



HAL
open science

Enduction du graphène sur un fil de coton : formulation et étude des propriétés de conduction électrique

Léa Maneval

► **To cite this version:**

Léa Maneval. Enduction du graphène sur un fil de coton : formulation et étude des propriétés de conduction électrique. Polymères. Université de Lyon, 2021. Français. NNT : 2021LYSE1323 . tel-03775238

HAL Id: tel-03775238

<https://theses.hal.science/tel-03775238>

Submitted on 12 Sep 2022

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 NNT :
2021LYSE1323

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 34
Matériaux

Spécialité de doctorat : Physico-chimie des matériaux polymères
Discipline : Chimie

Soutenance le 16/12/2021, par :
Léa MANEVAL

**Enduction du graphène sur un fil de
coton : formulation et étude des
propriétés de conduction électrique**

Devant le jury composé de :

DANTRAS Éric	Maitre de conférence, Université Toulouse III Paul Sabatier	Rapporteur
MENARD-MOYON Cécilia	Directrice de recherche, Université de Strasbourg	Rapporteuse
DEVAUX Éric	Professeur, ENSAIT	Examineur
SUCHAIL Pierre-Yves		Examineur
ESPUCHE Eliane	Professeure, Université de Lyon 1	Examinatrice
BEYOU Emmanuel	Professeur, Université de Lyon 1	Directrice de thèse
SERGHEI Anatoli	Directeur de recherche, Université de Lyon 1	Co-directeur de thèse
SINTES Nathalie	Maitre de conférence, Université de Lyon 1	Co-directrice de thèse
PETRIZELLI Julien		Invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

Président de l'Université	M. Frédéric Fleury
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Petru MIRONESCU
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur : M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : M. Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique de Lyon	Directeur : M. Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physique et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Remerciements

Ce projet de thèse a été réalisé au sein du laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP, Lyon 1, UMR 5223), localisé au 15 Bvd André Latarjet, 69100, Villeurbanne

Je remercie les membres du jury Eliane ESPUCHE, Éric DEVAUX, Pierre-Yves SUCHAIL, et notamment les examinateurs Cécilia MENARD-MOYON et Éric DANTRAS d'avoir accepté l'invitation de venir à Lyon, et pour avoir pris le temps de lire et examiner mes travaux de thèse.

Merci aussi à mes trois directeurs de thèse Emmanuel BEYOU, Nathalie SINTES et Anatoli SERGHEI pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ma thèse au sein du laboratoire. Chacun avec votre domaine d'expertise, vous avez su m'accompagner et me permettre de donner le meilleur de moi-même. Je suis contente d'avoir pu réaliser ma thèse sous votre encadrement.

Merci aux partenaires du projet FILOGRAPH d'avoir été présent et force de proposition au cours du projet. J'espère que celui-ci va continuer et que les résultats industriels seront à la hauteur de vos attentes. Je remercie particulièrement Esther, Céline et Delphine de Science et Surface pour toujours avoir été réactives et disponibles pour discuter des analyses.

J'en arrive maintenant à l'IMP et à la multitude de personnes à remercier. Dans un premier temps je souhaiterais remercier tout le personnel technique et administratif qui nous permet de réaliser notre thèse dans un environnement de travail le plus agréable possible. J'ai eu la chance d'encadrer Emmanuel, ou plutôt Junior, pendant son stage de six mois et je le remercie beaucoup pour son investissement dans le projet et pour n'avoir jamais abandonné même quand ça ne marchait pas !

L'IMP ne serait rien sans les doctorants et je voudrais remercier tout ceux que j'ai pu croiser au cours de ces trois ans : Alexandre, Jules, Katia, Fadoua, Laura, Hussein, Chloé, Fanny, Cindy, Euphrasie, Soumaya, Büsra, Benjamin, Felix, Bárbara, Thomas, Sarra, Mathilde, Benedetta, Noémie, Olivier, Clément, Maeva, Pauline, Charlotte, Aileen, Mo, Benoît et Liliana. A votre manière, vous m'avez tous apporté quelque chose. Mes pensées vont particulièrement au bureau 428, le meilleur bureau, car sans vous je ne pense pas que j'aurai réussi à finir cette thèse en gardant le sourire ! Merci Renaud (je commence par toi car tu es le plus ancien mais aussi le premier à m'avoir accueillie au laboratoire), Hubert, Thibaut, Mathurin et Baptiste, vous avez été une source de bonne humeur et de rire dans ce bureau ! Nos réussites aux jeux de sociétés et plus récemment dans les défis sportifs contre les autres bureaux ne sont plus à prouver. Je suis obligée de te garder à part Clémentine, ta présence dans ce bureau durant

Remerciements

ces trois années m'a énormément apporté, je ne sais pas comment j'aurai fait sans toi ! Tu sais à quel point tu es importante pour moi et de toute façon ces mots ne sont pas des aurevoirs car on va continuer à se voir ! Merci au Mardinsa (Alexane, Kilian, Raph, Yo et Mathilde) pour tous les apéros, concerts et festivals qu'on a pu faire ensemble ! Ce sont des moments que j'attendais avec impatience dans la semaine et la bonne humeur (et les bières) était toujours au rendez-vous. Je compte sur vous pour qu'il y en ait d'autres ! Ma petite Cyrielle, on a vraiment avancé côte à côte dans nos thèses et on a grandi ensemble. Tu es brillante et tu ne devrais pas stresser autant. Tu as toujours été là quand j'avais besoin et j'espère que tu sais que tu peux compter sur moi. Tu vas arriver à finir ce manuscrit sans soucis et je serai là pour t'applaudir de toutes mes forces à ta soutenance ! Dim, merci pour tout.

Clémence et Simon, mes bébés, merci d'être là et de me supporter depuis 23 et 25 ans. Je ne vous le dis pas souvent c'est vrai mais je vous aime énormément. Papa, Maman, merci d'avoir été là quand j'avais besoin et merci de m'avoir soutenu à travers ces longues études. Je vous aime.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE I : ETAT DE L'ART	19
1. LES TEXTILES INTELLIGENTS CONDUCTEURS	19
1.1. <i>Les textiles intelligents</i>	19
1.1.1. Définition	19
1.1.2. Les textiles communément utilisés	20
1.1.2.1. Les fibres naturelles	20
1.1.2.2. Les fibres synthétiques	21
1.1.2.3. Mise en forme des textiles	22
1.1.3. Les différentes méthodes d'enduction	23
1.1.3.1. Enduction par trempage	24
1.1.3.2. Enduction au rouleau ou foulardage	24
1.1.3.3. Enduction au couteau	25
1.1.3.4. L'enduction par impression sur le tissu	25
1.2. <i>Préparation de textiles conducteurs</i>	26
1.2.1. Grandeurs utilisées pour caractériser un textile conducteur	26
1.2.2. Textiles conducteurs contenant des métaux	27
1.2.2.1. Préparation par enduction	27
1.2.2.2. Préparation par impression jet d'encre	28
1.2.2.3. Structures organométalliques	31
1.2.3. Textiles conducteurs contenant des polymères conducteurs	32
1.2.4. Textiles conducteurs contenant du noir de carbone	34
1.2.5. Textiles conducteurs contenant des nanotubes de carbone (NTC)	34
2. LE GRAPHENE ET SES DERIVES	37
2.1. <i>Le graphite</i>	37
2.2. <i>Propriétés et voies d'obtention du graphène</i>	38
2.2.1. Caractéristiques physicochimiques du graphène	39
2.2.2. Synthèse chimique du graphène (approche « Bottom up »)	40
2.2.2.1. Croissance épitaxiale	40
2.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	40
2.2.3. Synthèse du graphène à partir du graphite (approche « Top Down »)	41
2.2.3.1. Exfoliation micromécanique	41
2.2.3.2. Ouvertures des nanotubes de carbone (dézippage)	42
2.2.3.3. Exfoliation électrochimique du graphite	42
2.2.3.4. Exfoliation du graphite en phase liquide	43
2.3. <i>Modification chimique du graphène et de ses dérivés</i>	47
2.3.1. Fonctionnalisation du graphène	48
2.3.1.1. Substitutions nucléophiles	48
2.3.1.2. Cycloadditions	48
2.3.1.3. Additions radicalaires	49
2.3.2. Synthèse et fonctionnalisation du graphène oxydé (GO)	50
2.3.2.1. Synthèse et propriétés du « graphène » oxydé	51
2.3.2.2. Méthodes de réduction du GO	52
2.3.2.3. Fonctionnalisation des feuillets de graphène oxydé	53
3. TEXTILES CONTENANT DU GRAPHENE ET SES DERIVES	56
3.1. <i>Textiles conducteurs par enduction de graphène et de ses dérivés</i>	56
3.1.1. Le graphène oxydé (GO)	56
3.1.1.1. Enduction des textiles bruts avec des suspensions de GO	56
3.1.1.2. Enduction du textile par une suspension de GO après un traitement préalable du textile	59
3.1.2. Enduction de textiles par des suspensions de graphène oxydé réduit (rGO)	61
3.1.3. Enduction de textiles par des suspensions de graphène (G)	63
3.2. <i>Greffage de substrats celluloseux sur des dérivés du graphène</i>	69
CONCLUSION	73

