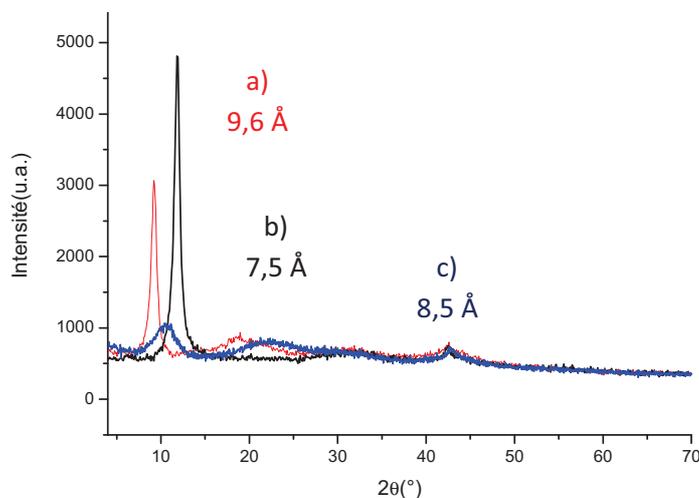


Figure 29 : Diffractogrammes RX du a) GO-TMOS, b) GO et c) GO-110°C-NMP (blanc)

La distance interlamellaire du GO-TMOS ($d = 9,6\text{ Å}$) est plus faible que celle du GO intercalé avec du 3-aminopropyltriéthoxysilane qui est de $14,1\text{ Å}$ [36].

Le pic de diffraction correspondant à la réaction à blanc du GO dans le solvant NMP à 110°C révèle un léger écartement de la distance interlamellaire par rapport au GO. Ceci peut être lié à l'intercalation de molécules de NMP. L'écartement reste cependant plus faible que pour le GO-TMOS. On observe l'apparition d'un large pic vers 24° qui correspond à l'empilement désordonné de feuillets ayant une structure graphitique [15]. Il est aussi intéressant de comparer le diffractogramme du GO dans le solvant NMP à 110°C (Figure 29) avec la présence de TEMPO (Figure 22). En effet, il semblerait que le TEMPO aide à l'exfoliation des feuillets de GO.

Lorsque l'on considère le GO mélangé dans le solvant NMP à température ambiante, sa distance interlamellaire est la même que celle observée à l'issue de la réaction à blanc à 110°C (Figure 30).

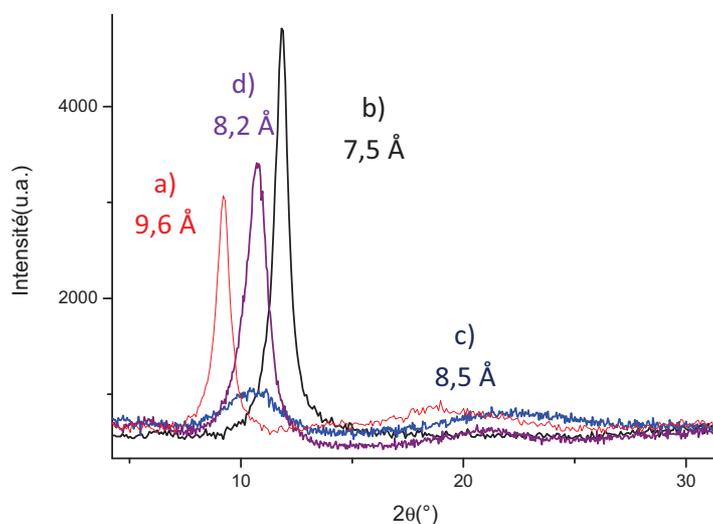


Figure 30 : Diffractogrammes RX sur poudre du a) GO-TMOS, b) GO, c) GO-110°C-NMP (blanc) et d) GO-25°C-NMP

Entre les deux réactions à blanc (25°C et 110°C), une différence d'aire est visible. Ceci semble correspondre à une meilleure exfoliation des feuillets de GO par le solvant NMP à 25°C. En effet, n'ayant pas subi de solvothermo réduction, le GO-25°C-NMP possède la même structure chimique que le GO, c'est à dire plus de fonctions polaires que le GO partiellement solvothermo réduit à 110°C, ce qui améliore sa dispersion par le solvant NMP.

Le greffage du TMOS a été mis en évidence quantitativement par analyse ATG (Figure 31) et, à titre comparatif, par analyse élémentaire du silicium.

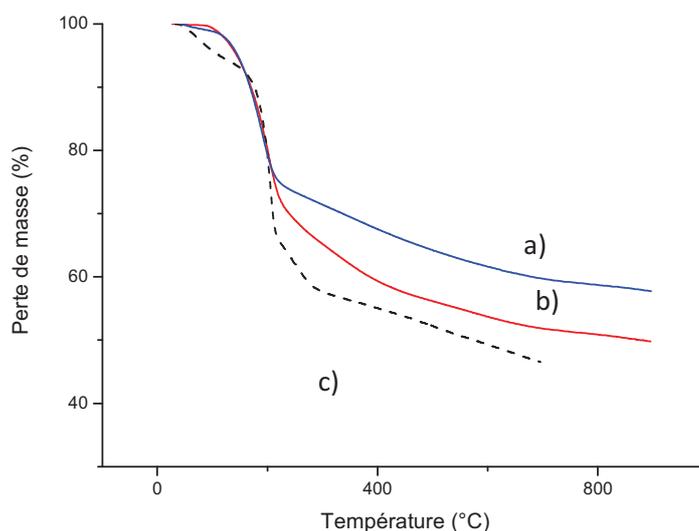


Figure 31 : Analyses thermogravimétriques a) du GO-110°C-NMP (blanc), b) du GO-TMOS et c) du GO sous He à 5°C/min

En ATG, le GO-TMOS présente vers 350°C une perte de masse supplémentaire par rapport au GO et au blanc (GO-110°C-NMP). Entre 225°C-550°C, le GO issu de la réaction à blanc présente une perte de masse de 11,9 % et le GO-TMOS une perte de masse de 16,6 % (Figure 31). On obtient ainsi un pourcentage de perte de masse lié au greffon de TMOS de 5,3 wt% ce qui correspond à un taux de

greffage de 0,2 mmol de TMOS/g de produit. Ce taux de greffage est similaire à celui du GO-APTMS qui est de 0,2 mmol APTMS/g.

Une forte diminution de la perte de masse liée à l'eau physisorbée est observée en dessous de 150°C, après le greffage du TMOS. Ceci peut être lié à l'augmentation de l'hydrophobicité de la charge due à la présence du greffon hydrophobe. La diminution de la perte de masse vers 200°C du blanc et du GO-TMOS par rapport au GO peut correspondre à la consommation des fonctions polaires du GO par l'hydrolyse condensation.

Par rapport au GO, le blanc ne présente pas de rupture de pente vers 275°C : cette perte de masse du GO peut être liée aux débris d'oxydation organiques [32]. En effet, en lavant le GO à température ambiante dans le solvant NMP, cette rupture de pente disparaît (Figure 32).

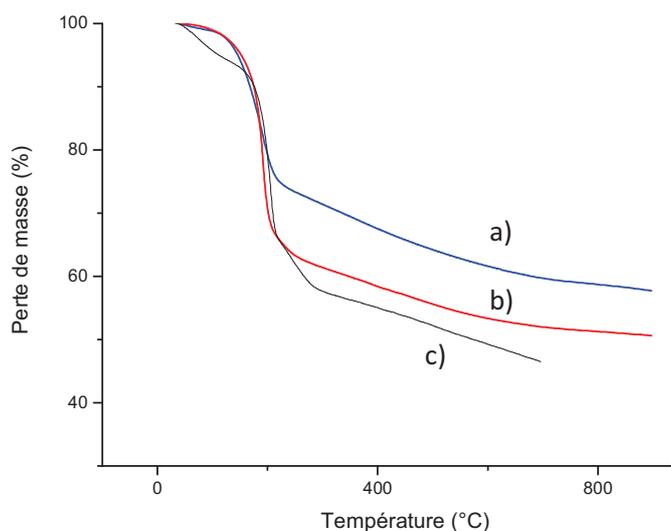


Figure 32 : Décompositions thermiques a) du GO-110°C-NMP (blanc), b) du GO-25°C-NMP et c) GO sous He à 5°C/min

L'analyse ATG a été couplée avec une GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) pour caractériser les produits de décomposition thermique du GO-TMOS. A titre de comparaison, les produits de décomposition thermique de la réaction à blanc GO-NMP-110°C ont été analysés (Figure 33).

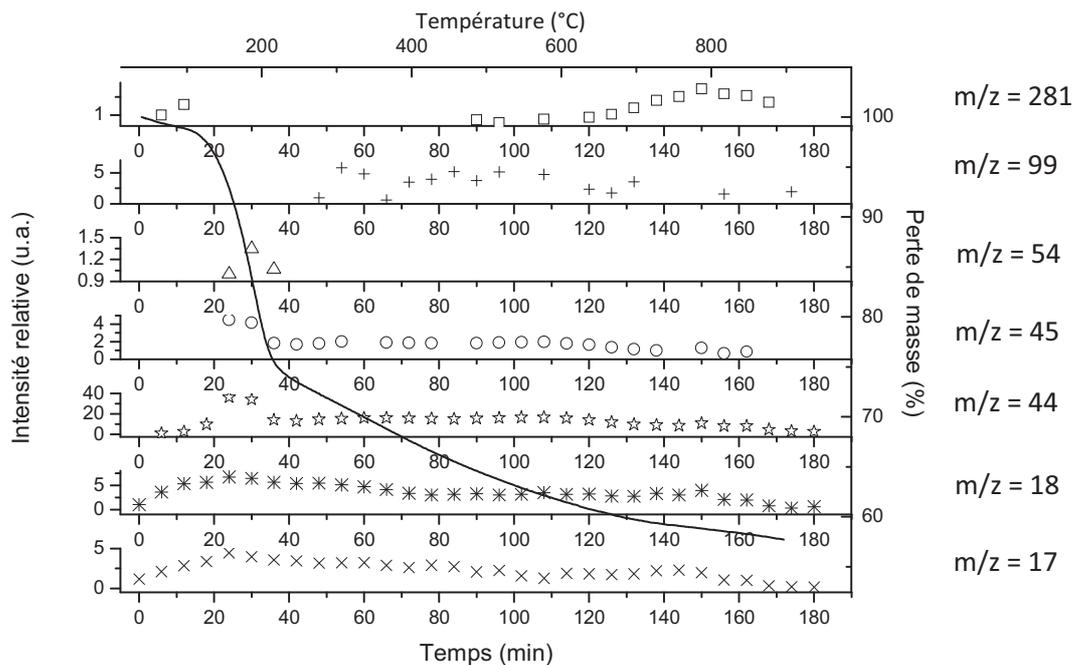


Figure 33 : Analyse GC-MS des produits de décomposition du GO, en trait plein la courbe ATG (sous He à 5°C/min) du blanc, GO-110°C-NMP

Comme mesuré précédemment pour le GO, la perte de CO₂ est observée vers 200°C ($m/z=44$). Aucun dégagement relatif à l'eau n'est observé. Des volatils organiques sont également dégagés à 200°C ($m/z=45$ et 54). Le composé de $m/z=281$ correspond à un cyclosiloxane à 4 atomes de Si, libéré par la phase stationnaire de la colonne de chromatographie. Ceci est un phénomène classique du vieillissement de la colonne de chromatographie. Le composé de $m/z=99$ correspond à la NMP. Le spectre MS de la NMP, réalisé en sortie de GC après injection, est présenté sur la Figure 34.

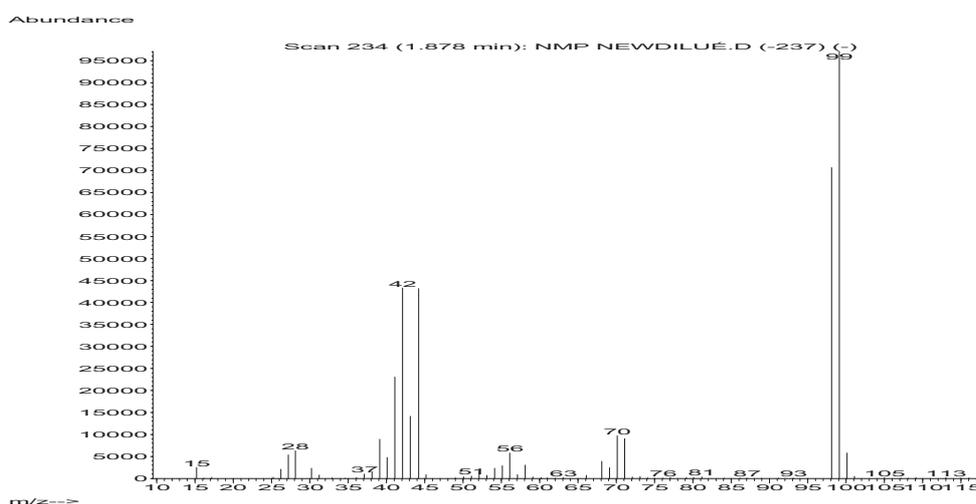


Figure 34 : Spectre MS de la NMP

On observe que le solvant NMP est lors de la dégradation thermique du GO-TMOS (Figure 33), dès 250°C et jusqu'à la fin de l'ATG. Etant donnée la non décomposition de la molécule (présence du pic moléculaire à $m/z=99$), ceci peut laisser penser que le solvant NMP est physisorbé en surface.

L'analyse ATG couplée GC-MS a aussi été réalisée sur le GO-TMOS (Figure 35). Ici, seuls les pics d'intérêt sont représentés.

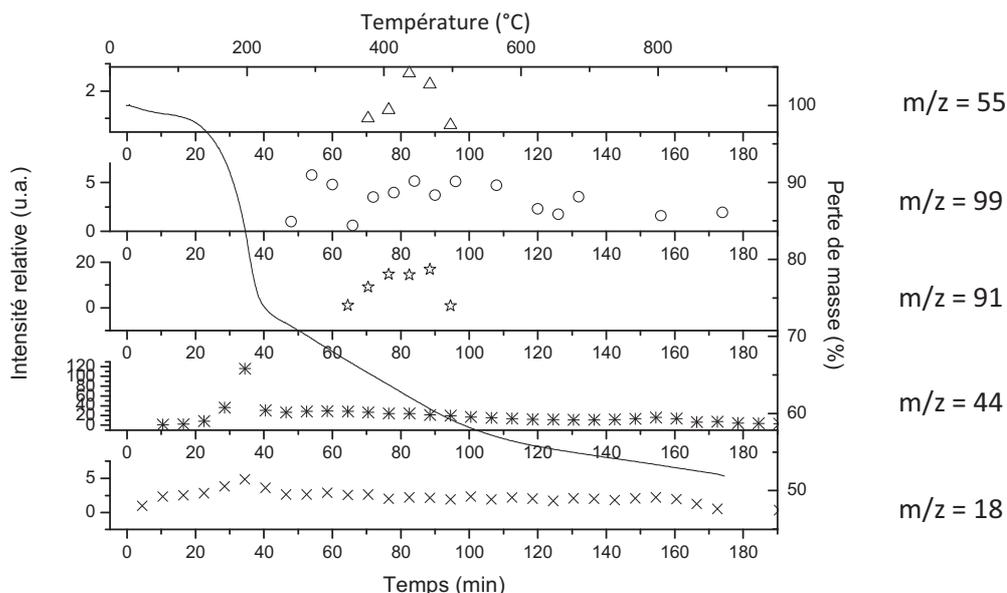


Figure 35 : Analyse GC-MS des produits de décomposition du GO-TMOS, en trait plein la courbe ATG (sous He à 5°C/min). Les composés trouvés dans le « blanc » ont aussi été retrouvés dans le GO-TMOS comme le dégagement de CO₂ (m/z=44) et la NMP (m/z=99). Le dégagement d'eau vers 250°C peut provenir de la pyrolyse des groupes oxygénés du GO. Le dégagement de deux autres produits à m/z = 55 et m/z = 91, provient sans doute du TMOS (Tableau 2).

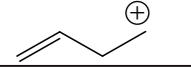
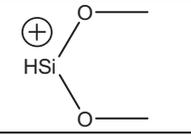
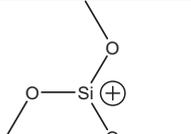
m/z = 55	
m/z = 91	
m/z = 121	

Tableau 2 : Représentation de la structure des composés m/z

Le spectre MS du TMOS est représenté sur la Figure 36.

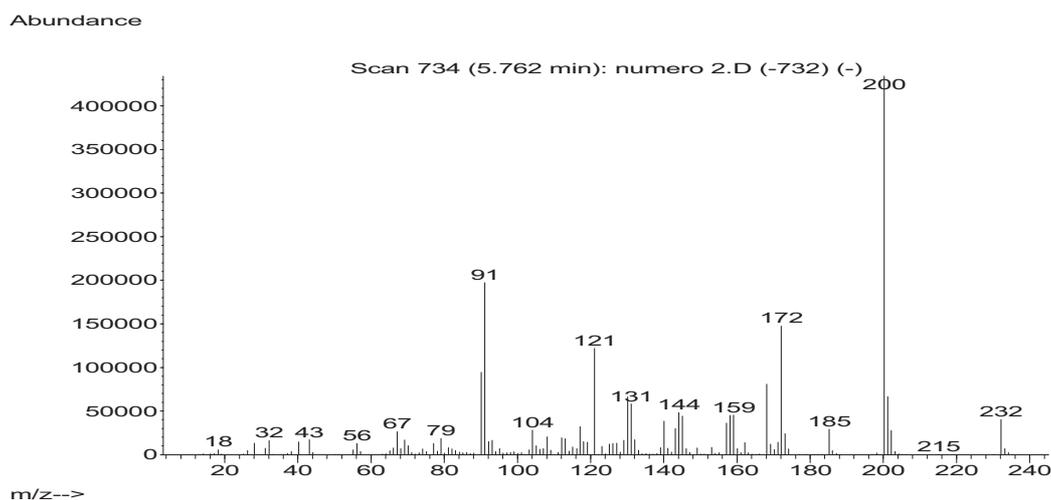


Figure 36 : Spectre MS du TMOS en sortie de bouteille

On retrouve le pic moléculaire à $m/z=232$. Le signal correspondant à $m/z=121$ est caractéristique de la fonction triméthoxysilane. Dans les produits de décomposition du GO-TMOS, on ne retrouve pas de signaux à $m/z=232$, 200, 172 ni 121. L'absence du pic moléculaire ($m/z=232$) montre que le GO-TMOS a été bien lavé. Cependant, étant donné que l'on observe la dégradation d'un composé greffé, le greffon ne se décomposera pas forcément de la même manière que le produit pur, sauf s'il est évaporé.

Par analyse élémentaire du silicium, on constate que le GO-TMOS possède un taux de 1,0 wt% en Si, ce qui donne un taux de greffage de 0,36 mmol de Si/g de produit. Ce taux de greffage est du même ordre de grandeur que le taux de greffage du GO-APTMS (0,53 mmol de Si/g de produit). Cependant, les taux de greffage du GO-APTMS et GO-TMOS sont plus faibles que ceux rapportés pour les alcoxyxilanes fonctionnalisés amines qui sont de l'ordre de 3 mmol Si/g [36,39]. Cette différence peut s'expliquer par la difonctionnalité des alcoxyxilanes fonctionnalisés amine. Les taux de greffage du GO-APTMS et GO-TMOS sont plus élevés que les taux déterminés par ATG. Ceci peut être lié au fait que le greffon ne se décompose pas entièrement lors de la dégradation thermique.

L'étape suivante consiste à greffer par hydrosilylation la fonction Si-H d'un PDMS fonctionnalisé hydruire sur la liaison éthylénique du GO-APTMS et GO-TMOS.

II.B.2. Réaction d'hydrosilylation d'un PDMS fonctionnalisé « Si-H » sur un GO fonctionnalisé alcène

La réaction d'hydrosilylation met le plus souvent en jeu l'addition de fonctions Si-H sur des insaturations en présence de dérivés du platine, suivant le mécanisme de Chalk-Harrod (Figure 37) [33].

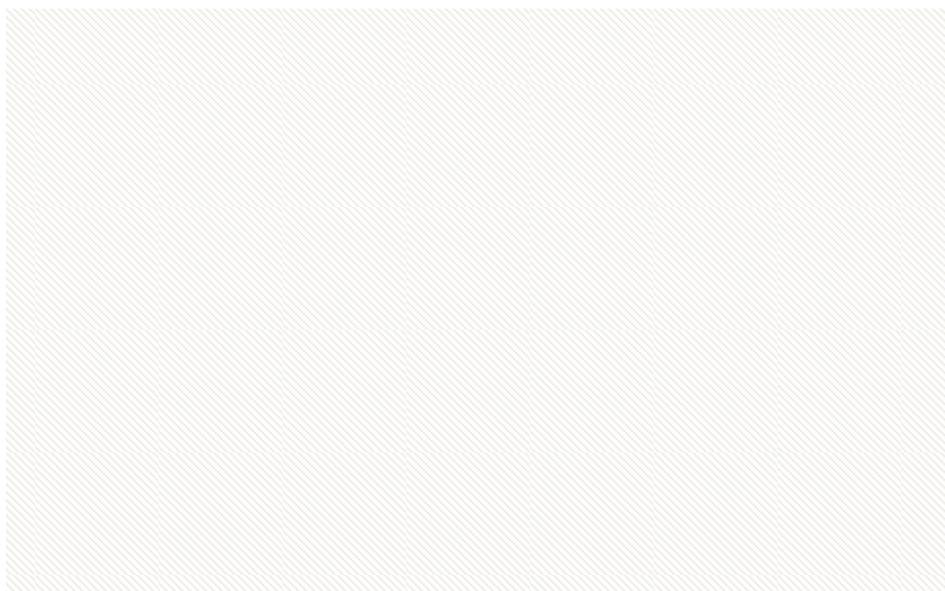


Figure 37 : Mécanisme réactionnel de Chalk-Harrod et de la version modifiée d'une hydrosilylation d'un alcène par assistance catalytique (catalyseur métallique) [33]

Ce mécanisme est composé d'étapes élémentaires, comme l'addition oxydative de silanes HSiR_3 sur le complexe métal (M), puis l'insertion de l'alcène sur la liaison M-H, suivie enfin d'une élimination réductrice par la formation de la liaison Si-C. Ce mécanisme ne permet cependant pas d'expliquer tous les phénomènes, par exemple la formation de vinylsilanes ou la période d'induction avant le début de la réaction. Un mécanisme plus complexe a donc été proposé, appelé mécanisme modifié de Chalk-Harrod (Figure 37). Dans ce cas, l'alcène s'insère dans la liaison M-Si et l'élimination réductrice s'effectue par création d'une liaison C-H. De récentes études ont montré que le mécanisme de Chalk-Harrod est énergétiquement plus favorable que la version modifiée avec utilisation de catalyseur de Pt [33].

Dans notre étude, l'hydrosilylation a été menée à partir de PDMS terminé « Si-H ». Les « Si-H » en bout de chaînes sont reconnus pour être plus réactifs que les « Si-H » en milieu de chaîne car plus accessibles. Généralement, pour des raisons de mobilité, les PMHS de masses molaires plus faibles sont plus réactifs que ceux de masses molaires plus élevées. Ainsi, deux PDMS terminés hydruure, de masses molaires différentes, ont été choisis. Leurs caractéristiques ont été répertoriées dans le Tableau 3. Les taux de Si-H/g de PDMS qui a été vérifié par RMN.

Masse molaire [#]	Viscosité en cSt [#]	CAS	Mn calculé*	mol Si-H/g polymère*	Mmol Si/g
6 000	100	70900-21-9	5632	$3,55 \cdot 10^{-1}$	13,56
62 700	10 000	70900-21-9	44715	$1,35 \cdot 10^{-2}$	13,56

[#] données fournies par ABCR

* données déterminées par RMN

Tableau 3: Caractéristiques des PDMS terminés Si-H

La réaction d'hydrosilylation catalysée a été conduite selon la Figure 38 en présence du catalyseur de Karstedt[33] qui est un complexe de platine de degré d'oxydation nul, contenant des ligands vinylsiloxanes.

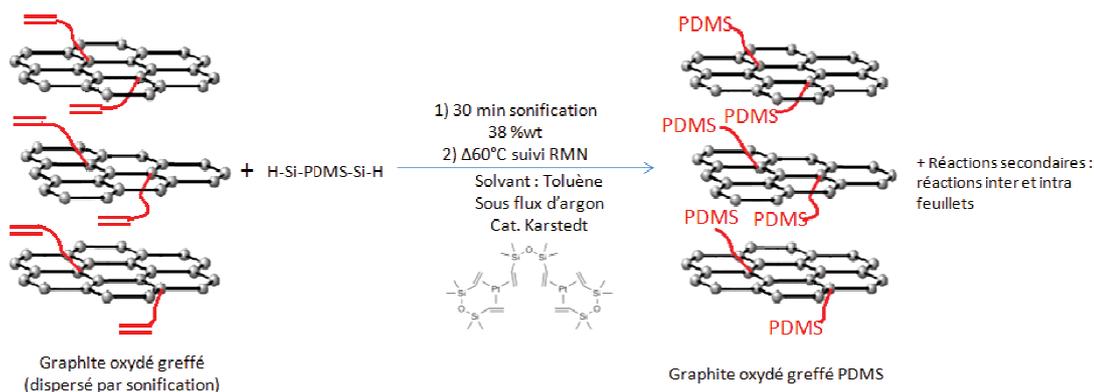


Figure 38 : Schéma réactionnel de l'hydrosilylation catalytique [50-52]

Contrairement au GO, les GO modifiés TMOS et APTMS se dispersent bien dans le toluène (solvant usuel de l'hydrosilylation qui permet une très bonne dissolution des PDMS [53]). La fonction alcène a été introduite en excès par rapport aux fonctions hydrure Si-H. Malgré la consommation rapide des Si-H, en une seule journée, la réaction a été prolongée sur 3 jours par souci de répétabilité par rapport à la première synthèse. L'avancement de la réaction a été suivi par RMN.

Sur le spectre RMN H^1 d'un PDMS fonctionnalisé « Si-H », le multiplet correspondant au proton de l'hydrure est visible pour 4,7 ppm (Figure 39).

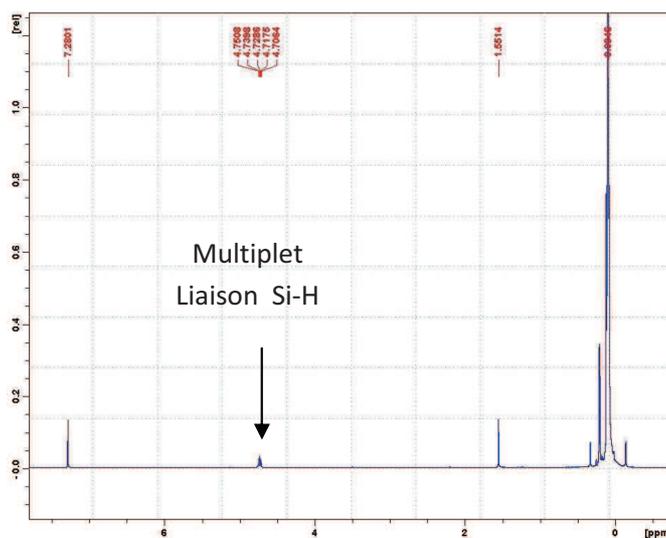


Figure 39 : Spectre RMN H^1 du PDMS terminé Si-H ($M_n = 6\,000$ g/mol)

Ce signal de résonance, visible à $t=0$, a disparu au bout de 24h de réaction (Figure 40).

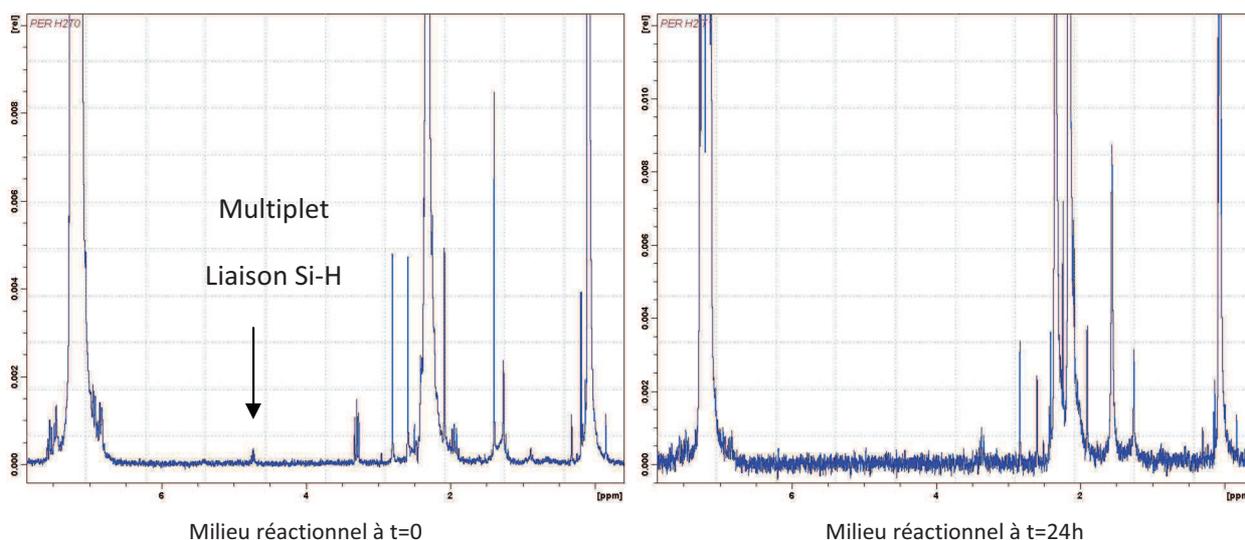


Figure 40 : Suivi de la réaction d'hydrosilylation par RMN H^1

La bande d'absorption à 2100 cm^{-1} est très peu visible dans le spectre FTIR du milieu réactionnel au temps $t=0$ de la réaction (Figure 41) justifiant l'utilisation de la RMN pour le suivi de synthèse.

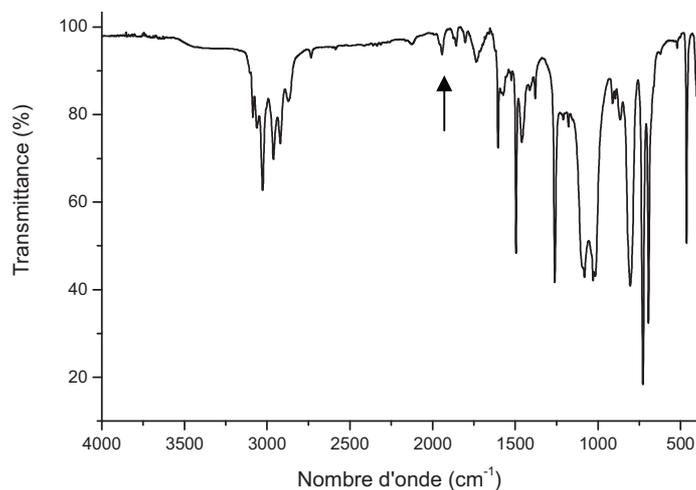


Figure 41 : Spectre FTIR du milieu réactionnel de l'hydrosilylation à $t=0$

Les spectres FTIR des PDMS initiaux sont présentés en Figure 42.

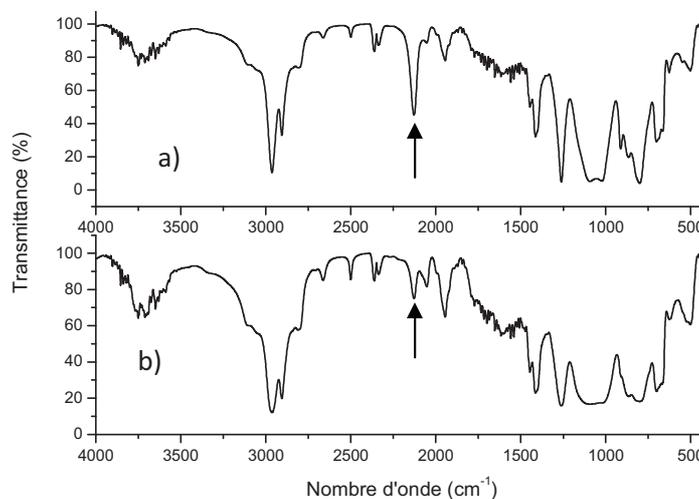


Figure 42 : Spectres FTIR des PDMS terminés Si-H de masse molaire a) $6\ 000$ et b) $62\ 700\text{ g.mol}^{-1}$

La bande correspondant à la vibration de la liaison Si-H est à 2128 cm^{-1} . Les bandes de la région 2900 cm^{-1} sont liées à la vibration élongationnelle des liaisons C-H. La bande à 1411 cm^{-1} correspond à la déformation asymétrique des méthoxys liés au Si. La déformation symétrique de cette liaison se trouve à 1250 cm^{-1} . La bande intense centrée en 1053 cm^{-1} correspond à la vibration des liaisons Si-O-Si. La bande à 802 cm^{-1} correspond à la déformation des liaisons Si-C.

Les spectres FTIR des GO-g-PMDS obtenus sont présentés sur la Figure 43.

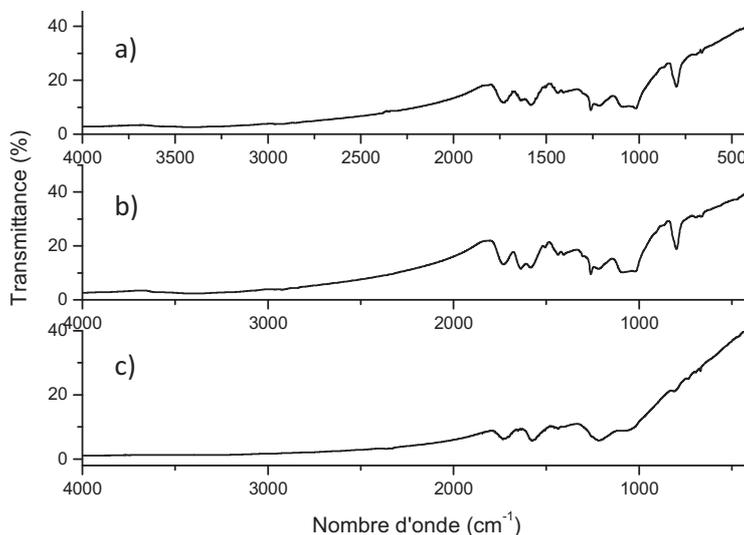


Figure 43 : Spectres FTIR des produits d'hydrosilylation avec respectivement les PDMS terminés Si-H de masse molaire a) $6\,000\text{ g.mol}^{-1}$, b) $62\,700\text{ g.mol}^{-1}$ sur le GO-TMOS et c) de $6\,000\text{ g.mol}^{-1}$ sur GO-APTMS-TEMPO

La bande à 802 cm^{-1} , correspondant à la bande d'absorption de la liaison Si-C, est visible, confirmant ainsi la présence de PDMS. Pour les GO-TMOS-PDMS, une bande à 1260 cm^{-1} témoigne aussi de la présence du PDMS. Cette bande correspond à la déformation symétrique des liaisons C-H des méthoxys liés au Si.

Des analyses de diffraction de rayons X sur poudre ont été réalisées sur les différents GO-PDMS (Figure 44).

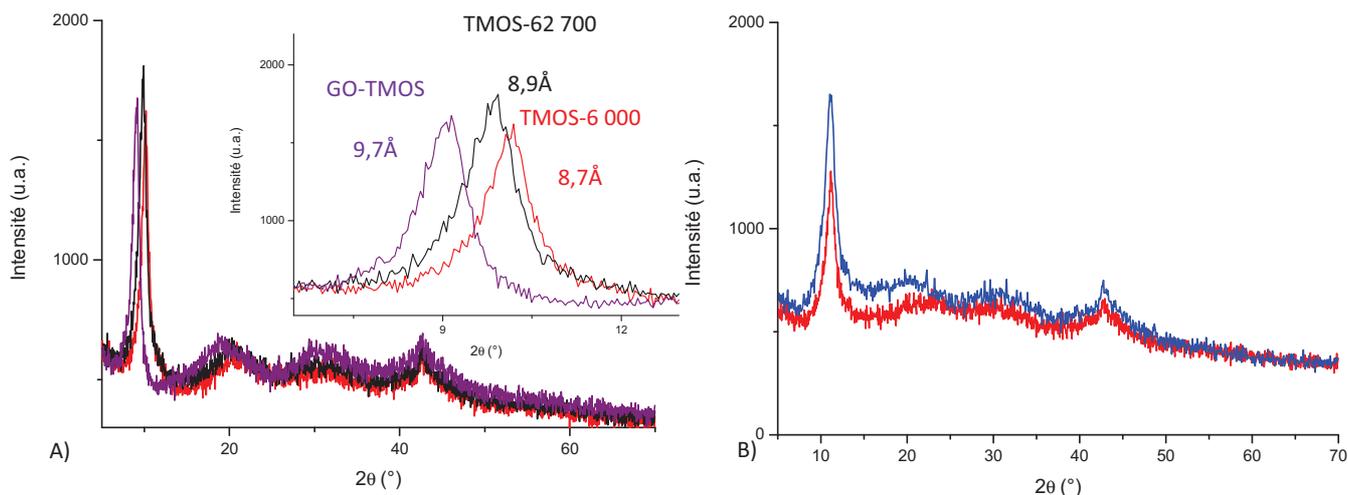


Figure 44 : Diffractogrammes RX sur poudre A) des GO-TMOS-PMDS et B) du GO-APTMS et GO-APTMS-PDMS

Après hydrosilylation, les GO-TMOS-PDMS et le GO-APTMS-PDMS conservent respectivement la structure lamellaire ordonnée du GO-TMOS et celle du GO-APTMS, respectivement.

L'ATG et l'analyse élémentaire sont deux méthodes d'analyse qui permettent de quantifier le greffage. L'analyse élémentaire permet d'obtenir le pourcentage massique d'un élément précis et l'ATG permet d'évaluer le greffage en estimant la différence de perte de masse entre le produit non greffé et le produit greffé. Avant de pouvoir déterminer la différence de perte de masse, il est intéressant d'étudier le profil de décomposition des PDMS initiaux sous atmosphère inerte (Figure 45).

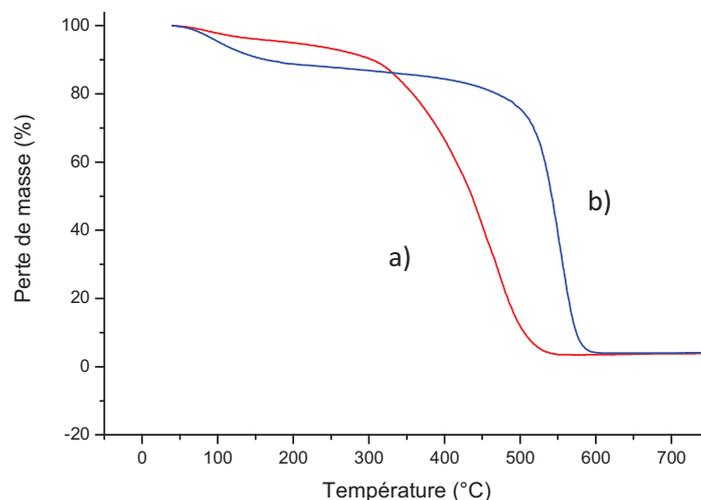


Figure 45 : Analyses thermogravimétriques a) du PDMS 6 000 g.mol⁻¹ et b) du PDMS 62 700 g.mol⁻¹ sous He à 5°C/min

Comme attendu, la température de décomposition est d'autant plus élevée que la masse molaire est élevée. Le résidu présent en fin de décomposition peut correspondre à du SiO₂. Etant donné que les fonctions Si-H diminuent la stabilité thermique du silicone finale [48], un intervalle de température de 250-800°C a été pris pour évaluer le taux de greffage. L'analyse élémentaire du Si ainsi que l'analyse XPS ont aussi été utilisées pour caractériser le greffage. Les pertes de masse lues en ATG et les résultats de l'analyse élémentaire et XPS sont répertoriés dans le Tableau 4.

Mn PDMS terminé Si-H	Site d'ancrage sur GO	Déterminé par ATG		Déterminé par AE		Déterminé par XPS
		Perte de masse 250-800°C	Perte de masse corrigée %	Si wt%	Mmol Si/g	Mmol Si/g
Non	Non	14,7	-			
Non	TMOS	17,5	3,3	2,48	0,89	2,40
6 000	TMOS	23,5	7,3	4,41	1,58	9,00
62 700	TMOS	20,9	4,1	5,06	1,81	-
Non	Non	14,0				
Non	APTMS	16,5	2,9	1,35	0,48	0,60
6 000	APTMS	19,1	3,1	2,55	0,91	2,68

Tableau 4 : Récapitulatif des résultats de l'ATG, de l'analyse élémentaire et de l'analyse XPS

D'après l'analyse élémentaire, le GO-TMOS utilisé pour l'hydrosilylation possède 0,89 mmol d'alcène/g de produit et le GO-APTMS, 0,48 mmol acrylate/g de produit.

Comme on pouvait s'y attendre le meilleur taux de greffage est obtenu à partir du GO-TMOS (Tableau 4). Un greffage deux fois plus important est obtenu pour le PDMS de masse molaire plus faible (6 000 g/mol). Ce meilleur taux de greffage peut être expliqué par l'augmentation de la réactivité du Si-H avec la diminution de la masse molaire du PDMS fonctionnalisé.

En partant de la perte de masse déterminée par ATG entre 250°C et 800°C, il est possible de donner une composition approximative des charges greffé PDMS (Tableau 5).

	%wt PDMS greffé	%wt APTMS ou TMOS	%wt GO	Mmol PDMS/g solide	Wt% Si calculé
GO-APTMS-PDMS	3,2 ± 0,9	2,8 ± 1,6	94,0 ± 2,9	5,3 10 ⁻³ ± 2,0 10 ⁻³	1,6 ± 1,2
GO-TMOS-PDMS-6000	7,6 ± 1,0	3,1 ± 1,5	89,3 ± 2,6	12,7 10 ⁻³ ± 3,3 10 ⁻³	3,3 ± 1,4
GO-TMOS-PDMS-62700	4,3 ± 1,4	3,2 ± 1,6	92,5 ± 2,5	0,7 10 ⁻³ ± 3 10 ⁻³	2,0 ± 1,5

Tableau 5: Composition des GO-PDMS issus de l'hydrosilylation déterminée à partir de l'ATG

Sachant que la perte de masse corrigée (Tableau 4) correspond à la perte de masse du PDMS greffé et que les PDMS ne se décomposent pas entièrement mais laissent 4,1 % de résidu (Figure 45), il est possible de remonter au pourcentage massique de PDMS dans l'échantillon. De plus à partir de la perte de masse corrigée des GO-APTMS et GO-TMOS déterminer à partir des réactions « blanc » correspondant (GO ayant subi les mêmes traitements sans la présence du vinyltriméthoxysilane), soit respectivement de 2,9 % et 3,3 % (Tableau 4), il est possible de remonter à la composition en APTMS ou TMOS des produits greffés PDMS par hydrosilylation.