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	77
1. METHODES DE CARACTERISATION ET D'ETUDE DES PROPRIETES DES MATERIAUX.....	77
1.1. <i>Analyse thermogravimétrique (ATG)</i>	77
1.2. <i>Caractérisations mécaniques</i>	77
1.3. <i>Mesure de la conductivité électrique</i>	78
1.3.1. Mesure de la conductivité électrique du graphène en poudre.....	78
1.3.2. Conductivité des fils.....	79
1.4. <i>Diffraction de rayons X (DRX)</i>	80
1.5. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	80
1.6. <i>Mesure du potentiel zéta</i>	81
1.7. <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	81
1.8. <i>Spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)</i>	81
1.9. <i>Spectroscopie Raman</i>	82
2. MATERIAUX.....	82
2.1. <i>Le graphène</i>	82
2.2. <i>Oxydation du graphène et réduction du graphène oxydé (GO)</i>	85
2.2.1. Protocoles.....	85
2.2.1.1. Préparation du graphène oxydé par la méthode d'Hummers.....	85
2.2.1.2. Réduction du GO par l'hydrate d'hydrazine (rGO _{Hydrazine}).....	85
2.2.1.3. Réduction du GO par l'hydrosulfite de sodium (rGO _{Hydrosulfite}).....	86
2.2.2. Caractérisations du GO et rGOs.....	86
2.3. <i>Les fils de coton</i>	89
3. FILS DE COTON ENDUITS DE GRAPHENE.....	91
3.1. <i>Préparation des suspensions aqueuses de graphène</i>	91
3.2. <i>Méthode d'enduction</i>	92
3.2.1. Enduction avec le fil libre.....	92
3.2.2. Enduction avec le fil attaché sur un support.....	92
3.3. <i>Mesures couplées traction-conductivité sur les fils enduits</i>	93
4. MODIFICATION CHIMIQUE DU GRAPHENE ET DU GRAPHENE OXYDE.....	95
4.1. <i>Greffage de fonctions azide sur le graphène</i>	95
4.2. <i>Greffage d'un diazonium sur le graphène</i>	97
4.2.1. Dispersion du graphène dans l'eau pour le greffage du diazonium.....	97
4.2.1. Dispersion du graphène dans le nitrite d'amyle pour le greffage du diazonium.....	97
4.3. <i>Synthèse et réduction du graphène suroxydé à partir du graphène oxydé (GO-COOH)</i>	98
4.4. <i>Greffage de fonctions amine sur le graphène oxydé (GO-NH₂)</i>	99
5. GREFFAGE DES GRAPHENES MODIFIES SUR LE FIL DE COTON.....	99
5.1. <i>Greffage d'un organosilane sur le fil de coton</i>	100
5.2. <i>Greffage du GO-COOH sur le fil de coton</i>	101
5.2.1. Greffage sans agents de couplage (échantillons EST 01 et 03).....	101
5.2.2. Greffage avec agents de couplage (échantillons EST 02 et 04).....	102
5.3. <i>Greffage du GO-NH₂ sur le fil de coton</i>	102
5.3.1. Oxydation du fil de coton au periodate de sodium ^[271]	102
5.3.2. Greffage du GO-NH ₂ ou rGO-NH ₂ sur les fils de coton oxydés à des DO de 0,08 ou 0,2.....	104
5.3.2.1. Greffage du GO-NH ₂ sur les fils de coton oxydés.....	104
5.3.2.2. Greffage du rGO-NH ₂ sur les fils de coton oxydés dans le DMF.....	105

CHAPITRE III : ENDUCTION DE « GRAPHENE » SUR DES FILS DE COTON	109
1. FORMULATION DE LA SUSPENSION AQUEUSE POUR L'ENDUCTION EN PRESENCE DE DIFFERENTS TENSIOACTIFS	109
1.1. <i>Utilisation d'un tensioactif anionique : le SDS</i>	110
1.2. <i>Utilisation d'un tensioactif cationique : le CTAB</i>	111
1.3. <i>Utilisation d'un mélange de tensioactifs : le CTAB et le Brij L23</i>	113
2. ETUDE COUPLEE DES PROPRIETES MECANIQUES ET ELECTRIQUES	118
2.1. <i>Propriétés mécaniques des fils enduits</i>	118
2.2. <i>Propriétés électriques des fils sous déformation mécanique uniaxiale</i>	120
2.3. <i>Propriétés électriques des fils durant des cycles de déformations</i>	123
2.4. <i>Propriétés électriques des fils durant des déformations successives</i>	129
3. OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ENDUCTION.....	130
3.1. <i>Influence de la température du bain à ultrasons sur les propriétés électriques et mécaniques du fil de coton</i>	130
3.2. <i>Effets de l'humidité sur les propriétés électriques du fil de coton enduit</i>	133
3.2.1. Variation de l'humidité de stockage du fil de coton enduit	133
3.2.2. Variation de l'humidité en enceinte climatique durant la mesure de conductivité du fil de coton enduit	135
3.3. <i>Enduction par la suspension de graphène sur les fils lavés et blanchis</i>	137
3.4. <i>Utilisation de rouleaux de compression en post-traitement sur les fils de coton enduits</i>	139
3.5. <i>Influence du temps d'enduction sur la conductivité électrique du fil de coton</i> ...	142
CONCLUSION.....	144
CHAPITRE IV : GREFFAGE DE « GRAPHENE » ET DE GRAPHENE OXYDE SUR LES FILS DE COTON.....	147
1. FONCTIONNALISATION DU GRAPHENE ET DU COTON	148
1.1. <i>Utilisation du 3-azidopropyltriéthoxysilane ou du 11-azidoundecyltriméthoxysilane comme agent de couplage</i>	150
1.1.1. Cycloaddition de l'azide sur le graphène.....	150
1.1.1.1. Influence du solvant sur la réaction de cycloaddition	150
1.1.1.2. Influence de la longueur de la chaîne aliphatique de l'azido-silane sur la cycloaddition	153
1.1.1.3. Influence du ratio massique graphène/11-azidoundecyltriméthoxysilane sur la cycloaddition	153
1.1.1.4. Influence de la quantité de défauts à la surface des feuillets de graphène sur la cycloaddition	154
1.1.2. Réaction de l'alcoxy-silane sur le fil de coton	155
1.1.2.1. Réaction modèle avec le 3-chloropropyltriéthoxysilane	155
1.1.2.2. Essais de greffage sur le fil de coton avec le graphène greffé silane	162
1.2. <i>Utilisation de l'acide acétique 4-aminophenyl comme agent de couplage</i>	163
1.2.1. Addition radicalaire du sel de diazonium sur le graphène	164
1.2.2. Réaction d'estérification du graphène greffé acide carboxylique avec le fil de coton	167
2. FONCTIONNALISATION DU GRAPHENE OXYDE ET DU FIL DE COTON	168
2.1. <i>Utilisation de l'acide chloroacétique comme agent de couplage</i>	168
2.1.1. Suroxydation du GO par substitution nucléophile de l'acide chloroacétique	169
2.1.2. Réaction d'estérification du GO-COOH sur le fil de coton	171
2.1.2.1. Influence de l'utilisation d'agents de couplage sur la réaction d'estérification	172
2.1.2.2. Influence de la nature du fil de coton sur la réaction d'estérification	175
2.1.2.3. Influence de la réduction sur le fil de coton lavé et blanchi estérifié	175
2.2. <i>Utilisation de l'éthylène diamine comme agent de couplage</i>	177
2.2.1. Substitution nucléophile de l'éthylène diamine sur le GO (GO-NH ₂)	178
2.2.2. Greffage du GO-NH ₂ sur le fil de coton	181