D'après ces compositions, le nombre de moles de vinyltriméthoxysilanes est largement en excès par rapport au nombre de PDMS. Les pourcentages massiques du silicium calculé à partir de l'ATG, sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par analyse élémentaire. Par analyse XPS, des valeurs de mmol Si/g plus élevées ont été trouvées car cette technique analyse la poudre en surface alors que l'analyse élémentaire analyse la composition d'un élément dans la totalité de l'échantillon. Néanmoins, la même tendance est suivie, c'est-à-dire que le greffage du PDMS fonctionnalisé Si-H est plus important sur le GO-TMOS que sur le GO-APTMS.

Cette première voie fait appel à deux étapes pour parvenir à greffer un PDMS sur le GO. Une voie directe permettrait de simplifier le procédé. Le greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane directement sur le GO a donc été étudié.

II.C. Greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane sur le GO

Le greffage d'un PDMS terminé triéthoxysilane par hydrolyse-condensation sur le GO a été effectué selon le schéma réactionnel de la Figure 46.

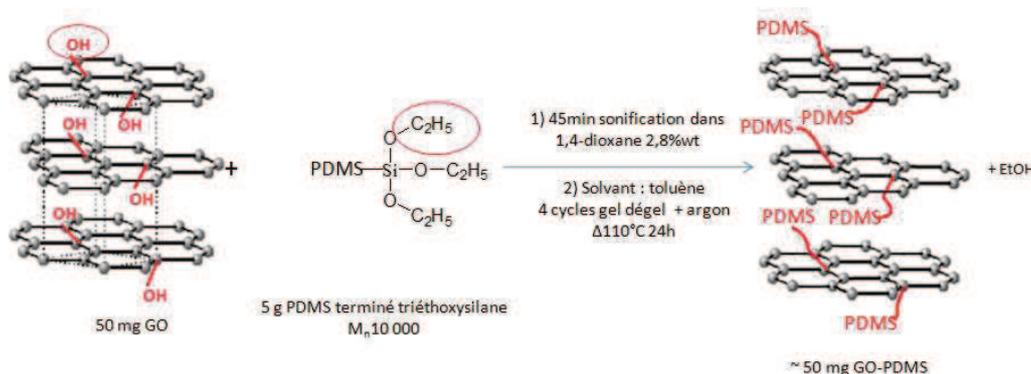


Figure 46 : Schéma réactionnel du greffage d'un PDMS terminé triéthoxysilane sur le GO

Le PDMS terminé triéthoxysilane n'est pas soluble dans le solvant NMP. Etant donnée la température de synthèse et le faible choix de solvants compatibles avec le PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane, un mélange miscible toluène/1,4-dioxane a été utilisé. Le GO est tout d'abord dispersé dans le 1,4-dioxane par sonification puis ajouté au mélange PDMS/toluène pour la synthèse.

Le GO pouvant subir une solvothermo réduction à 110°C, une réaction à blanc du GO dans le 1,4-dioxane / toluène à 110°C a été réalisée.

Par analyse FTIR, on observe la bande caractéristique à 800 cm⁻¹ due à la déformation de la liaison Si-C est présente (Figure 47), ce qui atteste de la présence de PDMS dans l'échantillon.

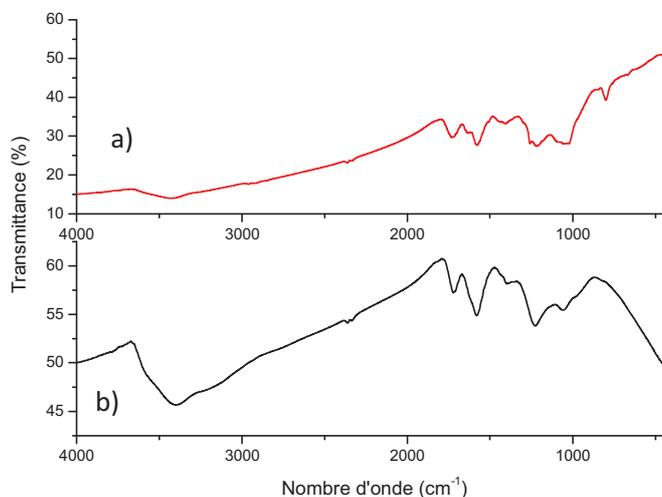


Figure 47 : Spectres FTIR a) du GO-PDMS et b) du GO

Par contre, on ne voit pas les bandes caractéristiques de C-H vers 2900 cm⁻¹.

La diffraction des rayons X sur poudre (Figure 48) montre que la structure lamellaire est conservée.

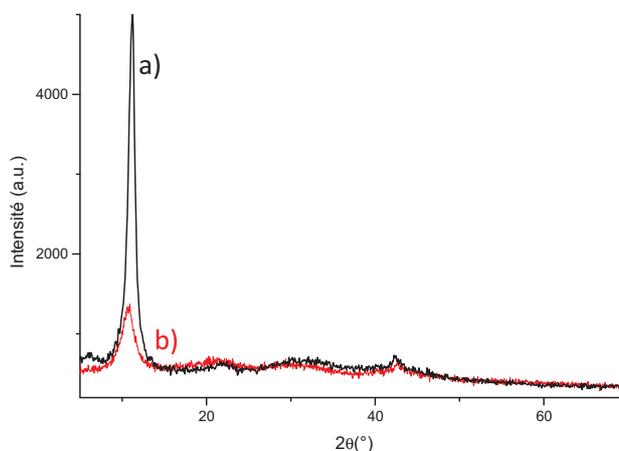


Figure 48 : Diffractogrammes RX sur poudre a) du GO (11,2° soit 7,9Å) et b) du GO-PDMS (10,8° soit 8,2 Å)

L'analyse élémentaire permet de quantifier le taux de greffage du GO-PDMS, en mesurant le pourcentage massique de Si dans l'échantillon. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 6.

PDMS terminé (EtO) ₃	Déterminé par ATG			Déterminé par AE		XPS
	Perte de masse 250-600°C	Perte de masse corrigée %	Mmol PDMS/g solide	Si wt%	Mmol Si/g	Mmol Si/g
Non (blanc)	13,3	-				
Oui	17,0	4,2	4,3 10 ⁻³	4,20	1,50	5,84

Tableau 6 : Récapitulatif des résultats d'ATG et d'analyse élémentaire du Si du GO greffé directement PDMS

Cette analyse montre que le pourcentage en Si est similaire à celui du GO-TMOS-PDMS-6000 synthétisé par hydrosilylation (4,41 %wt de Si). L'analyse XPS (Tableau 6) permet aussi de quantifier la

quantité de Si dans l'échantillon, par contre cette technique mesure la présence du Si en surface de la poudre. Ainsi la valeur peut être plus grande que à la valeur déterminée par analyse élémentaire.

Le PDMS terminé triéthoxysilane présente une perte de poids maximale à 490°C (Figure 50). Il reste un résidu de 2,3 wt% qui correspond sûrement à du SiO₂ résiduel. Le taux de greffage, déterminé à partir de la perte de masse corrigée, est de $4,3 \cdot 10^{-3}$ mmol PDMS/g de produit, ce qui correspond à un pourcentage massique de Si de 1,58 %. Le taux de Si mesuré par analyse élémentaire semble donc légèrement supérieur à la valeur attendue.

Dans le but d'améliorer le taux de greffage, une deuxième synthèse de greffage a été réalisée en présence de 100 µL d'acide chlorhydrique à 0,2 M pour catalyser l'hydrolyse de l'éthoxysilane qui est moins réactif que le méthoxysilane. Le produit a été centrifugé, puis lavé par du toluène.

Le GO-PDMS-acide présente comme le GO-PDMS la bande d'absorption à 800 cm⁻¹, caractéristique de la liaison Si-C, qui atteste de la présence de PDMS dans l'échantillon. Cependant, contrairement au GO-PDMS sans acide, une structure lamellaire exfoliée est visible par l'analyse DRX (Figure 49).

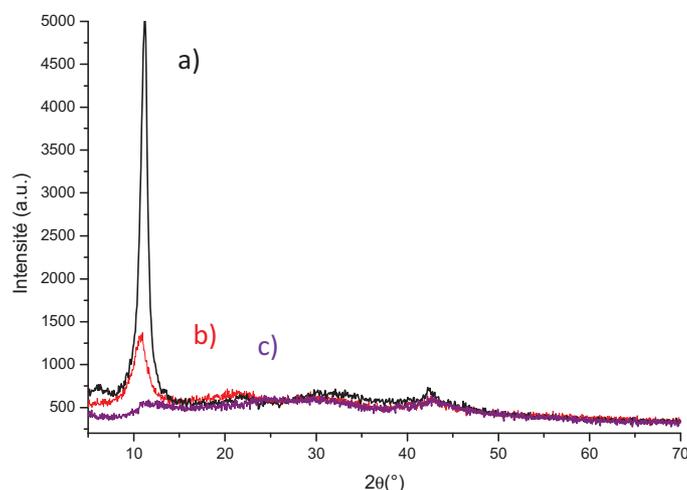


Figure 49 : Diffractogrammes RX a) du GO, b) du GO-PDMS et c) du GO-PDMS acide

En comparant par ATG (Figure 50) la perte de masse entre 250°C et 600°C, on détermine que les pertes de masses corrigées sont respectivement de 4,2 % et de 2,3 % pour les GO-PDMS sans et avec présence d'acide, soit respectivement $4,2 \cdot 10^{-3}$ et $2,3 \cdot 10^{-3}$ mmol de PDMS/g de produit.

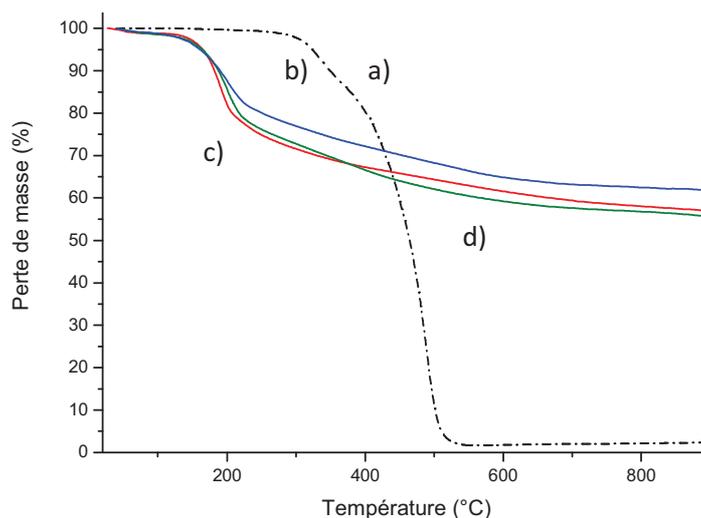


Figure 50 : Analyses thermogravimétriques a) du PDMS fonctionnalisé EtO₃, b) du GO-PDMS avec acide, c) du GO-PDMS et d) du blanc (GO traité à 110°C dans un mélange 1,4-dioxane/toluène) sous He à 5°C/min

Le taux de greffage en présence d'acide est donc deux fois plus faible que sans acide. La présence d'acide ne semble pas améliorer le greffage du PDMS sur le GO mais semble améliorer l'exfoliation des charges. Cette différence de greffage a aussi été vérifiée par analyse XPS. En effet une quantité de quasiment deux fois plus faible de mmol de Si par g de produit a aussi été observée (3,43 mmol Si/g contre 5,84 mmol Si/g).

Ainsi, en se basant sur l'analyse élémentaire, on observe un taux de greffage aussi bon par voie direct que par la modification chimique en deux étapes. Il est cependant surprenant de constater par ATG une telle différence de perte de masse entre ces deux méthodes qui, d'après l'analyse élémentaire, ont le même taux de greffage.

II.D. Tests de stabilité dans des PDMS de faible viscosité

II.D.1. Dispersion des charges dans une huile silicone

Les charges ont été dispersées dans une huile silicone (Wacker AK 35cSt) à une concentration de 0,1 mg/mL après 1 h de sonification dans un bain à ultrasons. Le GO ne se disperse que sous forme de gros agrégats et le liquide ne se colore pas (Figure 51).

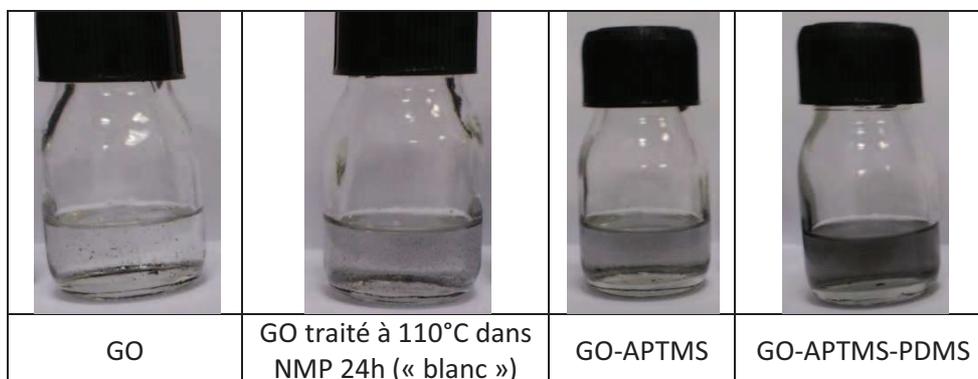


Figure 51 : Dispersion de charges modifiées avec l'APTMS à 0,1 mg/mL dans une huile PDMS

Le « blanc » se disperse de la même manière que le GO avec une très légère coloration grise. Le GO-APTMS se disperse de manière homogène, colorant le liquide en gris. Le greffage du PDMS sur le GO-

APTMS par hydrosilylation améliore la dispersion de la charge dans le PDMS (coloration plus intense) par rapport au GO-APTMS.

Le greffage du TMOS améliore aussi la dispersion du GO dans le PDMS et l'hydrosilylation semble l'améliorer encore davantage car une coloration grise-noire plus intense du PDMS est visible (Figure 52).

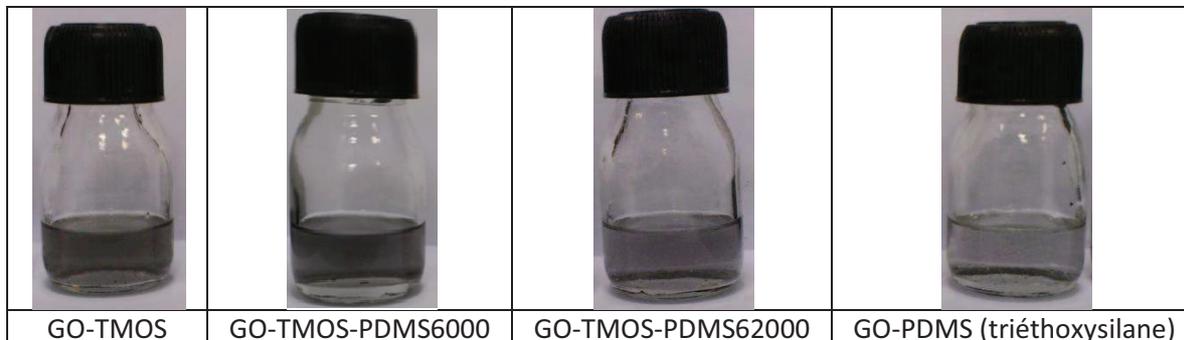


Figure 52 : Dispersion de charges modifiées avec le TMOS et le PDMS terminé triéthoxysilane à 0,1 mg/mL dans une huile PDMS

Les charges modifiées par hydrosilylation semblent avoir une meilleure affinité que la charge greffée directement avec le PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane.

Ces suspensions ne sont cependant pas stables. Un début de décantation est visible à partir de 2h et la décantation des meilleures dispersions est totale à partir de 48h.

La dispersion directe dans le PDMS légèrement visqueux par sonification ne semble pas être la meilleure méthode pour disperser les charges. Nous avons donc étudié la dispersion du GO et le GO-APTMS après dispersion dans un bon solvant qui solubilise le PDMS et dans lequel, les charges se dispersent bien.

II.D.2. Etude rhéologique de suspensions de PDMS/GO et PDMS/GO-APTMS [54]

La mise en forme a été réalisée par voie solvant (Figure 53). Le GO, le graphite et le GO-APTMS ont été dispersés par sonification dans respectivement du THF, du toluène et du toluène. En parallèle, le PDMS (un poly diméthyl co poly vinylméthylsiloxane terminé triméthoxy) de faible viscosité ($\eta_0 = 0,6$ Pa.s) a été dilué dans le même solvant que celui choisi pour la charge.

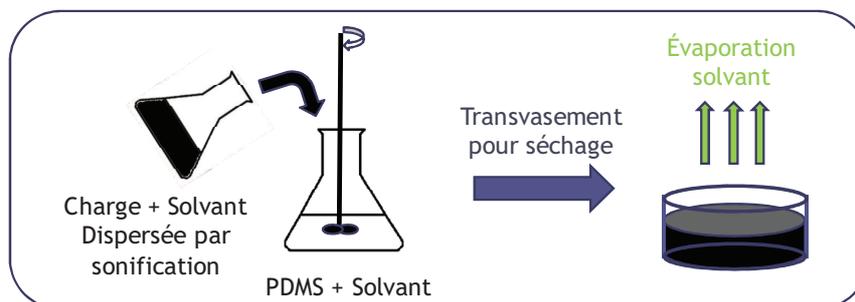


Figure 53 : Schéma de mise en forme des suspensions de PDMS/charge graphitique et ses dérivés

Après 1 h de mélange par agitation mécanique, la suspension a été versée dans un cristalliseur puis mise à sécher sous hotte.

Les mesures de viscoélasticité ont été réalisées à faible déformation (viscosité linéaire) et dans un milieu faiblement visqueux ($\eta_0 = 0,6$ Pa.s pour la matrice PDMS). La matrice PDMS possède une masse molaire $\sim 10\,000$ g.mol⁻¹, inférieure à la masse molaire critique d'un PDMS linéaire qui est de

$M_c = 33\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ [55]. Ce polymère qui n'est pas enchevêtré, présente donc une dynamique de Rouse.

En réalisant un balayage en fréquence à faible déformation, deux comportements viscoélastiques distincts sont visibles (Figure 54).

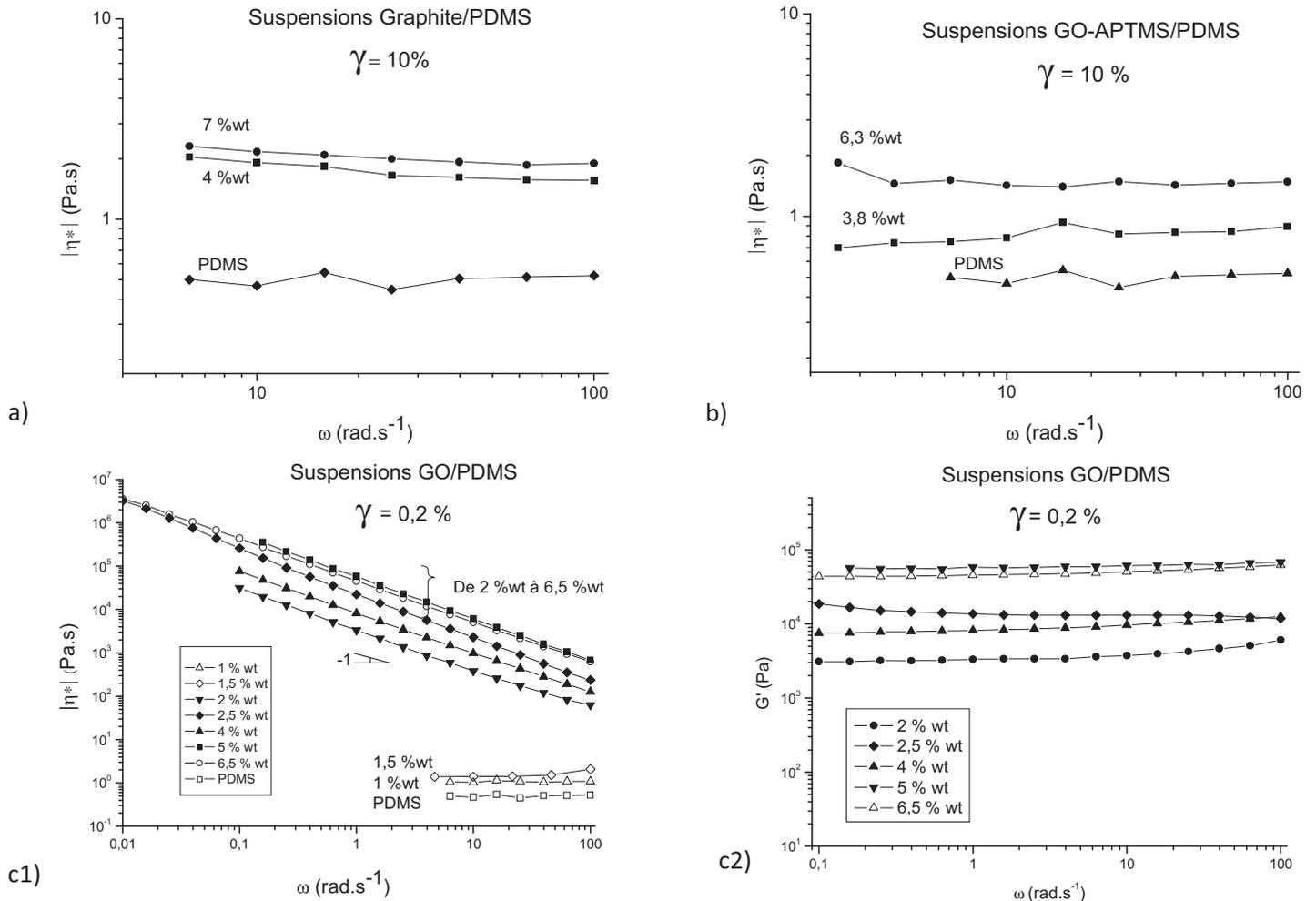


Figure 54 : Représentations de la viscosité en fonction de la fréquence à différents taux de charges des suspensions a) Graphite/PDMS, b) GO-APTMS/PDMS et c1) GO/PDMS. Le module d'élasticité en fonction de la fréquence des suspensions de GO/PDMS est représenté en c2)

Le graphite/PDMS et le GO-APTMS/PDMS ont un comportement newtonien dans le domaine de fréquences étudié. Une légère augmentation de la viscosité est toutefois visible avec l'augmentation du taux de charge.

Les suspensions de GO à partir d'une concentration de 2wt% présentent un comportement viscoélastique tout à fait différent du comportement Newtonien des suspensions à base de graphite et de GO modifié. Ceci est lié à une plus forte interaction entre les charges. Au sein de la matrice PDMS, les feuillets de GO forment un réseau qui confère à la suspension un comportement rhéologique type solide sans présence de phénomènes de relaxation à basse fréquence. Le taux, à partir duquel ce changement de comportement viscoélastique est visible, correspond au seuil de percolation rhéologique. Au-delà de ce seuil, une élasticité permanente est observée, du moins dans le domaine de fréquences expérimentales (Figure 54 c2). Ceci se traduit par un plateau du module élastique ($G'=G_0 \propto \phi^{2,5 \pm 2}$) et par la diminution du module de la viscosité complexe suivant une courbe en ω^{-1} .

A l'aide de l'expression du facteur de forme utilisée par Kim et Macosko[56] (Équation 3), qui considèrent les feuillets de graphène comme ayant une morphologie de disque de diamètre $2r$ et d'épaisseur h , un facteur de forme de 60 [54] a été calculé pour nos feuillets de graphite oxydé dispersés dans le PDMS. Dans cette équation, $\phi_{sphère}$ et ϕ_{per} correspondent respectivement à la percolation d'interpénétration de particules sphériques empilées au hasard (0,29) [57] et au seuil de percolation volumique du nano-composite.

$$A_f = \frac{2r}{h} = \frac{3\phi_{sphère}}{2\phi_{per}}$$

Équation 3 : Expression du facteur de forme d'une particule ayant une morphologie de disque

Cette valeur est proche de celle trouvée par Kim et Macosko pour des feuillets de graphène fonctionnalisé dispersés dans du polycarbonate ($A_f \approx 90$) [58]. Notre percolation volumique a pu être calculée à partir d'une expression simplifiée de la fraction massique de percolation (w_g) de Ren et al. [59] (Équation 4). Cette formule est valable dans le cas d'une faible fraction molaire (ρ_g et ρ_{PDMS} sont respectivement les densités du graphite et du PDMS).

$$w_g = \frac{3\phi_{per} h \rho_g}{4r \rho_{PDMS}}$$

Équation 4 : Relation simplifiée de Ren et al. [59] pour le calcul de la fraction massique de percolation en fonction du seuil de percolation volumique

Afin de déterminer la limite au domaine linéaire, des balayages en déformation ont été réalisés (Figure 55).

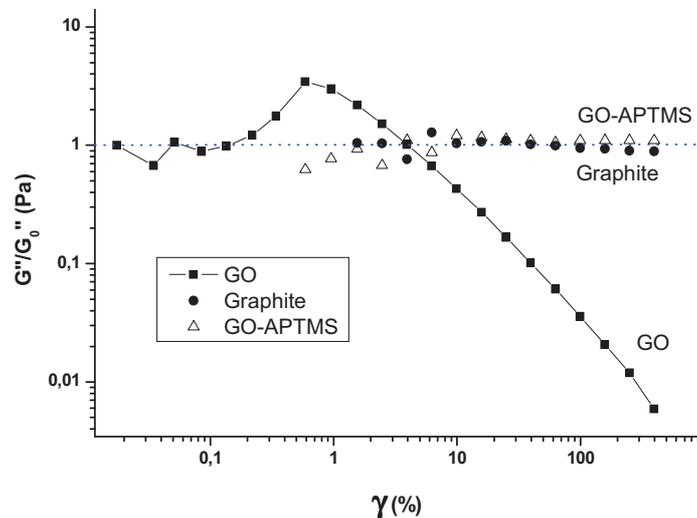


Figure 55 : Variation du module de perte normalisé en fonction du taux de déformation pour des suspensions chargées à 4 wt%

D'après la Figure 55, le module de perte normalisé des suspensions graphite/PDMS et GO-APTMS/PDMS chargées à 4 wt% est constant quelle que soit la déformation appliquée, alors que la suspension au même taux de GO/PDMS présente un écart à la linéarité à partir des faibles déformations (d'environ 0,2 %). Dans cette figure, les modules de perte ont été représentés car les modules d'élasticité des suspensions graphite/PDMS et GO-APTMS/PDMS présentaient trop de bruit. Le module d'élasticité du GO/PDMS à 4 wt% ne présente pas de maximum visible dans la Figure 56

contrairement au module de perte. Le maximum du G'' peut être observé pour les polymères chargés, et dans notre cas, il correspond sûrement à la dissipation de l'énergie produite par la rupture des agrégats de GO [60].

La transition entre le comportement linéaire et le comportement non linéaire des suspensions de GO/PDMS pour différents taux de charges est présentée dans la Figure 56.

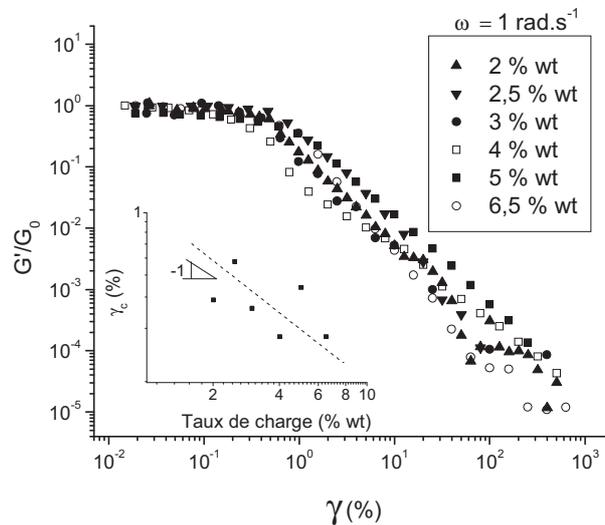


Figure 56 : Variation du module d'élasticité normalisé en fonction du taux de déformation pour différents taux de GO dans les suspensions GO/PDMS

La limite de déformation notée γ_c correspond à la déformation critique à partir de laquelle le régime devient non linéaire. Cette limite dépend du taux de charge suivant une loi en puissance -1 : $\gamma_c \propto \phi^{-1 \pm 0,2}$.

En effectuant deux balayages en déformation successifs, il a été possible de mettre en évidence la régénération du réseau formé par les charges de graphite oxydé (Figure 57).

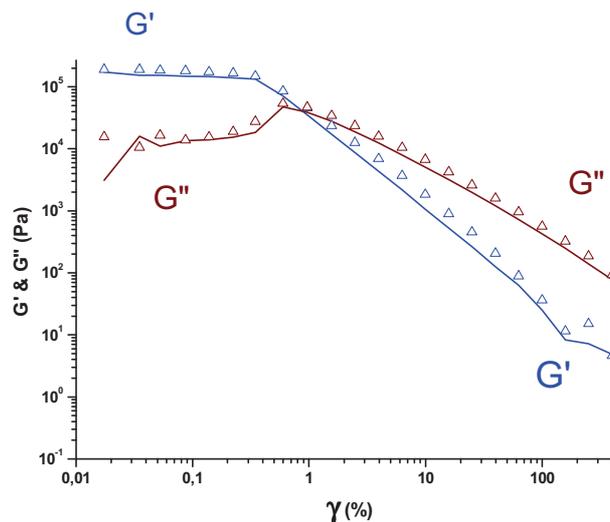


Figure 57 : Mise en évidence de la régénération des modules par des balayages en déformation successifs d'une suspension de GO/PDMS chargée à 4 %wt. Le trait plein correspond au premier balayage et les symboles au second.

Sous l'effet des fortes déformations, le réseau de charges se casse, ce qui se traduit par une décroissance des modules. Le réseau se régénère quasiment instantanément car le deuxième balayage en déformation a été réalisé juste après le premier. Ce phénomène correspond à un

comportement thixotropie où la régénération du réseau des charges s'effectue quasiment instantanément.

Cette étude rhéologique a permis de mettre en évidence une différence de comportement viscoélastique des suspensions suivant la charge utilisée. Cette différence dépend des interactions charge-charge et charge-matrice. En plus de l'étude rhéologique, il a été également possible de mettre en évidence cette différence de comportement de manière visuelle à l'aide d'une goutte de chaque suspension déposée sur une plaque en verre (Figure 58).

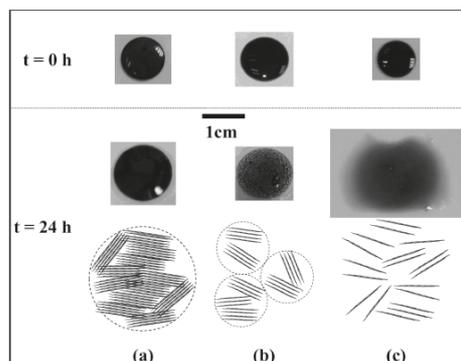


Figure 58 : Observation d'une goutte des suspensions PDMS chargées en a) graphite, b) GO et c) GO-APTMS à $t=0$ h et après un repos de 24 h (ainsi qu'une représentation schématique des morphologies des charges dans la goutte).

Les interactions charge-charge du graphite et du GO-APTMS sont plus faibles que l'interaction charge-charge du GO. Le graphite est constitué de particules composées d'une agrégation compacte de feuillets qui décantent sous l'effet de la gravité une fois dispersés. Le GO-APTMS, contrairement au graphite, possède un facteur de forme plus élevé et il se disperse sous forme de nano-feuillets, formant ainsi une suspension plus stable dans le PDMS [61]. Ainsi, en modifiant la surface du GO chimiquement, il est possible de fortement améliorer l'interaction de la charge pour la matrice. On voit sur la Figure 58 que le GO forme un réseau de charges agrégées. Pour l'obtention d'un faible seuil de percolation, la recherche d'un fort taux de greffage ne doit donc pas être privilégiée au détriment de l'interaction charge-charge.

Conclusion

A partir du graphite, nous sommes parvenus *via* la méthode de Hummers à obtenir du graphite oxydé ayant une haute fonctionnalisation ($C_{at}/O_{at} \sim 2$). En milieu aqueux, le graphite oxydé (GO) se disperse à l'état de feuillets plissés d'épaisseur d'environ 1,4 nm. Sans tenir compte des plissures, les feuillets de graphène oxydé ont une rugosité de 0,5 nm. A cause de ses propriétés polaires et hydrophiles, le GO ne présente pas une bonne compatibilité avec les matrices apolaires et hydrophobes, telle que le silicone. Néanmoins, ce composé, utilisé comme charge dans une matrice silicone de faible viscosité, présente un faible seuil de percolation rhéologique (< 2 wt%) et un facteur de forme de 60. Ceci est lié à l'interaction charge-charge qui est supérieure à l'interaction charge matrice. Par cette étude rhéologique, il a également été mis en évidence qu'en modifiant chimiquement la surface du GO, il est possible d'améliorer l'affinité de la charge pour la matrice.

Afin d'améliorer l'affinité du GO avec la matrice silicone, nous avons effectué deux voies de greffage de polydiméthylsiloxane (PDMS) de masse molaire d'environ 10 000 et de 60 000 sur le GO : l'hydrosilylation et l'hydrolyse/condensation. L'hydrosilylation a été réalisée entre la fonction « Si-H »

d'un PDMS terminé hydruure et les fonctions alcène d'un GO chimiquement modifié par des vinyltriméthoxysilane. La synthèse présentant le meilleur taux de greffage correspond à celle faisant réagir un GO-TMOS, charge possédant une liaison alcène et non acrylate pendante, avec un PDMS de masse molaire 6000 g/mol. Pour une masse molaire de PDMS dix fois plus élevée (62 700 g/mol), le taux de greffage est dix fois moindre que pour un PDMS de masse molaire de 6000 g/mol (respectivement $0,7 \cdot 10^{-3}$ et $12,7 \cdot 10^{-3}$ mmol PDMS /g de produit). Ceci est lié à la plus faible réactivité et mobilité des bouts de chaîne du PDMS terminé hydruure.

La seconde voie de greffage, est une voie de greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane par hydrolyse/condensation sur les fonctions hydroxyle du GO sans et avec catalyse acide. La catalyse acide devrait aider à l'hydrolyse des triéthoxysilane qui sont moins réactifs que les triméthoxysilane. Cependant, le GO-g-PMDS greffé sans catalyse acide présente un meilleur taux de greffage de $4,2 \cdot 10^{-3}$ contre $2,3 \cdot 10^{-3}$ mmol/g de produit (déterminés par ATG). Son taux de greffage déterminé par ATG est cependant quasiment 3 fois moindre que le taux de greffage du GO-TMOS-PDMS 6000 synthétisé par hydrosilylation.

Malgré ces faibles taux de greffage, les GO greffés PDMS par hydrosilylation présentent les meilleures dispersions par ultrason (de façon visible à l'œil nu). Il est important de garder à l'esprit qu'un trop fort taux de greffage peut être mauvais pour une éventuelle application nécessitant un contact entre les charges (ex : électriques ou thermiques).

En effet, à l'aide d'une étude rhéologique dans le domaine de viscoélasticité linéaire des suspensions de PDMS chargées (en graphite, GO et GO-APTMS), la formation d'un réseau de charges interconnectées a été mis en évidence par un changement radical du comportement viscoélastique (étude ayant fait l'objet d'une publication en 2010 dans *Macromolécules* [54]). La charge présentant la moins grande affinité avec le PDMS, c'est à dire le GO, montre un seuil de percolation rhéologique faible ($\sim 1,5$ %wt) à partir duquel la suspension GO/PDMS possède un comportement type solide avec une élasticité permanente (dans le domaine des fréquences étudié). Le facteur de forme calculé est de 60. La suspension de graphite/PDMS et de GO-g-APMTS/PDMS ont un comportement newtonien pour les taux de charges étudiés (≤ 7 %wt) ; ceci est dû à une meilleure affinité des charges pour la matrice silicone. Dans le cas du graphite, les particules dispersées possèdent une grandeur micrométrique, ce qui entraîne leur décantation dans le temps, alors que dans le cas du GO-APTMS les feuilletts restent en suspension. Ainsi, même à un faible taux de greffage, il est possible de fortement changer les interactions charge-charge et charge-matrice.

Références Bibliographiques

- [1] **W. S. Hummers and R. E. Offeman**, *Preparation of Graphitic Oxide*, Journal of the American Chemical Society, 80 (1958) 1339.
- [2] **Hummers, W. S. and William S.** *Preparation of Graphitic Acid*. [US 2,798,878]. 1957. USA.
Ref Type: Patent
- [3] **D. J. Royer**, *Evidence for the Existence of the Permanganyl Ion in Sulphuric Acid Solutions of Potassium Permanganate*, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 17 (1961) 159-167.
- [4] **M. A. Cheney, P. K. Bhowmik, S. Moriuchi, N. R. Birkner, V. F. Hodge, and S. E. Elkouz**, *Synthesis and characterization of two phases of manganese oxide from decomposition of permanganate in concentrated sulfuric acid at ambient temperature*, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 307 (2007) 62-70.
- [5] **A. Lerf, H. Y. He, M. Forster, and J. Klinowski**, *Structure of graphite oxide revisited*, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 4477-4482.
- [6] **H. K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M. H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C. W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee**, *Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides*, Journal of the American Chemical Society, 130 (2008) 1362-1366.
- [7] **S. Park and R. S. Ruoff**, *Chemical methods for the production of graphenes*, Nature Nanotechnology, 4 (2009) 217-224.
- [8] **A. Buchsteiner, A. Lerf, and J. Pieper**, *Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering*, Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 22328-22338.
- [9] **G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khalfin, Y. Cohen, and H. Bianco-Peled**, *Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide*, Carbon, 43 (2005) 641-649.
- [10] **A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, and J. M. Tour**, *Pristine Graphite Oxide*, Journal of the American Chemical Society, 134 (2012) 2815-2822.
- [11] **Y. Q. Han and Y. Lu**, *Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites*, Composites Science and Technology, 69 (2009) 1231-1237.
- [12] **M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, and S. Nutt**, *Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites*, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 7098-7105.
- [13] **J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon**, *Graphene oxide dispersions in organic solvents*, Langmuir, 24 (2008) 10560-10564.
- [14] **F. Barroso-Bujans, S. Cervený, R. Verdejo, J. J. del Val, J. M. Alberdi, A. Alegria, and J. Colmenero**, *Permanent adsorption of organic solvents in graphite oxide and its effect on the thermal exfoliation*, Carbon, 48 (2010) 1079-1087.
- [15] **F. Barroso-Bujans, A. Alegria, and J. Colmenero**, *Kinetic Study of the Graphite Oxide Reduction: Combined Structural and Gravimetric Experiments under Isothermal and Nonisothermal Conditions*, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 21645-21651.

- [16] **M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito**, *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9 (2007) 1276-1291.
- [17] **M. Fang, K. G. Wang, H. B. Lu, Y. L. Yang, and S. Nutt**, *Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1982-1992.
- [18] **A. C. Ferrari and J. Robertson**, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [19] **K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car**, *Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets*, *Nano Letters*, 8 (2008) 36-41.
- [20] **Bernard, C, Nguyeb, T, and Leanard, D**. *Functionalization of oxidized graphenes with isocyanate group and their polyurethane nanocomposite properties*. National Institute of Standards and Technology. 2009.
Ref Type: Report
- [21] **O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, and S. T. Nguyen**, *Electrically Conductive "Alkylated" Graphene Paper via Chemical Reduction of Amine-Functionalized Graphene Oxide Paper*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 892-+.
- [22] **G. Socrates**, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, 1994.
- [23] **J. L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car**, *Oxygen-driven unzipping of graphitic materials*, *Physical Review Letters*, 96 (2006).
- [24] **E. Y. Choi, T. H. Han, J. H. Hong, J. E. Kim, S. H. Lee, H. W. Kim, and S. O. Kim**, *Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers*, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 1907-1912.
- [25] **S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Graphene-based composite materials*, *Nature*, 442 (2006) 282-286.
- [26] **Y. X. Xu, H. Bai, G. W. Lu, C. Li, and G. Q. Shi**, *Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets*, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 5856-+.
- [27] **K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla**, *Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide*, *Nano Letters*, 9 (2009) 1058-1063.
- [28] **H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay**, *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 8535-8539.
- [29] **H. Y. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lurf**, *A new structural model for graphite oxide*, *Chemical Physics Letters*, 287 (1998) 53-56.
- [30] **Chen W., Yan L., and Prakriti R. Bangal**, *Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves*, *Carbon*, 48 (2010) 1146-1152.

- [31] **K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, and A. Zettl**, *Determination of the Local Chemical Structure of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, *Advanced Materials*, 22 (2010) 4467-4472.
- [32] **J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, and N. R. Wilson**, *The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (2011) 3173-3177.
- [33] **D. Troegel and J. Stohrer**, *Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view*, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (2011) 1440-1459.
- [34] **C. J. Brinker and G. W. Scherer**, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Limited, London 1990.
- [35] **Y. Matsuo, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Silylation of graphite oxide*, *Carbon*, 42 (2004) 2117-2119.
- [36] **Y. Matsuo, Y. Nishino, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Introduction of amino groups into the interlayer space of graphite oxide using 3-aminopropylethoxysilanes*, *Carbon*, 45 (2007) 1384-1390.
- [37] **Y. Matsuo, T. Tabata, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, and Y. Sugie**, *Preparation and characterization of silylated graphite oxide*, *Carbon*, 43 (2005) 2875-2882.
- [38] **A. Y. Park, H. Kwon, A. J. Woo, and S. J. Kim**, *Layered double hydroxide surface modified with (3-aminopropyl)triethoxysilane by covalent bonding*, *Advanced Materials*, 17 (2005) 106-+.
- [39] **H. F. Yang, F. H. Li, C. S. Shan, D. X. Han, Q. X. Zhang, L. Niu, and A. Ivaska**, *Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement*, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 4632-4638.
- [40] **C. Berruoco, P. Alvarez, S. Venditti, T. J. Morgan, A. A. Herod, M. Millan, and R. Kandiyoti**, *Sample Contamination with NMP-oxidation Products and Byproduct-free NMP Removal from Sample Solutions*, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 3008-3015.
- [41] **C. M. White, P. C. Rohar, G. A. Veloski, and R. R. Anderson**, *Practical notes on the use of N-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent for extraction of coal and coal-related materials*, *Energy & Fuels*, 11 (1997) 1105-1106.
- [42] **D. E. Patton and R. S. Drago**, *Regenerable N-Alkylamide Hydroperoxide for Catalytic Substrate Oxidation*, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1*, (1993) 1611-1615.
- [43] **D. W. Reynolds, M. Galvani, S. R. Hicks, B. J. Joshi, S. A. Kennedy-Gabb, M. H. Kleinman, and P. Z. Parmar**, *The use of N-methylpyrrolidone as a cosolvent and oxidant in pharmaceutical stress testing*, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101 (2012) 761-776.
- [44] **W. F. Schroeder and C. I. Vallo**, *Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin*, *Dental Materials*, 23 (2007) 1313-1321.
- [45] **Z. Y. Lin, Y. G. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li, and C. P. Wong**, *Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide*, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 14819-14825.