Sommaire

2.2.2.1. Oxydation du fil de coton par le periodate	181
2.2.2.2. Réaction d'amination réductrice du GO-NH ₂ sur les fils de coton oxydé	182
3. CONCLUSION.....	190
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	195
ANNEXES.....	201
1. TABLEAU RECAPITULATIF DES CONDITIONS DE PREPARATION ET DES CONDUCTIVITES OBTENUES POUR LES TEXTILES CONDUCTEUR PRESENTES	201
2. THERMOGRAMMES ATG DU CHAPITRE IV	207
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	213





INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les textiles ont comme fonction principale l'habillement, la protection et l'esthétique ; ils font partie intégrante de notre vie. Les premières fibres utilisées historiquement étaient d'origine naturelle telles que le coton, la soie ou la laine. Au XX^{ème} siècle, les fibres synthétiques ont connu un essor avec la découverte des fibres de polyamide et de polyester. Aujourd'hui, le développement de matériaux multifonctionnels est nécessaire dans le domaine du textile afin d'apporter de nouvelles fonctionnalités aux textiles intelligents. Ceux-ci sont définis comme des produits où les fibres et/ou les filaments tissés ou tricotés peuvent interagir avec l'environnement ou l'utilisateur. Le marché est prospère avec une taille de marché mondial estimée à 5369 millions de dollars en 2022 contre 943 millions de dollars en 2015. Le taux de croissance annuel moyen est de 28,4 % entre 2016 et 2022^[1]. Tous les domaines d'application des textiles intelligents tels que la santé, la défense, l'automobile et le sport sont en croissance (Figure A). Les applications dans le sport et le fitness sont estimées comme étant les plus lucratives^[2].

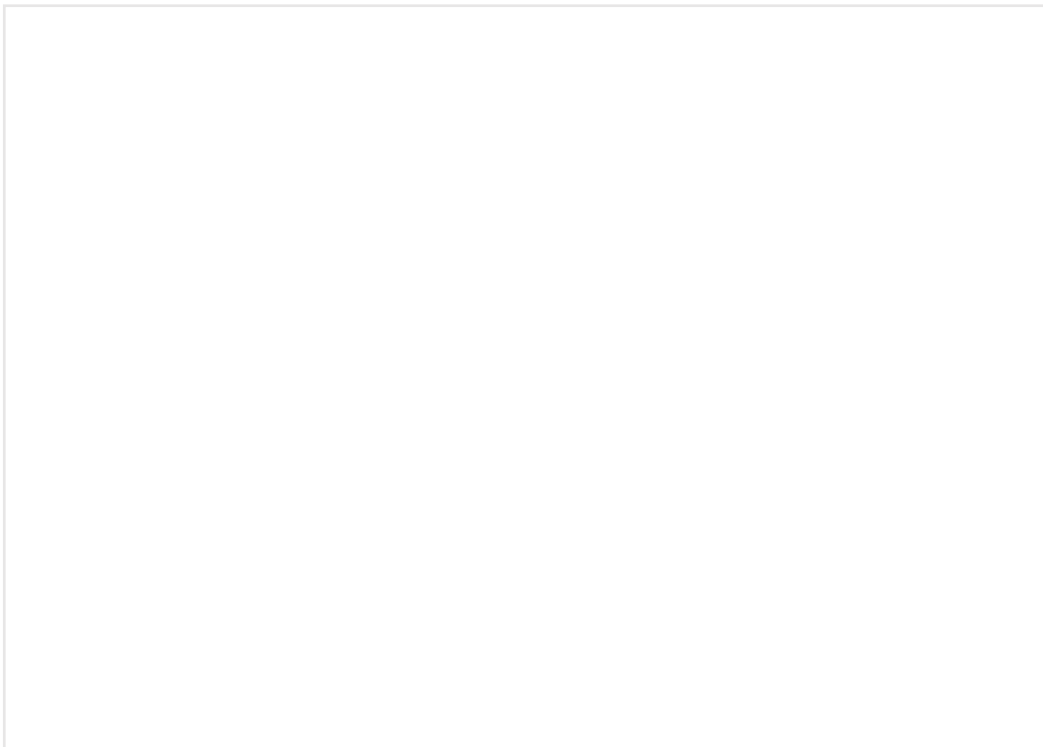


Figure A : Evolution du marché mondial des textiles intelligents par application^[2]

Les progrès en fibretronique (implantation de technologie électronique dans les textiles) permettent aujourd'hui l'ajout de fonctions très utiles dans les e-textiles et l'utilisation de textiles conducteurs apporte une solution pour la connexion entre le textile et l'électronique. Dans le domaine d'application du sport et du fitness, les e-textiles sont très présents avec l'intégration de capteurs permettant de mesurer les rythmes cardiaques et pulmonaires, la variabilité de la

fréquence cardiaque, le nombre de pas ou le nombre de calories brûlées. Ces capteurs sont insérés par collage en sandwich entre le e-textile et un textile isolant. Ils ont pour objectif de remplacer les objets connectés tel que les ceintures cardiofréquence-mètre, les montres GPS ou les bracelets de monitoring. En plus des propriétés de conductivité électrique, ces textiles doivent rester légers, résister à des sollicitations extérieures telles que la température, des contraintes et déformations mécaniques et la pollution extérieure ; leur élaboration est donc un réel défi. Les matériaux utilisés pour l'enduction de textiles à des fins de conduction électrique sont les encres métalliques majoritairement à base d'argent, les polymères conducteurs comme le PEDOT et plus récemment le graphène. Depuis sa découverte en 2004, le graphène est utilisé dans de nombreuses études grâce à ses propriétés intrinsèques alliant une haute conductivité électrique, de très bonnes propriétés mécaniques et une dispersibilité en suspension aqueuse avec l'utilisation de tensioactifs.

Afin d'intégrer le marché des textiles conducteurs, le projet FUI FILOGRAPH réunit trois industriels, Moulinage du Solier, Graphene Production et Science et Surface ainsi qu'un laboratoire de recherche publique Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) où est effectuée cette thèse. L'objectif du projet est de développer des fils textiles conducteurs à base de graphène qui pourront ensuite être tissés ou tricotés, dans le but de produire des textiles intelligents à des coûts compétitifs.

Le graphène a été choisi comme charge conductrice pour l'enduction de fils de coton du fait de sa conductivité électrique élevée (supérieure à $20 S/cm$ sous forme de poudre)^[3,4]. Avec sa structure 100 % carbonée, le graphène est hydrophobe ce qui le rend difficile à disperser dans l'eau. Par ailleurs, son hydrophobie empêche le développement d'interactions favorables avec les textiles. Il est donc nécessaire de développer des formulations aqueuses contenant des tensioactifs pour pallier à ces verrous. L'un des enjeux des vêtements intelligents étant le lavage, le greffage covalent du graphène sur la cellulose, composant le fil de coton, a aussi été étudié.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique est divisée en deux parties distinctes. La première établit un état de l'art détaillé des différents tissus et fils conducteurs préparés par enduction de métaux, de polymères conducteurs, de nanotubes de carbone, de graphène oxydé ou encore de graphène. La deuxième partie est consacrée au graphène et aux modifications chimiques possibles du graphène et du graphène oxydé ainsi qu'au greffage de graphène modifié sur des dérivés cellulosiques. Les protocoles expérimentaux ainsi que les méthodes de caractérisation utilisés au cours de ce projet seront ensuite détaillés dans un deuxième chapitre. Le troisième chapitre détaille la préparation de suspensions aqueuses de graphène

en présence de tensioactifs anioniques, cationiques et/ou non ioniques pour l'enduction d'un fil de coton. Ensuite, les propriétés couplées électriques et mécaniques du fil enduit de graphène sont discutées. Pour finir, le quatrième chapitre est consacré à la modification chimique du graphène par des réactions radicalaires et du graphène oxydé par des réactions de substitution nucléophile, avec pour objectif le greffage covalent du graphène sur la cellulose composant le fil de coton.



CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

Chapitre I : Etat de l'art

1. Les textiles intelligents conducteurs

1.1. Les textiles intelligents

1.1.1. Définition

Les termes de matériaux intelligents et de textiles intelligents sont apparus au début des années 1990 et sont utilisés de manière interchangeable^[5]. Le développement de ces nouveaux types de textiles a connu un intérêt croissant durant les trois dernières décades avec une forte augmentation ces dix dernières années comme le montre l'augmentation du nombre de publications recensées avec Web Of Science (Figure I-1).

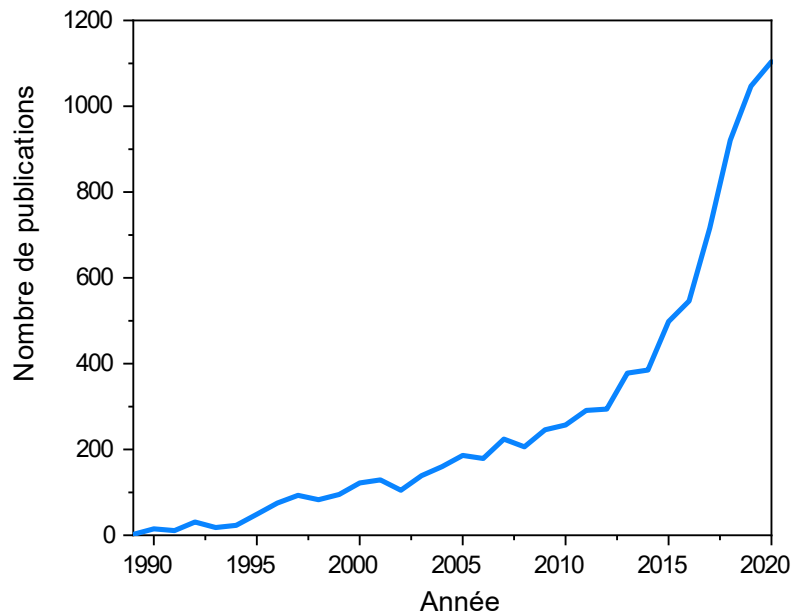


Figure I-1 : Nombre de publications par an sur les textiles intelligents (basé sur les résultats de recherche de Web of Science le 04/06/21).

Les textiles intelligents sont définis comme pouvant interagir avec l'environnement extérieur^[6] et présentent des fonctionnalités telles que des textiles ignifugeants^[7,8] (par ajout d'additifs phosphorés, halogénés, siliconés ou à base de bore), régulateurs thermiques^[9,10] (avec un revêtement de graphène, nanotubes de carbone ou nitrure de bore ainsi qu'avec des fibres de nanotubes de carbone), antimicrobiens^[11] (par ajout des sels métalliques, des amines quaternaires ou du chitosan), anti UV^[12,13] (avec des métal-organic framework (MOF) ou des nanoparticules de ZnO ou TiO₂), autonettoyants^[14,15] (avec des nanoparticules de ZnO ou de TiO₂ possiblement couplées à des métaux ou du graphène), récupérateurs d'énergie

solaire^[16,17] (revêtement piézoélectrique ou avec des silicones amorphes), catalyseurs^[18] (par greffage de catalyseurs organiques tels que des bases de Lewis ou des acides de Bronsted à la surface du textile) ou conducteurs électriques (détaillés dans la partie I. 1.2). Les textiles intelligents dans le domaine de l'habillement doivent rester confortables à porter, mais aussi être légers et souples. Une des méthodes de préparation utilisée est l'enduction de fibres textiles classiques^[19].

1.1.2. Les textiles communément utilisés

La classification des matières premières textiles se fait selon l'origine des fibres qui se répartissent en deux grandes catégories : les fibres naturelles et les fibres synthétiques.

1.1.2.1. Les fibres naturelles

Jusqu'au début du 20^{ème} siècle, les fibres textiles étaient uniquement d'origine naturelle^[20] en distinguant celles qui sont d'origine végétale telles que le coton provenant des graines, ou le lin et ramie provenant des tiges, et celles d'origine animale comme la laine provenant des poils de mouton, le cachemire des poils de chèvre ou la soie provenant des sécrétions d'insectes. Il a été trouvé des références à l'utilisation de lin en Egypte datant de -3800 et à l'utilisation de ramie en chine en -2800^[21].

Le coton est la fibre naturelle la plus produite sur la planète et provient des capsules de fleur de cotonnier (régions tropicales et subtropicales). Il est constitué de 90 à 93 % de cellulose (Figure I-2) mais contient aussi différentes impuretés telles que de la cire, des graisses et des matières minérales qui sont générées à partir de la première étape de récolte jusqu'à l'étape finale de fabrication du textile^[22].

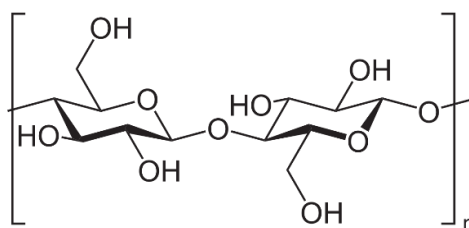


Figure I-2 : Structure chimique de la cellulose

Les fibres de coton ont une résistance à la traction assez élevée pour des fibres d'origine végétale (allongement à la rupture d'environ 10 % contre 2-3 % pour les fibres de lin ou ramie^[23]) et ne se dégradent pas avant 150 °C^[21]. La reprise en humidité du coton est d'environ 8 % rendant les tissus de coton agréables à porter^[24].

La laine est une fibre à base de kératine produite par le mouton dans sa toison tout comme d'autres animaux tels que la chèvre, le lapin ou le lama par exemple. La kératine est

composée d'une vingtaine d'acides aminés donc deux, l'acide glutamique et la cystine (Figure I-3), sont particulièrement importants.

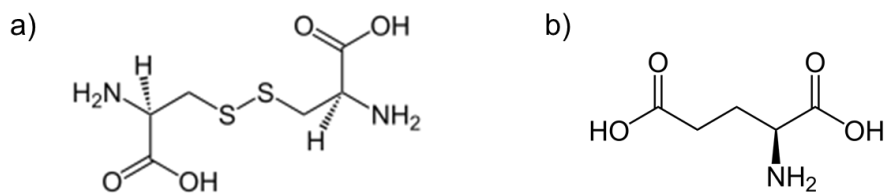


Figure I-3 : Structure de deux acides aminés présents dans les fibres kératiniques de la laine : a) la cystine et b) l'acide glutamique

La cystine confère à la laine ses propriétés élastiques ainsi qu'une grande résistance à la rupture^[25] (environ 50 %) alors que l'acide glutamique explique l'affinité de la laine avec les colorants grâce à une reprise en humidité de 8-16 %^[26]. Les textiles à base de laine ont aussi une bonne régulation thermique due à une conductivité thermique de 0,036 W/m.K^[26].

La soie provient d'une espèce spécifique de chenille, les Bombyx du mûrier (*Bombix Mori*) aussi appelés vers à soie. Ils sécrètent des protéines de soie lorsqu'ils forment leur cocon. Les protéines de soie sont constituées à 70-80 % de fibroïne (majoritairement composée de trois acides aminés l'alanine (A), la glycine (G) et la sérine (S)) et à 20-30 % de séricine (formule chimique : C₃₀H₄₀N₁₀O₁₆). La fibroïne est un polypeptide composant le centre structural de la fibre et la séricine est le matériau collant qui l'entoure. Les fibres de soie ont une résistance à la rupture d'environ 18-20 % et isolent efficacement thermiquement grâce à une conductivité thermique peu élevée de l'ordre de 6 W/m.K^[27,28].

1.1.2.2. Les fibres synthétiques

Les polyamides (PA) ou nylons ont été parmi les premiers polymères à être utilisés pour des applications sous forme de fibres que ce soit pour du textile, des tapis ou en renforcement des pneus^[29]. Cependant, depuis les années 70, c'est le polyester qui est devenu le polymère synthétique le plus utilisé dans l'industrie textile.

Les polyamides sont des fibres synthétiques et potentiellement recyclables^[30]. La première fibre de polyamide commerciale était du Nylon 6-6 introduit par Dupont en 1938. En 2016, sur les 7,8 millions de tonnes de polyamide produites, le nylon 6 représentait une part de 4,4 millions de tonnes et le nylon 6-6 une part de 3,4 millions de tonnes^[21]. Ce sont les deux fibres polyamides les plus utilisées dans le domaine textile. Il existe aussi les polyamides aromatiques connus sous le nom de polyaramide tel que les fibres de Kevlar ou de Nomex produites par Dupont.