- [46] **S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, and R. B. Kaner**, *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*, *ACS Nano*, 4 (2010) 3845-3852.
- [47] **W. F. Chen and L. F. Yan**, *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure*, *Nanoscale*, 2 (2010) 559-563.
- [48] **J. D. Jovanovic, M. N. Govedarica, P. R. Dvornic, and I. G. Popovic**, *The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes*, *Polymer Degradation and Stability*, 61 (1998) 87-93.
- [49] **C. Hontorialucas, A. J. Lopezpeinado, J. D. D. Lopezgonzalez, M. L. Rojascervantes, and R. M. Martinaranda**, *Study of Oxygen-Containing Groups in A Series of Graphite Oxides - Physical and Chemical Characterization*, *Carbon*, 33 (1995) 1585-1592.
- [50] **Z. C. Zhang, D. Sherlock, R. West, R. West, K. Amine, and L. J. Lyons**, *Cross-linked network polymer electrolytes based on a polysiloxane backbone with oligo(oxyethylene) side chains: Synthesis and conductivity*, *Macromolecules*, 36 (2003) 9176-9180.
- [51] **H. S. Ryu, D. G. Kim, and J. C. Lee**, *Polysiloxanes containing polyhedral oligomeric silsesquioxane groups in the side chains; synthesis and properties*, *Polymer*, 51 (2010) 2296-2304.
- [52] **R. Puyenbroek, J. J. Jansema, J. C. vandeGrampel, B. A. C. Rousseeuw, and E. W. J. M. vanderDrift**, *Synthesis of siloxanes containing acid-sensitive side groups*, *Polymer*, 37 (1996) 847-854.
- [53] **J. N. Lee, C. Park, and G. M. Whitesides**, *Solvent compatibility of poly(dimethylsiloxane)-based microfluidic devices*, *Analytical Chemistry*, 75 (2003) 6544-6554.
- [54] **A. Guimont, E. Beyou, G. Martin, P. Sonntag, and P. Cassagnau**, *Viscoelasticity of Graphite Oxide-Based Suspensions in PDMS*, *Macromolecules*, 44 (2011) 3893-3900.
- [55] **E. M. Valles and C. W. Macosko**, *Structure and Viscosity of Poly(Dimethylsiloxanes) with Random Branches*, *Macromolecules*, 12 (1979) 521-526.
- [56] **H. Kim and C. W. Macosko**, *Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites*, *Macromolecules*, 41 (2008) 3317-3327.
- [57] **V. K. S. Shante and KIRKPATR.S**, *Introduction to Percolation Theory*, *Advances in Physics*, 20 (1971) 325-&.
- [58] **H. Kim and C. W. Macosko**, *Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites*, *Polymer*, 50 (2009) 3797-3809.
- [59] **J. X. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti**, *Linear viscoelasticity of disordered polystyrene-polyisoprene block copolymer based layered-silicate nanocomposites*, *Macromolecules*, 33 (2000) 3739-3746.
- [60] **M. I. Aranguren, E. Mora, J. V. Degroot, and C. W. Macosko**, *Effect of Reinforcing Fillers on the Rheology of Polymer Melts*, *Journal of Rheology*, 36 (1992) 1165-1182.
- [61] **A. P. Philipse and A. M. Wierenga**, *On the density and structure formation in gels and clusters of colloidal rods and fibers*, *Langmuir*, 14 (1998) 49-54.

Chapitre III : Modification et dispersion de charges dérivées du graphite dans une matrice polyéthylène

Sommaire

Introduction.....	143
III.A. Greffage radicalaire modèle du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le graphite oxydé (GO)	143
III.A.1. Choix du peroxyde abstracteur d'atomes d'hydrogène	143
III.A.1.a) Greffage du pentadécane sur le graphite et le GO en présence de DCP	144
III.A.1.b) Etude de la désoxygénation du GO en milieu solvant à chaud	151
III.A.1.c) Etude du greffage de pentadécane en présence de BPO	156
III.A.2. Etude de l'influence de la température	159
III.A.2.a) Etude de la solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C à 150°C	159
III.A.2.b) Effet de l'augmentation de la température de 150°C à 200°C sur le greffage du pentadécane avec du DCP	162
III.B. Greffage d'un polyéthylène de faible masse molaire ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) sur le GO et le graphite	166
III.B.1. Greffage d'un PE par voie solvant par greffage radicalaire	166
III.B.1.a) Etude qualitative	167
III.B.1.b) Etude quantitative	167
III.B.1.c) Propriétés électriques et de dispersion	168
III.B.2 Greffage d'un PE par voie fondu	168
III.B.2.a) Greffage d'un PE par voie fondu sur le GO et le graphite.....	169
III.B.2.b) Greffage d'un PE en voie fondu sur nano-charges dérivées du GO.....	172
III.C. Greffage à partir de PE fonctionnalisés.....	174
III.C.1. Grafting onto d'un PE-SH	174
III.C.1.a) Par voie radicalaire assistée par un peroxyde.....	175
III.C.1.b) Par addition de Michael	179
III.C.2. Grafting onto d'un PE-N ₃	188
III.C.2.a) Etude du greffage du PE-N ₃ sur une charge graphitique (graphite et GNP)	189
III.C.2.b) Etude du greffage du PE-N ₃ sur charges oxydées (GO et GO-TMOS)	193
III.D. Etude de la dispersion de charges dérivées du graphite dans une matrice polyéthylène ($M_n = 80\,000 \text{ g.mol}^{-1}$).....	196
III.D.1. Par voie solvant.....	197
III.D.1.a) Mise en forme.....	197
III.D.1.b) Caractérisation.....	197

III.D.2. Morphologie des charges dans une matrice PE.....	198
III.D.3. Par voie fondu	199
III.D.4.a) Mise en forme.....	199
III.D.4.b) Caractérisation.....	199
Conclusion	203
Références Bibliographiques	205

Introduction

Les polyéthylènes (PE) sont des thermoplastiques très utilisés dans l'industrie de l'emballage, leur production représente 36 % de la production mondiale des polymères synthétiques. Leur forte utilisation vient de leur faible coût de production couplé à une facilité de mise en œuvre. A l'aide de charges renforçantes à base de carbone, il est possible d'améliorer leur propriétés mécaniques [1-3], thermiques [1,4], électriques [5-7] et même de diminuer leur perméabilité aux gaz standards contenus dans l'air [4].

Dans le cadre du projet ANR Macophène, nous avons pour but d'étudier la dispersion de charges dérivées du graphite et du graphite oxydé (GO) dans le PE. Le graphite ne possède pas de dimensions nanométriques, ainsi nous sommes passés par la modification chimique du graphite pour obtenir du GO dont la structure lamellaire peut s'exfolier dans de l'eau ou dans des solvants polaires après l'apport de suffisamment d'énergie (ex : ultrasons). La dispersion du GO, qui est fortement polaire et hydrophile, dans une matrice PE présente donc un réel défi. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la modification du GO par greffage de pentadécane (molécule modèle) puis du PE par grafting onto. Le greffage du pentadécane a été réalisé sur le GO par addition radicalaire après abstraction d'atomes d'hydrogène à l'aide d'un peroxyde. L'étape suivante est de réaliser la même synthèse en remplaçant le pentadécane par du PE de faible masse molaire ($M_n \sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). Nous avons aussi étudié le greffage de PE fonctionnalisés thiol (SH) et azoture (N_3) sur le GO.

Après sélection d'une charge type, la mise en forme de nano-composites de PEBD ($M_n \sim 80\,000 \text{ g.mol}^{-1}$)/GO-penta-DCP-200°C à différents taux de charge a été réalisée par mini extrudeuse et des mesures diélectriques et rhéologiques ainsi que des clichés MEB de ces différents matériaux ont été réalisés.

III.A. Greffage radicalaire modèle du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le graphite oxydé (GO)

En vue du greffage du polyéthylène (PE) par abstraction d'atomes d'hydrogène à l'aide d'un peroxyde suivie d'une réaction d'addition radicalaire sur le GO, nous avons réalisé une synthèse à l'aide d'une molécule modèle qui est le pentadécane, par analogie avec les travaux de S. Akbar et al. [8,9] sur les nanotubes de carbones. Le principe du greffage est présenté sur la Figure 1.

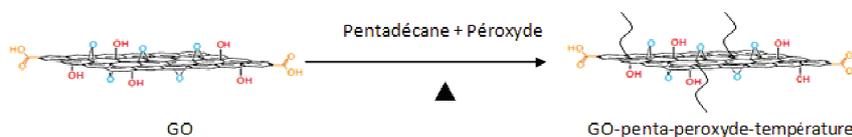


Figure 1 : Schéma réactionnel du greffage du pentadécane sur le GO en présence d'un peroxyde

III.A.1. Choix du peroxyde abstracteur d'atomes d'hydrogène

Nous avons étudié cette synthèse avec deux peroxydes : le peroxyde de dicumyle (noté : DCP) et le peroxyde de benzoyle (noté : BPO).

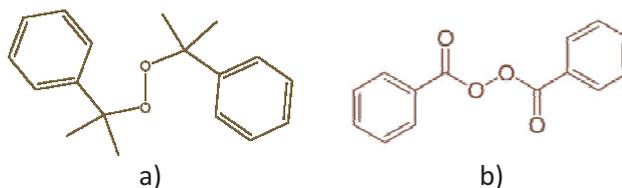


Figure 2 : Structures chimiques a) du DCP (peroxyde de dicumyle) et b) du BPO (peroxyde de benzoyle)

Le BPO se décompose à une température plus basse que le DCP. Ainsi, les températures de réaction et les temps de réaction choisis ont été de 100°C, pendant 17 h avec le BPO et 150°C pendant 6 h avec le DCP, de façon à avoir un temps de réaction supérieur à 5 fois le temps de demi-vie de l'amorceur utilisé.

III.A.1.a) Greffage du pentadécane sur le graphite et le GO en présence de DCP

III.A.1.a-i) Etude du greffage du pentadécane sur le graphite en présence de DCP

Le greffage radicalaire du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène assistée par le DCP sur le graphite a été réalisé suivant les conditions opératoires de S. Akbar et al. [8,9] (Figure 3).

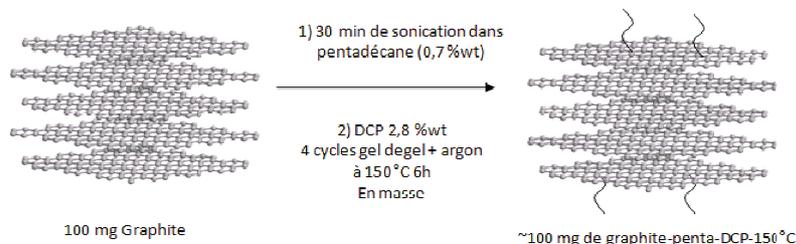


Figure 3 : Schéma réactionnel du greffage radicalaire du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le graphite assisté par le DCP

Le milieu réactionnel a été centrifugé puis lavé plusieurs fois au THF et enfin séché à l'étuve sous vide une nuit à 80°C.

Il est très difficile d'observer le graphite-penta-DCP-150°C en spectrométrie FTIR à cause du faible taux de greffage et de la couleur noire de la poudre. Le spectre Raman du graphite ainsi que les autres allotropes du carbone ont été très étudiés dans la littérature [10]. Pour le substrat graphite, les analyses des échantillons par spectroscopie Raman ont montré une augmentation de quasiment 2 fois du rapport I_D/I_G (de 0,09 à 0,16). Ceci est associé à l'augmentation de défauts dans l'échantillon liée à l'apparition de sites sp^3 suite au greffage (Figure 4).

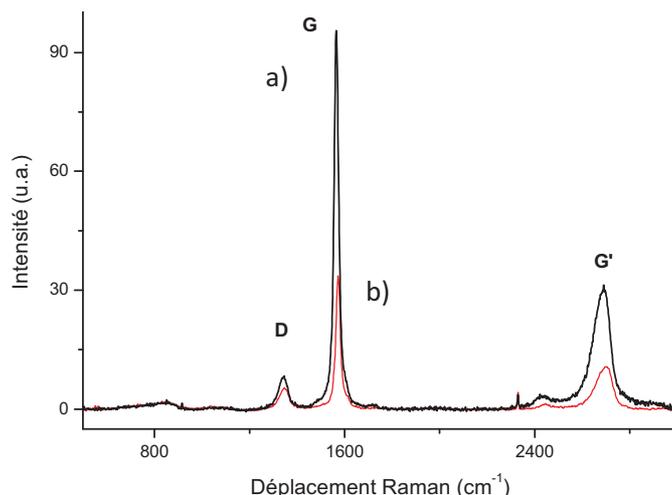


Figure 4 : Spectres Raman a) du graphite et b) du graphite-penta-DCP-150°C

L'analyse DRX sur poudre (Figure 5), a montré que le greffage du pentadécane n'a pas modifié l'architecture des feuillets graphitiques car le pic de diffraction correspondant à la distance interlamellaire n'a pas été modifié par rapport au substrat initial.

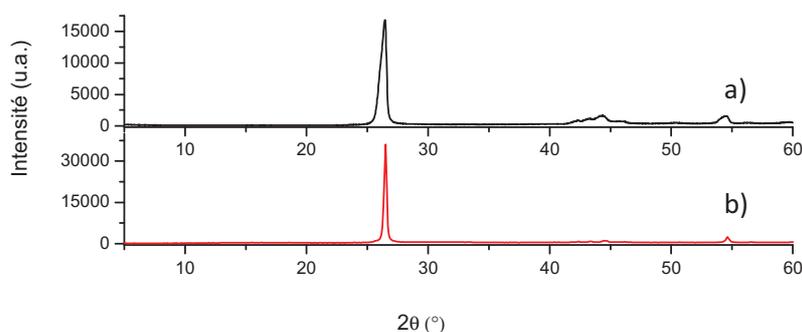


Figure 5 : Diffractogrammes RX a) du graphite et b) du graphite-penta-DCP-150°C

Le greffage doit probablement avoir lieu uniquement sur la surface des particules. Une approche qualitative de l'affinité de la charge avec les milieux alcanes a aussi été réalisée. Pour cela, un mélange de solvants non miscibles a été utilisé : l'heptane ($d=0,740$), un solvant apolaire alcane et le DMF ($d=0,945$), un solvant polaire (Figure 6).

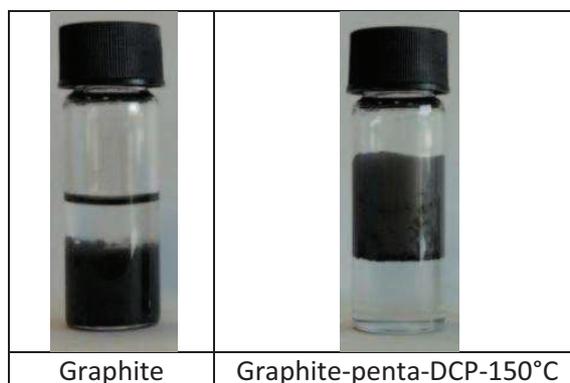


Figure 6 : Etude de la dispersion du graphite et du graphite-penta-DCP-150°C dans un mélange heptane/DMF (1:1/v:v) à une concentration de 0,36 mg/mL sans sonication

La différence d'affinité du solvant pour le graphite et le graphite greffé pentadécane est assez spectaculaire car le graphite non greffé se disperse dans la phase DMF alors que le graphite-penta-DCP-150°C se disperse exclusivement dans la phase heptane.

Afin de quantifier le taux de greffage, des ATG ont été réalisées (Figure 7).

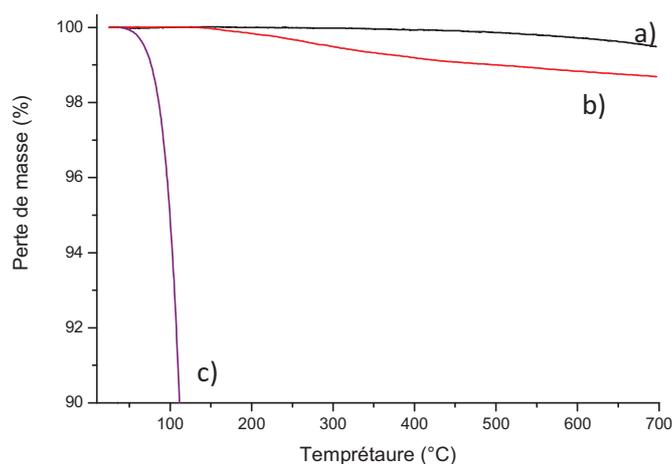


Figure 7 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du graphite, b) du graphite-penta-DCP-150°C et c) du pentadécane pur

La différence de perte de masse entre 100°C à 500°C est de 1 % entre le graphite et le graphite-penta-DCP-150°C (Figure 7 a) et b)). Cette différence est dans l'incertitude sur la mesure de l'ATG, donc, le taux de greffage semble trop faible pour être déterminé à partir de cette technique.

L'analyse élémentaire de l'hydrogène a été réalisée sur le graphite-penta-DCP-150°C. En considérant la différence de pourcentage massique d'atomes d'hydrogène entre le graphite et le graphite-penta-DCP-150°C, un taux de greffage environ 2 fois plus élevé a été déterminé soit de : 0,18 mmol de pentadécane / g de produit. En ATG, ceci devrait correspondre à une perte de masse totale de 3,8 %, soit quasiment à une perte 4 fois supérieure à la perte de masse réellement observée (Figure 7b)).

En conclusion, même avec un faible taux de greffage de pentadécane, l'amélioration de l'affinité de la charge pour le milieu apolaire (heptane) est spectaculaire. Cependant, comme le montre les diffractogrammes de RX (Figure 5), la charge greffée pentadécane possède une structure graphitique non intercalée. Ainsi, cette réaction de greffage a été menée sur le substrat GO qui possède une structure lamellaire intercalée par rapport à la structure lamellaire du graphite.

III.A.1.a-ii) Etude du greffage du pentadécane sur du GO

Contrairement au graphite qui forme une suspension noire dans le pentadécane, le GO se disperse très mal dans ce solvant en restant sous forme de gros agrégats, et ceci malgré un traitement poussé aux ultrasons. Ceci était attendu vu la forte polarité et le caractère hydrophile du GO. Ainsi, le GO a été au préalable dispersé à l'aide d'ultrasons dans du 1,4-dioxane, un solvant plus polaire que le pentadécane (leur indice de polarité étant respectivement de 4,8 et de 0,0). Après le traitement aux ultrasons, une suspension homogène marron de GO est obtenue dans le 1,4-dioxane. La réaction de greffage a été réalisée suivant le schéma réactionnel sur la Figure 8.

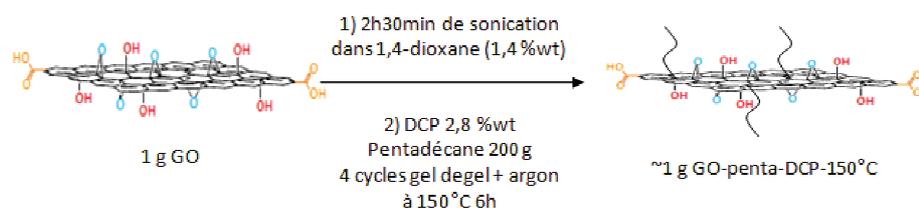


Figure 8 : Schéma réactionnel du greffage radicalaire du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le GO assisté par le DCP

Etant donné que la température d'ébullition du 1,4-dioxane est de 101°C, la réaction doit être réalisée en enceinte fermée (type schlenk + argon) pour pouvoir atteindre des températures supérieures à 101°C en milieu réactionnel. Ensuite, le milieu réactionnel a été centrifugé puis lavé plusieurs fois au THF et enfin séché à l'étuve sous vide une nuit à 80°C.

Le spectre FTIR du GO-penta-DCP-150°C permet de mettre en évidence la diminution de l'eau physisorbée après greffage (Figure 9) (disparition de la très large bande centrée à 3400 cm⁻¹).

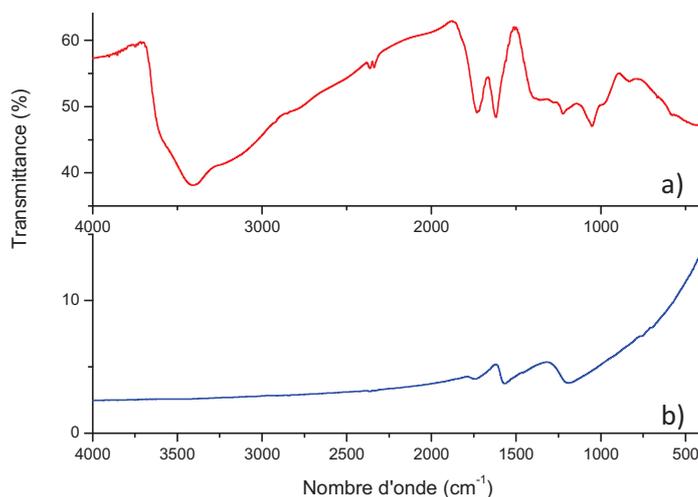


Figure 9 : Spectres FTIR a) du GO et b) du GO-penta-DCP-150°C

La diminution de la présence d'eau physisorbée est aussi mise en évidence par la disparition de la bande de déformation à 1620 cm⁻¹, associée à l'eau physisorbée, pour laisser apparaître la bande de vibration élongationnelle $\nu_{(C=C)}$ vers 1560 cm⁻¹ initialement recouverte par la bande à 1620 cm⁻¹. Dans le spectre du GO-penta-DCP-150°C, sont aussi présents les bandes de vibration élongationnelle des fonctions polaires issues de l'oxydation du graphite, c'est à dire la bande $\nu_{(C=O)}$ associée à la bande à 1714 cm⁻¹ et la bande $\nu_{(C-O)}$ vers 1100 cm⁻¹. Cependant, l'absence de la bande $\nu_{(C-O)}$ à 1060 cm⁻¹, présente dans le spectre du GO (Figure 9 a)), témoigne d'une désoxygénation de la charge greffée par rapport au GO. Ceci n'est pas surprenant car le GO est connu dans la littérature pour subir une solvothermo réduction à des températures supérieures à 110°C. A part la mise en évidence d'une désoxygénation, cette analyse ne permet pas ici de mettre en évidence la présence de pentadécane car aucune bande caractéristique du pentadécane n'est visible.

Pour étudier le greffage sur le substrat graphite, l'analyse Raman est souvent utilisée. Cependant, dès que le graphite est oxydé, le spectre Raman est fortement modifié par rapport au graphite initial et ressemble à celui du graphite turbostratique (empilement des feuillets cristallographiques sans ordre préférentiel) et à celui du graphite amorphe. Néanmoins, la spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser le GO et le GO-penta-DCP-150°C (Figure 10).

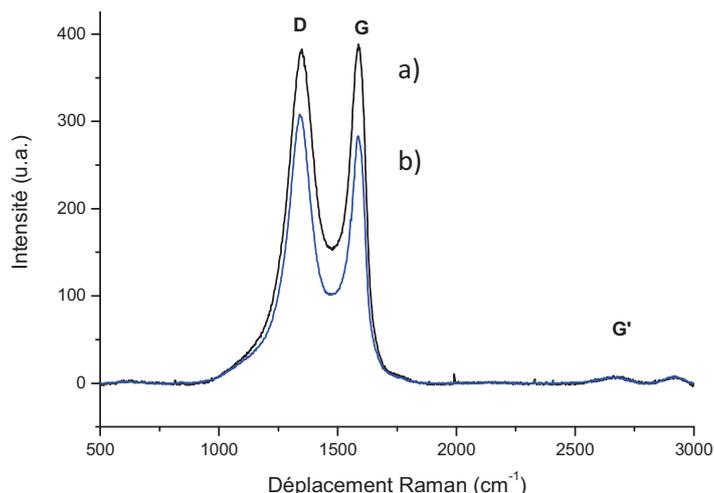


Figure 10 : Spectres Raman a) du GO et b) du GO-penta-DCP-150°C

On observe un décalage de la bande D vers les nombres d'ondes plus petits. Une augmentation du rapport I_D/I_G a été observée (de 0,97 à 1,09). Cependant, il est difficile de déterminer si le greffage a été réalisé, car si le graphite oxydé subit aussi une étape de réduction au cours du greffage, il est connu que le rapport I_D/I_G augmente et ceci autant par réduction en voie chimique (de 1,14 à 1,28) [11-14], que par réduction thermique sous rayonnement micro ondes (de 0,95 à 0,96) [15]. Stankovich et al. [11] ont expliqué ce phénomène par l'augmentation du nombre de domaines aromatiques de tailles plus petites ou similaires au domaine graphitique déjà présent dans le GO.

L'analyse des échantillons à base de GO par diffraction des rayons X permet de montrer que le GO-penta-DCP-150°C ne possède pas de structure lamellaire ordonnée de distance de 7,7 Å comme le GO (Figure 11).

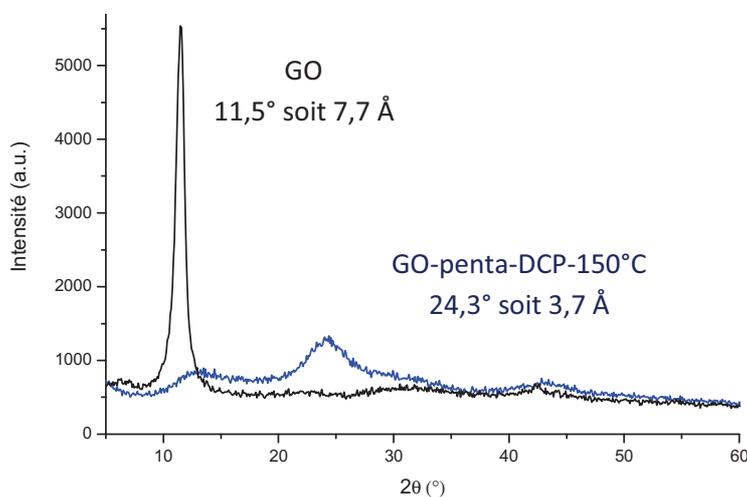


Figure 11 : Diffractogrammes RX du GO et GO-penta-DCP-150°C

La présence du large pic de diffraction vers 24,3° peut correspondre à une agrégation désordonnée de feuillets graphitiques qui peut éventuellement être irréversible. [16] La distance interlamellaire de 3,7 Å est proche de celle du graphite qui est de 3,4 Å permettant ainsi de suspecter la régénération d'un réseau sp^2 par solvothermo réduction.

Afin de vérifier l'hypothèse de la solvothermo réduction du GO-penta-DCP-150°C, une mesure de conductivité en deux points sur poudre a été effectuée et une amélioration de 5 décades a été

observée, ce qui laisse suggérer l'effet coopératif du greffage et de la solvothermo réduction (Figure 12).

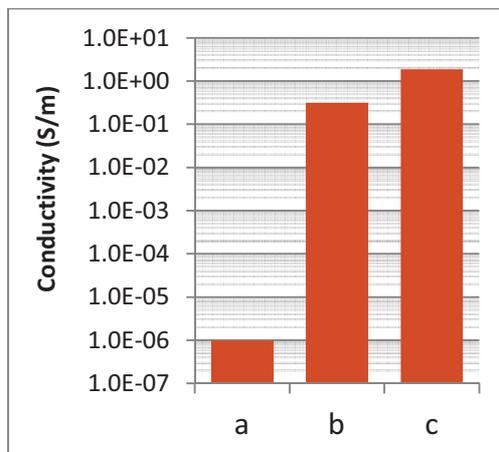


Figure 12 : Conductivités électriques sur poudre a) du GO, b) du GO-penta-DCP-150°C et c) du graphite

Les mesures de conductivité sur poudre présentent généralement une conductivité plus faible que lors de la mesure intrinsèque. Ceci est lié à la présence de points de contact entre les grains d'une poudre. Une force de compression de 100 N était exercée sur la cellule de mesure qui comprime légèrement (~2 MPa) la poudre entre deux disques en aluminium. D'après la littérature, le graphite possède une conductivité de l'ordre de 10^3 - 10^4 S.m⁻¹ [17,18] contre 2 S.m⁻¹ [19] sur poudre. Cette dernière valeur est du même ordre de grandeur que celle mesurée avec notre cellule pour le graphite (Figure 12 d)). La conductivité du GO (Figure 12 a)) perd 7 décades par rapport à celle du graphite, ce qui est lié à l'insertion de défauts dans le réseau π conjugué après l'étape d'oxydation.

L'analyse ATG (Figure 13) semble confirmer le phénomène de solvothermo réduction avec une diminution de la perte de masse vers 200°C (liée à la pyrolyse des fonctions polaires) après greffage et/ou traitement thermique à 150°C.

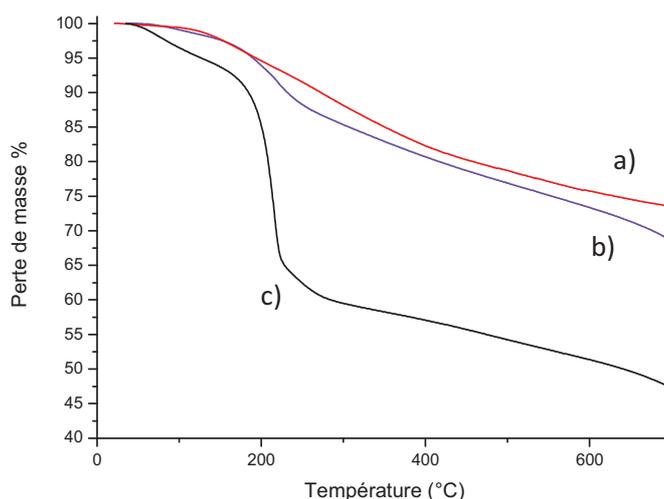


Figure 13 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-penta-DCP-150°C, b) du GO dans pentadécane à 150°C (blanc) et c) du GO

Afin d'évaluer le taux de greffage du pentadécane, la perte de masse entre 300 et 500°C du GO-penta-DCP-150°C a été comparée à celle du GO traité à 150°C dans le pentadécane pur. Toutefois, leur différence de perte de masse entre 300 et 500°C n'est que de 1 % soit dans l'incertitude sur la mesure de l'ATG, donc, il n'est pas possible d'évaluer le taux de greffage. Par les analyses

élémentaires du C et O, il n'a pas été possible de déterminer le taux de greffage à cause des nombreuses fonctions polaires du GO et de l'eau physisorbée. Néanmoins, il est possible de se rendre compte de la désoxygénation du GO-penta-DCP-150°C. En effet, le rapport C_{at}/O_{at} du GO est de 1,5 alors que celui du GO-penta-DCP-150°C est 5 fois supérieur : 8,5. Le rapport atomique du C_{at}/O_{at} est quasiment deux fois supérieur à celui du GO traité à 150°C dans le pentadécane pur. Cette différence du rapport atomique entre le GO traité à 150°C dans du pentadécane et le GO-penta-DCP-150°C est probablement liée au greffage de pentadécane en surface du GO.

Afin de vérifier si le faible taux de greffage a un impact sur l'affinité de la charge pour un milieu alcane, la dispersion de 1 mg de « charge » dans un mélange de 1,4 mL d'heptane et de 1,4 mL de DMF a été réalisée suivie de 30 min de sonication (Figure 14).

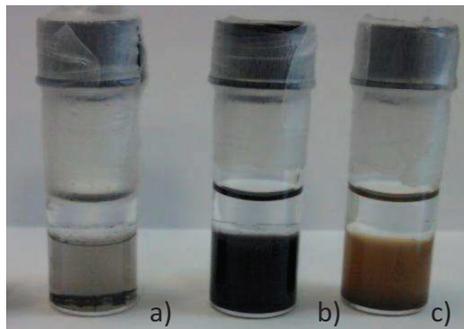


Figure 14 : Etude de la dispersion a) du GO traité à 150°C dans du pentadécane pur, b) du GO-penta-DCP-150°C et c) du GO dans un mélange heptane/DMF (1:1/v:v) à 0,36 mg/mL après 30 min de sonication

On peut remarquer la différence de couleur entre les charges solvothermo réduites qui sont de couleur noire et le GO qui possède une couleur marron. Or, d'après Hummers et al. [20] plus le GO est oxydé, plus sa couleur tire vers le jaune en milieu solvant. Ainsi, cette différence de couleur permet aussi de suggérer la réduction des charges traitées.

Sur le graphite, le greffage du pentadécane n'a pas été suffisant pour améliorer l'affinité de la charge pour le milieu apolaire en raison d'un trop grand nombre de fonctions polaires qui doivent être encore en surface du GO désoxygéné. Il est aussi intéressant de remarquer que le GO traité à 150°C dans le pentadécane ne se redisperse pas ni dans le DMF ni dans la phase heptane, laissant supposer que les feuillets se sont ré-agrégés de manière irréversible. Ceci confirme que la réaction de greffage a bien modifié la surface du GO empêchant une réaggrégation irréversible des feuillets solvothermo réduit. Une image MEB de la poudre du GO-penta-DCP-150°C (Figure 15), permet de mettre en évidence sa morphologie sous forme de feuillets.

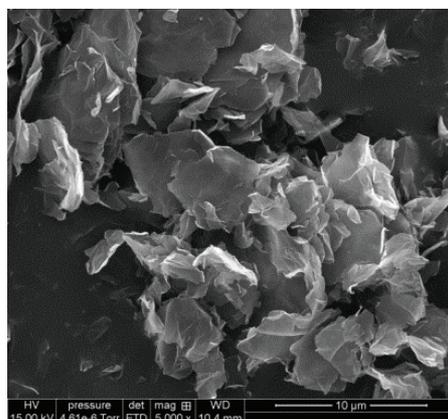


Figure 15 : Image MEB du GO-penta-DCP-150°C à l'état de poudre

L'épaisseur des feuillets est assez polydisperse allant du feuillet très fin de quelques nm (feuillets transparents) à des feuillets plus épais ayant une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm. Les feuillets présentent une surface plissée. Il est aussi possible de noter que les bords des feuillets ont tendance à se recourber.

Ces premiers résultats montrant que le greffage du pentadécane sur le GO est très délicat. Afin d'optimiser le taux de greffage, il convient de mieux connaître les différents phénomènes pouvant l'influencer. La solvothermo réduction semble fortement modifier les propriétés du GO et influencer le greffage du pentadécane. Afin de déterminer les conditions optimales pour réaliser cette opération de greffage, nous allons étudier plus précisément ce phénomène de désoxygénation par solvothermo réduction.

III.A.1.b) Etude de la désoxygénation du GO en milieu solvant à chaud

Dans la littérature, la désoxygénation thermique en milieu solvant du GO, qui s'apparente à une solvothermo réduction, a été observée par de nombreux auteurs [21-26]. Une température initiale de 150°C a été choisie car proche de la température classique de mise en forme des polyoléfines.

III.A.1.b-i) Etude de l'effet de la polarité du solvant sur la désoxygénation du GO

La désoxygénation du GO a été étudiée à 150°C dans 2 solvants, un solvant apolaire (le pentadécane) et un solvant polaire (le DMF). A titre comparatif le GO a été séché à l'étuve à 150°C sous vide.

- *Analyses qualitatives*

Par analyse FTIR (Figure 16), il est possible de déterminer qualitativement les fonctions en surface du GO traité.

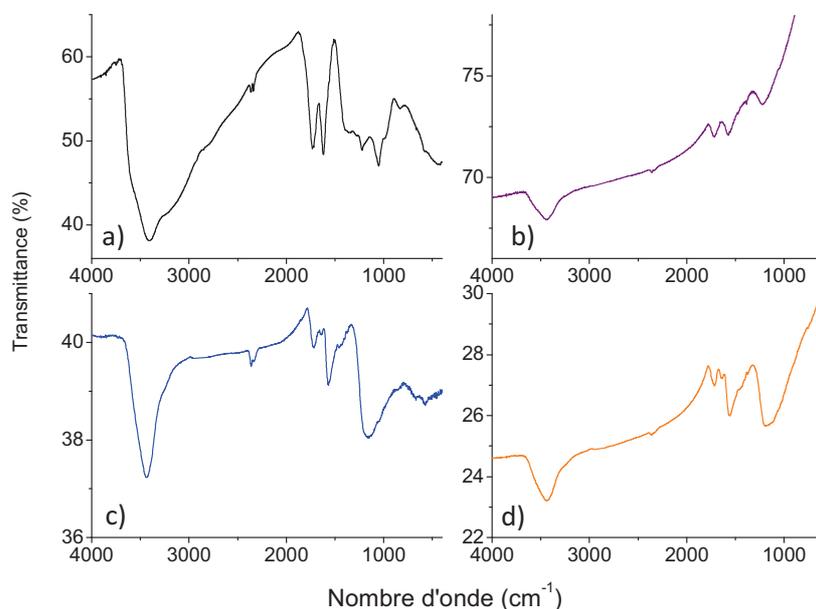


Figure 16 : Spectres FTIR a) du GO non traité, b) du GO séché sous vide 150°C, c) du GO à 150°C dans pentadécane et d) du GO à 150°C dans DMF

Tous les GO traités possèdent des bandes similaires, c'est-à-dire, une large bande de vibration vers 3429 cm^{-1} correspondant aux H labiles de l'eau physisorbée puis une bande à 1714 cm^{-1} et à 1563 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations des liaisons C=O et C=C aromatiques et enfin une autre bande à 1154 cm^{-1} liée à la vibration de liaisons C-O. Comme attendu [27], le GO non traité

montre une présence plus marquée d'eau physisorbée qui se traduit par la présence d'une bande plus large vers 3400 cm^{-1} et d'une autre bande vers 1620 cm^{-1} (Figure 16). Dans le cas des GO traités en milieu solvant, la diminution de l'intensité de la bande de vibration vers 1720 cm^{-1} par rapport à la bande associée à la vibration des liaisons C=C vers 1550 cm^{-1} , montre une diminution des liaisons C=O et/ou une régénération du réseau graphitique conjugué. L'intensité de la bande à 1224 cm^{-1} du GO liée à la vibration d'une liaison C-O semble disparaître ou diminuer fortement dans le GO traité. Ainsi les fonctions polaires qui semblent subir la désoxygénation sont essentiellement les fonctions carbonyle et à moindre mesure les fonctions époxyde ou hydroxyle. D'après la littérature, la solvothermo réduction semble affecter les fonctions carbonyle en voie solvant [22,23] et la liaison C-O en milieu aqueux par catalyse acide [25].

L'analyse DRX permet aussi de renforcer l'hypothèse de la désoxygénation du GO en milieu solvant (Figure 17).

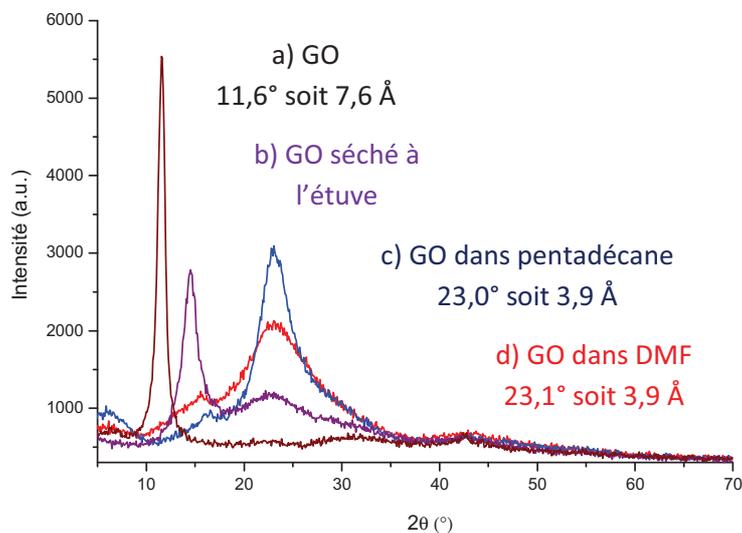


Figure 17 : Diffractogrammes RX sur poudre a) du GO non traité, b) du GO séché à 150°C à l'étuve, et du GO traité dans c) le pentadécane et d) le DMF à 150°C

Une diminution de $1,5\text{ \AA}$ de la distance interlamellaire du GO séché à 150°C a été obtenue, ce qui peut être lié à la perte des molécules d'eau physisorbées ou à la dégradation de petites molécules labiles (Figure 17). Les GO traités par voie solvant, présentent tous deux une forte diminution de la distance interlamellaire, se rapprochant ainsi de la distance interlamellaire du graphite qui est de $3,4\text{ \AA}$. Ce pic reste tout de même beaucoup moins intense que celui du graphite, laissant supposer que la désoxygénation entraîne l'empilement des feuillets graphitiques de manière désordonnée. La formation de ce pic de diffraction peut témoigner de l'agrégation irréversible des feuillets de GO solvo thermo réduit expliquant pourquoi le GO traité à 150°C dans le pentadécane ne se re-disperse pas dans le DMF (Figure 14).

- *Analyses quantitatives*

L'analyse thermogravimétrique du GO présente une perte de masse vers 100°C et une importante perte de masse vers 200°C liées respectivement à la perte de l'eau physisorbée et à la pyrolyse des fonctions polaires du GO (Figure 18).

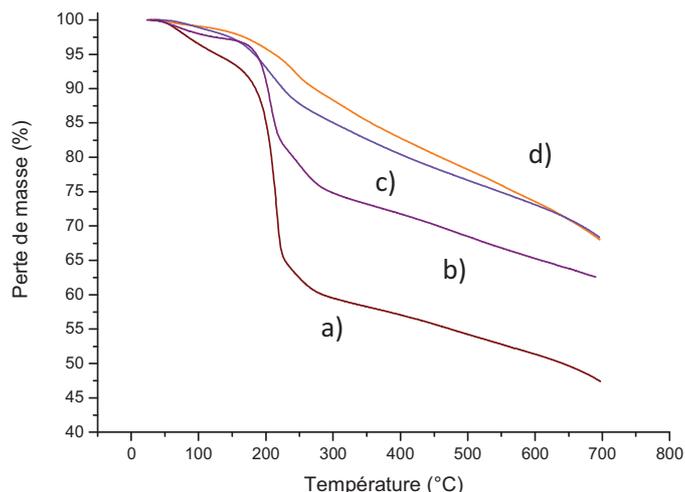


Figure 18 : Analyses thermogravimétriques du a) GO, b) GO séché à 150°C en étuve, c) GO-150°C dans pentadécane, d) GO-150°C dans DMF (sous He à 5°C/min)

Après un séchage du GO à 150°C, l'ATG (Figure 18 b)) révèle une diminution de cette perte de masse indiquant une certaine instabilité thermique du GO à 150°C associée à une pyrolyse des fonctions polaires. Cette diminution de la perte de masse vers 200°C est plus accentuée pour le GO qui a été préalablement dispersé dans un solvant (le DMF et le pentadécane, Figure 18 d) et c), respectivement). Cette hypothèse a été appuyée par l'analyse élémentaire (Tableau 1).