Les propriétés des fibres de polyamide nylon 6, nylon 6-6, Kevlar et Nomex sont présentées dans le Tableau I-1^[21].

Fibre	Allongement (%)	T _f (°C)	Reprise en humidité
Nylon 6	23 – 50	213 – 220	4 – 4,5
Nylon 6-6	26 – 32	249 – 260	
Kevlar	8 – 20	500	3,0
Nomex	20 – 30	390	3,5

Tableau I-1 : Propriétés des fibres polyamide

Compte-tenu de ces propriétés, les fibres de polyaramide sont utilisées pour des applications dans l'aérospatiale ou militaires alors que les fibres en nylon sont utilisées pour des produits textiles tels que de la lingerie, des gants ou des chaussettes par exemple^[21].

Le polyester est la fibre textile la plus produite au monde et représente 70 % des fibres synthétiques utilisées dans le domaine de l'habillement : elle est retrouvée sous le nom de Tergal, Dacron, Mylar ou Alcantara^[31]. Le polyester le plus utilisé dans le domaine textile est le Polyéthylène Téréphthalate (PET) dont les propriétés sont présentées dans le Tableau I-2^[21].

Fibre	Allongement (%)	T _f (°C)	Reprise en humidité
PET	20 – 30	255 – 265	0,4 %

Tableau I-2 : Propriétés des fibres de PET

Les fibres de PET sont communément utilisées dans les vêtements, mais aussi pour des applications de cordes et du textile d'ameublement ou industriel.

1.1.2.3. Mise en forme des textiles

1.1.2.3.1. Textiles tricotés

Les textiles tricotés sont constitués de mailles que l'on peut aussi appeler boucles et se fabriquent à partir d'un même fil^[32]. La structure d'un textile tricoté est schématisée sur la Figure I-4.

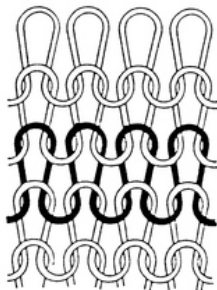


Figure I-4 : Représentation des mailles d'un textile tricoté

Les propriétés d'un textile tricoté vont dépendre du fil choisi (structure et longueur) mais aussi de la taille des mailles.

1.1.2.3.2. Textiles tissés

Pour le tissage d'un textile, il est nécessaire d'utiliser deux fils qui sont entrelacés perpendiculairement comme schématisé sur la Figure I-5^[33].

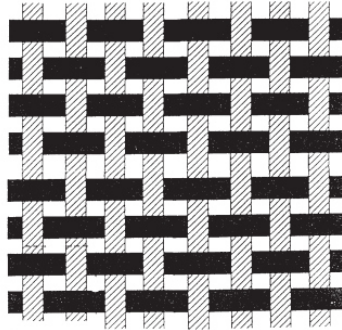


Figure I-5 : Représentation de la structure entrelacée d'un textile tissé

Les propriétés d'un textile tissé dépendent des fils utilisés qui peuvent être différents pour apporter de nouvelles propriétés, de la distance entre les fils et du nombre de fils au centimètre (densité de tissage du tissu).

1.1.2.3.3. Textiles non tissés

Un textile non tissé est un textile dont les fibres (naturelles ou synthétiques) sont aléatoirement disposées au moment de sa fabrication^[34]. La mise en forme peut se faire mécaniquement, thermiquement ou par voie solvant et ne demande qu'une seule étape entre le matériau de départ et le produit fini. Les propriétés du textile non tissé dépendent de la méthode utilisée ainsi que du matériau de départ. Ils sont beaucoup utilisés dans l'industrie textile pour des applications technique (masque barrière, filtration..) ou dans le domaine du textile jetable.

1.1.3. Les différentes méthodes d'enduction

L'objectif de l'enduction sur des tissus est d'ajouter de la valeur au produit fini sans pour autant perdre les propriétés intrinsèques du textile^[21,35,36]. Différentes méthodes existent pour enduire des fils et des tissus et elles permettent d'obtenir une couche uniforme d'enduction avec les propriétés désirées. Toutes les techniques peuvent être réalisées sur des tissus et la solution d'enduction doit être choisie en fonction du type de tissu et des propriétés désirées.

1.1.3.1. Enduction par trempage

La méthode d'enduction par trempage consiste à tremper le tissu ou le fil dans un bain contenant une solution d'enduction de faible viscosité. La fixation sur le tissu est possible grâce aux interactions solution-tissu et à la force capillaire. Il est possible de réaliser l'enduction en une étape (ou plusieurs étapes successives) de trempage (Figure I-6-a) ou en continu à l'aide d'un rouleau (Figure I-6-b). L'épaisseur de la couche n'est pas contrôlée par cette méthode.

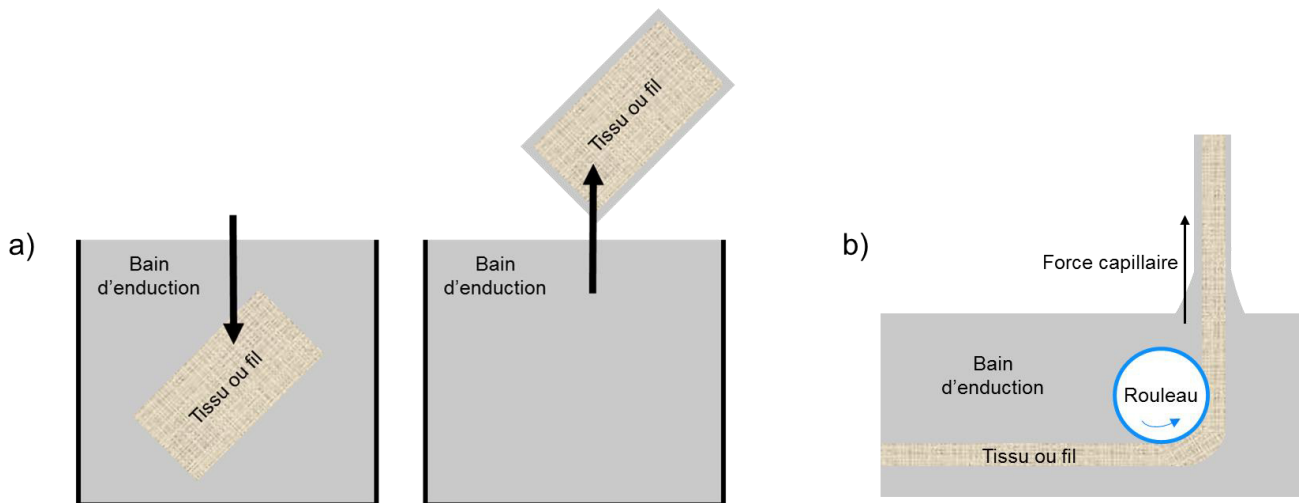


Figure I-6 : Enduction par trempage a) en discontinu et b) en continu

1.1.3.2. Enduction au rouleau ou foulardage

La méthode de foulardage est une amélioration de la méthode par enduction. Le tissu ou fil est d'abord trempé dans le bain d'enduction puis il passe entre des rouleaux (Figure I-7). L'ajout de rouleaux de compression après l'enduction permet d'améliorer l'adhésion et de déterminer l'épaisseur de la couche d'enduit. La distance entre les rouleaux doit être légèrement supérieure ou égale à l'épaisseur du tissu ou au diamètre du fil afin d'aplatir l'enduit, mais sans abîmer le textile et perdre ses propriétés mécaniques.

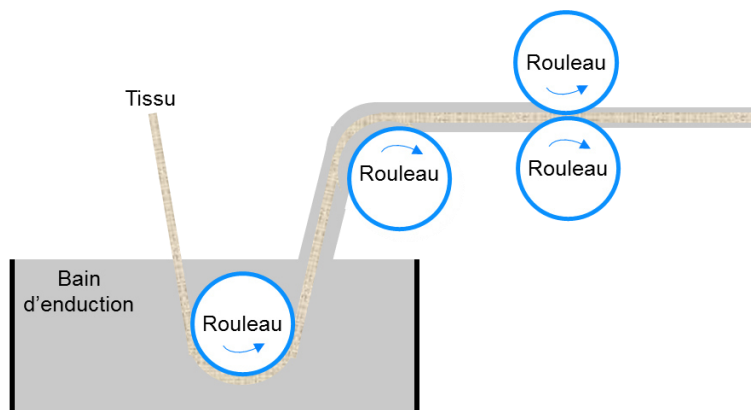


Figure I-7 : Méthode de foulardage

1.1.3.3. Enduction au couteau

La méthode d'enduction au couteau permet de contrôler l'épaisseur de la couche d'enduction selon la tension appliquée sur le tissu, de l'angle du couteau ainsi que de la hauteur à laquelle il est placé. Le couteau permet d'enlever un excès de la couche d'enduction déposée sur le tissu en mouvement (Figure I-8). Cette méthode nécessite une solution avec une viscosité assez élevée d'environ $2 - 3 Pa \times s$ pour que la solution ne coule pas, mais pas non plus trop élevée, car cela pourrait créer des défauts dans la couche d'enduction^[37].

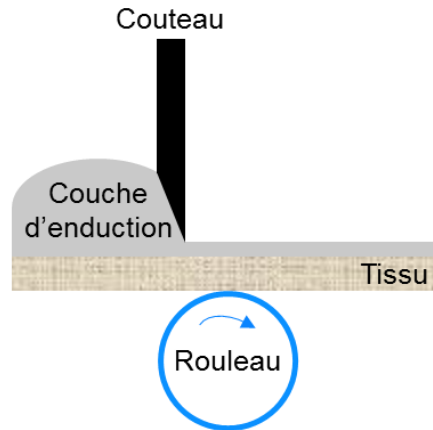


Figure I-8 : Méthode d'enduction au couteau

1.1.3.4. L'enduction par impression sur le tissu

L'enduction par impression permet de déposer la solution d'enduction sur le tissu en formant un motif. La solution d'enduction est reliée à la tête d'impression qui se déplace sur le tissu en déposant une couche d'enduit (Figure I-9). L'intégralité du tissu n'est pas enduite et la précision du motif dessiné dépend de la largeur de la tête d'impression. Pour cette méthode^[38], la viscosité de la solution doit être de l'ordre de $1 - 2 mPa \times s$.

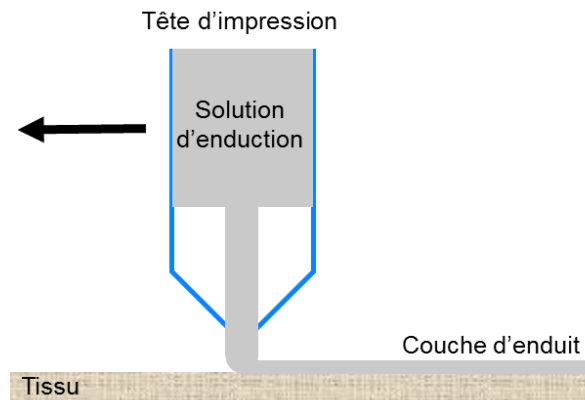


Figure I-9 : Méthode par impression sur le tissu

1.2. Préparation de textiles conducteurs

Au sein des textiles intelligents, les textiles conducteurs ont suscité beaucoup d'intérêt scientifique ces 30 dernières années pour des applications dans le domaine médical, du sport ou militaire^[39]. Les matériaux conducteurs peuvent être introduits sur le tissu par enduction, par placage métallique, par impression, ou par d'autres méthodes de traitement de surface mais aussi par synthèse de fibres métalliques ou de polymères conducteurs qui sont ensuite mis sous forme de textiles. Il est aussi possible d'intégrer des fibres ou des fils conducteurs dans un textile conventionnel durant sa préparation par tissage ou tricotage ou après par broderie^[40].

Les propriétés du textile dépendent de la conductivité obtenue comme présentés sur la Figure I-10. On peut parler de textile conducteur électrique à partir d'une conductivité de $10^{-2} S/cm$.

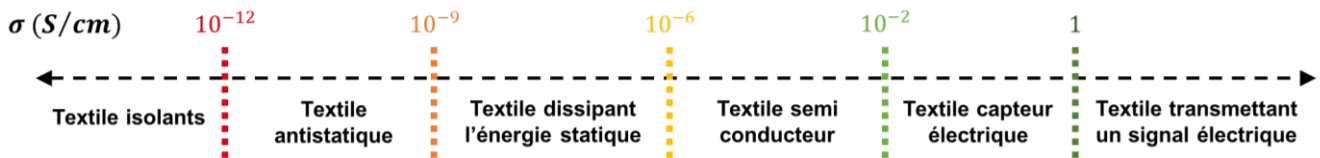


Figure I-10 : Propriétés des textiles selon la conductivité obtenue en S/cm^[41]

Les méthodes de préparation des textiles conducteurs par modification de tissus ou de fils sont présentées après.

1.2.1. Grandeurs utilisées pour caractériser un textile conducteur

Il existe plusieurs grandeurs qui permettent de caractériser un textile conducteur (fil ou tissu), chacune étant reliée à la conductivité par un paramètre géométrique. Nous avons choisi de comparer les textiles en fonction de leur conductivité électrique qui est l'unité du système international et donc de convertir, si nécessaire, les valeurs de la littérature. Les grandeurs ainsi que leur conversion en S/cm sont présentées ci-dessous :

- La résistivité ρ en $\Omega.cm$ représente la capacité d'un matériau à s'opposer à la circulation du courant électrique : c'est l'inverse de la conductivité σ en S/cm (Équation I-1).

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{Équation I-1}$$

- La résistance de surface R_S en Ω/sq ne prend pas en compte l'épaisseur d'un matériau et permet de caractériser uniquement les propriétés électriques de surface du matériau (Équation I-2).

$$\sigma = \frac{1}{R_S \times e} \quad \text{Équation I-2}$$

Avec e l'épaisseur du tissu ou du fil en cm.

- La résistance de longueur R_l en Ω/cm correspond à la résistance d'un matériau pour une longueur donnée et ne prend pas en compte l'épaisseur de celui-ci (Équation I-3).

$$\sigma = \frac{1}{R_S \times S} \quad \text{Équation I-3}$$

Avec S la section du tissu du fil analysé en cm^2 .

1.2.2. Textiles conducteurs contenant des métaux

Une des méthodes les plus simples pour réaliser un textile conducteur est d'utiliser des matières métalliques sous la forme de fils suffisamment fins et de les intégrer dans le textile lors de l'étape de tissage ou de tricotage^[42,43]. Les matériaux métalliques le plus souvent utilisés sont l'argent ($62 \times 10^4 S/cm$), l'inox ($1 \times 10^4 S/cm$), le nickel ($14 \times 10^4 S/cm$) ou le cuivre ($58 \times 10^4 S/cm$)^[44]. Par exemple, un tissu tissé avec un fil de polyester autour duquel est entouré un fil d'acier a une conductivité de $6,7 S/cm$ ^[45]. On obtient des conductivités élevées pour les tissus en insérant des fils métalliques mais sa flexibilité diminue et sa masse augmente fortement^[40]. Afin d'améliorer les propriétés mécaniques des tissus, il est possible de déposer des suspensions de nanoparticules métalliques (cuivre, argent ou nickel par exemple) directement à la surface du tissu ou de la fibre par enduction ou par impression jet d'encre si l'on ne veut pas recouvrir toute la surface.

1.2.2.1. Préparation par enduction

Cho et al^[46] ont travaillé sur deux tissus de polyester conducteurs commerciaux réalisés par placage métallique de cuivre et nickel, le Ripstop et le Mesh. L'épaisseur de la couche de métal déposée à la surface est de $2 \mu m$ pour les deux tissus, mais celle-ci s'écaille facilement lors de l'utilisation du tissu ou du lavage. Afin de protéger la couche métallique, les tissus ont été recouverts d'un scotch de polyuréthane (PU) commercial de $0,11 mm$ d'épaisseur. Avec deux couches protectrices de PU, la conductivité diminue uniquement de $2400 S/cm$ à $1300 S/cm$ après dix cycles de lavages alors que sans protection, à même conductivité initiale, la conductivité est en dessous du seuil de détection après cinq cycles.