Charge	C_{at}/O_{at}
GO	1,6
GO séché à l'étuve sous vide	2,7
GO traité à 150°C dans pentadécane	4,6
GO traité à 150°C dans DMF	4,8

Tableau 1 : Rapports atomiques C_{at}/O_{at} des GO solvothermo réduits dans le DMF et le pentadécane

En effet, le GO possède un rapport C_{at}/O_{at} de 1,6 alors que celui des GO traités dans le DMF et le pentadécane à 150°C possèdent un rapport 3 fois supérieur lié à la solvothermo réduction. Le GO séché possède un rapport atomique C_{at}/O_{at} supérieur d'un facteur de 1,7 à celui du GO, ce qui supporte l'hypothèse de l'instabilité thermique à 150°C du GO. D'après l'analyse élémentaire, il n'y a pas de différence entre la solvothermo réduction en milieu polaire ou apolaire alors que d'après l'ATG la désoxygénation du GO semble être favorisée dans le solvant polaire (DMF).

- *Propriétés électriques*

Par des mesures de conductivité électrique (Figure 19), il a aussi été possible de se rendre compte de la désoxygénation du GO.

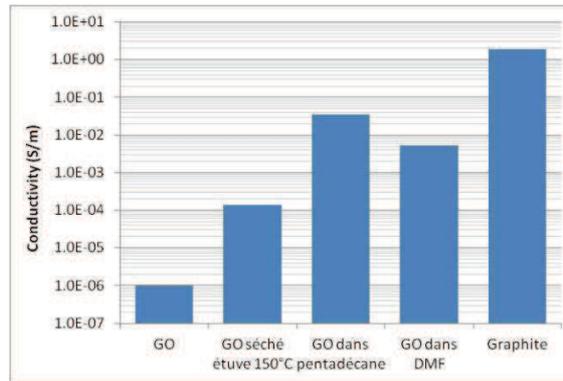


Figure 19 : Mesures de conductivité électrique sur poudre du GO, du GO séché à l'étuve à 150°C, du GO dispersé dans le pentadécane et le DMF (sous 100 N)

En effet, cette désoxygénation s'accompagne d'une amélioration des propriétés de conductivité électrique du GO dont sa conductivité a perdu 7 décades par rapport à celle du graphite, ce qui est lié à l'insertion de défauts, après l'étape d'oxydation, dans le réseau initialement conjugué. La conductivité du GO séché à l'étuve gagne 2 décades par rapport au GO du fait de la perte d'eau physisorbée ou de certaines fonctions polaires par pyrolyse à 150°C. La conductivité électrique des GO désoxygénés par voie solvant est améliorée de 4 décades par rapport au GO suite à la régénération partielle du réseau π -conjugué.

Ainsi, par une méthode simple de dispersion en voie solvant à 150°C, il est possible d'améliorer la conductivité du GO de 4 décades et ceci sans utiliser des agents réducteurs toxiques comme l'hydrazine. La polarité du solvant semble influencer le taux de désoxygénation, c'est-à-dire que le solvant polaire semble favoriser la désoxygénation (d'après l'analyse ATG, Figure 18), mais la différence sur la conductivité finale n'est pas significative.

III.A.1.b-ii) Etude de l'effet du temps de chauffage sur la désoxygénation

Dans le pentadécane, le GO a été chauffé à 150°C pendant 6 h et 96 h afin d'étudier l'effet du temps sur l'étape de désoxygénation.

- *Analyses qualitatives*

Par spectroscopie FTIR (Figure 20), pas de il n'a pas été observé de différence significative.

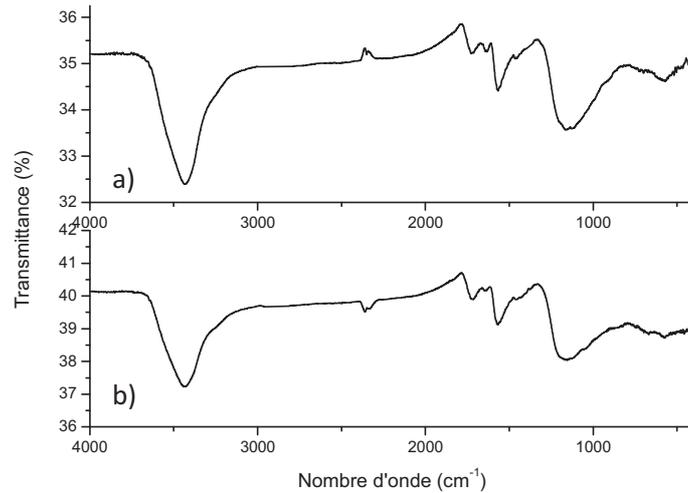


Figure 20 : Spectres FTIR a) du GO penta 96 h et b) du GO penta 6 h

Par ailleurs, une analyse DRX sur poudre a montré une légère diminution de la distance interlamellaire qui tend vers celle du graphite (3,4 Å) (Figure 21).

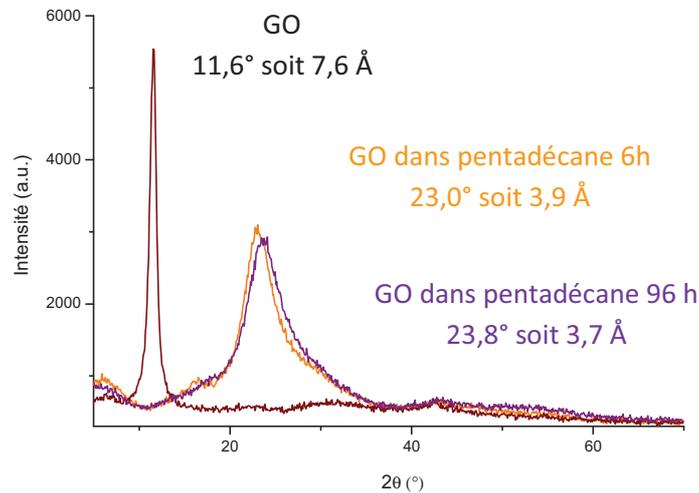


Figure 21 : Diffractogrammes RX sur poudre du GO, du GO dans pentadécane pendant 6 h et du GO dans pentadécane pendant 96 h

- *Analyses quantitatives*

Par contre, en ATG, la perte de masse vers 200°C est plus faible pour le GO chauffé pendant 96 h (Figure 22).

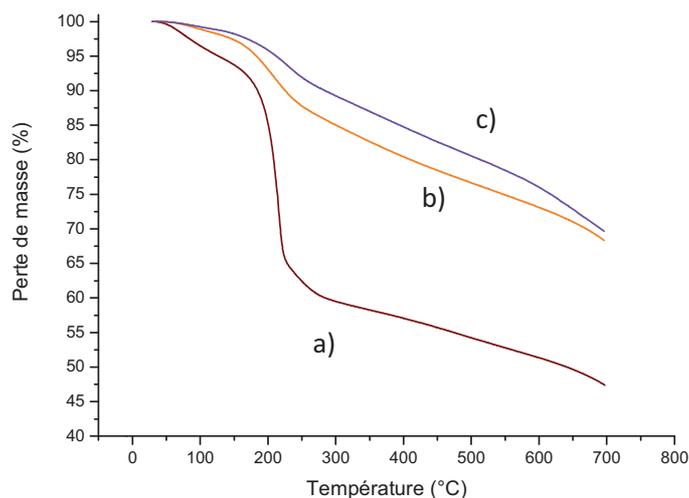


Figure 22 : Analyses thermogravimétriques a) du GO, b) du GO dans pentadécane pendant 6 h et c) du GO dans pentadécane pendant 96 h sous He à 5°C/min

Si l'on considère que la différence de perte de masse à 200°C est associée à une diminution de la quantité des fonctions polaires, l'immersion plus longue dans le solvant semble donc permettre une désoxygénation plus grande. Ceci a été vérifié par les analyses élémentaires des atomes C et O (légère augmentation de 0,8 du rapport C_{at}/O_{at} entre 6h et 96h de traitement). Par contre, une amélioration de la conductivité électrique sur poudre n'a pas été visible. Une conductivité similaire d'environ $5.10^{-2} S.m^{-1}$ a été mesurée sur les deux échantillons. Ainsi, la désoxygénation semble arriver à un seuil de l'amélioration des propriétés électriques du GO réduit et une désoxygénation plus poussée n'affectera pas significativement la conductivité.

Le phénomène de solvothermo réduction peut donc perturber le greffage radicalaire du pentadécane sur le GO. Ainsi, une réaction à une température où la solvothermo réduction n'a pas lieu (soit 100°C) a été réalisée en présence d'un peroxyde adapté à cette température : le peroxyde de benzoyle (BPO).

III.A.1.c) Etude du greffage de pentadécane en présence de BPO

Afin de s'affranchir de la solvothermo réduction, la synthèse a été réalisée avec le BPO à 100°C pendant 17 h (Figure 23).

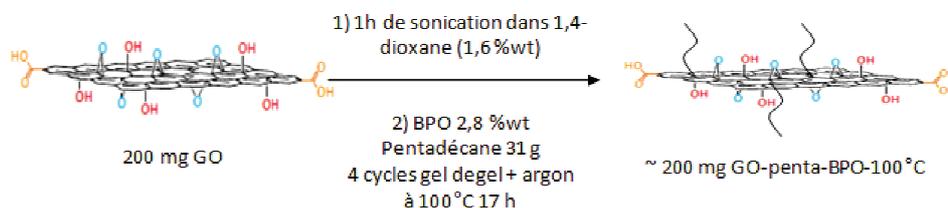


Figure 23 : Schéma réactionnel du greffage du pentadécane par abstraction d'atomes d'hydrogène sur le GO à l'aide du BPO

Le milieu réactionnel a été centrifugé puis lavé plusieurs fois au THF et enfin séché à l'étuve sous vide une nuit à 80°C.

III.A.1.c-i) Analyses quantitatives

Par analyse FTIR (Figure 24), on observe une diminution de l'eau physisorbée par la disparition de la bande de vibration à 1620 cm^{-1} présent dans le spectre FTIR du GO.

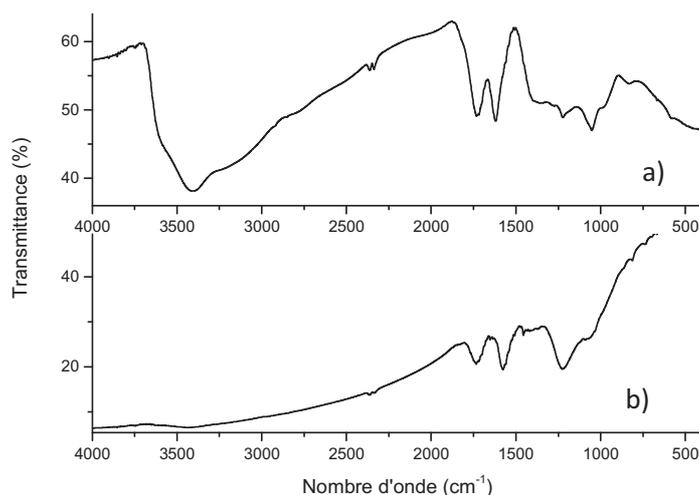


Figure 24 : Spectres FTIR a) du GO et b) du GO-penta-BPO-100°C

La bande à 1455 cm^{-1} du GO-penta-BPO-100°C peut être liée à la vibration de la liaison C-H du pentadécane greffé et les bandes vers 1570 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} peuvent être associées à la vibration des liaisons C=C aromatiques et des liaisons C-O du squelette carboné.

La structure lamellaire intercalée du GO-penta-BPO-100°C a pu être mise en évidence par diffraction RX sur poudre (Figure 25).

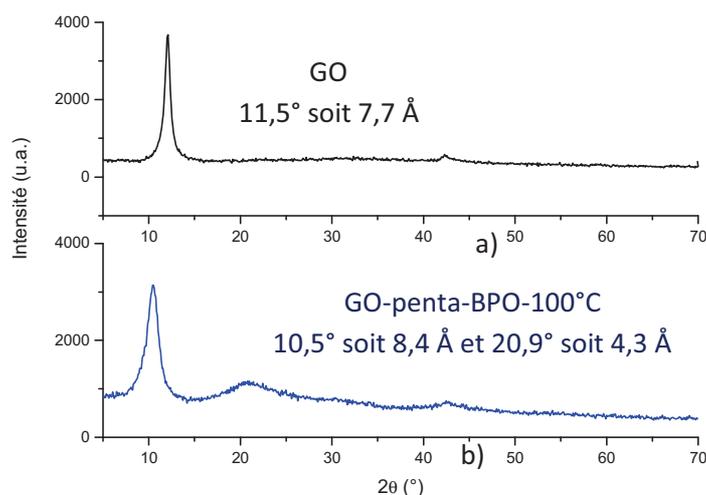


Figure 25 : Diffractogrammes RX a) du GO et b) du GO-penta-BPO-100°C

Le GO-penta-BPO-100°C possède une distance interlamellaire de $0,7\text{ Å}$, supérieure à celle du GO. Il possède aussi un large pic centré à $20,9^\circ$ qui peut correspondre à un empilement désordonné de feuillets ayant une distance interlamellaire de $4,3\text{ Å}$. La présence de la structure intercalée permet de confirmer la non solvothermo réduction de la charge à 100°C .

III.A.1.c-ii) Quantification du greffage

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le GO-penta-BPO-100°C (Figure 26).

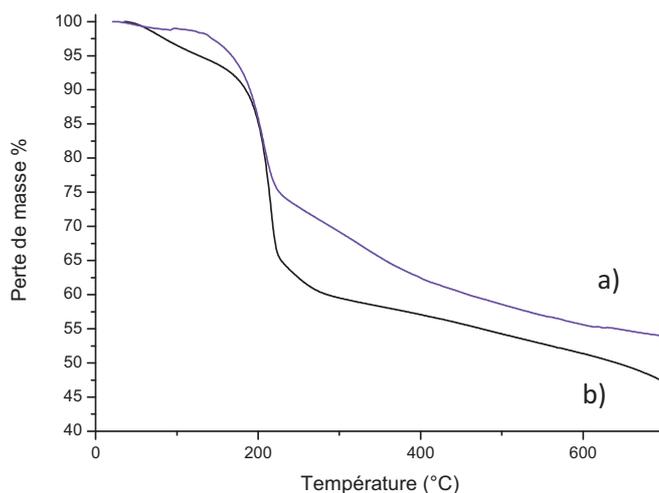


Figure 26 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-penta-BPO-100°C et b) du GO

La perte de masse de 20 % vers 200°C est liée aux fonctions polaires issues de l'étape d'oxydation. La perte de masse liée à l'eau physisorbée avant 200°C est beaucoup plus faible pour le GO-penta-BPO-100°C que pour le GO. Le taux de greffage peut être déterminé par la différence de perte de masse entre 300 et 500°C. La perte de masse liée au greffon est de 5,7 % ce qui donne un taux de greffage de 0,27 mmol de pentadécane/g de produit. Contrairement au GO-penta-DCP-150°C, le taux de greffage du pentadécane sur le GO-penta-BPO-100°C peut être déterminé à partir de l'analyse thermogravimétrique.

Par analyse élémentaire, le rapport C_{at}/O_{at} est de 2,7 pour le GO-penta-BPO-100°C contre 1,6 pour le GO. Ces valeurs sont assez proches. La différence peut être liée à l'augmentation de l'hydrophobicité de la charge lié au greffage du pentadécane, ce qui diminue la quantité de molécules d'eau physisorbée et augmente la quantité d'atomes de carbone.

III.A.1.c-iii) Propriétés électriques du GO-penta-BPO-100°C

Le GO-penta-BPO-100°C possède une conductivité électrique 3 décades plus faible que celle du GO-penta-DCP-150°C à cause de la non-régénération des liaisons C=C par solvothermo réduction (Figure 27).

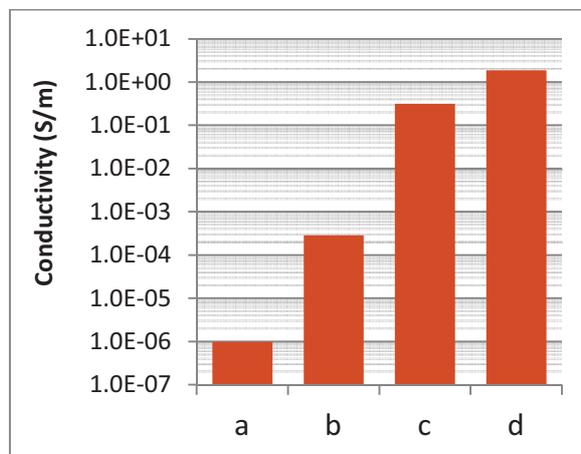


Figure 27 : Mesures de conductivité électrique sur poudre a) du GO, b) du GO-penta-BPO-100°C, c) du GO-penta-DCP-150°C et d) du graphite

Néanmoins, la conductivité du GO-penta-BPO-100°C présente une augmentation de 2 décades par rapport au GO. Ceci peut être lié à la perte de molécules d'eau physisorbées ou de débris d'oxydation qui pouvaient contribuer à l'augmentation de la résistivité de la poudre [28].

Etant donné que nous cherchons de bonnes propriétés électriques en plus d'une bonne dispersion, nous avons réalisé la solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C à T = 150°C.

III.A.2. Etude de l'influence de la température

III.A.2.a) Etude de la solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C à 150°C

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de la solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C (synthétisé suivant le protocole sur Figure 23) à 150°C. Pour cela deux voies ont été étudiées : la solvothermo réduction du milieu réactionnel, c'est-à-dire après la synthèse à 100°C, le milieu réactionnel a été chauffé à 150°C pendant 6 h (= voie directe) et la « voie séchée » qui consiste à redisperser le GO-penta-BPO-100°C séché dans un mélange 1,4-dioxane/pentadécane et de le chauffer à 150°C pendant 6 h (Figure 28).

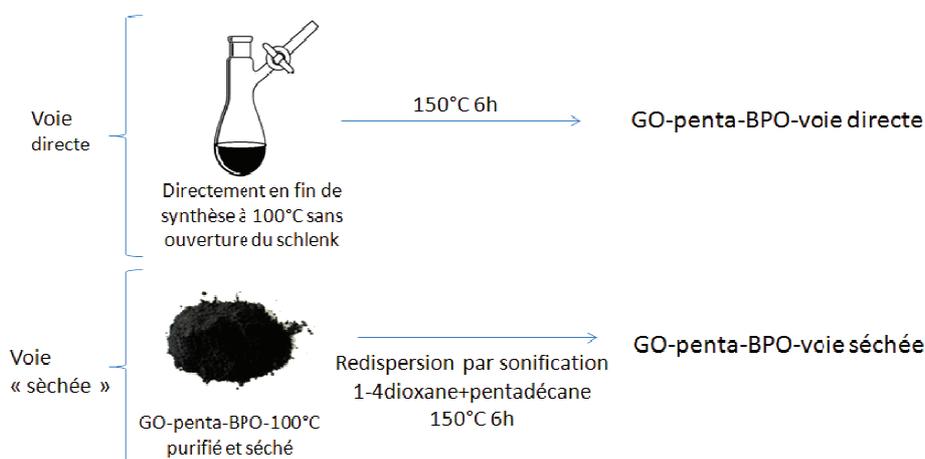


Figure 28 : Schématisation des 2 voies de solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C

Après traitement thermique, la suspension a été centrifugée puis lavée plusieurs fois au THF et enfin séché à l'étuve sous vide une nuit à 80°C.

III.A.2.a-i) Analyses qualitatives du greffage

Les spectres FTIR des charges solvothermo réduites sont fortement similaires (Figure 29).

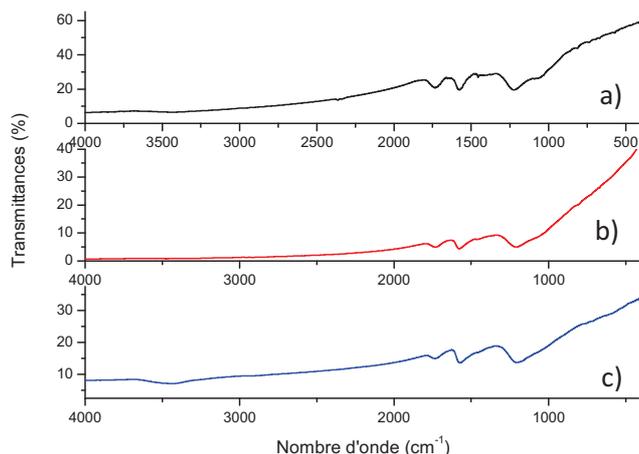


Figure 29 : Spectres FTIR a) du GO-penta-BPO-100°C, b) du GO-penta-BPO-voie séchée et c) du GO-penta-BPO-voie directe après solvothermo réduction

L'effet de la désoxygénation en milieu solvant est visible pour les charges ayant subi une solvothermo réduction par la disparition de la bande de vibration à 1060 cm^{-1} associée à une liaison C-O, et à une légère diminution de l'intensité de la bande vers 1720 cm^{-1} associée à la liaison C=O par rapport à la bande vers 1570 cm^{-1} liée à la vibration des C=C aromatiques.

Par analyse DRX sur poudre (Figure 30), la structure lamellaire intercalée de distance $8,4\text{ \AA}$ du GO-penta-BPO-100°C est toujours visible pour le GO-penta-BPO-150°C-voie séchée contrairement au GO-penta-BPO-voie directe.

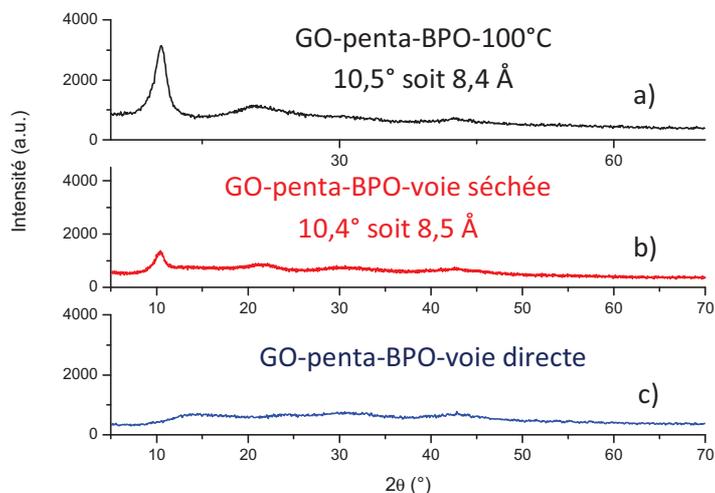


Figure 30 : Diffractogrammes RX a) du GO-penta-BPO-100°C, b) du GO-penta-BPO-voie séchée et c) du GO-penta-BPO-voie directe

Cette perte de structure lamellaire du GO-penta-BPO-voie directe appuie l'hypothèse que la charge a bien subi une solvothermo réduction. Ceci n'est pas le cas du GO-penta-BPO-voie séchée. La solvothermo réduction partielle du GO-penta-BPO-voie séchée laisse supposer que lors du séchage de la poudre, il y a une réaggrégation irréversible de quelques feuillets. De plus, cette réaggrégation irréversible n'est pas visible en DRX, ce qui permet de supposer que cette réaggrégation des feuillets est réalisée de manière complètement désordonnée.

III.A.2.a-ii) Quantification du greffage

Par analyse ATG (Figure 31), la diminution de la perte de masse à 200°C est corrélée au niveau de solvothermo réduction de la charge GO-penta-BPO-100°C.

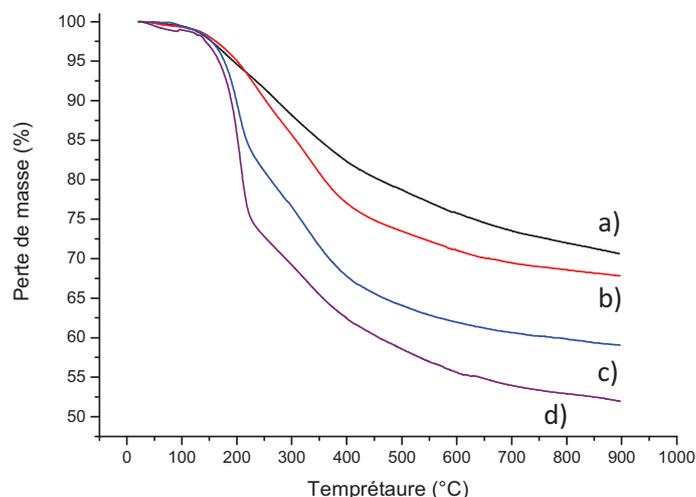


Figure 31 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-penta-DCP-150°C, b) du GO-penta-BPO-voie directe, c) du GO-penta-BPO-voie séchée et d) du GO-penta-BPO-100°C

La perte de masse entre 250 et 500°C est similaire pour tous les GO-penta-BPO. Ainsi, la perte de masse vers 300°C semble effectivement correspondre au pentadécane greffé. De plus, il semblerait que l'étape de solvothermo réduction du GO-penta-BPO-100°C n'affecte pas les pentadécanes greffés. Le GO-penta-BPO a un taux de greffage en pentadécane (0,3 mmol de pentadécane/g) plus élevé que le GO-penta-DCP-150°C dont le taux de greffage n'a pas pu être déterminé par ATG car trop faible.

La désoxygénation des charges peut aussi être suivie par analyse élémentaire. Par cette technique d'analyse, il est possible de déterminer le rapport C_{at}/O_{at} (Tableau 2).

Charge	C_{at}/O_{at}
GO	1,6
GO-penta-BPO-100°C	2,7
GO-penta-BPO-voie séchée	4,2
GO-penta-BPO-voie directe	4,9
GO-penta-DCP-150°C	8,5

Tableau 2: Rapports C_{at}/O_{at} des GO-penta-BPO calculés à partir de l'analyse élémentaire du C et O

Les charges solvothermo réduites montrent une augmentation de ce rapport de 2,7 par rapport au GO et de 8,5 par rapport au GO-penta-DCP-150°C.

III.A.2.a-iii) Propriétés électriques du GO-penta-BPO-100°C solvothermo réduit

La conductivité électrique sur poudre du GO-penta-BPO-voie directe a aussi été évaluée et elle présente une amélioration de 2 décades par rapport à celle du GO-penta-BPO-100°C et de 1 décade par rapport à celle du GO-penta-BPO-voie séchée (Figure 32).

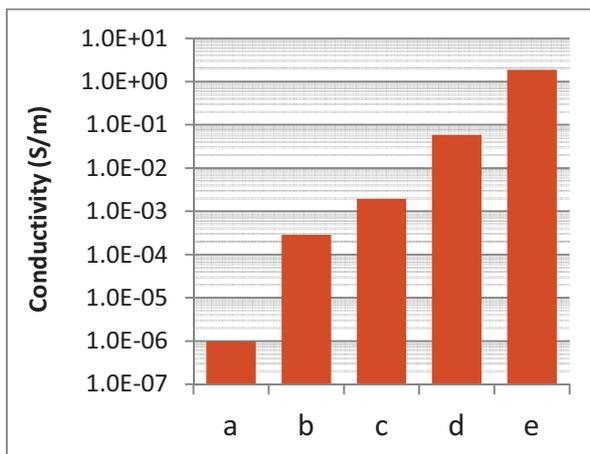


Figure 32 : Conductivités électriques sur poudre à 100 N a) du GO, b) du GO-penta-BPO-100°C, c) du GO-penta-BPO-voie séchée, d) du GO-penta-BPO-voie directe et e) du graphite

Cette augmentation de plus de 2 décades de la conductivité de la poudre, témoigne d'une solvothermo réduction partielle. La conductivité du GO-penta-BPO-voie directe est du même ordre de grandeur que le GO-penta-DCP-150°C ($3.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$).

Etant donné qu'une augmentation de la température semble améliorer la solvothermo réduction de la charge, nous avons choisi d'étudier le greffage du pentadécane à 200°C avec le DCP.

III.A.2.b) Effet de l'augmentation de la température de 150°C à 200°C sur le greffage du pentadécane avec du DCP

L'amélioration de la solvothermo réduction de la charge avec une augmentation de la température a aussi été observée dans la littérature [22], par exemple dans l'eau en milieu fermé, une augmentation du rapport C_{at}/O_{at} de 7,8 a été observée de 180°C à 200°C dans l'eau. La synthèse du GO-penta-DCP-200°C a été réalisée suivant le même protocole que pour le GO-penta-DCP-150°C en changeant la température de synthèse à 200°C au lieu de 150°C (Figure 8). A titre comparatif, une réaction à « blanc », notée GO-blanc-200°C, a été réalisée avec du GO traité thermiquement à 200°C dans un mélange 1,4-dioxane/pentadécane dans les mêmes proportions (100 mg du GO pour 3,4 mL de 1,4-dioxane et 10 mL de pentadécane) et sans la présence de DCP.

III.A.2.b-i) Analyses qualitatives

L'analyse FTIR (Figure 33), ne montre pas de différence significative des fonctions en surface du GO-penta-DCP synthétisé à 150°C et 200°C.

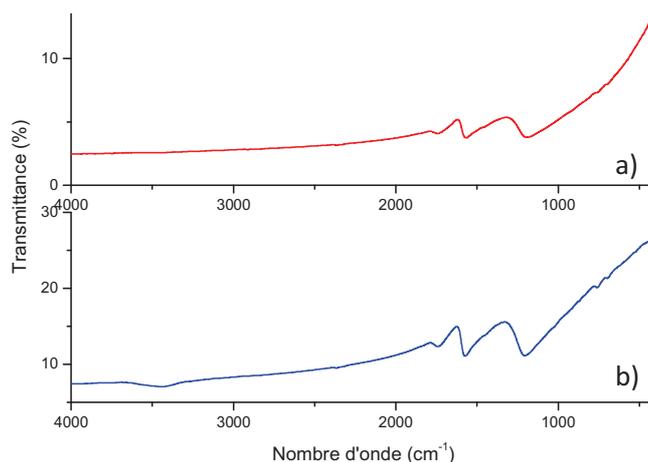


Figure 33 : Spectres FTIR a) du GO-penta-DCP-150°C et b) du GO-penta-DCP-200°C

Trois bandes de vibrations sont observées : vers 1720 cm^{-1} , vers 1570 cm^{-1} et vers 1200 cm^{-1} correspondant respectivement à $\nu_{(\text{C}=\text{O})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$ aromatique et $\nu_{(\text{C}-\text{O})}$.

L'analyse DRX du GO-penta-DCP-200°C sur poudre montre un pic de diffraction à $24,4^\circ$ plus faible que son équivalent synthétisé à 150°C (Figure 34).

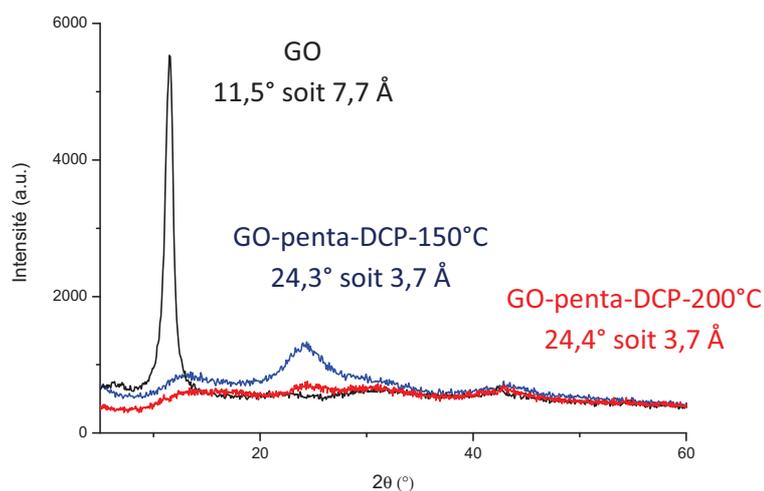


Figure 34 : Diffractogrammes RX du GO, du GO-penta-DCP-150°C et du GO-penta-DCP-200°C

Cette différence d'intensité de pic pourrait correspondre à un plus faible empilement irréversible lié à un greffage plus élevé en pentadécane.

III.A.2.b-ii) Quantification du greffage

A partir des résultats des analyses élémentaires du C et O, il est possible de déterminer le rapport $C_{\text{at}}/O_{\text{at}}$ (Tableau 3).

Charge	$C_{\text{at}}/O_{\text{at}}$
GO	1,6
GO-penta-DCP-150°C	8,5
GO-penta-DCP-200°C	7,1
GO -blanc- 200°C	6,3

Tableau 3: Rapports $C_{\text{at}}/O_{\text{at}}$ du GO-penta-DCP-200°C et du GO-blanc-200°C calculés à partir des résultats de l'analyse élémentaire du carbone et de l'oxygène

Les valeurs obtenues sont proches des rapports C_{at}/O_{at} des GO réduits chimiquement trouvés dans la littérature (9,2 après réduction au $NaBH_4$)[29].

En analyse ATG (Figure 35), l'échantillon correspondant au GO-blanc-200°C (GO traité à 200°C dans un mélange 1,4-dioxane/pentadécane) présente une rupture de pente supplémentaire vers 200°C par rapport au GO-penta-DCP-150°C probablement associée à une diminution des fonctions polaires résiduelles du GO désoxygéné.

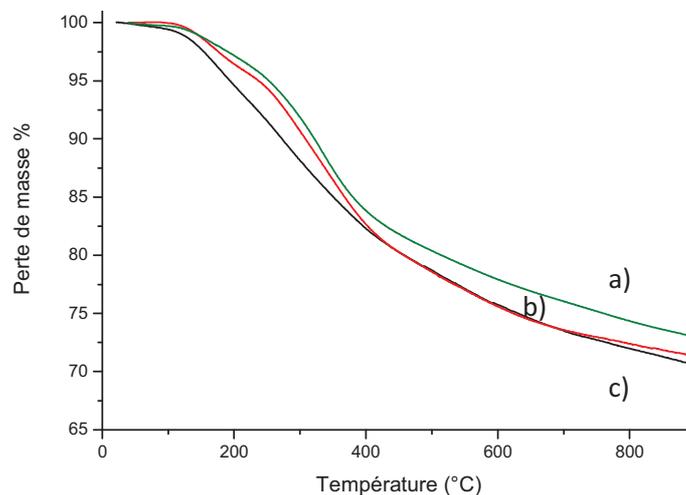


Figure 35 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-blanc-200°C, b) du GO-penta-DCP-200°C et c) du GO-penta-DCP-150°C

La différence de perte de masse entre 250°C et 650°C du GO-blanc-200°C et du GO-penta-DCP-200°C est de 1,6 %, ce qui représente un taux de greffage de 0,09 mmol de pentadécane/g de produit. De plus, contrairement au GO-penta-DCP-150°C, le taux de greffage a pu être déterminé.

III.A.2.b-iii) Propriétés électriques, de dispersion en milieu solvant et morphologie du GO-penta-DCP-200°C

Les conductivités électriques du GO-penta-DCP à 150°C et 200°C ont aussi été mesurées et sont similaires entre elles et proches de la conductivité du graphite en poudre (Figure 36).

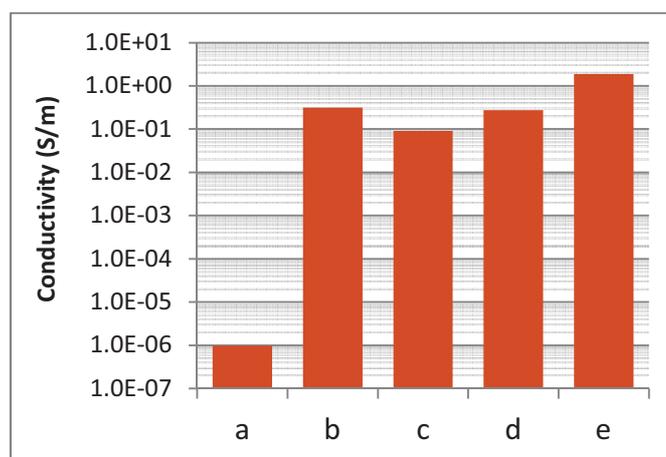


Figure 36 : Mesures de conductivité électrique sur poudre à 100 N a) du GO, b) du GO-penta-DCP-150°C, c) du GO-penta-DCP-200°C, d) du GO-blanc-200°C (GO traité dans 1,4-dioxane/pentadécane à 200°C) et e) du graphite

Afin d'évaluer plus précisément l'épaisseur des feuillets, une étude AFM a été réalisée sur le GO-penta-DCP-200°C. Pour préparer les échantillons pour une analyse AFM, la poudre de GO-penta-DCP-

200°C a été dispersée à $0,1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ dans le 1,4-dioxane à l'aide de 30 min de sonication. Une goutte de la dispersion a été déposée sur une surface de mica propre par spin coating pour enfin observer les feuillets déposés en AFM (Figure 37).

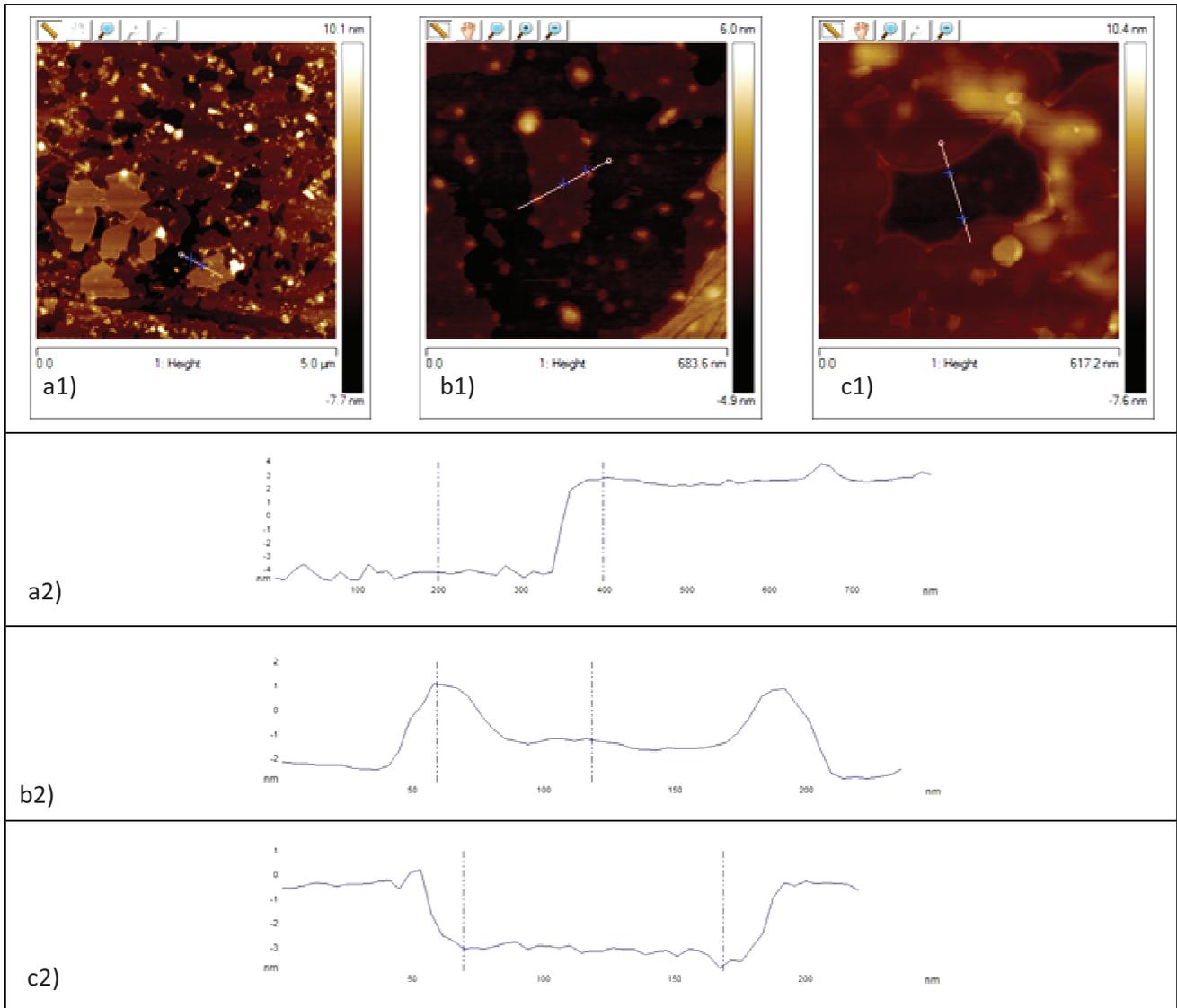


Figure 37 : Images AFM du GO-penta-DCP-200°C : a) d'une zone concentrée en feuillets, b) d'un mono-feuillet et c) d'un trou présent dans un feuillet

En observant des zones concentrées en feuillets, l'épaisseur des feuillets va de 1 nm à 7 nm. Les feuillets semblent endommagés ce qui peut être dû à la solvothermo réduction et aux étapes de dispersion par sonication. Comme dans les images MEB d'une poudre de GO-penta-DCP-150°C (Figure 15), il est possible de remarquer que les rebords des feuillets fins ont tendance à se recourber. La largeur des feuillets de quelques μm couplée à leur fine épaisseur de l'ordre du nm confèrent à cette charge un facteur de forme élevé (> 100).

En résumé, les charges présentant les meilleures conductivités électriques sont :

- le GO-penta-DCP-150°C
- le GO-penta-DCP-200°C
- le GO-penta-BPO-voie directe

Leur dispersion a été étudiée dans un mélange immiscible d'heptane et de DMF (Figure 38).

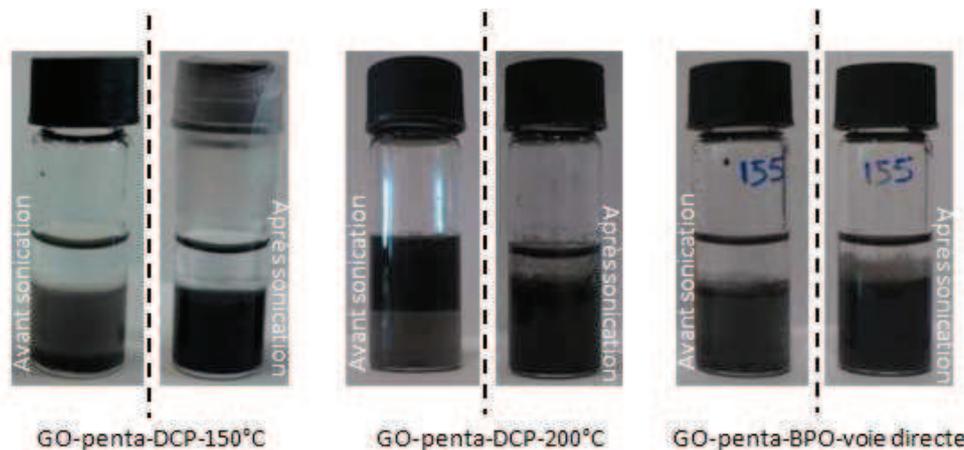


Figure 38 : Etude de la dispersion du GO-penta-DCP-150°C, du GO-penta-DCP-200°C et du GO-penta-BPO-voie directe dans un mélange immiscible d'heptane et DMF (1:1/v:v) avant et après 30min de sonication à 0,36 mg/mL

Avant sonication, le GO-penta-DCP-200°C présente une bonne affinité pour le milieu alcane, mais après 30min de sonication les charges présentent toutes une meilleure affinité pour le milieu DMF. Le GO-penta-DCP-200°C semble présenter la meilleure affinité pour le milieu alcane. La dispersion des ces trois charges dans un polyéthylène (PEBD $M_n = 80\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), a été étudiée au III.D.1).

En conclusion, la solvothermo réduction permet la régénération des propriétés de conductivité électrique des charges sans la nécessité d'agents de réduction toxiques. Cependant, les sous produits de la désoxygénation pourraient rentrer en compétition avec le greffage du pentadécane. Finalement, la charge présentant la meilleure affinité pour l'alcane semble être le GO-penta-DCP-200°C (Figure 38). La molécule modèle (le pentadécane) a ensuite été remplacée par un PE de faible masse molaire $\sim 2\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

III.B. Greffage d'un polyéthylène de faible masse molaire ($\sim 2000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) sur le GO et le graphite

Le greffage du PE sur la charge graphitique a été réalisé suivant le protocole modèle utilisé pour le pentadécane en présence de peroxydes et selon 2 voies : la voie solvant (1,4-dioxane) et la voie fondu.

III.B.1. Greffage d'un PE par voie solvant par greffage radicalaire

Le GO ne se disperse pas en milieu apolaire donc l'utilisation du 1,4-dioxane et d'un traitement aux ultrasons permet de bien l'exfolier avant l'étape de fonctionnalisation. La synthèse du GO-PE a été conduite en présence de BPO suivie d'une étape de solvothermo réduction à 150°C (Figure 39).

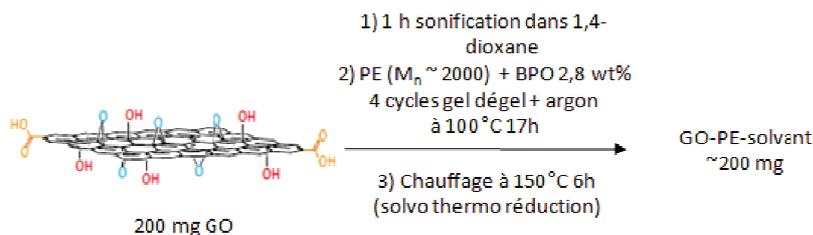


Figure 39 : Schéma réactionnel du greffage du PE par abstraction d'atomes d'hydrogène par le BPO sur le GO suivi d'une étape de solvothermo réduction

Le milieu réactionnel est filtré à chaud puis lavé avec du toluène à chaud (110°C). Le gâteau de filtration est ensuite séché à l'étuve à vide une nuit à 80°C. Cette réaction de greffage a été extrapolée de la synthèse du GO-penta-BPO-voie directe (Figure 28) car la réaction de greffage sur la molécule modèle (le pentadécane) qui semble donner le taux de greffage le plus élevé est la réaction assistée par le BPO. En effet, la perte de masse en ATG était de 1,6 %wt pour l'étude modèle avec du pentadécane en présence de DCP à 200°C (Figure 35) contre 5,7 %wt en présence de BPO (Figure 31).

III.B.1.a) Etude qualitative

L'analyse FTIR (Figure 40, gauche), n'a pas permis de mettre en évidence la présence de PE sur la charge et l'analyse DRX (Figure 40, droite), a mis en évidence la perte d'empilement ordonné pour l'échantillon GO-PE-solvant.

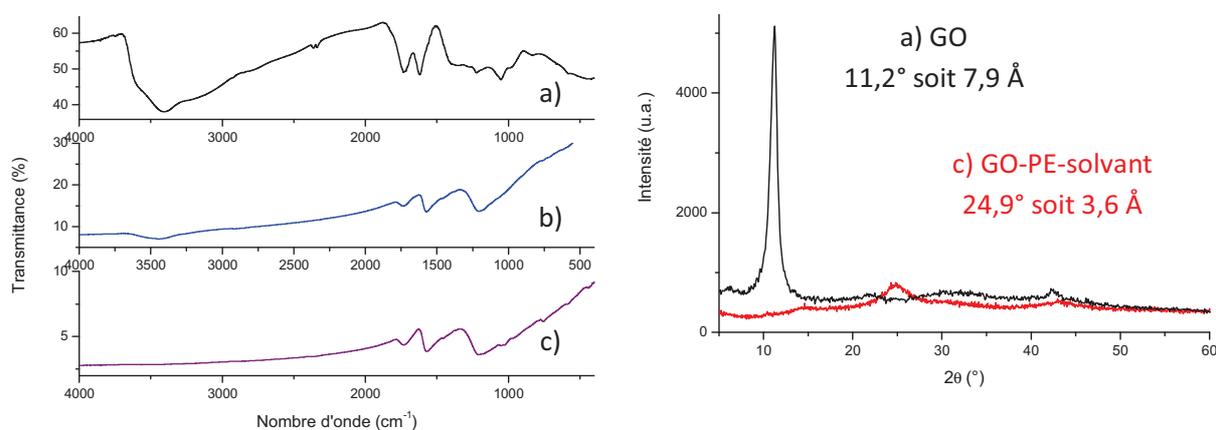


Figure 40 : Spectres FTIR (à gauche) et diffractogrammes RX (droite) du a) GO, b) GO-penta-BPO-voie directe et c) GO-PE-voie solvant

Ceci permet de prouver la solvothermo réduction de la charge (GO-PE-solvant) car la perte des fonctions polaires entraîne un empilement désordonné de feuillets ayant une structure graphitique.

III.B.1.b) Etude quantitative

Afin de quantifier le taux de greffage, une analyse ATG a été menée (Figure 41).

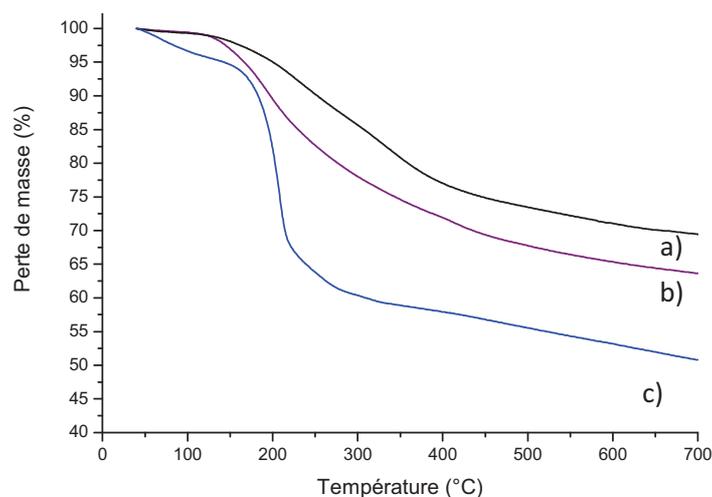


Figure 41 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-penta-BPO-voie directe, b) du GO-PE-voie solvant et c) du GO

La différence de perte de masse entre le GO et le GO-PE-solvant entre 300 et 650°C est de 5,2 points (13,6 % - 8,4 %) ce qui correspond à un taux de greffage de 0,03 mmol de PE/g de produit ce qui est 10 fois inférieur au taux de greffage avec le pentadécane (0,27 mmol de pentadécane/g).

III.B.1.c) Propriétés électriques et de dispersion

La conductivité électrique du GO-PE-solvant est similaire à celle du GO-penta-BPO-voie directe soit 5 décades supérieur à la conductivité du GO (Figure 42).

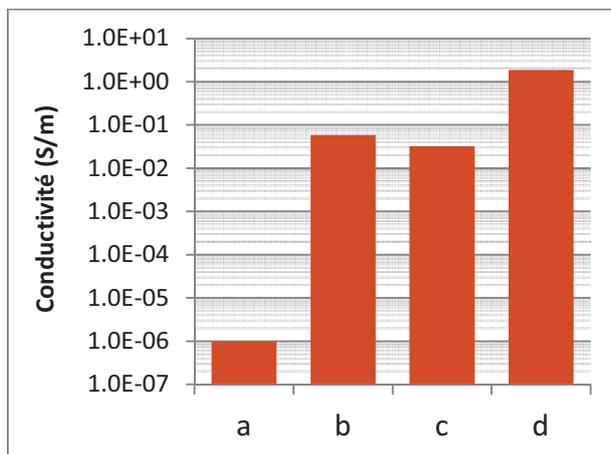


Figure 42 : Conductivités électriques sur poudre (sous 100 N) en deux points a) du GO, b) du GO-penta-BPO-voie directe, c) du GO-PE-solvant et d) du graphite

Malgré ce faible taux de greffage (10 fois inférieur à celui du GO-penta-BPO-voie directe), le GO-PE-solvant a plus d'affinité pour la phase heptane, après 30 min de sonication dans un mélange immiscible heptane/DMF (1:1/v:v) que l'échantillon GO-penta-BPO-voie directe (Figure 43).



Figure 43 : Etude de la dispersion a) du GO-PE-voie solvant et b) du GO-penta-BPO-voie directe à 0,36 mg/mL après 30min de sonication dans un milieu immiscible d'heptane (en haut) et de DMF (en bas) (1:1/v:v)

Il semblerait qu'il vaille mieux avoir une charge graphitique greffée avec des chaînes longues en faible quantité qu'un greffage plus abondant de chaînes courtes afin d'améliorer l'interaction charge-matrice. Ainsi, cette charge est aussi potentiellement un bon candidat pour être dispersée dans le PE du point de vue de son affinité pour les milieux apolaires ainsi que pour sa conductivité électrique ($3,2 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ contre $9,8 \cdot 10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$ pour le GO).

III.B.2 Greffage d'un PE par voie fondu

Le greffage a été tout d'abord effectué sur le graphite et le GO. La synthèse a été réalisée en voie fondu à 150°C dans du PE de M_n proche de 2000 g.mol^{-1} en présence de DCP avec une agitation mécanique pendant 6 h.

III.B.2.a) Greffage d'un PE par voie fondu sur le GO et le graphite

III.B.2.a-i) Etude qualitative

Pour se donner une première approche visuelle de la dispersion des charges dans le PE, les milieux réactionnels en fin de synthèse ont été mis en forme par presse (30 secondes sous 100 bar à 120°C) (Figure 44).

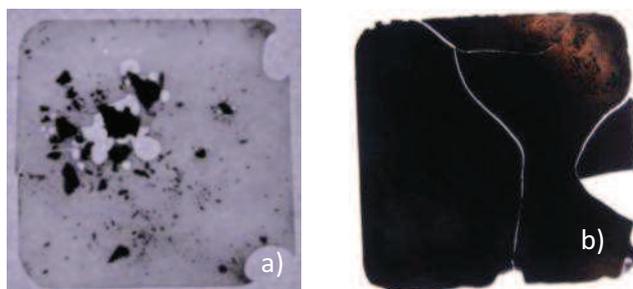


Figure 44 : Photographies de films pressés des milieux réactionnels a) du GO-PE-voie fondu et b) du graphite-PE-voie fondu (films chargés à 1,3 %wt et d'épaisseur 0,5mm)

On peut remarquer que le GO se disperse très mal dans le PE même en présence de DCP. La présence de bulles autour des charges de GO dans le film peut être liée à l'évaporation de l'eau physisorbée lors du pressage (Figure 44 a)). Par contre, la couleur noire opaque de l'échantillon à base de graphite suggère une répartition homogène de la charge dans le PE (Figure 44 b)).

Le PE utilisé possède une cristallinité élevée de 75 % (déterminé par DSC, en prenant $\Delta H_{PE}=290 \text{ J.g}^{-1}$), ce qui explique la fragilité du film fin. La purification des charges du milieu réactionnel a été réalisée dans le toluène à chaud (110°C). Après dissolution du milieu réactionnel dans le toluène à chaud, la suspension obtenue a été filtrée sur une membrane en téflon ayant une porosité de 0,45 μm puis lavée avec du toluène chaud. Le solide récupéré a ensuite été séché en étuve sous vide à 80°C une nuit. La charge GO-PE-voie fondu a été analysée par spectrométrie FTIR (Figure 45).

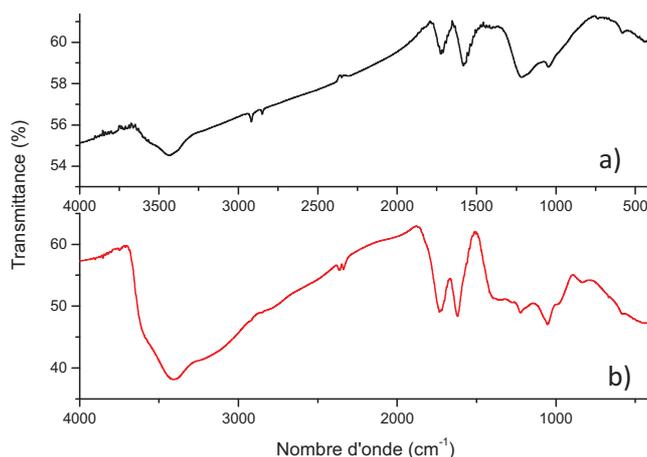


Figure 45 : Spectres FTIR a) du GO-PE-voie fondu et b) du GO

Les bandes vers 2900 cm^{-1} correspondent à la vibration des liaisons C-H ce qui suggère le greffage de PE. Le graphite-PE-voie fondu n'a pas pu être étudié par spectroscopie FTIR à cause de sa couleur noire et de son faible taux de greffage.

L'analyse DRX sur poudre (Figure 46 a) et b)) a montré la non intercalation des feuillets graphitiques du graphite-PE-voie fondu (pic de diffraction centré à 26,4°).

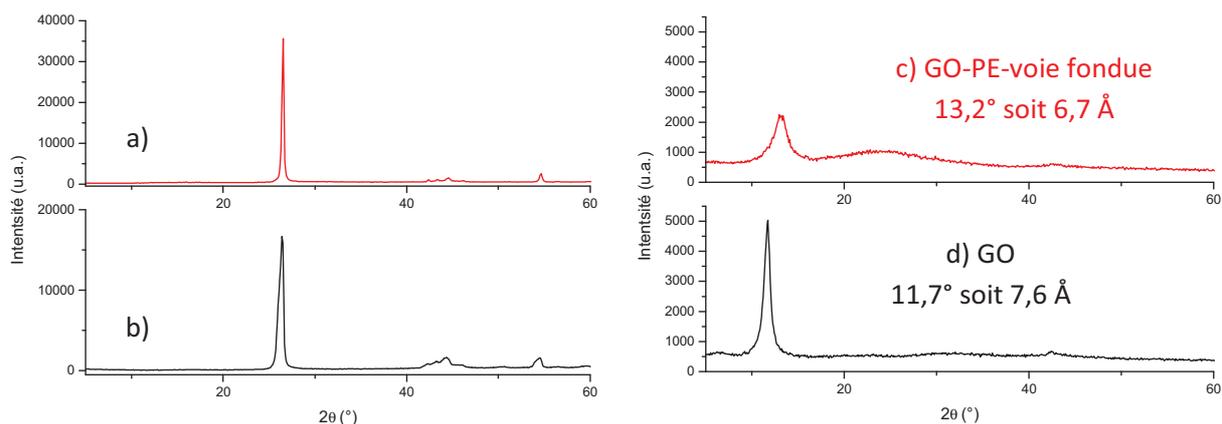


Figure 46 : Diffractogrammes RX a) du graphite-PE-voie fondu, b) du graphite, c) du GO-PE-voie fondu et d) du GO

Celle du GO-PE-voie fondu (Figure 46 c) et d)) permet de mettre en évidence que la charge n'a pas ou peu subi de désoxygénation car un pic de diffraction associé à la structure intercalée du GO non traité est encore visible. Néanmoins, le pic de diffraction de la distance interlamellaire se décale vers les angles de diffraction plus élevés, ce qui se traduit par une diminution de la distance interlamellaire qui peut être due à la perte de molécules d'eau physisorbées. On peut tout de même remarquer la présence d'un large pic centré sur $24,5^\circ$ qui semble correspondre à un empilement désordonné de feuillets ayant une structure proche du feuillet graphitique.

III.B.2.a-ii) Etude quantitative

L'analyse ATG a été utilisée pour déterminer le taux de greffage (Figure 47).

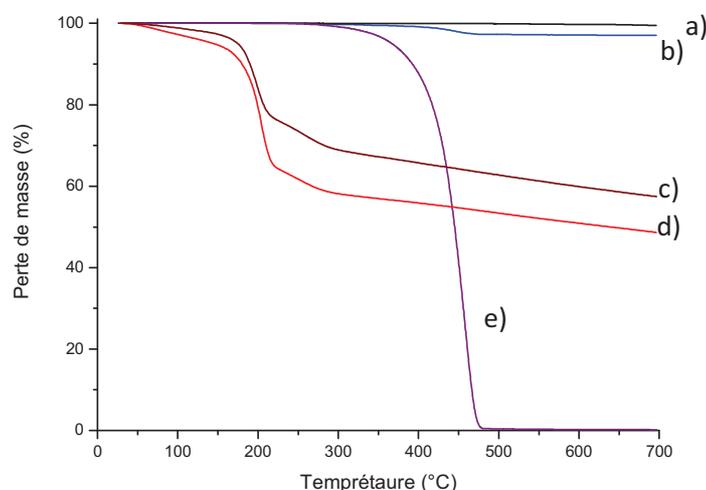


Figure 47 : Analyses thermogravimétriques (sous He à $5^\circ\text{C}/\text{min}$) a) du graphite, b) du graphite-PE-voie fondu, c) du GO-PE-voie fondu, d) du GO et e) du PE pur

Une perte de masse de 2,5 % vers 425°C liée au PE est visible pour le graphite-PE-voie fondu et correspond à un taux de greffage faible de $0,01 \text{ mmol PE/g}$ de produit (Figure 47 a) et b)). Par contre, pour le GO-PE-voie fondu, aucune différence de perte de masse n'est visible vers 450°C (Figure 47 c) et d)). D'après l'ATG, il ne semble pas avoir eu de greffage ou le greffage peut être très hétérogène étant donnée la mauvaise dispersion du GO dans le PE expliquant la présence des bandes de vibration élongationnelle des liaisons C-H dans son spectre FTIR (Figure 45 a)). La perte de masse en dessous de 100°C n'est plus visible pour le GO-PE-voie fondu, laissant sous entendre la perte de l'eau physisorbée ce qui est en accord avec le spectre DRX. Ainsi en milieu fondu la solvothermo réduction

du GO semble limitée. Les rapports atomiques C_{at}/O_{at} déterminés par analyses élémentaires des atomes C et O confirment cette hypothèse car celui du GO (1,6) et similaire à celui du GO-PE-voie fondu (2,3).

III.B.2.a-iii) Propriétés électriques et de dispersion en solvant

Comme on pouvait s’y attendre, le système GO-PE-voie fondu ne subissant pas de solvothermo réduction, sa conductivité est 2 décades plus faible que celle du GO-PE-solvant qui a subi la solvothermo réduction (Figure 48).

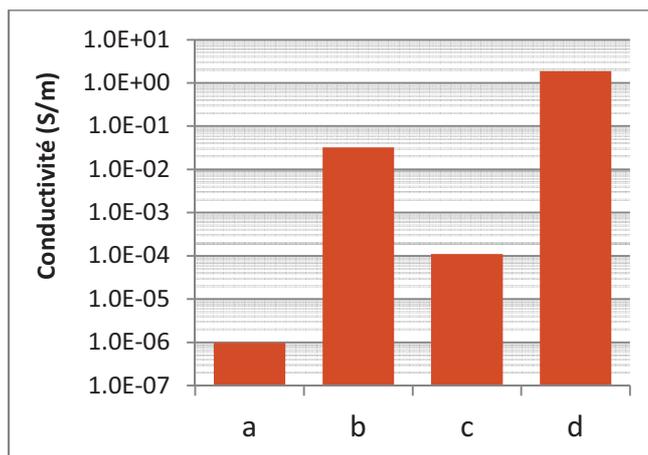


Figure 48 : Conductivités électriques en deux points sur poudre (sous 100 N) a) du GO, b) du GO-PE-solvant, c) du GO-PE-voie fondu et d) du graphite

Comme attendu compte tenu de son très faible taux de greffage, l’affinité du GO-PE-voie fondu pour un milieu alcane est quasiment nulle, donc il reste en phase DMF contrairement à l’échantillon GO-PE-voie solvant (Figure 49).

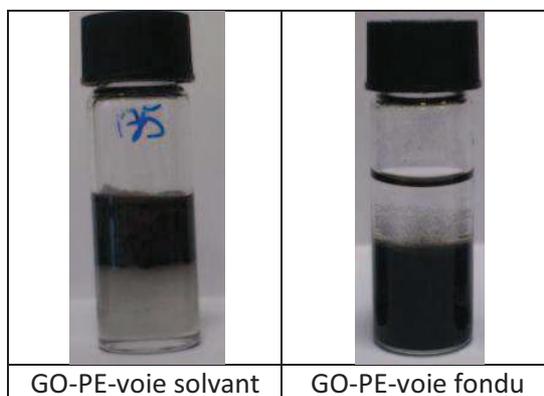


Figure 49 : Etude de la dispersion du GO-PE-solvant et du GO-PE-voie fondu dans un milieu immiscible d’heptane (en haut) et DMF (en bas) (1:1/v:v) à 0,36 mg/mL après 30 min de sonication

A cause de la mauvaise dispersion du GO dans le PE, le greffage n’est pas favorisé. L’idée a donc été de poursuivre l’étude à partir des échantillons de GO-penta et de GO-APTMS (fonctions acrylate pendantes). En effet, ces derniers se dispersent mieux que le GO dans le PE, donc ils ont été mis en jeu dans une réaction avec le PE en présence de peroxyde (DCP en milieu fondu).

III.B.2.b) Greffage d'un PE en voie fondu sur nano-charges dérivées du GO

Les milieux réactionnels du GO-penta-DCP-150°C-PE, GO-penta-BPO-100°C-PE et GO-APTMS-PE ont été pressés (30 secondes sous 100 bar à 120°C) pour évaluer visuellement la dispersion de ces charges dans le PE (Figure 50).

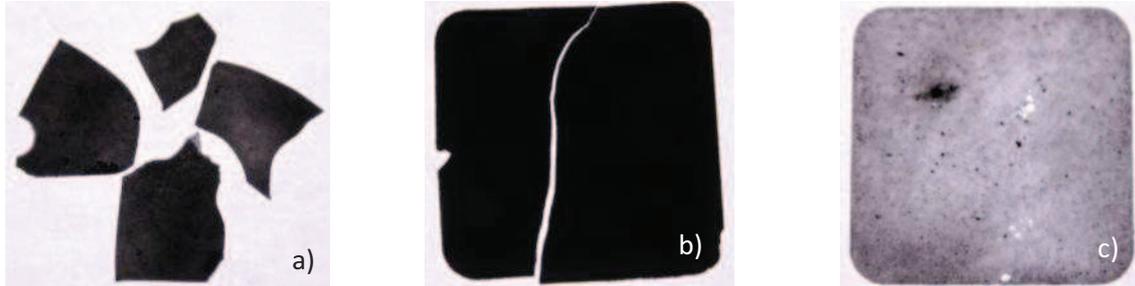


Figure 50 : Photographies de films pressés des milieux réactionnels a) du GO-penta-BPO-100°C-PE, b) du Graphite-penta-DCP-150°C-PE et c) du GO-APTMS-PE (films chargés à 1,3 %wt et d'épaisseur 0,5mm)

La charge présentant la meilleure dispersion dans le PE par voie fondu est le GO-penta-DCP-150°C. Après extraction de la charge du milieu réactionnel par filtration à chaud dans le toluène (100°C), l'étude de la poudre en DRX a été menée (Figure 51).

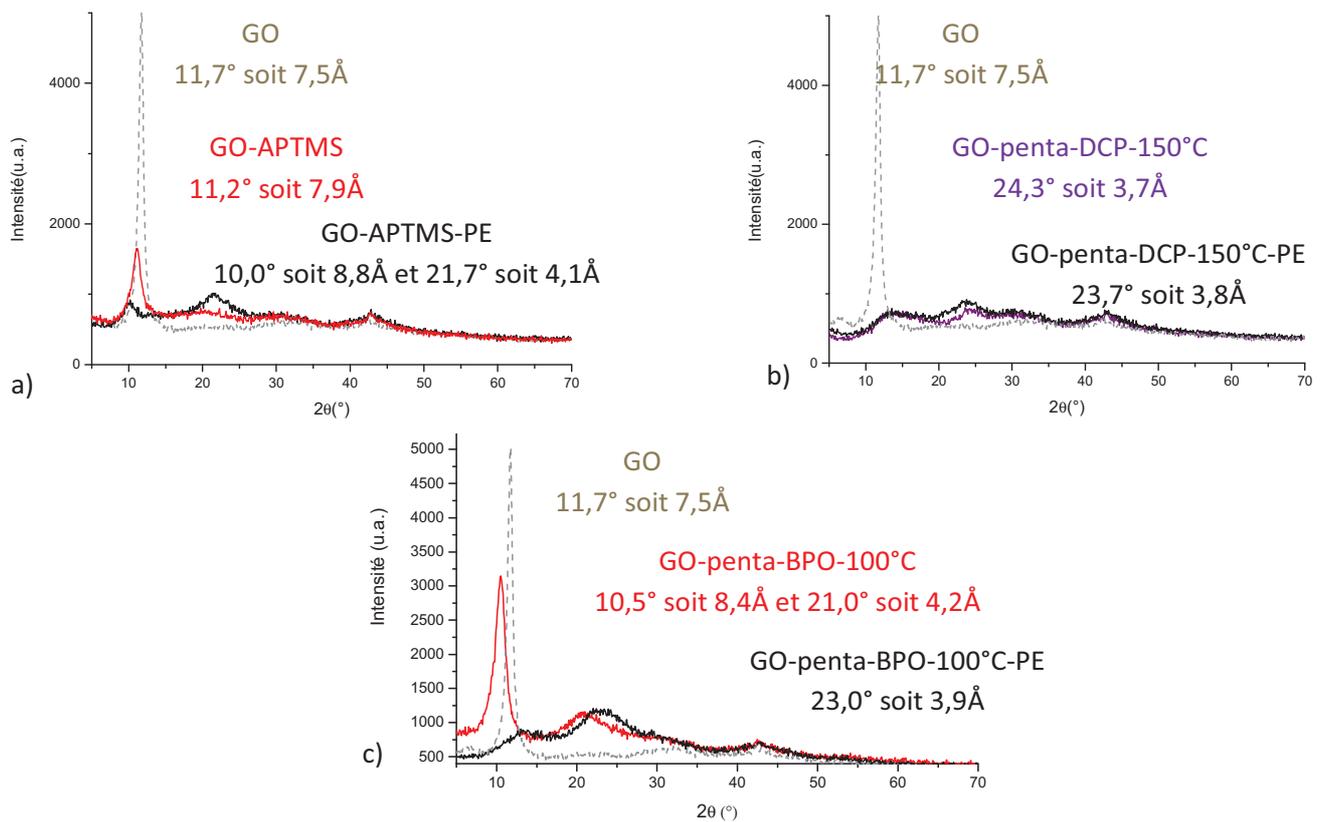


Figure 51 : Diffractogrammes RX du greffage du PE par voie radicalaire assistée par le DCP sur a) le GO-APTMS, b) le GO-penta-DCP-150°C et c) le GO-penta-BPO-100°C

Le greffage du PE en voie fondu semble accentuer l'empilement de feuillets graphitiques. Cependant, le GO-APTMS-PE présente une diminution d'empilement lamellaire par rapport au GO-APTMS non traité et une augmentation d'empilement de feuillets ayant une structure graphitique vers 22°. Le GO-penta-DCP-150°C-PE ne présente pas de différence significative par rapport au GO-penta-DCP-150°C. Le GO-penta-BPO-100°C-PE ne présente plus de structure lamellaire, ceci peut être dû à une

solvothermo réduction mais en milieu fondu nous avons vu que la solvothermo réduction était limitée, cette hypothèse reste à être validée par les mesures de conductivité sur poudre.

La quantification du greffage a ensuite été effectuée par ATG (Figure 52).

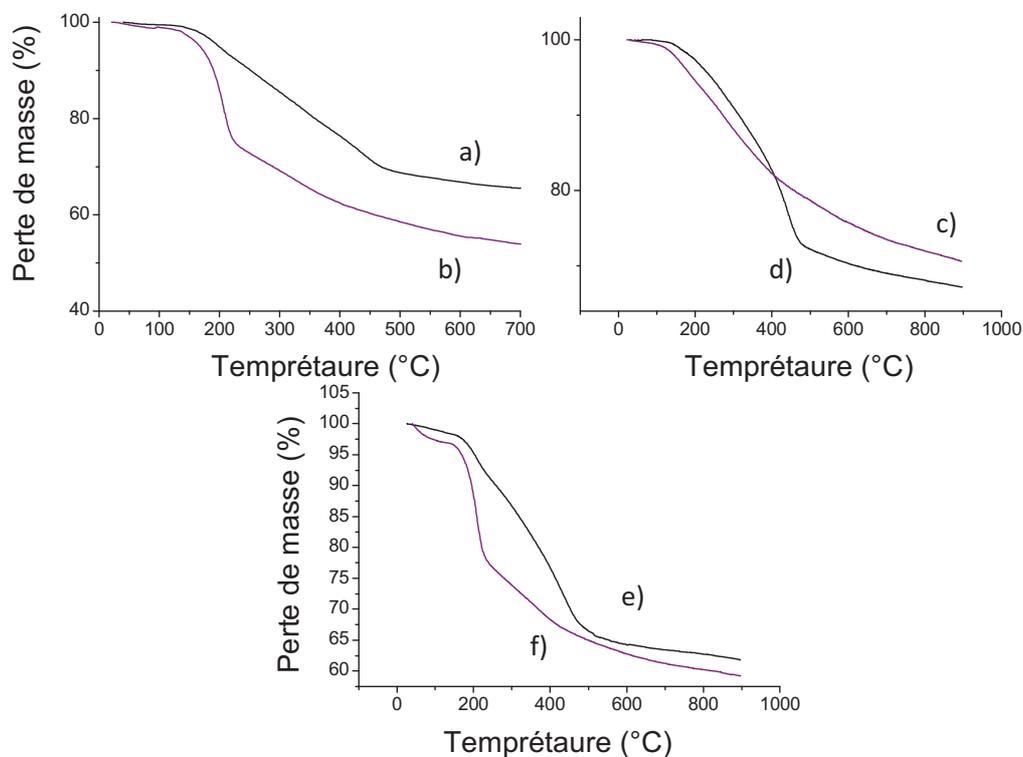


Figure 52 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-penta-BPO-100°C-PE, b) du GO-penta-BPO-100°C, c) du GO-penta-DCP-150°C, d) du GO-penta-DCP-150°C-PE, e) du GO-APTMS-PE et f) du GO-APTMS-PE

Le GO-penta-BPO-PE et le GO-APTMS-PE présentent une diminution de perte de masse à 200°C montrant que finalement, la solvothermo réduction peut avoir lieu sur les charges en milieu fondu. Toutes les charges présentent une perte de masse supplémentaire vers 400°C. Cependant, les taux de greffage de PE qui sont calculés par rapport à la différence de perte de masse entre la charge greffée et la charge non traitée, sont faibles et récapitulés dans le Tableau 4.

Charge	Mmol PE/g de produit
GO-penta-DCP-150°C-PE	0,02
GO-penta-BPO-100°C-PE	0,04
GO-APTMS-PE	0,02

Tableau 4 : Taux de greffage de PE en voie fondu, déterminés par ATG

Le greffage du PE sur la charge graphitique, même en faible quantité, entraîne une baisse de la conductivité de la charge (Figure 53).

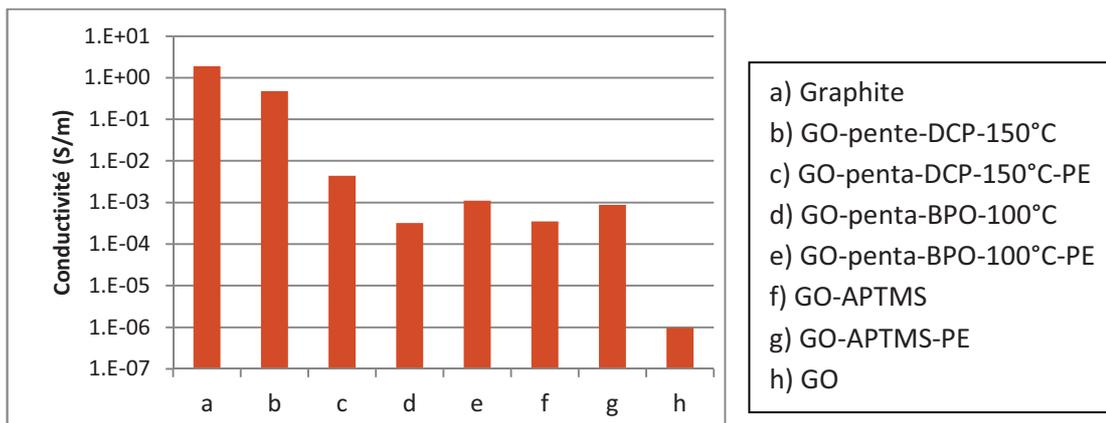


Figure 53 : Mesures de conductivité électrique sur poudre sous 100 N des charges après greffage PE en voie fondu

Contrairement à ce qui a été dit pour le GO, les charges ayant une meilleure affinité pour le PE subissent une solvothermo réduction partielle. Ce phénomène s'accompagne d'une amélioration de la conductivité électrique de la charge mais cette amélioration est limitée par le greffage de chaînes de PE isolants. Par exemple, la conductivité électrique du GO-penta-DCP-150°C qui est déjà solvothermo réduit ($3.10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$) diminue de plus d'une décade après greffage du PE

En conclusion, nous avons montré que le greffage en milieu solvant permet d'assurer une meilleure solvothermo réduction que la voie fondu, permettant ainsi d'améliorer de manière considérable la conductivité des poudres sans l'utilisation d'agents réducteurs toxiques, comme l'hydrazine. Une solvothermo réduction avant incorporation des charges semble être plus judicieuse du point de vu des propriétés électriques et de la dispersion des charges dans la matrice PE. Afin d'élaborer un matériau conducteur électriquement, les charges présentant une bonne dispersion dans le PE couplée à une conductivité électrique proche du graphite en poudre sont le GO-penta-DCP-200°C, le GO-PE-voie solvant, le GO-penta-DCP-150°C et le GO-penta-BPO-voie directe.

III.C. Greffage à partir de PE fonctionnalisés

III.C.1. Grafting onto d'un PE-SH

Les dérivées thiols sont de très bons agents de transfert en chimie radicalaire ; la première approche a donc consisté à faire réagir un peroxyde avec le PE-SH pour permettre l'addition radicalaire du PE-S' sur le GO-APTMS[30].

III.C.1.a) Par voie radicalaire assistée par un peroxyde

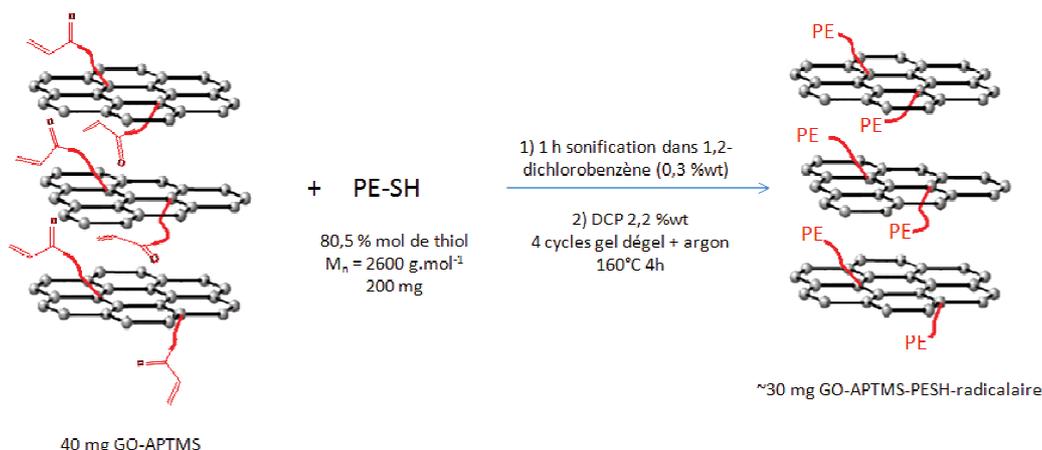


Figure 54 : Schéma réactionnel de l'addition radicalaire d'un macro-radical PE-S' sur le GO-APTMS

Après réaction, le milieu est filtré à chaud et lavé avec du toluène à chaud (110°C) pour éliminer le PE non greffé.

Par spectrométrie FTIR de la charge modifiée, les bandes de vibration caractéristiques du PE ne sont pas détectées (Figure 55).

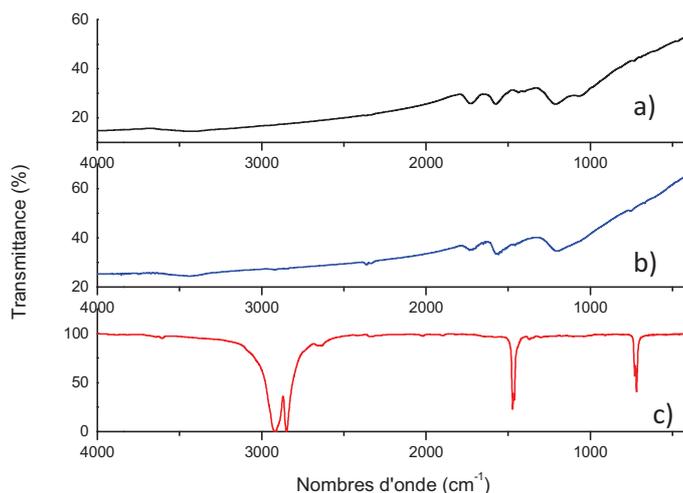


Figure 55 : Spectres FTIR a) du GO-APTMS, b) du GO-APTMS-PESH-radicalaire et c) du PE-SH pur

En effet, pour le PE-SH, les bandes de vibration élongationnelle et de déformation de la liaison C-H des CH₂, sont à 2900 cm⁻¹, 1460 cm⁻¹ et 730 cm⁻¹ (Figure 55 c)). Cependant, la bande d'absorption de la fonction thiol du PE-SH attendue vers 2600 cm⁻¹ n'est pas visible, donc la spectrométrie FTIR ne semble pas être la meilleure méthode d'analyse pour le suivi de cette réaction.

Par une analyse RMN H¹ (Figure 56), la résonance des protons en α de la fonction thiol se traduit par un quadruplet vers 2,3 ppm[31].

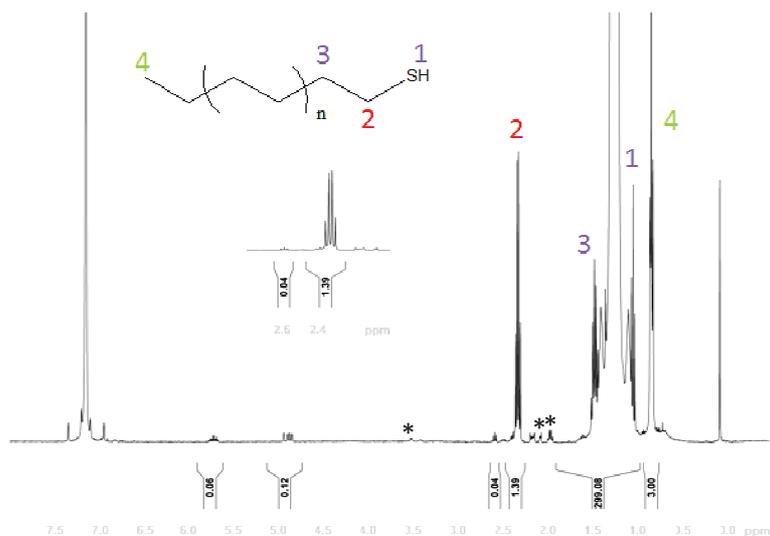


Figure 56 : Spectre RMN H^1 du PE-SH pur (90°C dans TCE/ C_6D_6)

Le PE-SH fourni possède une fonctionnalité de 80,5 % calculée à partir du spectre RMN H^1 . Les chaînes de PE non fonctionnalisées thiol sont terminées méthyle et à un plus faible taux vinyle (14,9 % et 4,6 % respectivement).

Le résidu de lavage a été purifié par recristallisation dans le 1,2-dichlorobenzène et analysé par RMN H^1 à 90°C dans le TCE/ C_6D_6 (mélange volumique 2:1 de tétrachloroéthylène et de benzène deutéré) (Figure 57).

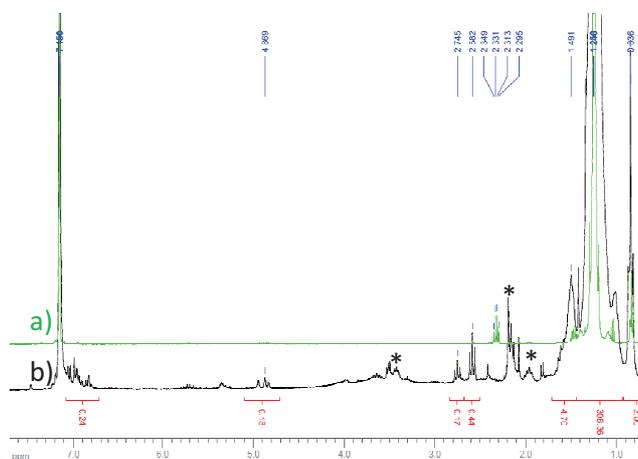


Figure 57 : Spectres RMN H^1 a) PE-SH pur et b) du résidu de lavage purifiés de la réaction d'addition radicalaire PE-S \cdot sur du GO-APTMS (les astérisques correspondent aux impuretés liées au solvant TCE/ C_6D_6)

Le déplacement chimique ($\delta=2,3$ ppm) correspondant à la fonction thiol du PE-SH n'est plus visible, indiquant la consommation de toutes les fonctions thiol, en partie associée à une réaction de couplage radicalaire entre les radicaux PE-S \cdot . En effet, le triplet vers 2,6 ppm correspond à la résonance des quatre H en α d'un pont disulfure [31]. D'après les intégrations, cette réaction de couplage représente plus de 20 % du produit récupéré.

La masse molaire en nombre du PE-SH initial déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) à haute température dans le 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) est de 2600 $g \cdot mol^{-1}$ avec un PDI de 1,4. Dans le cas du résidu de lavage, deux distributions principales sont observées. La première

distribution centrée sur une masse à $10^{2,6}$ (masse au pic, $M_p \sim 400 \text{ g.mol}^{-1}$) peut correspondre à des débris d'oxydation du GO [28]. La deuxième distribution est composée de deux sous familles, l'une correspondant à une distribution de masse centrée sur $10^{3,4}$ ($M_p \sim 2500 \text{ g.mol}^{-1}$) et l'autre à un épaulement vers la masse à $10^{3,7}$ ($M_p \sim 5000 \text{ g.mol}^{-1}$).