Des nanofils d'argent ont été déposés à la surface de fils de nylon, de polyester et de coton préalablement traités^[47] (Figure I-11).



Figure I-11 : Procédé d'enduction des nanofils d'argent pour l'obtention des fils conducteurs (adapté de Atwa et al^[47])

Les nanofils d'argent de diamètre 35 nm et de longueur 15 μm ont été dispersés dans l'éthanol (suspension commerciale de Blue Nano Inc). Les tissus ont ensuite été immergés de façon instantanée dans la suspension puis séchés à 150 °C pendant 30 min. Les nanofils d'argent de la suspension sont hydrophiles ce qui permet d'avoir une bonne affinité avec le coton et d'atteindre une conductivité de 289 S/cm. Par contre, un traitement est nécessaire pour le polyester et le nylon afin de les rendre plus hydrophiles pour ensuite atteindre des conductivités respectives de 94 et 81 S/cm. Une quantité de nanofils de 1,07 mg/m a été déposée sur le tissu de nylon.

1.2.2.2. Préparation par impression jet d'encre

Il est possible de préparer des encres conductrices à partir de précurseurs métalliques et d'imprimer ensuite un circuit conducteur à la surface du tissu.

Avant d'arriver à l'étape d'impression, Zhang et al^[48] ont développé une encre de cuivre (II) par un mélange de sulfates de cuivre(II) pentahydraté dans l'eau avec du 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide et du polyéthylène glycol. Ils ont ensuite déposé la suspension sur un tissu en coton à l'aide d'un pinceau (4 ou 5 couches). Afin d'obtenir du cuivre métallique, le motif de tissu enduit a été réduit par l'acide ascorbique (réducteur doux) ou le borohydrure de sodium (NaBH_4 , réducteur fort) comme présenté sur la Figure I-12. Avec le NaBH_4 , l'épaisseur de la couche de cuivre métallique est de 1,5 μm pour une conductivité du tissu d'environ 300 S/cm.



Figure I-12 : Illustration schématique de la métallisation au cuivre d'un tissu de coton par Zhang et al.^[48] : (A) préparation de la solution ionique de cuivre (II), (B) réalisation du motif en cuivre (II), (C) dépôt du cuivre et (D,E) motif de cuivre préparé à partir d'un agent réducteur doux (acide ascorbique) ou fort (NaBH_4), respectivement.

Afin d'avoir un motif d'impression plus précis sur les tissus, le dépôt se fait à l'aide d'une buse d'impression et des encres d'argent aqueuses sont utilisées.

Sur un tissu de polyester tricoté, Shahariar et al.^[49] ont imprimé un circuit conducteur avec une encre d'argent aqueuse de viscosité 11 mPa.s à 25 °C développée par Liquid X Printed Metal. Sous l'effet de la chaleur à 140 °C, l'argent métallique a été formé par réaction entre un composé aminé (diaminopropane ou diaminoéthane) et le sel d'argent (concentration entre 10 et 30 % volumique) (Figure I-13).

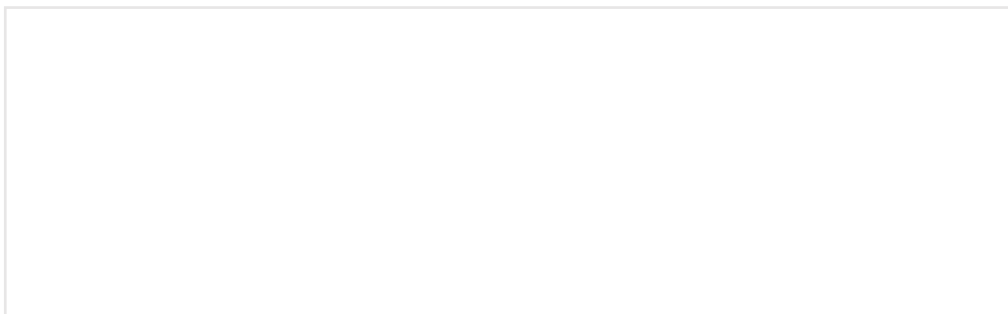


Figure I-13 : a) Formation de l'argent métallique par réaction de l'amine organométallique sous l'effet de la chaleur, b) Procédé d'impression avec encre d'argent réactive^[49]

Après 6 passages d'impression, ils ont obtenu une conductivité de l'ordre de 100 S/cm. Les auteurs ont observé une augmentation de la conductivité électrique du tissu en fonction de l'allongement entre 0 et 20 % puis un plateau jusqu'à 120 % et ensuite, ils ont observé une perte de conductivité due à la dégradation du tissu jusqu'à sa rupture à 180 % d'allongement (Figure I-14).

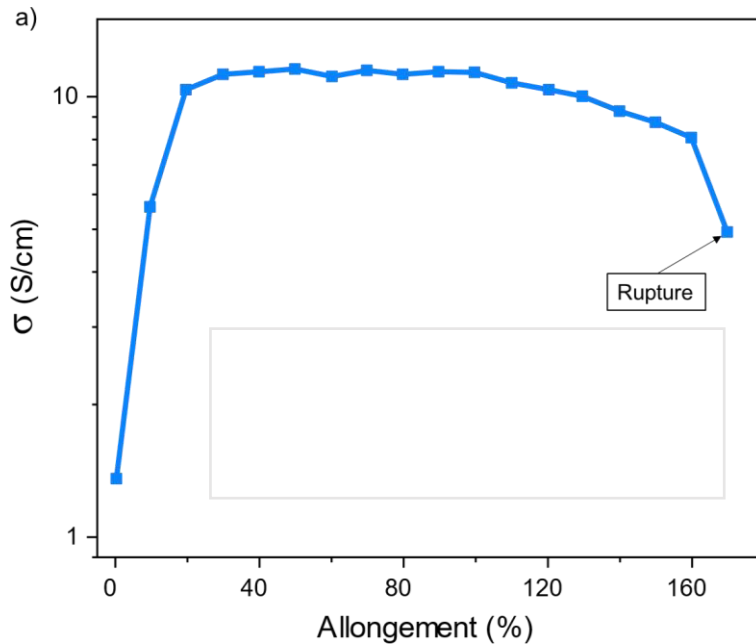


Figure I-14 : a) Augmentation de la conductivité en fonction de l'allongement, b) images de microscopie optique du tissu conducteur sous tension mécanique (adapté de Shaharia et al^[49])

Ils expliquent l'augmentation de la conductivité par le rapprochement des nœuds de tricotage permettant une plus grande densité de contacts des fibres enduites d'argent.

Une suspension aqueuse de nitrate d'argent (76 % massique) a été imprimée sur un tissu tissé de polyester puis réduite par une solution d'acide ascorbique à 55 % massique^[50,51]. L'impression du nitrate d'argent a été répétée trois fois et celle du réducteur 6 fois pour obtenir une conductivité d'environ 280 S/cm pour une épaisseur entre 85 et 500 nm.

Pour améliorer l'impression des encres conductrices sur le tissu, il est possible de prétraiter la surface du tissu pour réduire les aspérités de surface avec des copolymères ou des nano fibrilles de cellulose.

Quatre substrats textiles différents (du polyester, du coton, un mélange tissé polyester/coton et un mélange laine/coton) ont été prétraités par l'Appretan© N95 qui est un agent de liaison commercial composé d'un copolymère acrylate en suspension aqueuse. Une suspension d'argent à 22 % massique préparée par réaction entre de l'acétate d'argent, de l'hydroxyde d'ammonium et de l'acide formique a ensuite été imprimée sur les tissus^[52]. Après huit

passages d'impression, des conductivités de 390 S/cm pour le polyester, 46 S/cm pour le coton, 24 S/cm pour le polyester/coton et 34 S/cm pour la laine/coton ont été obtenues. Un tissu de coton a aussi été prétraité par 12 couches de nanoparticules de poly(styrene-co-divinylbenzene) fonctionnalisées avec des fonctions hydroxyles. Le tissu a ensuite pu être enduit par des formulations d'encre composites préparé à partir d'une suspension concentrée commerciale de graphène à 8 % massique stabilisée par un tensioactif non ionique (suspension BS8 de BGT Materials Limited) et d'une solution commerciale de nanoparticules d'argent à 30 – 35 % massique (SA-Ag de Sigma Aldrich)^[53]. Une formulation à 90 % massique en solution d'argent et 10 % massique en suspension de graphène a été utilisée pour imprimer six couches sur le tissu. Une conductivité d'environ 17 S/cm est obtenue. Le graphène permet d'obtenir une percolation efficace du dépôt d'argent à la surface du tissu grâce à sa grande surface spécifique (valeur théorique d'environ $2600 \text{ m}^2/\text{g}$). Un troisième type de pré-traitement sur le tissu de coton est possible avec des nano fibrilles de cellulose^[54]. Un motif a été imprimé avec une encre d'argent aqueuse (NBSIL-MU01 de Mitsubishi Paer GmbH) concentrée à 15 % massique en argent et de viscosité $2,3 \pm 0,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ sur le tissu prétraité. Une conductivité de 15,7 S/cm a été obtenue pour une quantité d'argent déposée de $8,1 \text{ g}/\text{m}^2$ (Figure I-15).