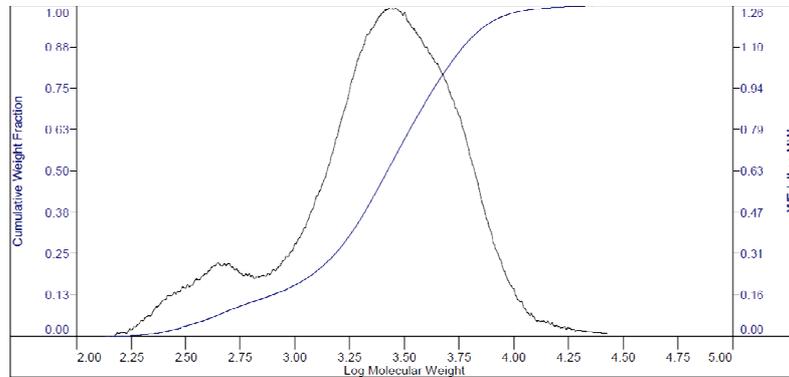


Figure 58 : Chromatogramme à exclusion stérique à haute température dans le TCB du résidu de lavage de la réaction d'addition radicalaire PE-S' sur du GO-APTMS

Cette dernière distribution de taille pourrait correspondre au PE-SH recombéné sous forme de PE-S-S-PE, ce qui est en accord avec la RMN.

D'après l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 59), on observe une modification de l'empilement lamellaire pour un empilement désordonné vers 25° ce qui serait dû à la solvothermo réduction du GO-APTMS-PESH-radicalaire.

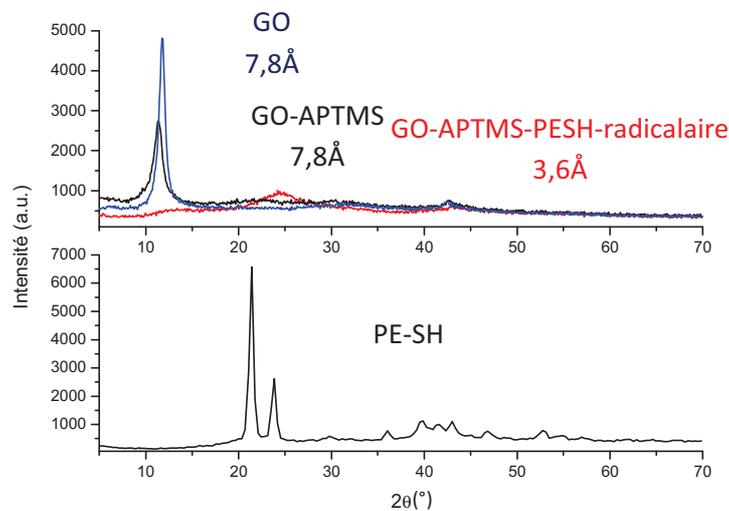


Figure 59 : Diffractogrammes RX du GO, du GO-APTMS, de GO-APTMS-PESH-radicalaire et du PE-SH

Les pics de diffraction du PE ne sont pas visibles, donc il y a soit absence de greffage, soit les chaînes de PE greffées ne sont pas adjacentes et empêchent la formation de cristaux de PE.

L'analyse ATG (Figure 60), n'a pas permis de déterminer le taux de greffage à cause de la solvothermo réduction du GO-APTMS-PESH-radicalaire.

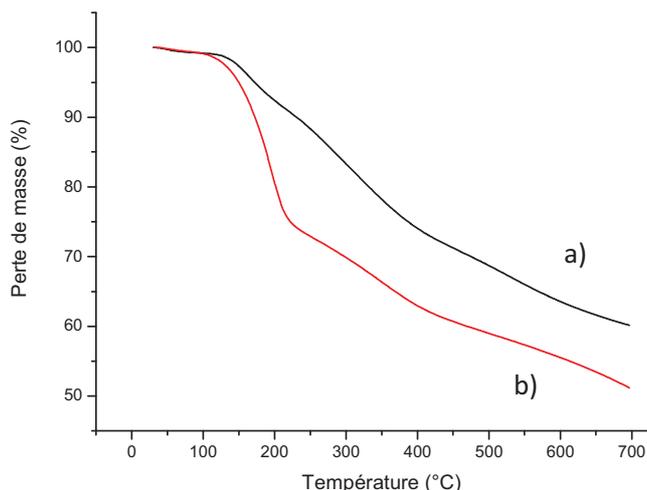


Figure 60 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-APTMS-PESH-radicalaire et b) du GO-APTMS. Afin de déterminer le taux de greffage, l'analyse élémentaire des éléments C, H, Si et S a été réalisée (Tableau 5).

	C	H	O	S	Si	Total
%wt	66,56	2,93	-	1,36	<0,39	70,85
Mol pour 100g	5,54	2,93	-	0,0425	<0,014	

Tableau 5: Résultats des analyses élémentaires du C, H, S et Si du GO-APTMS-PESH-radicalaire

En se basant sur le pourcentage massique du S, le taux de greffage est de 0,4 mmol PE/g de produit. Cependant, cette valeur n'est pas en accord avec le taux de C ni de H. De plus, à ce taux de greffage, une perte de masse de plus de 100 % aurait été attendue en analyse ATG! Ainsi, la présence de soufre ne correspond pas uniquement à la présence de PE greffé. Cet excès de soufre peut correspondre au soufre résiduel du GO présent sous forme de sulfate issu du procédé d'oxydation[32,33].

Afin de sonder si le faible taux de greffage a un impact sur les propriétés de dispersion en solution, la charge a été dispersée dans un mélange de solvants immiscibles d'heptane et de DMF (Figure 61).

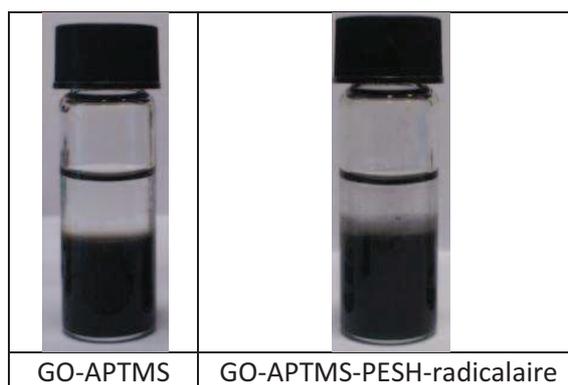


Figure 61 : Etude de la dispersion du GO-APTMS et du GO-APTMS-PESH-radicalaire après 30 min de sonication dans un milieu immiscible d'heptane et de DMF (1:1/v:v) à 0,36 mg/mL

A part une différence de couleur due à la solvothermo réduction de la charge, aucune différence n'est visible. Ceci montre que le taux de greffage est très faible. En effet en réalisant le GO-PE-voie solvant par addition radicalaire avec du peroxyde sans fonction thiol, une différence d'affinité était visible et ceci pour un taux de greffage déjà faible de 0,03 mmol de PE/g. En conclusion, le greffage

par voie radiare semble mal maîtrisé et n'est donc pas suffisant pour modifier l'affinité de la charge pour la phase alcane. Ainsi, une autre voie de greffage du thiol par addition de Michael a été étudiée.

III.C.1.b) Par addition de Michael

Une autre voie de greffage du PE-SH a été testée : l'addition de Michael qui met en jeu l'addition 1-4 de la fonction thiol du PE-SH sur la fonction acrylate du GO-APTMS (Figure 62) [34,35].

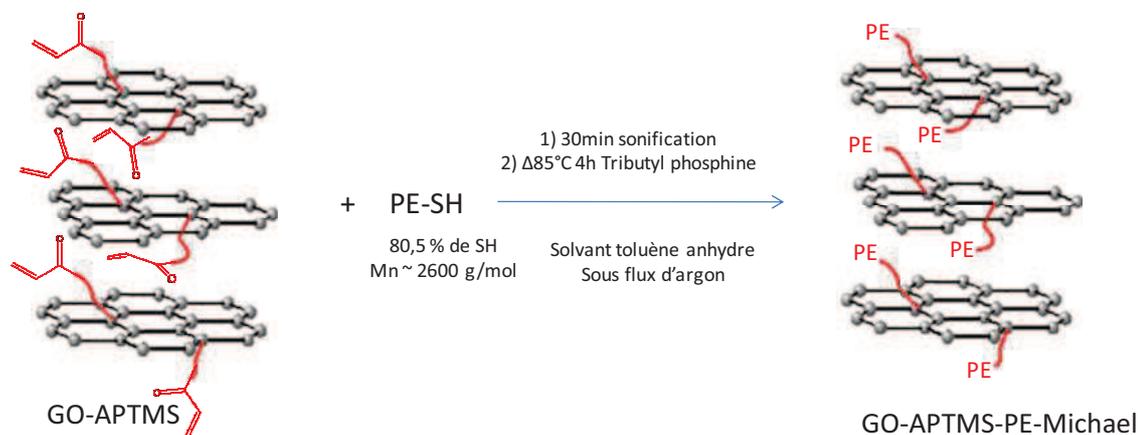


Figure 62 : Schéma réactionnel de l'addition de Michael du PE-SH sur les fonctions acrylate du GO-APTMS

La réaction a été réalisée avec 1 équivalent de tributylphosphine par rapport à la fonction thiol. La tributylphosphine est utilisée comme catalyseur suivant le mécanisme décrit en Figure 63.

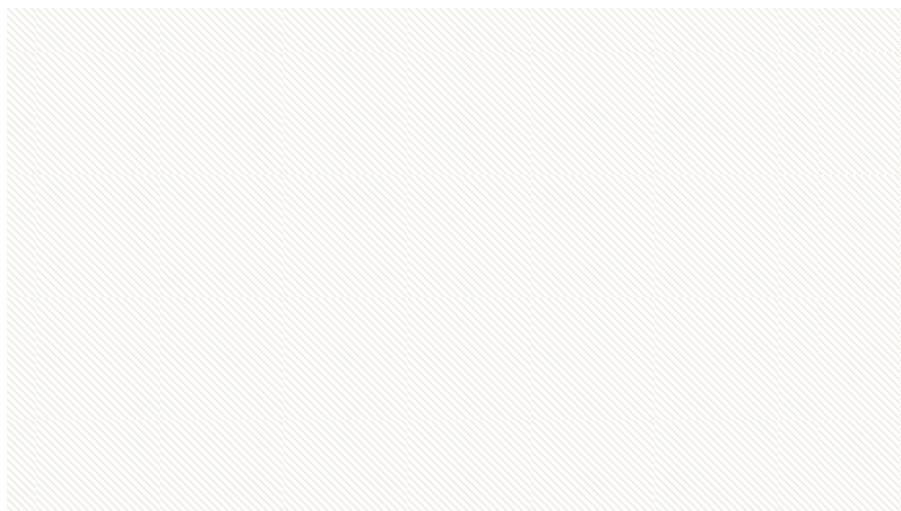


Figure 63 : Mécanisme réactionnel proposé par Li et al. [35] de l'hydrothiolation catalytique d'une liaison acrylate

La tributylphosphine est aussi connue pour posséder un caractère d'antioxydant et devrait ainsi permettre d'éviter l'oxydation de la fonction thiol. Le milieu réactionnel en fin de synthèse est lavé dans du toluène à température ambiante pour éliminer la tributylphosphine, centrifugé deux fois, et filtré avec du toluène à chaud pour éliminer le PE-SH qui n'a pas réagi avec le GO-APTMS.

L'analyse FTIR du GO-APTMS-PE-Michael (Figure 64) montre des bandes de vibration peu intenses vers 2900 cm^{-1} .

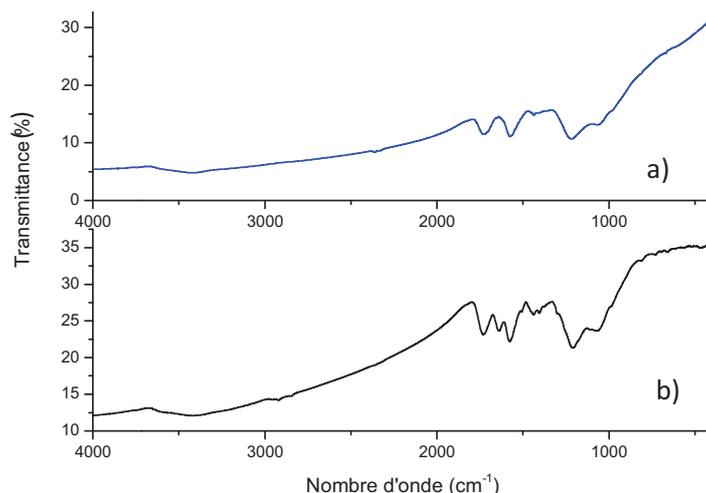


Figure 64 : Spectres FTIR a) du GO-APTMS et b) du GO-APTMS-PE-Michael

Ces bandes de vibration peuvent correspondre aussi bien à la vibration des C-H de l'APTMS qu'aux C-H du PE. L'analyse FTIR ne permet donc pas de confirmer le greffage du PE.

L'analyse RMN du résidu de lavage recristallisé dans le DCB (1,2-dichlorobenzène) puis filtré et enfin rincé avec du toluène a été effectuée (Figure 65).

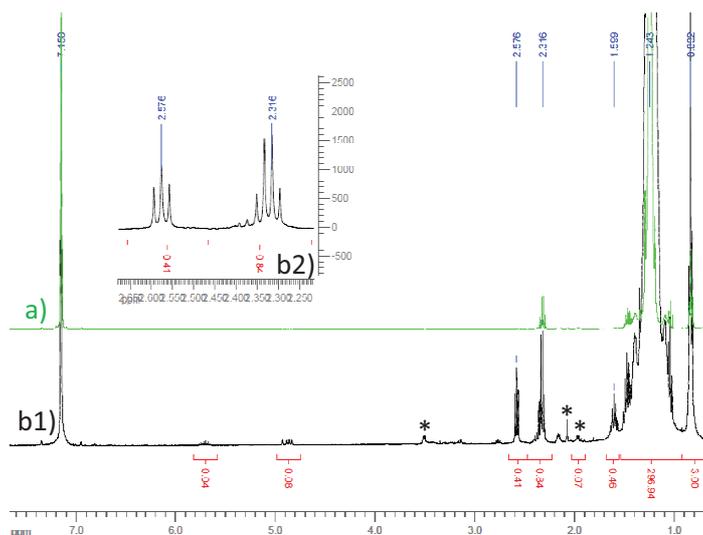


Figure 65 : Spectres RMN H¹ a) du PE-SH pur et b) du résidu de synthèse du GO-APTMS-PE-Michael (b2) zoom) dans le TCE/C₆D₆ à 90°C

Le quadruplet centré à 2,3 ppm correspond à la résonance des protons en α de la fonction SH. Le triplet centré en 2,6 ppm correspond à la résonance des protons en α d'un pont disulfure montrant que la fonction thiol a subi une oxydation [36]. L'oxydation du thiol a pu avoir lieu lors de la recristallisation du produit de lavage dans le DCB ; à cette étape la tributylphosphine a été lavée du milieu par centrifugation. Le quintuplet à 1,6 ppm correspond aux protons en β du pont disulfure. Les pics de résonance indiqués avec un astérisque correspondent aux impuretés présentes dans le solvant dans lequel est réalisée la RMN (TCE/C₆D₆). A partir de ce spectre RMN, il est possible de déterminer la composition du résidu de lavage soit 58 %mol de PE-SH, 14 %mol de PE-S-S-PE et 29 %mol de PE non fonctionnalisé. La fonctionnalité du PE initial est de 80,5 %.

Le chromatogramme SEC à haute température dans le 1,2,4-trichlorobenzène est en accord avec la RMN (Figure 66).

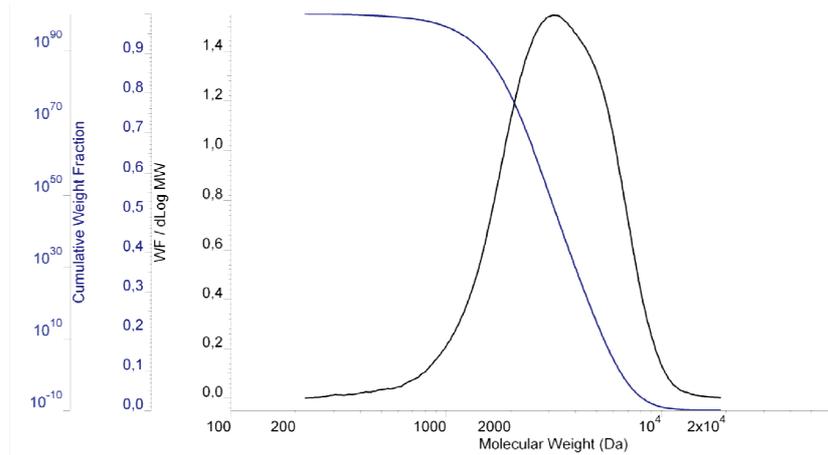


Figure 66 : Chromatogramme à exclusion stérique à haute température dans le TCB du résidu de lavage du GO-APTMS-PE-Michael

En effet, on observe un léger épaulement centré vers les masses $M_p \sim 4000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour une distribution centrée à une masse de $M_p \sim 3000 \text{ g.mol}^{-1}$ c'est-à-dire une masse molaire proche de celle du PE-SH initial.

Le diffractogramme RX du GO-APTMS-PE-Michael, présente la même distance interlamellaire que le GO-APTMS (Figure 67).

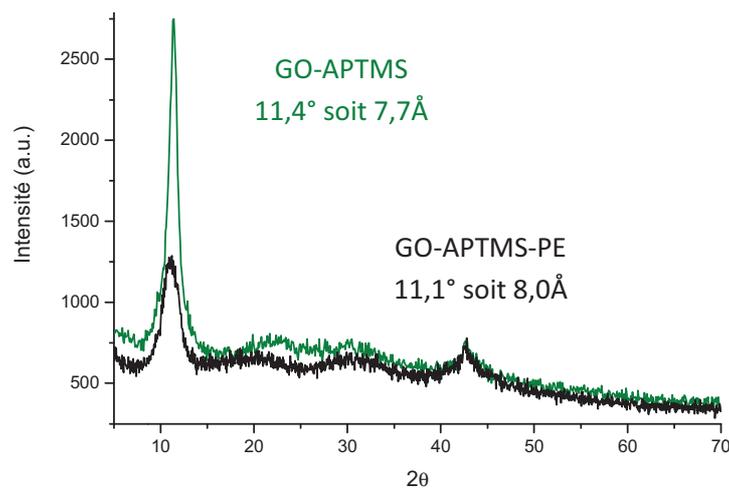


Figure 67 : Diffractogrammes RX sur poudre du GO-APTMS-PE-Michael synthétisé par addition de Michael et du GO-APTMS

La température de réaction (85°C) est trop faible pour qu'une solvothermo réduction du GO puisse avoir lieu, ce qui explique la conservation de la structure lamellaire de la charge. De plus, le PE greffé ne semble pas s'être intercalé entre les feuillets étant donné que la distance interlamellaire n'a pas varié de celle du GO-APTMS.

L'analyse ATG (Figure 68), nous permet de déterminer un taux de greffage de $0,014 \text{ mmol de PE/g de produit}$ à partir de la différence de perte de masse entre $250\text{-}500^\circ\text{C}$.

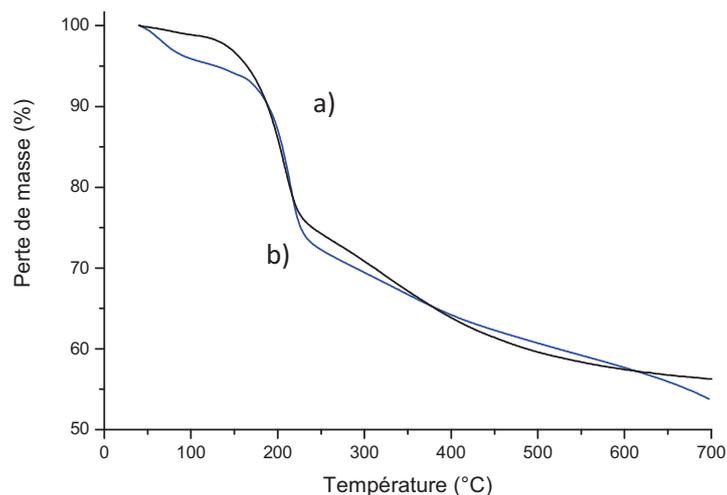


Figure 68 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-APTMS-PE-Michael et b) du GO-APTMS

La fonction acrylate a été introduite à 2,5 équivalents par rapport à la fonction PE-SH, selon le calcul effectué à partir de l'analyse élémentaire du Si du GO-APTMS. Ainsi, on s'attendrait à ce que tous les SH réagissent. Or, la masse récupérée de résidu de lavage correspond quasiment à la totalité de la masse initiale introduite de PE-SH. Si tous les PE-SH avaient réagi, le taux de greffage serait 10 fois supérieur soit de 0,14 mmol de PE/g, ce qui correspondrait à une perte de masse de 36 % en ATG vers 400°C.

La charge a ensuite été dispersée dans un mélange heptane/DMF mais le greffage du PE n'a pas permis d'améliorer l'affinité de la charge pour le milieu alcane (Figure 69).

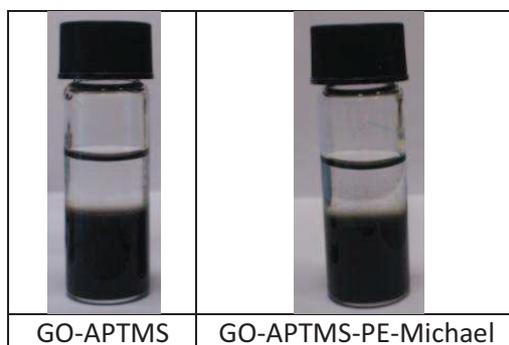
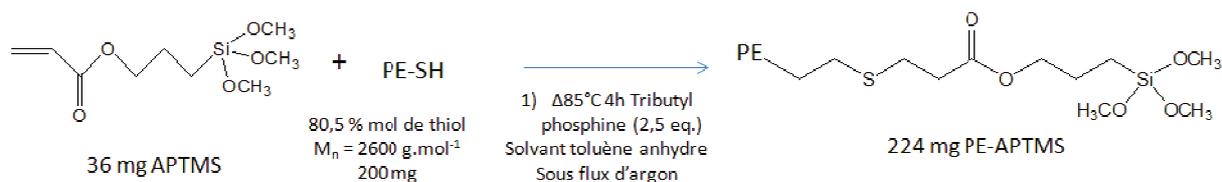


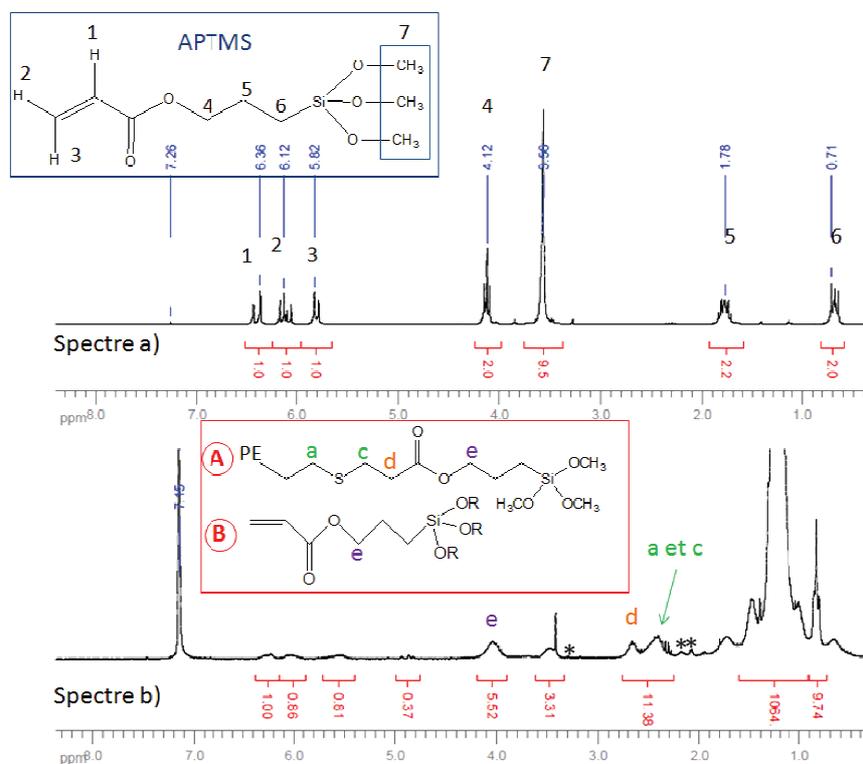
Figure 69 : Etude de la dispersion du GO-APTMS et du GO-APTMS-PE-Michael synthétisé par addition de Michael dans un mélange immiscible d'heptane/DMF (1:1/v:v) à 0,31 mg/mL après 30 min de sonication

La présence résiduelle des fonctions polaires du GO (perte de masse à 200°C) accentue l'affinité de la charge pour le solvant polaire malgré le greffage du PE.

Le catalyseur qui est la tributylphosphine est une base qui peut aussi réagir avec le GO, limitant ainsi la réaction d'addition. De plus, à cause des fonctions en surface du GO (acide carboxylique, époxyde et hydroxyle), il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de la fonction acrylate sur le GO-APTMS. Afin de s'affranchir de ces problèmes, une autre approche a été explorée dans laquelle l'addition de Michael est réalisée entre le PE-SH et la fonction acrylate d'un alcoxyasilane (Figure 70).


Figure 70 : Schéma réactionnel de l'addition de Michael d'un PE-SH sur l'APTMS

L'alcooxysilane a été ajouté à 2,5 équivalents de la fonction acrylate pour 1 équivalent de SH. Le produit obtenu a été centrifugé puis lavé à l'éthanol absolu. Par analyse RMN H^1 (Figure 71), les signaux liés à la présence des protons de la liaison éthylénique de l'APTMS sont présents vers 6 ppm (6,3 ; 6,0 et 5,5 ppm).


Figure 71 : Spectres RMN H^1 a) de l'APTMS pur (dans $CDCl_3$ à 25°C) et b) du produit issu de l'addition de Michael du PE-SH sur l'APTMS (dans TCE/C_6D_6 à 90°C)

La faible valeur obtenue pour l'intégration du signal à 3,31 ppm (signal des fonctions Si-O-CH₃) indique des réactions secondaires d'hydrolyse et/ou de condensation. Il est possible de déterminer la composition du résidu de lavage. La contribution du composé A est fixée à 1. A partir du massif centré à 4 ppm, il est possible de déterminer la contribution du composé B (PE-APTMS = 5,52 - 2 = 3,52) qui est de 1,76. La contribution du composé B dans le massif centré à 2,5 ppm est de 10,56, donc il reste une contribution de 11,36 - 10,56 = 0,80 pour du PE-SH résiduel soit 19 %mol par rapport au composé B. En considérant une composition de 64 %mol de PE-APTMS, 14 %mol de PE-SH et 22 %mol de PE non fonctionnel, une masse molaire moyenne calculée à partir du massif centré à 1,2 ppm correspondant aux CH₂ est d'environ 2700 g.mol⁻¹ (masse proche de la masse initiale de PE qui était de 2600 g.mol⁻¹).

La présence d'APTMS dans le produit final après lavage est liée à la trop forte sensibilité des fonctions méthoxysilane à la réaction d'hydrolyse condensation. Ainsi, la même synthèse a été

réalisée avec de l'APTES ((3-acyloxypropyl) triéthoxysilane) dont les fonctions éthoxysilane sont moins réactives.

Sur le spectre RMN H^1 du produit issu de l'addition du PE-SH sur l'APTES (Figure 72), le signal associé aux protons de la liaison éthylénique n'est pas visible vers 6 ppm.

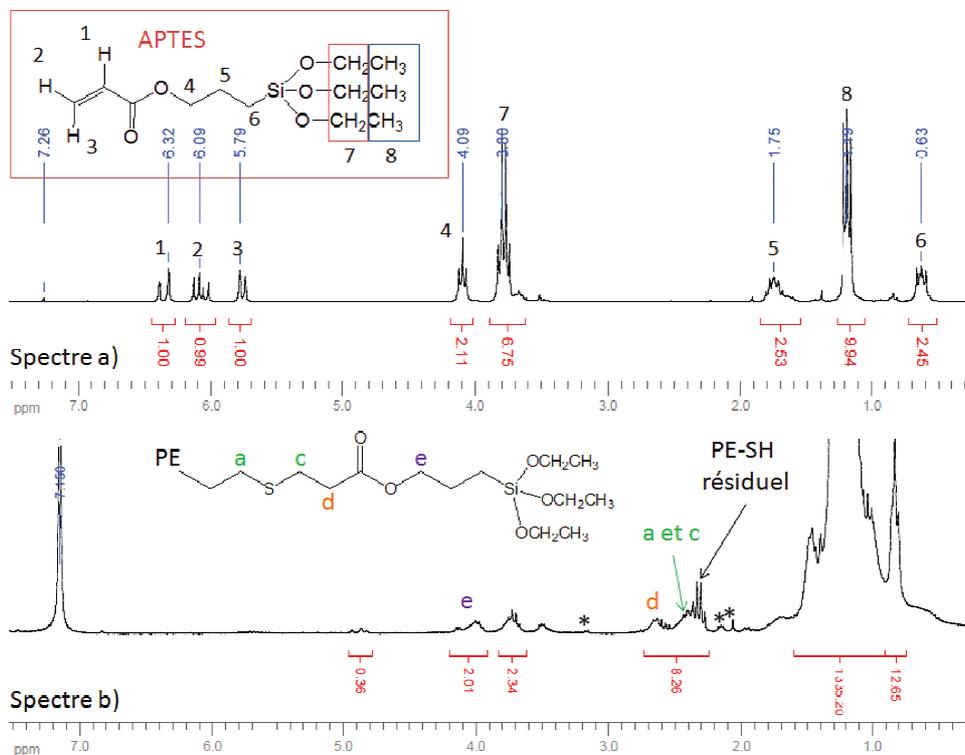


Figure 72 : Spectres RMN H^1 a) du TMSO (dans le $CDCl_3$ à 25°C) et b) du produit issu de l'addition de Michael du PE-SH sur l'APTES dans le TCE/ C_6D_6 à 90°C

Les signaux correspondant aux protons en α du thioéther sont toujours présents à 2,6 ppm et 2,4 ppm. Le signal de résonance de la liaison thiol est recouvert par ce pic. Le massif centré à 4,1 ppm correspond aux protons en α de l'éther. A partir de ce pic, il est possible de dissocier le nombre de protons appartenant à la fonction thioéther de la fonction thiol dans le massif entre 2,2 et 2,8 ppm. Ainsi la contribution du PE-APTES est de 1 pour une contribution de 1,1 de PE-SH soit un rendement de 47 % or la réaction devrait être totale étant donné que l'alcène a été mis en excès soit à 2,5 eq. Le PE non fonctionnel correspond à 34 %mol du produit obtenu. En considérant toutes les chaînes polymères et le pic de résonance centré en 1,2 ppm, une masse molaire moyenne du polymère est d'environ 2900 g.mol^{-1} . Cette valeur est proche de la masse molaire initiale du PE (2600 g.mol^{-1}).

Il est possible de voir que les fonctions éthoxysilane sont partiellement hydrolysées. En effet, une intégrale de 6 est attendue pour le signal correspondant aux CH_2 de la fonction triéthoxysilane à 3,8 ppm. La mauvaise définition des pics de résonance du spectre tend aussi à soutenir l'hypothèse qu'une partie des molécules se sont aussi hydrolysées-condensées. La tributylphosphine de part sa basicité peut favoriser la condensation des fonctions Si-OH.

L'étape suivante consiste à réaliser l'hydrolyse/condensation in situ de ce thioéther terminé éthoxysilane (PE-APTES) avec les fonctions OH et COOH du GO (Figure 73).

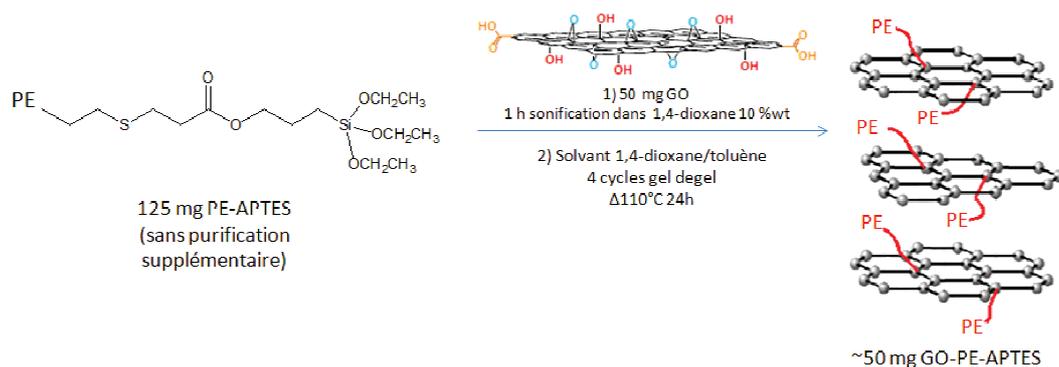


Figure 73 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse condensation du GO avec le PE fonctionnalisé éthoxysilane (PE-APTMS)

Le produit a été filtré à chaud puis lavé par du toluène à 110°C et le filtrat a ensuite été purifié par recristallisation dans le 1,2-dichlorobenzène.

Pour le solide récupéré par filtration, l'analyse FTIR (Figure 74 b)) permet de mettre en évidence la présence de PE sur le GO grâce à la présence de bandes d'absorption vers 2900 cm^{-1} qui correspondent à la vibration des liaisons C-H du PE.

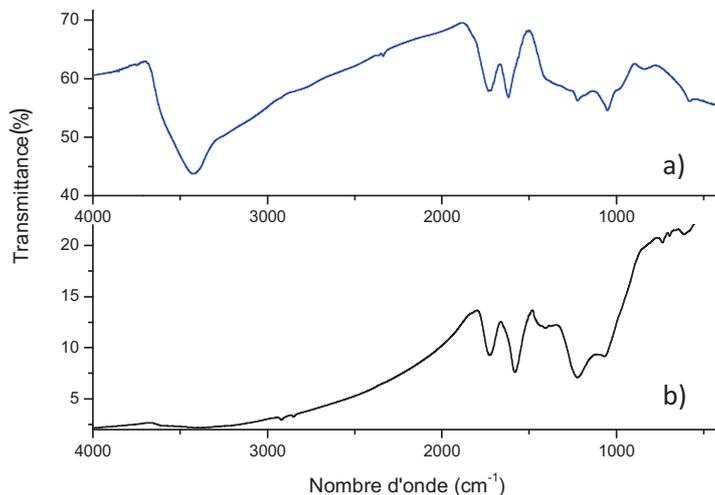


Figure 74 : Spectres FTIR a) du GO et b) du GO-PE-APTES

L'analyse DRX n'a pas permis de mettre en évidence une quelconque intercalation (Figure 75).

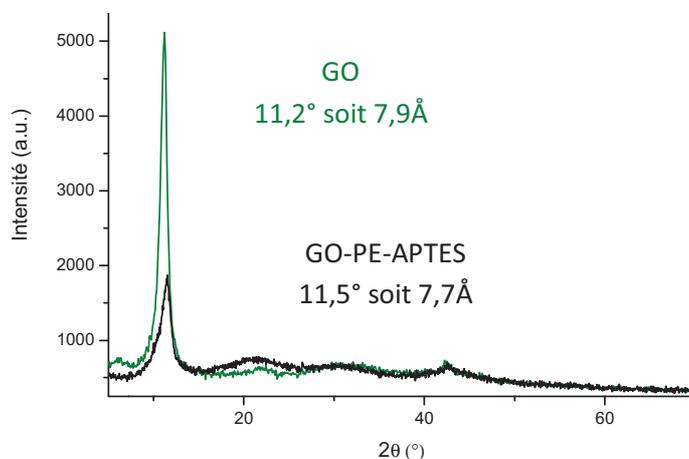


Figure 75 : Diffractogrammes RX du GO-PE-APTES

La température de synthèse (110°C) est trop faible pour une désoxygénation de la charge GO-PE-APTES, expliquant sa structure lamellaire. Il est probable que le greffage s'effectue essentiellement sur les bords des feuilletts.

L'analyse RMN H^1 du filtrat (résidus de lavage) recristallisé dans le DCB (Figure 76) indique la disparition du quadruplet associé à la fonction thiol à 2,3 ppm, cependant, un triplet correspondant aux ponts disulfure est présent à 2,4 ppm.

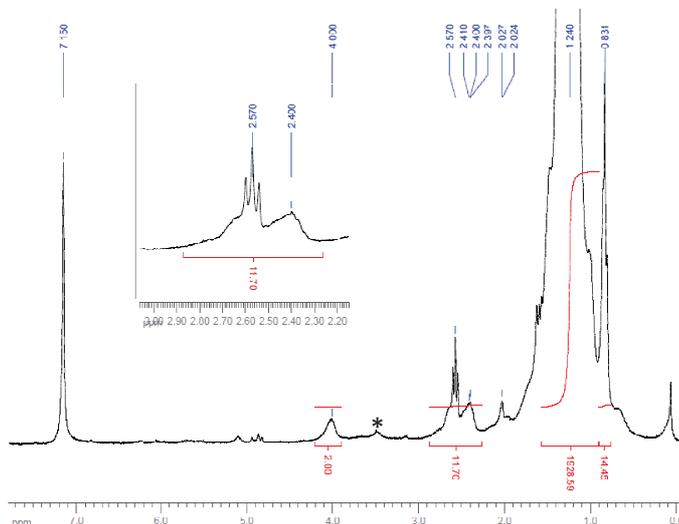


Figure 76 : Spectre RMN H^1 du résidu de lavage de l'hydrolyse/condensation du PE-APTES sur le GO dans le TCE/ C_6D_6 à 90°C

Il semblerait qu'à 110°C, le PE-SH résiduel du PE-APTES s'oxyde. Cette réaction peut aussi avoir lieu lors de la recristallisation [36]. La contribution du PE-APTES associée au pic de résonance centré à 4 ppm, est fixée à 1. Dans le massif centré à 2,6 ppm se trouvent les protons du thioéther ainsi que les protons en α du pont disulfure (triplet centré sur 2,6 ppm). A partir de ce massif, il est possible de déterminer la contribution du PE-S-S-PE ($11,70 - 6 = 5,70$) soit de 1,43. Dans les résidus de lavage, la composition de PE-APTES est de 33 %, de PE-S-S-PE de 48 % et de PE non fonctionnel 19 %. La proportion de PE-APTES a légèrement diminué du fait du greffage de PE-APTES sur le GO.

Le chromatogramme de SEC à haute température (Figure 77) est en accord avec le spectre RMN.

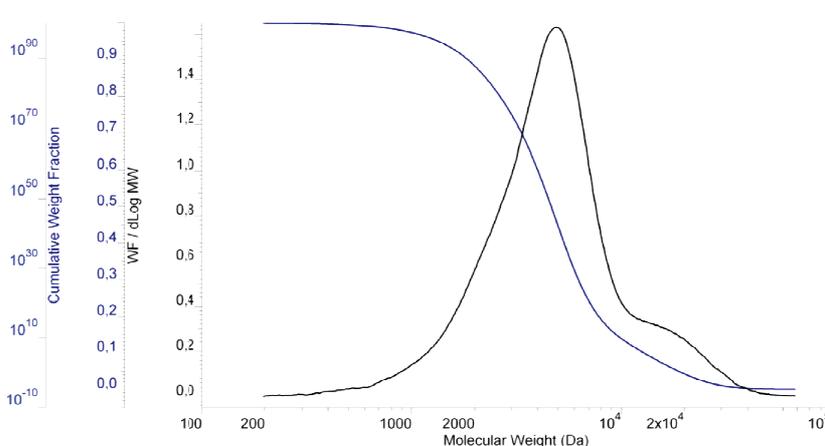


Figure 77 : Chromatogramme à exclusion stérique à haute température dans le TCB du résidu de lavage du GO-PE-APTES. En effet, la plus grande distribution de masse est centrée sur les masses au pic (M_p) de l'ordre de 5000 $g.mol^{-1}$ correspondant au PE-S-S-PE. Un épaulement vers les masses centré sur $M_p \sim$

2000 g.mol⁻¹ est visible, correspondant au PE non fonctionnalisé et la distribution de taille centrée sur M_p ~ 20 000 g.mol⁻¹ peut être liée au PE-APTES hydrolysé condensé.

Afin de quantifier le taux de greffage du PE-APTES sur le GO, une analyse thermogravimétrique a été effectuée (Figure 78).

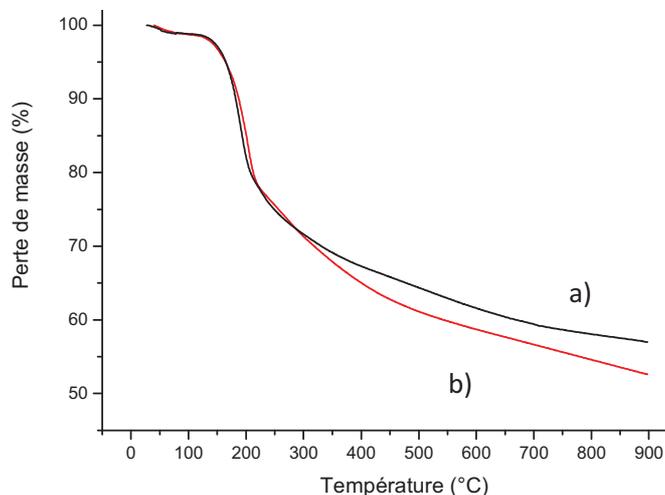


Figure 78 : Analyses thermogravimétriques a) du GO traité à 110°C dans mélange 1,4-dioxane/toluène et b) du GO-PE-APTES sous He à 5°C/min

La différence de perte de masse entre 250°C et 550°C du GO-PE-APTES et du GO traité à 110°C dans le mélange 1,4-dioxane/toluène est de 3,8 points, ce qui correspond à un taux de greffage de $14,6 \cdot 10^{-3}$ mmol PE/g.

Ce taux de greffage n'est sans doute pas suffisant pour améliorer l'affinité de la charge pour le milieu apolaire (Figure 79).

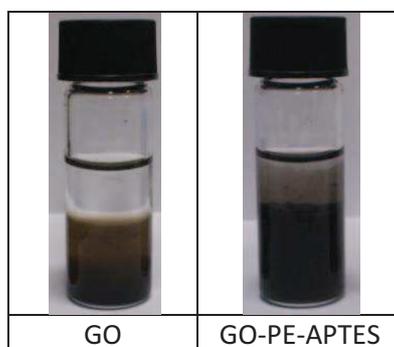


Figure 79 : Etude de la dispersion du GO et du GO-PE-APTES après 30 min de sonication dans un mélange immiscible d'heptane et de DMF (1:1/v:v) à 0,36 mg/mL

Ceci est sûrement lié à la présence trop importante de fonctions polaires sur le GO. Afin de limiter le nombre de fonctions polaires sur le GO, il faudrait ultérieurement envisager une solvothermo réduction de la charge en même temps que le greffage. En attendant, nous nous sommes intéressés à l'addition d'un autre PE fonctionnel de type PE-N₃ par addition radicalaire de nitrène qui se forme par décomposition thermique de l'azoture à haute température aboutissant à l'éventuel solvothermo réduction du GO et de ses dérivés.

III.C.2. Grafting onto d'un PE-N₃

Sous l'effet de la chaleur, la fonction azoture se décompose en nitrène créant un radical qui peut venir attaquer les liaisons éthyléniques suivant le mécanisme décrit sur la Figure 80 pour former une aziridine.

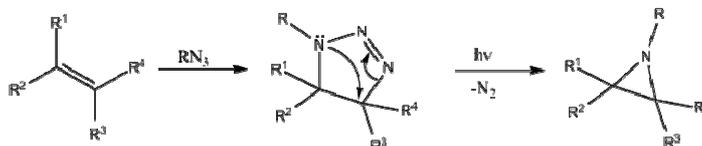


Figure 80 : Mécanisme réactionnel de la formation d'aziridine [37,38]

Ce mécanisme a été transposé au greffage de PE-N₃ sur le graphite puis sur les GNP, le GO et le GO-TMOS selon le schéma réactionnel dans la Figure 81 [39-42].

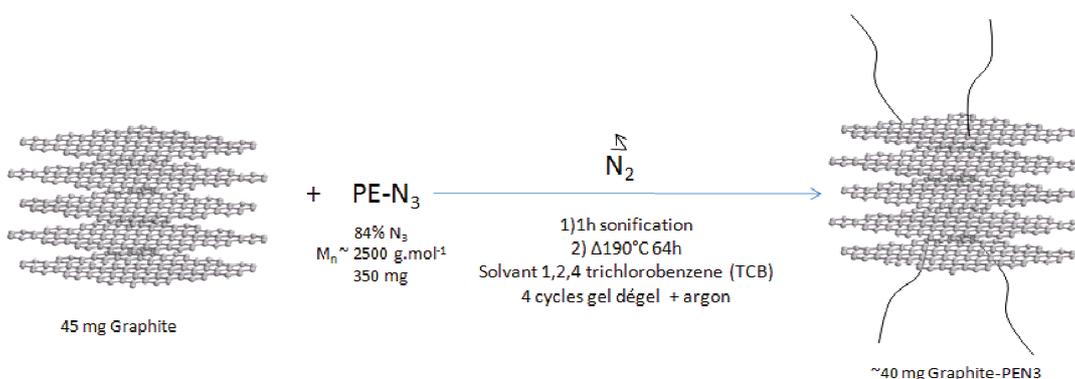


Figure 81 : Schéma réactionnel du greffage du PE-N₃ sur le graphite

Après réaction, le produit est filtré à chaud sur une membrane en téflon de porosité de 0,45 µm et lavé avec du toluène chaud (110°C).

La décomposition de la fonction azoture a pu être vérifiée par analyse DSC (Figure 82).

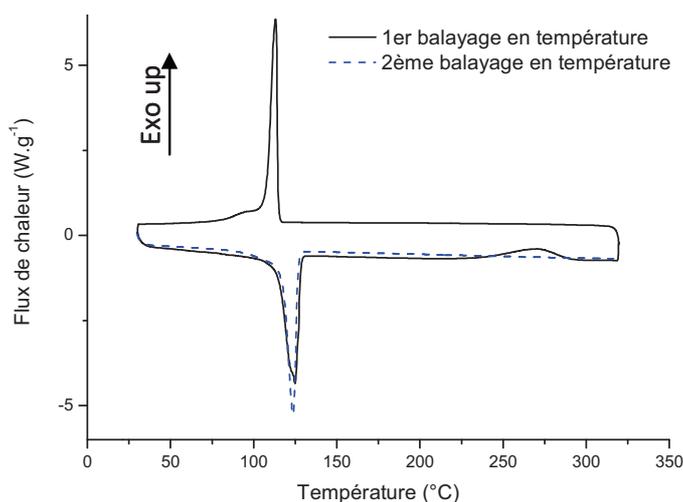


Figure 82 : Analyse DSC du PE-N₃ (à 10°C/min)

En effet, le PE-N₃ pur présente les transitions attendues correspondant à la fusion des cristallites vers 125°C puis à leur recristallisation vers 110°C par refroidissement ainsi qu'une décomposition exothermique vers 270°C, détectable lors de la montée en température. Cette transition exothermique qui n'est plus visible lors d'un deuxième balayage en température correspond à la dégradation des fonctions azoture.

Compte tenu de la littérature, nous avons conduit notre réaction de greffage à 190°C et les résidus de lavage ont été analysés par DSC (Figure 83): le signal de dégradation des fonctions azoture vers 270°C a disparu, indiquant la décomposition des fonctions azoture lors de la réaction à 190°C.

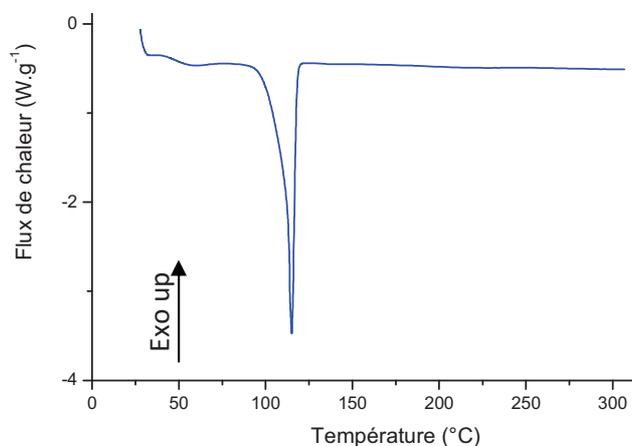


Figure 83 : Analyse DSC du résidu de lavage (chauffage 10°C/min) du graphite-PEN3

La liaison PE-N₃ peut aussi être mise en évidence par analyse RMN H¹ de par la présence d'un triplet lié à la résonance des protons du CH₂ en α de la fonction azoture vers 2,9 ppm, et par spectroscopie FTIR avec la présence de la déformation asymétrique et symétrique de la fonction N₃ respectivement à 2095 cm⁻¹ et à 1260 cm⁻¹ (Figure 84).

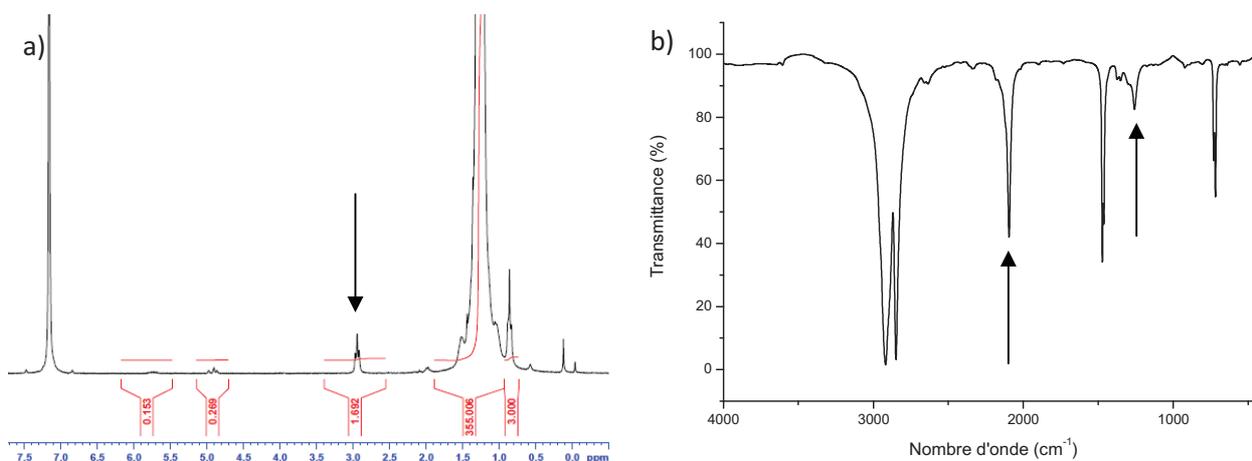


Figure 84 : Analyses a) RMN H¹ dans le TCE/C₆D₆ à 90°C et b) FTIR du PE-N₃

III.C.2.a) Etude du greffage du PE-N₃ sur une charge graphitique (graphite et GNP)

Le greffage a été réalisé sur le graphite ainsi que sur le GNP (graphite nanoplatelets) avec des PE-N₃ qui possèdent respectivement des masses molaires moyennes de 2300 g.mol⁻¹ (PDI = 1,2) et de 2500 g.mol⁻¹ (PDI = 1,2) et des fonctionnalités de 91,7 % et 84 % respectivement. Un rapport de masse de charge en g/mol d'azoture de 325 était visé suite à une optimisation du rapport à partir de la littérature sur les NTC [40,43]. La consommation des azotures lors de la réaction a été vérifiée par analyse RMN H¹ des résidus de lavage purifiés (Figure 85).

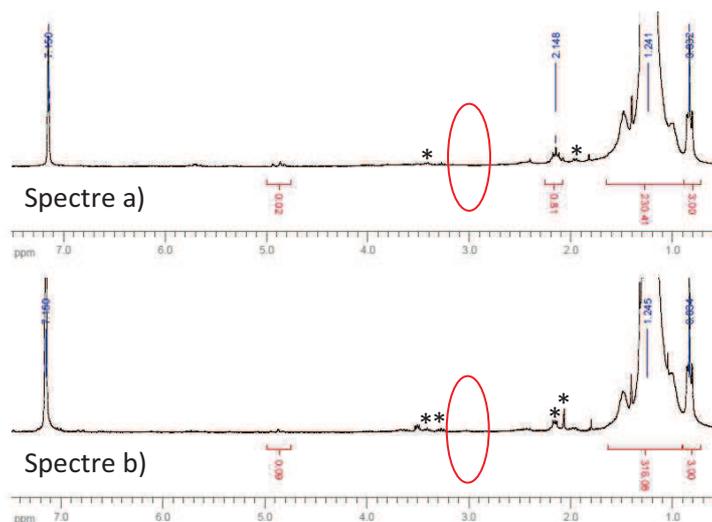


Figure 85 : Spectres RMN H^1 des résidus de lavage purifiés de a) Graphite-PEN3 et b) GNP-PEN3

On observe que le pic de résonance à 2,9 ppm correspondant aux protons en α de la fonction azoture ont disparu sur les deux spectres. A partir des spectres RMN, il est possible de remonter à une masse molaire moyenne des chaînes : de 3200 g.mol^{-1} pour le résidu de lavage du graphite-PEN3 et de 4200 g.mol^{-1} pour le résidu de lavage du GNP-PEN3.

Les résidus de lavage ont aussi été analysés par SEC à chaud et deux distributions de masses molaires avec un épaulement ont été obtenues (Figure 86).

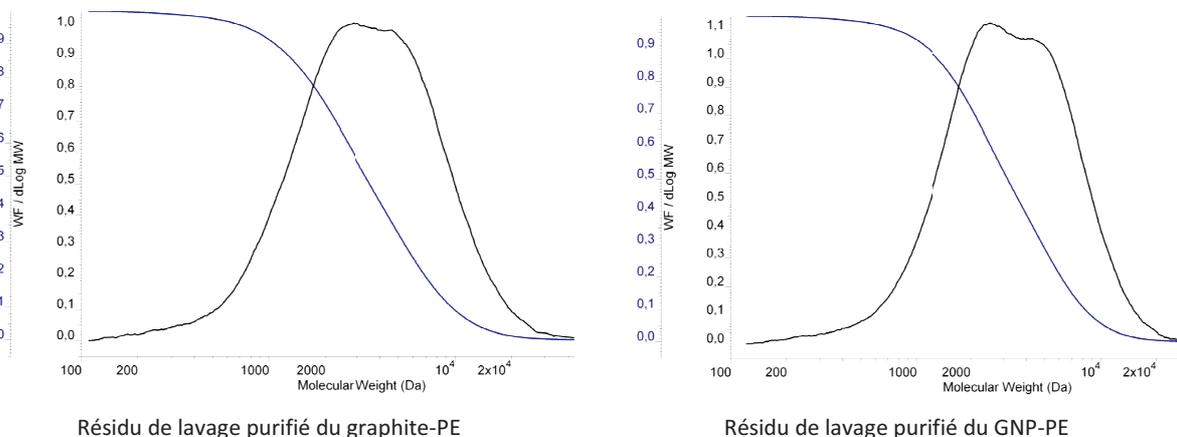


Figure 86 : Chromatogrammes à exclusion stérique à haute température dans le TCB du résidu de lavage du graphite-PEN3 et du GNP-PEN3

Dans les deux cas, la masse du pic le plus intense est centrée sur 2500 g.mol^{-1} et l'épaulement correspond à une masse d'environ 5000 g.mol^{-1} , qui doit être issue d'un couplage entre les chaînes PE.

En ce qui concerne les charges récupérées par filtration (graphite-PEN3 et GNP-PEN3), leur spectre FTIR (Figure 87) possède des bandes de vibration des liaisons C-H du PE vers 2900 cm^{-1} .

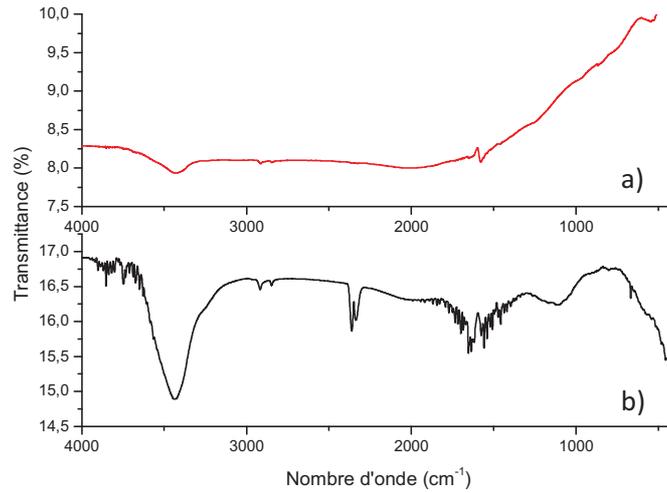


Figure 87 : Spectres FTIR a) du graphite-PEN3 et b) du GNP-PEN3

Comme dans le cas du greffage du pentadécane sur le graphite, l'analyse DRX n'a pas permis de déceler une intercalation de la structure graphitique du graphite ni du GNP (Figure 88).

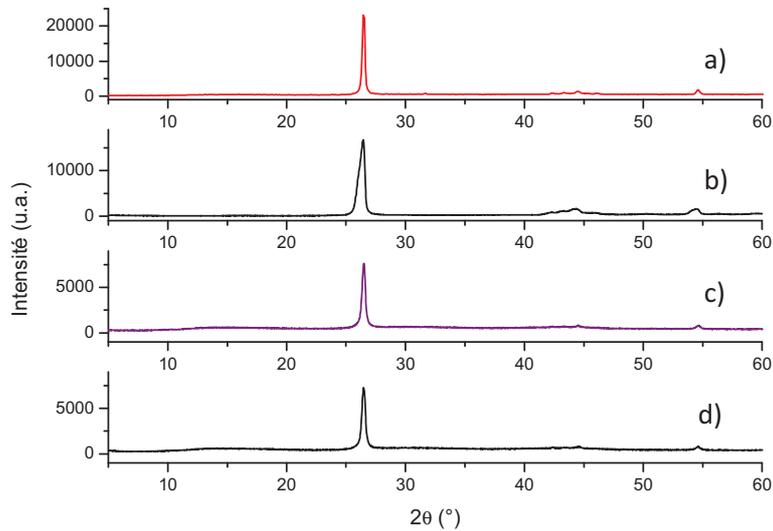


Figure 88 : Diffractogrammes RX a) du graphite-PE-N3, b) du graphite, c) du GNP-PE-N3 et d) du GNP pur

L'ATG (Figure 89) permet de quantifier le greffage de PE-N3 en déterminant la différence de perte de masse entre 300-550°C entre la charge greffée et la charge non greffée.

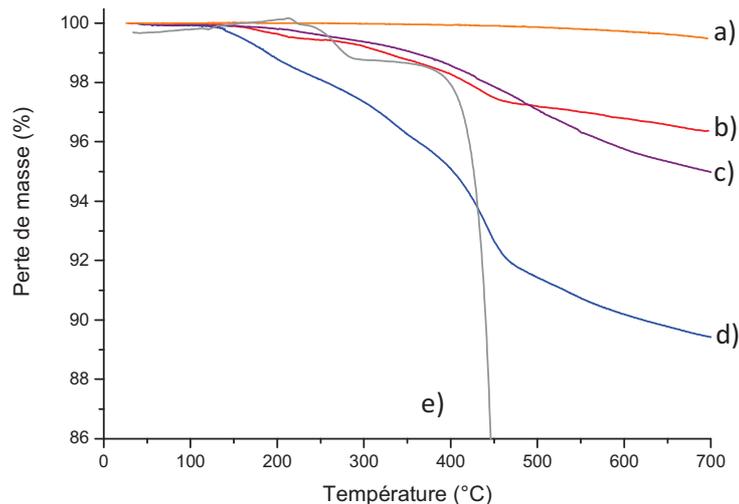


Figure 89 : Analyses thermogravimétriques a) du graphite, b) du graphite-PE-N3, c) du GNP, d) du GNP-PE-N3 et e) du PE-N3 sous He à 5°C/min

Cet intervalle de température a été choisi car le PE-N3 connaît une perte de masse maximale vers 450°C et celle vers 225°C correspond à la dégradation des fonctions azoture. Cette dernière correspond à une perte de 1 %wt, ce qui est en accord avec le dégagement d'azote théorique (0,9 %wt). Les taux de greffage déterminés par ATG sont similaires pour le graphite-PEN3 et le GNP-PEN3 soit de 0,01 mmol de PE/g (plus précisément de $8,9 \cdot 10^{-3}$ mmol PE/g et de $14,1 \cdot 10^{-3}$ mmol PE/g respectivement). La plus grande surface spécifique du GNP par rapport au graphite ne semble pas favoriser le greffage.

Par analyse élémentaire, des pourcentages massiques de N de 0,54 %wt et 0,15 %wt ont été obtenus respectivement pour le GNP-PE-N3 et le graphite-PE-N3. Ceci correspond à des taux de greffage de 0,4 et 0,1 mmol de PE/g de produit. Ces valeurs sont 10 fois supérieures à celles trouvées par ATG. Le taux de greffage déterminé par analyse élémentaire de N est erroné car ceci correspondrait à une perte de masse en ATG supérieure à 100%.

En ce qui concerne les propriétés électriques, le greffage du PE-N3 semble diminuer la conductivité électrique des poudres d'une décade (Figure 90).

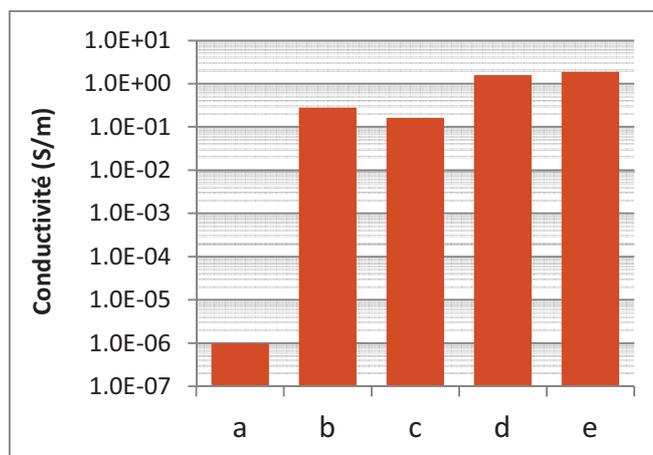


Figure 90 : Mesures de conductivité électrique sur poudre sous 100 N a) du GO, b) du graphite-PE-N3, c) du GNP-PE-N3, d) du GNP et e) du graphite

Les charges ont ensuite été dispersées dans un mélange heptane/DMF afin d'évaluer qualitativement l'affinité des charges pour les milieux apolaire/polaire (Figure 91).

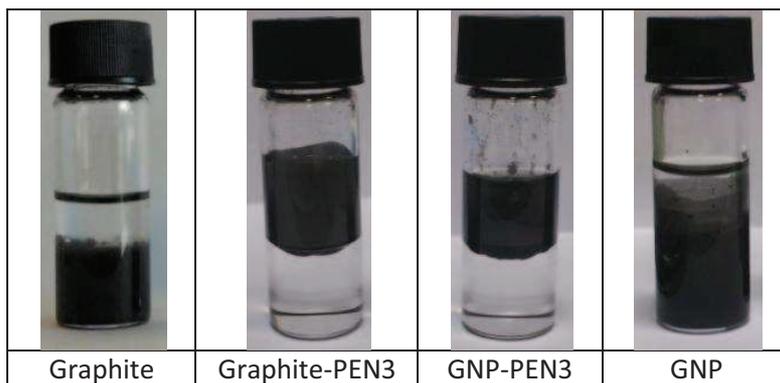


Figure 91 : Etude de la dispersions du graphite, graphite-PEN3, du GNP-PEN3 et du GNP après 30min de sonication dans un mélange heptane/DMF (1:1/v:v) à 0,3 mg/mL

Le faible taux de greffage permet d'améliorer de manière spectaculaire l'affinité de la charge pour le milieu alcane. Malheureusement d'après les spectres DRX (Figure 88), la charge n'est pas intercalée ; ainsi, nous avons poursuivi l'étude du greffage du PE-N3 sur le GO et le GO-TMOS qui sont des charges intercalées dérivées du graphite.

III.C.2.b) Etude du greffage du PE-N₃ sur charges oxydées (GO et GO-TMOS)

L'étude du greffage du PE-N3 sur des charges intercalées dérivées du graphite telles que le GO et le GO-TMOS a été menée (Figure 92).

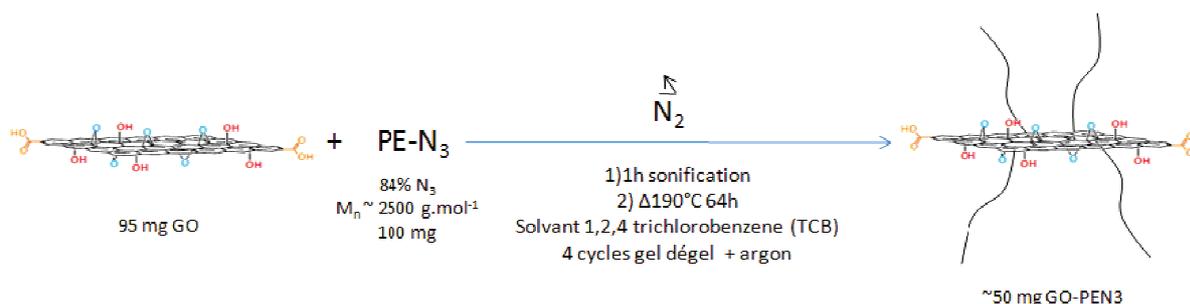


Figure 92 : Schéma réactionnel du greffage du PE-N3 sur du GO

Le PE-N3 utilisé ici possède une masse molaire de 2500 g.mol⁻¹ (PDI = 1,2) et une fonctionnalité de 84 %. Un nombre d'équivalent (alcène du TMOS : azoture) de (2,5 : 1) a été introduit pour le GO-TMOS-PEN3 soit un rapport masse de charge en g/mol d'azoture de 280. Le GO-PEN3 a été synthétisé dans les mêmes rapports de quantité de masse que le GO-TMOS-PEN3 soit de 94,5 mg de GO pour 100 mg de PE-N3.

L'analyse FTIR du GO-PEN3 (Figure 93) permet de mettre en évidence la présence du PE par la présence des bandes de vibration élongationnelle vers 2900 cm⁻¹ qui correspondent au $\nu_{(\text{C-H})}$.

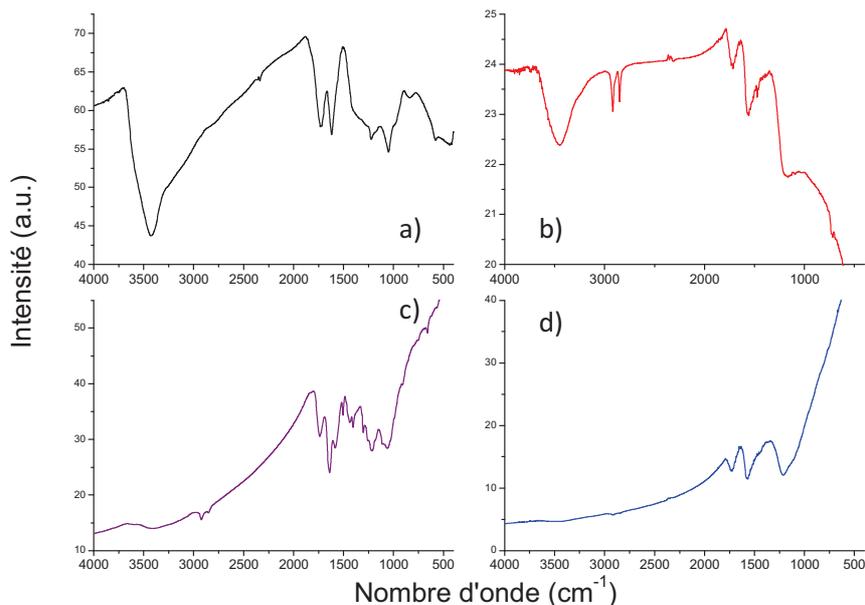


Figure 93 : Specters FTIR a) du GO, b) du GO-PEN3, c) du GO-TMOS et d) GO-TMOS-PEN3

Étant donné que le GO-TMOS présente déjà ces bandes, il est difficile de confirmer par analyse FTIR la présence de PE dans le GO-TMOS-PEN3 (Figure 93). A 190°C, comme attendu, la perte des fonctions polaires liée à la solvothermo réduction entraîne la perte de la structure lamellaire intercalée et crée une organisation désordonnée avoisinant la distance interfeuillet du graphite (Figure 94).

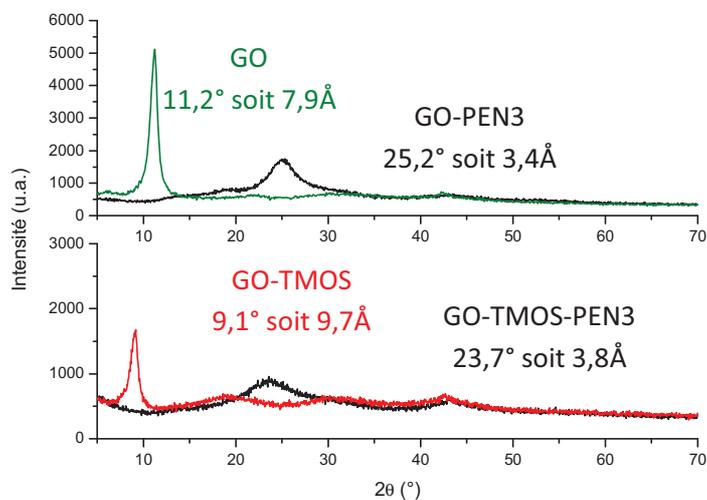


Figure 94 : Diffractogrammes RX du GO, du GO-PEN3, du GO-TMOS et du GO-TMOS-PEN3

La quantification du greffage a été ensuite effectuée par ATG (Figure 95) en se basant sur la différence de perte de masse de 300 à 550°C entre le GO-TMOS-PE-N3 et le GO-TMOS traité à 190°C dans le TCB pur pendant 64 h.

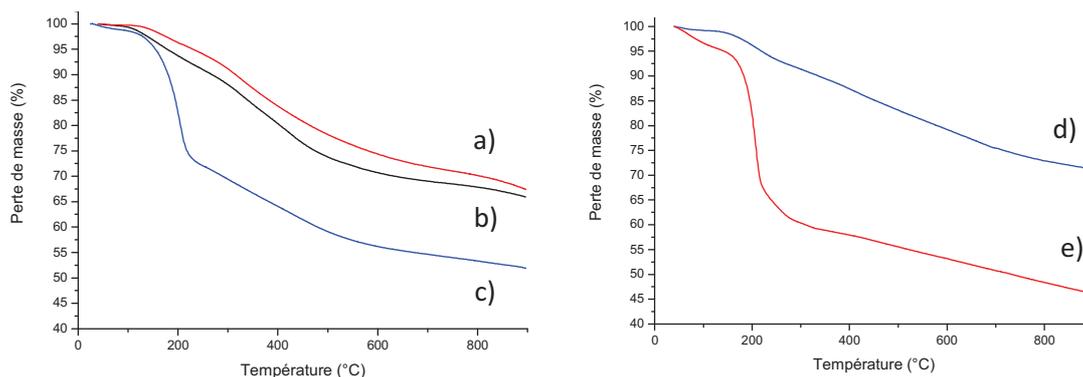


Figure 95 : Analyses thermogravimétriques (sous He à 5°C/min) a) du GO-TMOS traité à 190°C dans TCB pendant 64 h, b) du GO-TMOS-PE-N3, c) du GO-TMOS, d) du GO-PE-N3 et e) du GO

Malheureusement, la perte de masse est inférieure à 1 % ce qui correspond à l'incertitude sur les mesures de l'appareil. A cause de la solvothermo réduction du GO à 190°C, il est donc difficile de déterminer le taux de greffage du GO-PEN3. Si tous les PE-N3 avaient réagi avec les fonctions éthyléniques du GO-TMOS (analyse élémentaire du Si : 2,48 %wt), on aurait une perte de masse en ATG de 69 %, donc le taux de greffage semble ici très faible. Pour le GO-PEN3, il est difficile de déterminer le rendement du greffage car il est difficile de connaître la quantité précise de liaisons C=C en surface du GO. Néanmoins, nos courbes thermogravimétriques ressemblent fortement en perte de masse à celles de He et al. [39] qui ont greffé de la même manière sur du GO une liste importante de molécules ayant une fonction azoture.

Une autre technique d'analyse, la XPS (spectrométrie photoélectronique à rayons X), a été utilisée pour tenter d'évaluer le taux de greffage. Le GO initial possède un pourcentage atomique d'atomes N de 0,6 %at, tandis que celui du GO-PEN3 est de 1,9 %at, ce qui donne un pourcentage atomique de 1,3%at de N associé au PE dans le GO-PEN3. Le calcul du taux de greffage à partir de ces valeurs de pourcentage atomique donne des taux trop élevés (0,75 mmol de PE/g de produit) pour être physiquement réalistes. En effet, l'analyse XPS ne mesure que les éléments en surface de la charge. Etant donnée l'incompatibilité du greffon pour la charge, les chaînes greffées sur le GO peuvent ainsi être dirigées vers l'extérieure des particules formées de feuillets agrégés non greffés augmentant ainsi artificiellement le taux de greffage. L'agrégation des particules de GO-PEN3 est visible lors de la dispersion de la charge dans le mélange de solvants non miscibles heptane/DMF (Figure 96).

Par la suite, toujours pas XPS, on mesure que le GO-TMOS possède un pourcentage atomique de N de 0,33 %at et le GO-TMOS-PEN3 0,69 %at, donnant un pourcentage atomique de 0,36 %at de PE dans le GO-TMOS-PEN3. En considérant l'attribution des protons, on obtient un taux de greffage de 0,25 mmol de PE/g. A partir de l'analyse XPS, le taux de silicium permet de calculer le nombre de mmol de Si par gramme de produit soit de 1,27 mmol de Si/g de produit. Ceci correspond au nombre de moles de TMOS dans l'échantillon. A partir de ces valeurs il est possible de remonter au rendement du taux de greffage, qui est de 19,7 %.

Afin d'évaluer l'affinité des charges pour les solvants, un mélange de solvants non miscibles d'heptane ($d = 0,740$) et de DMF ($d = 0,945$) a été réalisé (Figure 96).

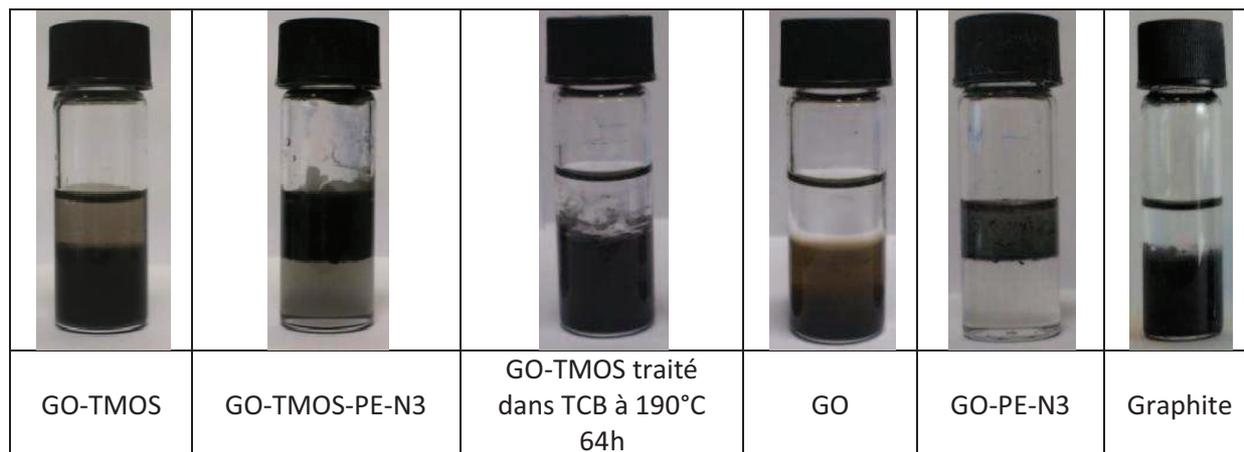


Figure 96 : Influence du greffage du PE-N3 sur la dispersion des charges après 30 min de sonication dans un mélange heptane/DMF (1:1/v:v) à 0,36 mg/mL

Les charges greffées PE-N₃ ont plus d'affinité pour la phase heptane. Le GO-TMOS-PE-N₃ se disperse bien dans l'heptane alors que le GO-PE-N₃ forme de gros agrégats qui sont en suspension dans la phase heptane. Ainsi, le faible taux de greffage couplé à la solvothermo réduction permet d'améliorer l'affinité de la charge initialement polaire pour un milieu apolaire.

La conductivité électrique des charges greffées a aussi été évaluée (Figure 97).

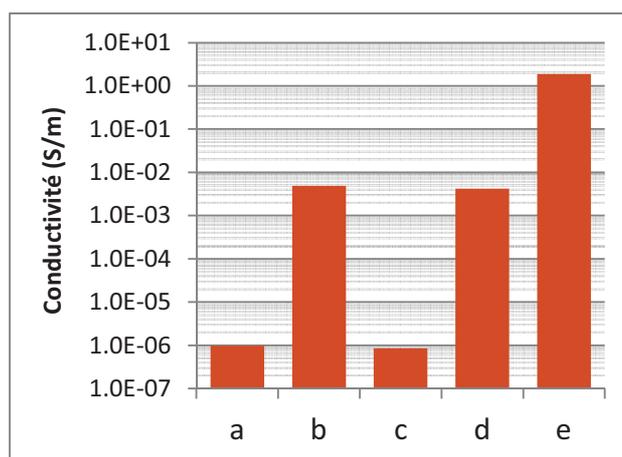


Figure 97 : Conductivités électriques sur poudre a) du GO, b) du GO-PEN3, c) du GO-TMOS, d) du GO-TMOS-PEN3 et e) du graphite sous une force de 100 N

La solvothermo réduction permet d'améliorer la conductivité électrique des poudres de 3 décades. Cependant, à cause des faibles quantités de PE fonctionnalisés, il n'a pas été possible de mener une étude de dispersion des charges greffées PE-N₃ dans une polyoléfine par voie fondu. Ainsi, nous nous sommes seulement intéressés à la dispersion des charges greffées obtenues par voie radicalaire à partir de PE non fonctionnalisé.

III.D. Etude de la dispersion de charges dérivées du graphite dans une matrice polyéthylène ($M_n = 80\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$)

Pour la dispersion de charges dérivées du GO, nous avons choisi les charges qui présentaient la meilleure affinité pour le milieu alcane/PE couplée avec la meilleure conductivité électrique sur

poudre. Nous avons sélectionné le GO-penta-DCP-150°C, le GO-penta-BPO-voie directe, le GO-PE-solvant et le GO-penta-200°C afin de réaliser la dispersion de charges par voie solvant dans le PE.

III.D.1. Par voie solvant

III.D.1.a) Mise en forme

Les charges ont été dispersées dans du 1,2-dichlorobenzène à 0,3 %wt après 30 min de sonication. Ensuite, un PEBD de masse molaire de 80 000 g.mol⁻¹ a été ajouté à la suspension et mélangé à l'aide d'un arbre d'agitation mécanique pendant 6 h. Le milieu réactionnel a ensuite été séché pendant deux nuits dans une étuve à vide à 80°C. Les copeaux noirs alors obtenus, ont été mis en forme à l'aide d'une presse (à 120°C, pendant 1 min à 100 bar) avec des moules carrés d'épaisseur 0,5 mm et de 4 cm de largeur.

III.D.1.b) Caractérisation

Les films ainsi obtenus sont noirs opaques et possèdent un taux de charge de 4,8 %wt (Figure 98).

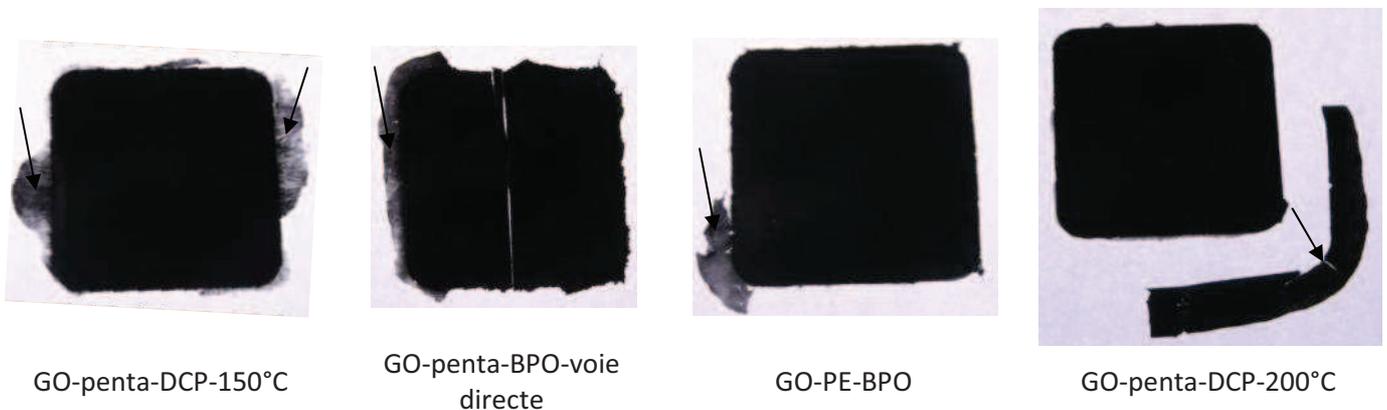


Figure 98 : Photographies des films de PE chargés à 4,8 %wt mis en forme par voie solvant puis pressés

Sur les bords, le film est moins opaque car beaucoup plus fin, c'est-à-dire avec une épaisseur entre 30 et 60 μm due à un débordement du moule. D'après les zones de débordement de matière (indiquées par des flèches) des photos de la Figure 98, le GO-penta-DCP-150°C présente la moins bonne dispersion. L'utilisation du BPO suivie d'une solvothermo réduction à 150°C semble améliorer la dispersion par rapport au GO-penta-DCP-150°C. Ceci est sûrement associé au taux de greffage du GO-penta-BPO-voie directe qui est environ 5 fois supérieur à celui du GO-penta-DCP-150°C. L'augmentation de la température à 200°C lors du greffage du pentadécane avec le DCP, semble aussi fortement améliorer la dispersion. Le GO-penta-DCP-200°C semble présenter la meilleure dispersion à l'œil nu.

Le polyéthylène est un matériau isolant avec une conductivité de l'ordre de 10^{-16} S.m⁻¹ [6,44]. Cette conductivité électrique est en dessous de la limite de détection de l'électromètre utilisé (un Keithley 237).

Le seul film dont la résistivité électrique a pu être mesurée est le film chargé avec le GO-penta-DCP-150°C. Pourtant, ce film présente à l'œil nu la moins bonne dispersion. Avec des charges de même morphologie, une moins bonne dispersion peut entraîner un seuil de percolation plus faible. Ce film chargé à 4,8 %wt en GO-penta-DCP-150°C possède une résistivité mesurable de $1,1 \cdot 10^8$ Ω .cm. Avec cette valeur le matériau est considéré comme isolant et ne peut pas être utilisé pour une application

de blindage électromagnétique car le matériau doit avoir une résistivité comprise entre 10^1 - $10^7 \Omega.cm$ [45].

III.D.2. Morphologie des charges dans une matrice PE

Des films chargés à 1,3 %wt de GO-penta-DCP-150°C par voie solvant dans du PE de masse molaire égale environ à $2000 g.mol^{-1}$ ont été préparés et comparés à des films contenant du graphite non modifié. Sur le cliché MEB, le graphite se disperse sous forme d'agglomérats d'une dizaine de μm formés par plusieurs particules de graphite (Figure 99).

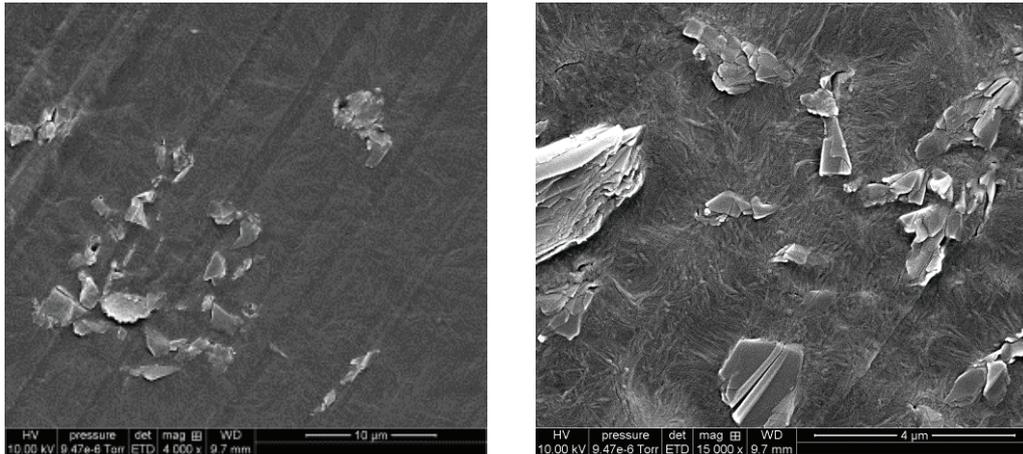


Figure 99 : Images MEB d'une coupe transversale d'un film de graphite/PE chargé à 1,3 %wt mis en forme par voie solvant

Les particules de graphite ont une épaisseur de plusieurs μm ce qui correspond à un empilement de plus de 1000 feuillets de graphène. Sur l'agrandissement de la Figure 99, il est possible d'observer la structure compacte des feuillets. Nous n'avons pas observé de films chargés de GO car le GO a montré qu'il se dispersait très mal dans le PE, alors que le graphite dans le PE permet l'obtention de films noirs opaques (Figure 44).

Par contre, le GO-penta-DCP-150°C se disperse sous forme de feuillets plans dans le PE chargé à 1,3 %wt (Figure 100).

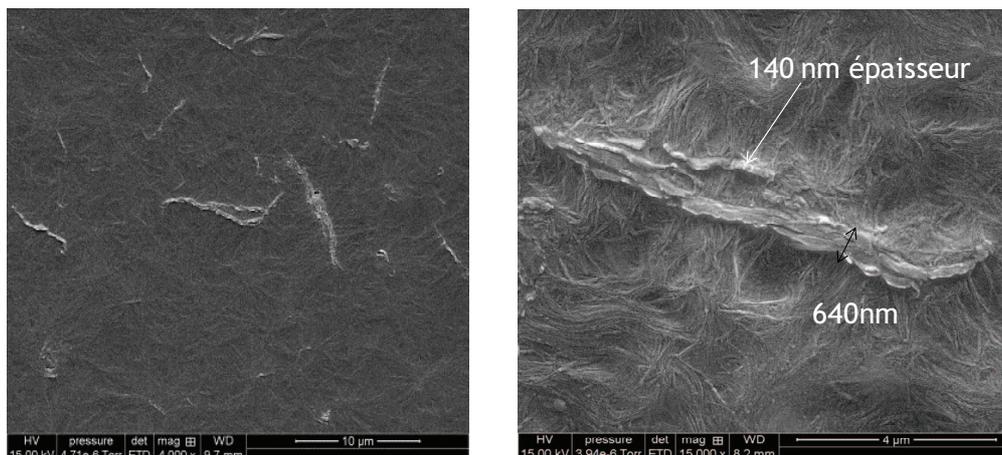


Figure 100 : Images MEB d'une coupe transversale d'un film de GO-penta-DCP-150°C/PE chargé à 1,3 %wt mis en forme par voie solvant

Les feuillets ont des épaisseurs allant de 90 nm à 800 nm. D'après l'agrandissement de la Figure 100, l'empilement des feuillets semble plus ou moins compact. Par l'étude morphologique, on réalise

aisément que l'on se trouve en dessous du seuil de percolation électrique à 1,3 %wt de taux de charge. Néanmoins, les GO-penta-DCP devraient présenter un seuil de percolation plus faible que le graphite lors de leur dispersion en voie fondu dans du PE de plus grande masse molaire ($80\,000\text{ g.mol}^{-1}$).

III.D.3. Par voie fondu

Afin d'effectuer le mélange par voie fondu en micro extrudeuse, nous avons préféré choisir une charge qui présentait une meilleure dispersion et une plus grande affinité pour le milieu alcane. Deux charges remplissent ces conditions : le GO-penta-DCP-200°C et le GO-PE-voie solvant. Étant donné que le GO-penta-DCP-200°C semble avoir une meilleure dispersion dans le PE, cette charge a été sélectionnée pour effectuer la dispersion en micro extrudeuse.

Étant donnée la bonne conductivité de la charge et sa bonne dispersion dans le PE, le GO-penta-DCP-200°C a été synthétisé en plus grande quantité pour effectuer une étude de dispersion dans un PEBD de $M_n = 80\,000\text{ g.mol}^{-1}$ en voie fondu à l'aide d'une micro extrudeuse verticale.

III.D.4.a) Mise en forme

Tout d'abord un master batch à une concentration en charge de 25 %wt a été préparé à partir de la matrice PE choisie (PEBD, $M_n = 80\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et d'une suspension pâteuse de GO-penta-DCP-200°C dans le THF. Cette pâte a été ajoutée dans la micro extrudeuse à l'aide d'une seringue. A partir de ce mélange-maître, des composites de taux de charge de 20 %wt, 15 %wt, 10 %wt, 8 %wt et 4,8 %wt ont été réalisés. Après extrusion, les films ont été mis en forme sous forme de films d'épaisseur 0,5 mm à l'aide de la presse à 120°C pendant 30 s à 30 bar puis pendant 1 min à 100 bar.

III.D.4.b) Caractérisation

Toutes les concentrations ont été vérifiées par ATG (Figure 101).

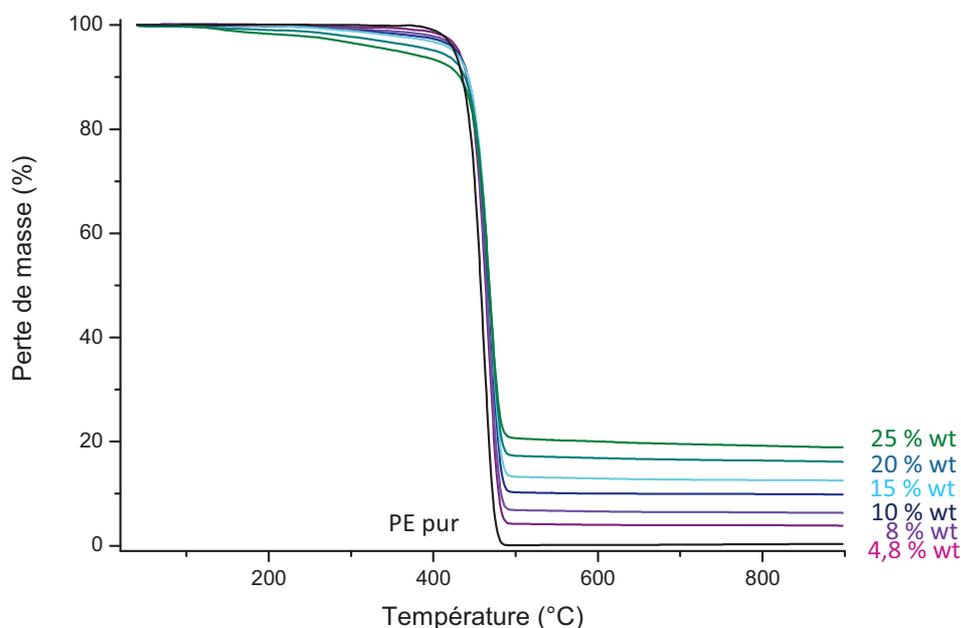


Figure 101 : Influence du taux de charge sur l'analyse thermogravimétrique (sous He à 5°C/min) des films PEBD/GO-penta-DCP-200°C

Nous constatons aussi que l'augmentation du taux de charge n'améliore pas significativement la stabilité thermique du PE.

La résistivité du film a été mesurée en 2 points sous une force de 50N (1 MPa) à partir d'un électromètre puis calculée à partir de l'Équation 1 où R est la résistance du film déterminée à partir de la pente de la régression linéaire de la courbe de la tension imposée en fonction du courant mesuré dans le domaine ohmique. L'aire de l'électrode est de 0,5 cm² (diamètre de l'électrode 0,8 cm) et l'épaisseur du film est mesurée en cm.

$$\rho = R \cdot \frac{\text{aire}_{\text{électrode}}}{\text{épaisseur}_{\text{film}}}$$

Équation 1 : Equation permettant de calculer la résistivité d'un film

Les résistivités mesurées en fonction du taux de charge sont représentées sur la Figure 102.

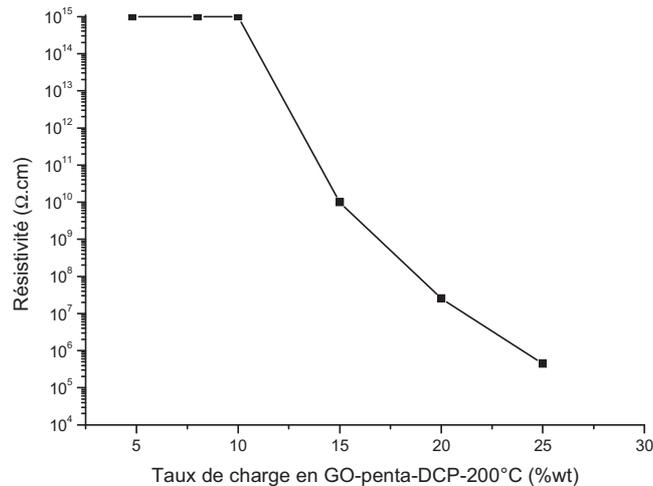


Figure 102 : Résistivité d'un film PEBD/GO-penta-DCP-200°C en fonction du taux de charge

Le seuil de percolation électrique se situe entre 10 et 15 %wt. La conductivité finale de notre film à 25 %wt est de $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ S.m}^{-1}$ ($4,4 \cdot 10^5 \text{ } \Omega.\text{cm}$). Cette valeur remplit la condition nécessaire pour l'application de blindage électromagnétique [45].

Notre seuil de percolation est similaire à la littérature au graphite expansé dans le HDPE [1] et au GNP dans le LLDPE [46] en voie fondu. Leurs conductivités à 20 %wt sont respectivement de 10^{-2} S.m^{-1} [1] et 10^{-5} S.m^{-1} alors que la notre est légèrement inférieure soit de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$. Cependant, d'autres études montrent qu'avec des GNP dispersés en mélangeur interne dans du HDPE, un seuil de percolation plus faible, soit de 6 %wt, peut être obtenu (avec une conductivité de $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S.m}^{-1}$ à 6 %wt). Étant donné que le GNP possède une meilleure conductivité électrique que le GO-penta-DCP-200°C, il est attendu que les nano-composites PE/GNP aient une meilleure conductivité.

La résistivité d'un film de graphite réalisé en micro extrudeuse par ajout du graphite sous forme de dispersion dans le THF à taux de charge de 28 %wt, n'a pas pu être mesurée par l'électromètre, indiquant que le seuil de percolation du graphite dans les PE en voie fondu est supérieur à 28 %wt. D'après la littérature, le seuil de percolation du graphite se situe entre 38-45 %wt [47].

Ainsi, le GO-penta-DCP-200°C dispersé en voie fondu dans le PEBD possède un seuil de percolation largement inférieur au graphite et similaire aux films LLDPE/GNP. Ce seuil de percolation reste élevé mais pour des charges issues du graphène oxydé n'ayant pas subi d'étape de réduction, la conductivité finale du film est proche de films chargés en GNP mis en forme par voie fondu [46].

Le comportement viscoélastique des films en régime linéaire a été étudié lors d'un balayage en fréquence. Il est possible de par l'évolution des modules d'élasticité (G') et de perte (G''), de déterminer le seuil de percolation rhéologique (Figure 103).

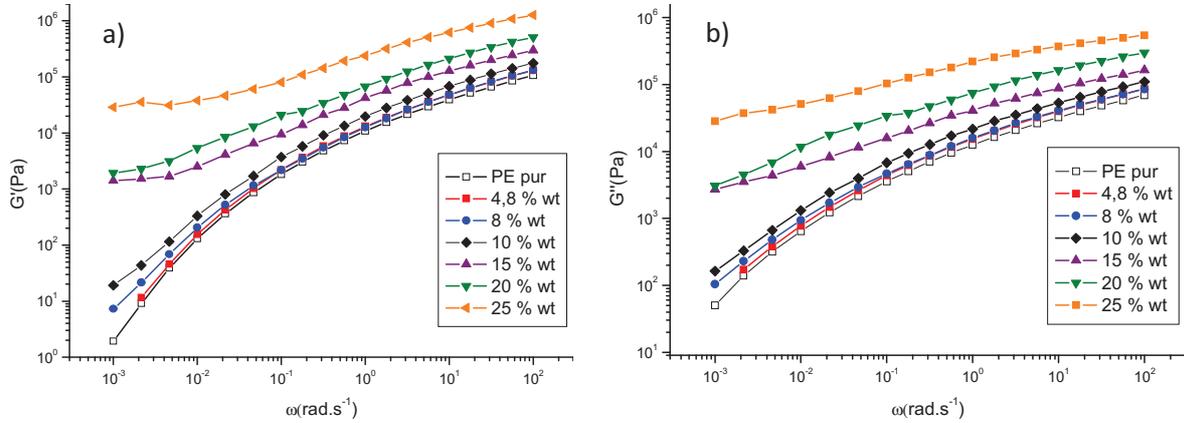


Figure 103 : Balayage en fréquence du module a) élastique (G') et b) de perte (G'') en fonction du taux de charge des films PEBD/GO-penta-DCP-200°C

On observe un comportement type solide aux hautes fréquences lorsque le G' est supérieur au G'' puis un comportement de type liquide à basses fréquences lorsque le module de perte est supérieur au module élastique. Pour des taux de charge inférieurs à 10 %wt, le matériau se comporte comme la matrice PE pure. A partir du taux de charge de 15 %wt, la présence d'un plateau à basse fréquence témoigne de la formation d'un réseau percolant dans le nano-composite. Ainsi le seuil de percolation rhéologique se trouve comme le seuil de percolation électrique entre 10 et 15 %wt. Le module de la viscosité complexe ne présente plus de plateau newtonien à partir de 15 %wt et tend vers l'infini indiquant la présence d'une contrainte de seuil (Figure 104).

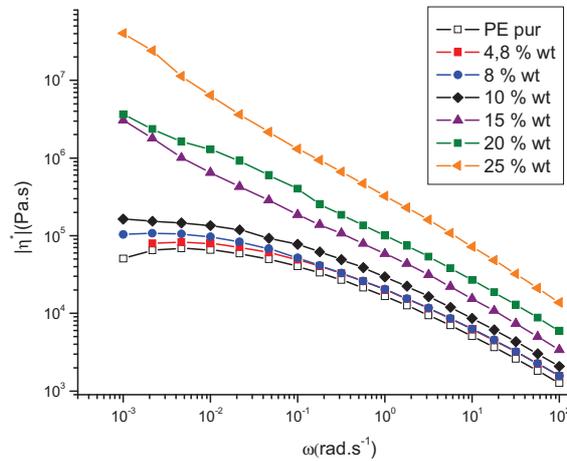


Figure 104 : Balayage en fréquence du module de la viscosité complexe des films PEBD/GO-penta-DCP-200°C en fonction du taux de charge

Les films chargés en GO-penta-DCP-200°C à 4,8 %wt, 15 %wt et 25 %wt et un film chargé en graphite à 28 %wt ont été observés en MEB (Figure 105).

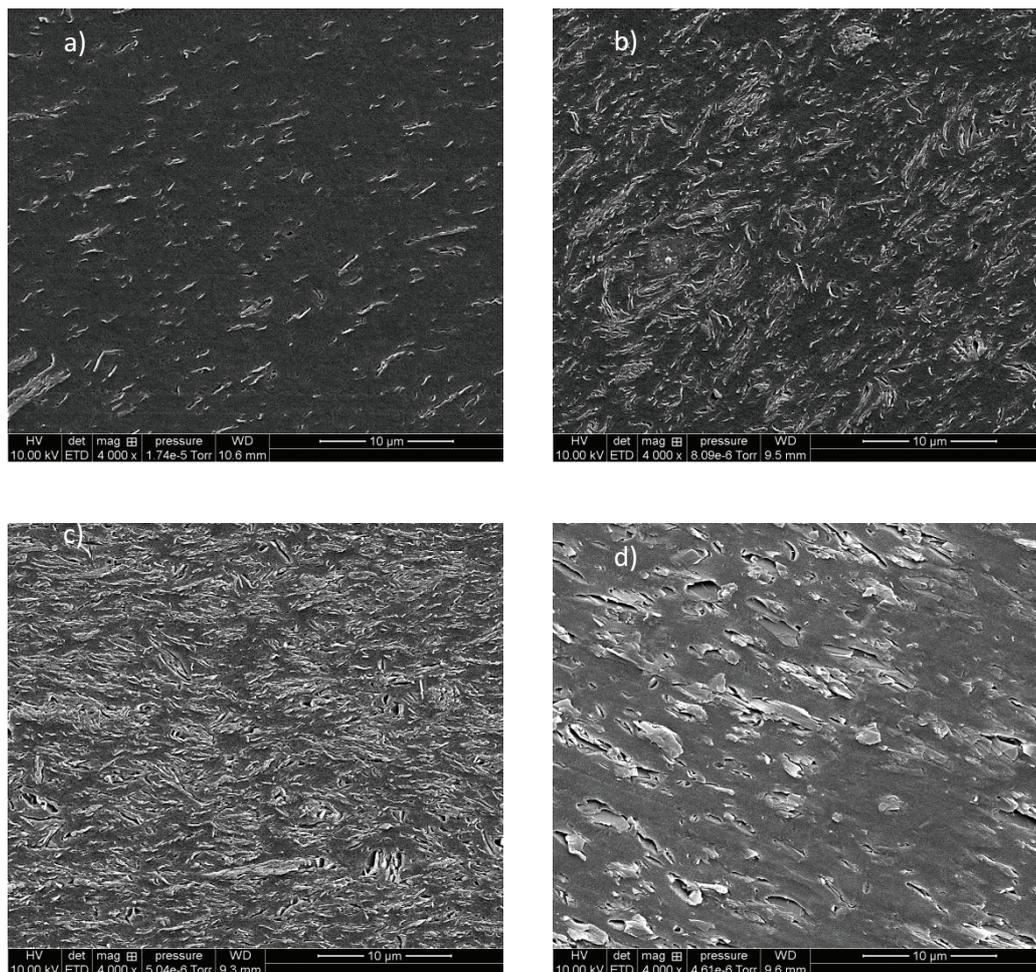


Figure 105 : Images MEB d'une coupe transversale de films PE/GO-penta-DCP-200°C chargés a) à 4,8 %wt, b) à 15 %wt, c) à 25 %wt et d) d'un film PEBD/ graphite chargé à 28 %wt

Pour le film chargé à 4,8 %wt, le seuil de percolation n'est pas atteint et ceci est visible car les feuillets sont dispersés de manière assez homogène dans la matrice PE sans la présence de contact. Les feuillets ont une largeur de quelques micromètres et une épaisseur d'une centaine de nm. Les feuillets donnent l'impression de former un bourrelet ce qui peut être dû à un dépôt de matrice sur la charge, ou au recourbement des bords des feuillets vu en AFM (Figure 37). Quelques très gros agglomérats d'une vingtaine de micromètres de largeur et de quelques micromètres d'épaisseur sont aussi visibles. Une orientation des charges parallèle à la surface du film pressé près du bord a aussi été observée. Cette orientation des feuillets ne favorise pas la formation du seuil de percolation dans le sens transversal du film. A 15 %wt, un réseau percolant a été créé. On observe la même taille de feuillets et encore quelques gros agrégats qui semblent plus nombreux. L'orientation des charges est encore présente près du bord du film. Par rapport à l'observation des feuillets de GO-penta-DCP-200°C dispersés dans le 1,4-dioxane (Figure 37), leurs épaisseurs sont plus grandes, indiquant une moins bonne dispersion des charges dans le PE en voie fondu qu'en voie solvant polaire par sollicitation aux ultrasons.

Dans le cas du film PE/graphite chargé à 28 %wt, aucun réseau percolateur n'est présent. Les charges de graphite n'ont pas de dispersion homogène et il est possible de voir l'arrachage des feuillets sous l'effet de la coupe. La matrice n'a pas pu s'infiltrer entre les feuillets de graphite, ce qui rend les charges facilement friables à cause des forces faibles qui les lient entre elles (π - π stacking).

Conclusion

La dispersion de graphène et des nano-charges à base de carbone dans le PE présente un réel défi à cause du caractère apolaire du PE d'autant plus lorsque le graphène a été synthétisé à partir du graphite oxydé qui est fortement polaire et hydrophile. Ainsi, à l'aide d'une modification chimique du graphène oxydé, il est possible d'améliorer l'affinité de la charge pour les milieux alcanes. Une réaction basée sur l'abstraction d'atomes d'hydrogène d'une molécule modèle (le pentadécane) à l'aide d'un peroxyde, suivie de l'addition radicalaire du R' sur le GO a tout d'abord été étudiée. A la température initialement choisie de 150°C, le GO subit en plus du greffage du pentadécane, une solvothermo réduction rendant difficile l'évaluation du taux de greffage, mais elle permet d'améliorer la conductivité de la charge de 4 décades et ceci sans l'utilisation d'agents réducteurs toxiques comme l'hydrazine. La solvothermo réduction se traduit aussi par une diminution des fonctions polaires en surface du GO visible en FTIR, ATG et en analyse élémentaire. En DRX, une perte de la structure lamellaire vers une structure d'empilement désordonnée des feuillets graphitiques est visible. Cependant, sans agents d'exfoliation ou à trop faible taux de greffage, les feuillets peuvent se rempiler de manière irréversible. La désoxygénation peut être augmentée avec des temps de traitement plus longs et des températures plus élevées, mais à partir d'un certain seuil temporel et thermique, l'impact sur l'amélioration des propriétés de conductivité électrique est limité.

En adaptant le peroxyde, il est possible d'évaluer le taux de greffage à 100°C (température à laquelle la solvothermo réduction n'a pas lieu) de la réaction radicalaire sur la molécule modèle à 0,3 mmol pentadécane/ g de produit. Après cette première étude, l'étape suivante a consisté à réaliser le greffage avec du PE de faible masse molaire ($\sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) en voie solvant et en voie fondu. Le taux de greffage en voie solvant est 10 fois inférieur à celui du pentadécane dans les mêmes conditions soit de 0,03 mmol PE/g de produit. Cependant, l'affinité de la charge greffée avec du PE est améliorée de manière spectaculaire pour le solvant apolaire (heptane). Ainsi, il semblerait qu'une chaîne greffée de masse molaire plus grande a un impact plus important sur l'affinité charge-matrice que des chaînes plus courtes en plus grand nombre. Par contre en milieu fondu sous faible contrainte (mélangeage par arbre mécanique), le GO se disperse très mal et ne subit pas de solvothermo réduction contrairement au GO ayant subi un traitement thermique dans le solvant pentadécane dans lequel il se disperse aussi très mal mais subit quand même une solvothermo réduction.

Le greffage de GO et de ses dérivés (GO-APTMS et GO-TMOS) a été réalisé par grafting onto de deux PE fonctionnalisés : thiol (SH) et azoture (N_3). Des taux de greffage faibles ont été obtenus ($\sim 0,01$ mmol de PE / g de produit). C'est uniquement dans le cas du PE- N_3 qu'une amélioration de l'affinité de la charge pour la phase heptane a été visible. A cause de la limitation de la quantité de charge pouvant être synthétisée, la dispersion de ces charges greffées PE fonctionnel n'a pas été étudiée dans une matrice PE.

Pour cette dernière étude, quatre charges présentant une conductivité sur poudre proche du graphite ont été sélectionnées : GO-penta-DCP-150°C, GO-penta-BPO-voie directe, GO-penta-DCP-200°C et GO-PE-voie solvant. Toutes ces charges forment dans le PEBD par voie solvant des films noirs opaques (à 4,8 %wt d'épaisseur 0,5 mm), mais à des épaisseurs plus fines (entre 30 et 60 μm), une différence de dispersion est visible à l'œil nu. La charge présentant la meilleure dispersion est le GO-penta-DCP-200°C. Le film présentant la moins bonne dispersion est celui possédant une résistivité pouvant être mesurée à l'aide d'un électromètre ($1,1 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$). Les autres films chargés à

4,8 %wt sont trop isolants électriquement. Ainsi, avec la même morphologie de charge, la formation d'un réseau percolateur n'est pas favorisée par une trop bonne dispersion.

La charge sélectionnée pour une étude de dispersion dans de PE par voie solvant en micro extrudeuse a été le GO-penta-DCP-200°C. Cette charge possède une morphologie de feuillet nanométrique (AFM : épaisseur de 1 à 7nm et une largeur de l'ordre du μm). Afin d'éviter le re-empilement irréversible de certains feuillets qui a lieu lors du séchage de la poudre, la charge a été insérée sous forme de pâte. Un seuil de percolation électrique situé entre 10 et 15 %wt soit du même ordre de grandeur que la littérature en voie fondu (entre 5 et 20 %wt), a été obtenu. Comme attendu, la conductivité du film reste plus faible car le GO-penta-DCP-200°C est moins conducteur électriquement que les GNP et les EG. Une étude MEB montre que les charges se dispersent essentiellement sous la forme de feuillets d'épaisseur d'une centaine de nanomètres avec une largeur de quelques micromètres. De plus, elles ont tendance à s'orienter parallèlement à la presse près des bords des films, pénalisant la formation d'un réseau percolateur transversal.

Ainsi, à partir de nano-composites GO-penta-DCP-200°C/PE, nous avons pu réaliser des matériaux ayant une résistivité acceptable pour l'application de blindage électromagnétique (10^1 - $10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) et ceci sans l'utilisation d'agents de réduction toxiques.

Références Bibliographiques

- [1] **Y. C. Li and G. H. Chen**, *HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process*, *Polymer Engineering and Science*, 47 (2007) 882-888.
- [2] **Y. Lin, J. Jin, and M. Song**, *Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide*, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (2011) 3455-3461.
- [3] **L. W. Wang, J. B. Hong, and G. H. Chen**, *Comparison Study of Graphite Nanosheets and Carbon Black as Fillers for High Density Polyethylene*, *Polymer Engineering and Science*, 50 (2010) 2176-2181.
- [4] **K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal**, *Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets*, *Carbon*, 45 (2007) 1446-1452.
- [5] **H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. L. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko**, *Graphene/polyethylene nanocomposites: Effect of polyethylene functionalization and blending methods*, *Polymer*, 52 (2011) 1837-1846.
- [6] **W. Zheng, X. H. Lu, and S. C. Wong**, *Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene*, *Journal of Applied Polymer Science*, 91 (2004) 2781-2788.
- [7] **Q. Yuan and D. Y. Wu**, *Low Percolation Threshold and High Conductivity in Carbon Black Filled Polyethylene and Polypropylene Composites*, *Journal of Applied Polymer Science*, 115 (2010) 3527-3534.
- [8] **S. Akbar, E. Beyou, P. Cassagnau, P. Chaumont, and G. Farzi**, *Radical grafting of polyethylene onto MWCNTs: A model compound approach*, *Polymer*, 50 (2009) 2535-2543.
- [9] **S. Akbar, E. Beyou, P. Chaumont, J. Mazzolini, E. Espinosa, F. D'Agosto, and C. Boisson**, *Synthesis of Polyethylene-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes via a Peroxide-Initiating Radical Coupling Reaction and by Using Well-Defined TEMPO and Thiol End-Functionalized Polyethylenes*, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 49 (2011) 957-965.
- [10] **A. C. Ferrari and J. Robertson**, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *Physical Review B*, 61 (2000) 14095-14107.
- [11] **S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff**, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, *Carbon*, 45 (2007) 1558-1565.
- [12] **J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon**, *Atomic Force and Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Graphene Nanosheets Derived from Graphite Oxide*, *Langmuir*, 25 (2009) 5957-5968.
- [13] **S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tascon**, *Preparation of graphene dispersions and graphene-polymer composites in organic media*, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (2009) 3591-3593.
- [14] **S. Eigler, C. Dotzer, and A. Hirsch**, *Visualization of defect densities in reduced graphene oxide*, *Carbon*, 50 (2012) 3666-3673.

- [15] **Chen W., Yan L., and Prakriti R. Bangal**, *Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves*, Carbon, 48 (2010) 1146-1152.
- [16] **F. Barroso-Bujans, A. Alegria, and J. Colmenero**, *Kinetic Study of the Graphite Oxide Reduction: Combined Structural and Gravimetric Experiments under Isothermal and Nonisothermal Conditions*, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 21645-21651.
- [17] **Y. Si and E. T. Samulski**, *Synthesis of water soluble graphene*, Nano Letters, 8 (2008) 1679-1682.
- [18] **Z. J. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. P. Song, and B. Shao**, *An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder*, Carbon, 48 (2010) 1686-1689.
- [19] **A. Celzard, J. F. Mareche, F. Payot, and G. Furdin**, *Electrical conductivity of carbonaceous powders*, Carbon, 40 (2002) 2801-2815.
- [20] **Hummers, W. S. and William S.** *Preparation of Graphitic Acid*. [US 2,798,878]. 1957. USA.
Ref Type: Patent
- [21] **S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, and R. B. Kaner**, *A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*, Acs Nano, 4 (2010) 3845-3852.
- [22] **C. Nethravathi and M. Rajamathi**, *Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide*, Carbon, 46 (2008) 1994-1998.
- [23] **Z. Y. Lin, Y. G. Yao, Z. Li, Y. Liu, Z. Li, and C. P. Wong**, *Solvent-Assisted Thermal Reduction of Graphite Oxide*, Journal of Physical Chemistry C, 114 (2010) 14819-14825.
- [24] **W. F. Chen and L. F. Yan**, *Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure*, Nanoscale, 2 (2010) 559-563.
- [25] **K. H. Liao, A. Mittal, S. Bose, C. Leighton, K. A. Mkhoyan, and C. W. Macosko**, *Aqueous Only Route toward Graphene from Graphite Oxide*, Acs Nano, 5 (2011) 1253-1258.
- [26] **X. B. Fan, W. C. Peng, Y. Li, X. Y. Li, S. L. Wang, G. L. Zhang, and F. B. Zhang**, *Deoxygenation of Exfoliated Graphite Oxide under Alkaline Conditions: A Green Route to Graphene Preparation*, Advanced Materials, 20 (2008) 4490-4493.
- [27] **G. Socrates**, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, 1994.
- [28] **J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, and N. R. Wilson**, *The Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets*, Angewandte Chemie-International Edition, 50 (2011) 3173-3177.
- [29] **D. Vuluga, J. M. Thomassin, I. Molenberg, I. Huynen, B. Gilbert, C. Jerome, M. Alexandre, and C. Detrembleur**, *Straightforward synthesis of conductive graphene/polymer nanocomposites from graphite oxide*, Chemical Communications, 47 (2011) 2544-2546.
- [30] **A. B. Lowe**, *Thiol-ene "click" reactions and recent applications in polymer and materials synthesis*, Polymer Chemistry, 1 (2010) 17-36.

- [31] **J. Mazzolini, V. Monteil, F. D'Agosto, C. Boisson, D. Gignes, and D. Bertin**, *Thiol end functionalized polyethylenes*, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 242 (2011).
- [32] **G. I. Titelman, V. Gelman, S. Bron, R. L. Khalfin, Y. Cohen, and H. Bianco-Peled**, *Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide*, Carbon, 43 (2005) 641-649.
- [33] **C. Petit, M. Seredych, and T. J. Bandoz**, *Revisiting the chemistry of graphite oxides and its effect on ammonia adsorption*, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 9176-9185.
- [34] **J. Mazzolini, O. Boyron, V. Monteil, F. D'Agosto, C. Boisson, G. C. Sanders, J. P. A. Heuts, R. Duchateau, D. Gignes, and D. Bertin**, *Polyethylene end functionalization using thia-Michael addition chemistry*, Polymer Chemistry, 3 (2012) 2383-2392.
- [35] **G. Z. Li, R. K. Randev, A. H. Soeriyadi, G. Rees, C. Boyer, Z. Tong, T. P. Davis, C. R. Becer, and D. M. Haddleton**, *Investigation into thiol-(meth)acrylate Michael addition reactions using amine and phosphine catalysts*, Polymer Chemistry, 1 (2010) 1196-1204.
- [36] **G. A. Bagiyan, I. K. Koroleva, N. V. Soroka, and A. V. Ufimtsev**, *Oxidation of thiol compounds by molecular oxygen in aqueous solutions*, Russian Chemical Bulletin, 52 (2003) 1135-1141.
- [37] **P. Scheiner**, *Triazoline Photodecomposition - Preparation of Aziridines*, Tetrahedron, 24 (1968) 2757-&.
- [38] **P. Scheiner**, *Triazoline Photodecomposition . Stereochemistry and Mechanism*, Journal of the American Chemical Society, 90 (1968) 988-&.
- [39] **H. K. He and C. Gao**, *General Approach to Individually Dispersed, Highly Soluble, and Conductive Graphene Nanosheets Functionalized by Nitrene Chemistry*, Chemistry of Materials, 22 (2010) 5054-5064.
- [40] **G. J. Wang, Y. Dong, L. Liu, and C. X. Zhao**, *Preparation and characterization of polystyrene modified single-walled carbon nanotube*, Journal of Applied Polymer Science, 105 (2007) 1385-1390.
- [41] **J. Han and C. Gao**, *Functionalization of carbon nanotubes and other nanocarbons by azide chemistry*, Nano-Micro Letters, 2 (2010) 213-226.
- [42] **J. Choi, K. J. Kim, B. Kim, H. Lee, and S. Kim**, *Covalent Functionalization of Epitaxial Graphene by Azidotrimethylsilane*, Journal of Physical Chemistry C, 113 (2009) 9433-9435.
- [43] **S. H. Qin, D. Q. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, and J. E. Herrera**, *Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods*, Macromolecules, 37 (2004) 752-757.
- [44] **Y. H. She, G. H. Chen, and D. J. Wu**, *Fabrication of polyethylene/graphite nanocomposite from modified expanded graphite*, Polymer International, 56 (2007) 679-685.
- [45] **Y. V. Syurik, M. G. Ghislandi, E. E. Tkalya, G. Paterson, D. McGrouther, O. A. Ageev, and J. Loos**, *Graphene Network Organisation in Conductive Polymer Composites*, Macromolecular Chemistry and Physics, 213 (2012) 1251-1258.

[46] **S. Kim, I. Do, and L. T. Drzal**, *Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems*, *Macromolecular Materials and Engineering*, 294 (2009) 196-205.

[47] **Y. Ishigure, S. Iijima, H. Ito, T. Ota, H. Unuma, M. Takahashi, Y. Hikichi, and H. Suzuki**, *Electrical and elastic properties of conductor-polymer composites*, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 2979-2985.

Conclusion Générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la modification chimique du graphite permettant l'obtention de graphène fonctionnalisé et la dispersion des charges synthétisées dans une matrice élastomère de type silicone et d'une matrice thermoplastique de type polyéthylène. La modification chimique de la surface du graphène oxydé a été effectuée afin d'améliorer sa compatibilité avec la matrice dans laquelle il a été incorporé.

Différentes approches mettant en jeu des réactions radicalaires, d'hydrosilylation catalytique et d'hydrolyse-condensation ont été explorées. La synthèse de graphite oxydé (GO) greffé PDMS a été réalisée par une réaction d'hydrosilylation catalytique de GO modifiés vinyltriméthoxysilane en présence de polyméthylhydrogénosiloxane et par greffage direct d'un PDMS fonctionnalisé triéthoxysilane en bout de chaîne. L'hydrosilylation catalytique a été réalisée en deux étapes, la première correspondant au greffage d'un vinyltriméthoxysilane sur les fonctions hydroxyle et acide carboxylique du GO par une réaction d'hydrolyse-condensation. Un taux de greffage similaire pour le 3-(acryloxypropyl)triméthoxysilane (APTMS) et pour le triméthoxy(7-octen-1-yl)silane (TMOS) de l'ordre de $0,5 \text{ mmol de PDMS/g de produit}$ a été obtenu. Ensuite, l'hydrosilylation catalytique de deux PDMS fonctionnalisés Si-H de masses molaires différentes (6000 et $62\,700 \text{ g.mol}^{-1}$) sur les fonctions éthyléniques pendantes du GO modifié a été réalisée. Un taux de greffage plus élevé de $12,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol de PDMS/g}$ (contre $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol de PDMS/g}$) a été obtenu avec le PDMS de plus faible masse molaire (6000 g.mol^{-1}). Comme attendu, le GO-TMOS-PDMS présente un meilleur taux de greffage que le GO-APTMS-PDMS ($12,7 \cdot 10^{-3}$ contre $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol de PDMS/g}$) car la formation de sous produits est moindre dans le cas d'une hydrosilylation sur une fonction alcène isolée. Une voie de fonctionnalisation du GO en une étape par le greffage direct d'un PDMS terminé triéthoxysilane en bout de chaîne par hydrolyse-condensation a aussi été réalisée. Un taux de greffage de $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$ (déterminé par ATG) a été obtenu. Toutes les charges greffées ont montré une meilleure dispersion dans une huile silicone. Les charges issues de la voie en deux étapes par hydrosilylation semblent mieux se disperser, ce qui se traduit par une coloration plus foncée de la suspension. Par une étude du comportement viscoélastique de suspensions PDMS/charges dérivées du graphite, il a été possible de mettre en évidence qu'à un faible taux de greffage, l'affinité charge-matrice peut énormément évoluer. Dans le domaine de linéarité, le GO a présenté un seuil de percolation rhéologique entre 1,5 et 2 %wt, formant dans les suspensions chargées à des taux supérieurs à 2 %wt des réseaux de percolation, qui augmentent de manière spectaculaire la viscosité complexe et le module d'élasticité, alors que la suspension GO-APTMS/PDMS se comporte comme un fluide newtonien aux taux de charges étudiés ($\leq 6,3 \text{ %wt}$). A l'aide de balayages en déformation successifs, il est possible de voir que le réseau de GO se reforme quasiment instantanément dans la suspension. Le facteur de forme du GO a été évalué à environ 60 ce qui est proche de la valeur trouvée dans la littérature pour des charges de graphène fonctionnalisées dispersées dans du polycarbonate ($A_f \sim 90$). En améliorant l'affinité du GO-APTMS pour la matrice silicone, la formation d'un réseau percolant n'est plus favorisée par l'interaction charge-charge.

Il a été observé qu'aux températures usuelles de mise en forme de thermoplastiques en voie fondu ($140\text{-}200^\circ\text{C}$), le GO subit une solvothermo réduction entraînant la régénération de la structure graphitique π -conjuguée, améliorant ainsi la conductivité électrique de la charge d'environ quatre décades. Cependant, la charge solvothermo réduite possède encore des fonctions polaires et malgré une désoxygénation plus poussée, la conductivité électrique semble atteindre un plateau. Cette désoxygénation semble interférer avec le greffage d'un radical R^\cdot car les GO greffés pentadécane à 100°C (sans solvothermo réduction) présentent un taux de greffage de $0,3 \text{ mmol de pentadécane/g}$

alors qu'à 150°C, le taux de greffage est trop faible pour être déterminé par ATG. En greffant du PE ($M_n \sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$) par voie radicalaire en milieu solvant, un taux de greffage de 0,03 mmol de PE/g a été obtenu, ce qui est 10 fois inférieur au taux de greffage observé pour le pentadécane. Un greffage radicalaire en voie fondu sur le GO n'est pas possible à cause d'une trop mauvaise dispersion sous faible contrainte (arbre d'agitation). Afin d'évaluer qualitativement l'amélioration des interactions charge-matrice, les charges ont été dispersées dans un mélange DMF/heptane (1:1/v:v). Il a été observé qu'avec un faible taux de greffage, le GO-PE (voie solvant) a présenté une meilleure affinité avec la phase alcane qu'avec la phase DMF alors que la charge greffée pentadécane qui a un taux de greffage plus élevé a plus d'affinité pour la phase polaire. Une augmentation de la désoxygénation par augmentation de 50°C la température de réaction permet aussi d'améliorer l'affinité pour la phase apolaire (taux de greffage de 0,09 mmol de pentadécane/g).

Le GO a aussi été greffé avec des PE-fonctionnalisés thiol ou azoture ($M_n \sim 2000 \text{ g.mol}^{-1}$). Après le greffage radicalaire d'un macro-radical PE-S', la charge n'a pas montré d'affinité avec la phase heptane et ceci malgré la solvothermo réduction. Le taux de greffage de cette réaction n'a pas pu être déterminé par ATG, donc, on peut le penser très faible voire nul. Une autre approche a alors été étudiée : la thio addition de Michael sur la fonction acrylate du GO-APTMS. Le taux de greffage obtenu (0,01 mmol PE/g) n'a pas été suffisant pour améliorer l'affinité pour la phase apolaire du fait de la présence des fonctions polaires du GO (température de réaction à 85°C). Le greffage radicalaire d'un azoture par décomposition thermique a été effectué sur le graphite, le GNP, le GO et le GO-TMOS. Les taux de greffage obtenus ont été faibles ($\sim 0,01 \text{ mmol/g}$ pour le graphite-PEN3 et le GNP-PEN3 et non déterminables par ATG pour le GO-PEN3 et le GO-TMOS-PEN3), mais l'amélioration de l'affinité des charges greffées pour la phase polaire a été spectaculaire pour toutes les charges greffées PE-N₃. Malheureusement, à cause d'une quantité de charges fonctionnalisées trop faible, la dispersion de ces charges dans du PE n'a pas pu être étudiée.

A partir d'une charge ayant une conductivité sur poudre proche de celle du graphite et une affinité pour la phase heptane, des nano-composites de PEBD/GO-penta-DCP-200°C ont été réalisés par voie fondu en micro extrudeuse. Un seuil de percolation électrique se situant entre 10 et 15 %wt a été mesuré. Cette valeur est assez élevée, mais elle est proche de celles des composites polyoléfines/GNP et EG dispersés par voie fondu dans la littérature. L'orientation des charges parallèlement à la presse au niveau de la surface du film a aussi contribué à une augmentation du seuil de percolation. La conductivité de nos films est plus faible que les films de GNP car la charge sélectionnée est moins conducteur que les GNP. Cependant, les nano-composites élaborés présentent une résistivité convenable pour la mise au point de matériaux à blindage électromagnétique ($2,5 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 20 wt% et $4,4 \cdot 10^5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ à 25 wt%) et ceci sans avoir à utiliser d'agents réducteurs toxiques comme l'hydrazine.

Suite à cette étude, une optimisation des réactions de greffages radicalaires couplées à un traitement solvothermo réduit pourrait être réalisée. En effet, un traitement de solvothermo réduction semble contribuer à l'amélioration de l'affinité de la charge pour les milieux apolaires et hydrophobes. Toutes les charges greffées, même à faibles taux, devraient avoir une affinité améliorée après traitement en température. Il est aussi possible de tenter d'améliorer le taux de greffage du GO pour augmenter l'affinité de la charge avec la matrice. La réaction d'hydrolyse-condensation ne semble pas être la voie de greffage la plus efficace par rapport au rendement de greffage à cause d'une trop faible réactivité des fonctions hydroxyle et acide carboxylique avec les

fonctions silanol. Un exemple de synthèse pouvant être réalisée serait l'addition nucléophile d'une fonction amine d'un PE-NH₂ sur les fonctions époxyde du GO, suivie d'un traitement thermique en voie solvant pour améliorer les propriétés électriques de la charge. L'étude de nano-composites chargés en nano-charges de morphologies différentes (ex : NTC et graphène) est une autre voie intéressante car ce mélange de nano-charges pourrait favoriser l'obtention de seuils de percolation plus faibles et ainsi améliorer la tenue mécanique des matériaux.