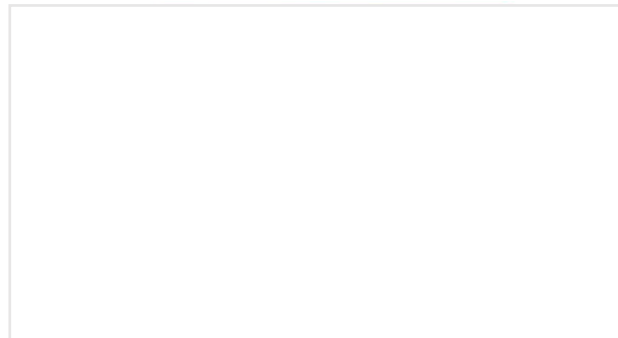


Figure I-15 : Circuit électrique imprimé de façon précise sur un tissu de coton avec une encre d'argent^[54]

1.2.2.3. Structures organométalliques

Bien que les revêtements métalliques sur les tissus soient très conducteurs, ils sont aussi peu perméables aux gaz, car les métaux ne sont pas poreux ce qui rend les tissus peu respirants^[55]. Il a donc été envisagé d'utiliser des structures organométalliques (MOFs) qui ont une très grande porosité pouvant aller jusqu'à environ $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[56]. Ce sont des solides poreux cristallins constitués de nanoparticules métalliques et d'un liant organique (Figure I-16)^[57].

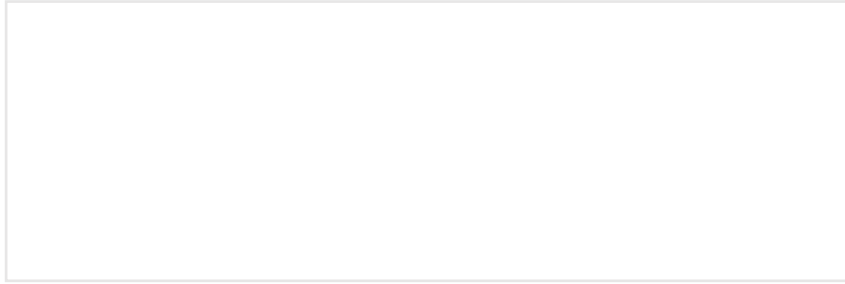


Figure I-16 : Synthèse d'une structure organométallique (MOF)^[57]

Il est possible de synthétiser des MOFs conducteurs en utilisant une structure π -conjuguée pour le liant organique^[58]. Afin d'obtenir des tissus plus respirants tout en conservant la conductivité, Smith *et al*^[59] ont synthétisé deux MOFs conducteurs à la surface d'un tissu de coton : le $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexahydroxytriphenylene})_2$ (Ni_3HHTP_2) ou le $\text{Ni}_3(2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene})_2$ (Ni_3HITP_2) (Figure I-17) qui ont respectivement des porosités de $421 \text{ m}^2/\text{g}$ et $340 \text{ m}^2/\text{g}$.

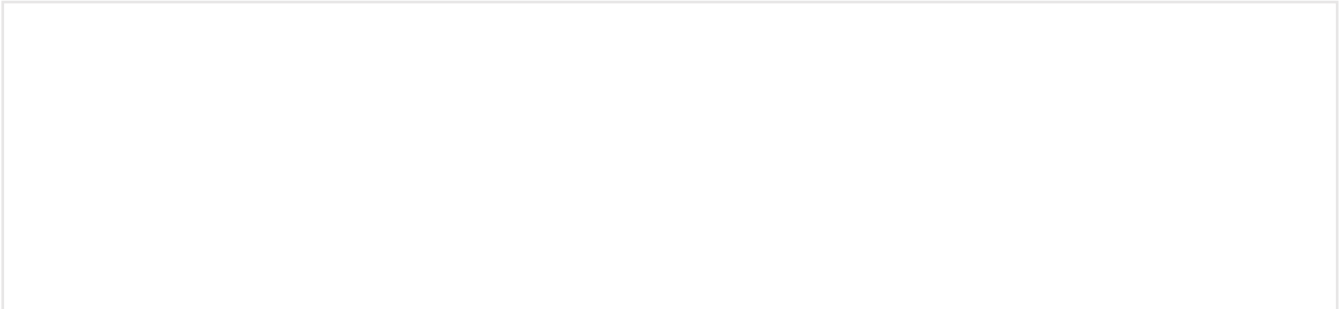


Figure I-17 : a) MOF à base nickel HHTP, b) MOF à base nickel HITP et leurs configurations spatiales^[58]

Ils ont mesuré des conductivités de $1,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ pour le Ni_3HHTP_2 et de $0,7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ pour le Ni_3HITP_2 qui sont conservées lorsque le tissu est étiré, tordu ou plié. De plus, l'ajout des MOFs à la surface du tissu de coton permet d'améliorer sa porosité qui passe à $0,3 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le tissu de coton seul à $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$ avec le Ni_3HHTP_2 et à $6,8 \text{ m}^2/\text{g}$ avec le Ni_3HITP_2 . Cependant, les conductivités sont bien plus faibles que celles enregistrées avec les charges métalliques discutées précédemment ($\gg 10 \text{ S/cm}$).

1.2.3. Textiles conducteurs contenant des polymères conducteurs

Traditionnellement, les polymères sont des matériaux isolants. Depuis le prix Nobel décerné à Alan J. Heeger, Alan MacDiarmid, et Hideki Shirakawa en 2000 pour la découverte du polyacétylène conducteur par dopage aux halogènes, plusieurs études ont été menées sur la synthèse des polymères conducteurs et les applications possibles^[60]. Le point commun de la structure chimique des polymères conducteurs est la présence d'un système conjugué, c'est-à-dire l'alternance entre simples et doubles liaisons. Le Tableau I-3 rassemble les

polymères conducteurs les plus communs qui sont le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI), le polythiophène (PTh) et le poly(3,4-éthylendioxythiophène) (PEDOT) qui est le plus étudié des dérivés du PTh dû à sa conductivité importante (4700 S/cm). Pour des raisons commerciales, le PEDOT est polymérisé en présence du polyélectrolyte poly(styrene sulfonate) (PSS) et le composite PEDOT:PSS est ainsi dispersable dans l'eau^[61].

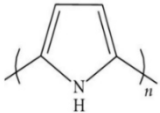
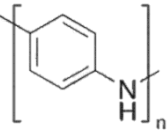
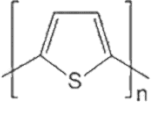
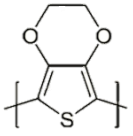
Polymère	Conductivité (S/cm)	Structure chimique
PPy	2000	
PANI	112	
PTh	560	
PEDOT	4700	

Tableau I-3 : Conductivités et structures générales des polymères conducteurs électroniques intrinsèques les plus communs^[60]

Une suspension aqueuse commerciale de PEDOT:PSS (PH 1000 de Clevios) a été utilisée pour l'enduction de fils de soie en présence d'un tensioactif Zonyl FS-300^[62,63], d'un tissu de coton^[64] et d'un tissu tricoté avec des fibres polyamide et de Lycra (composé à au moins 85 % de polyuréthane)^[65]. Les conductivités obtenues étaient respectivement de 70 S/cm, de 8×10^{-4} S/cm et de 14 S/cm. Un mélange de PEDOT:PSS (5 % massique) et de 1 % volumique de PEG ($M_w = 400$ g/mol) a aussi été utilisé pour enduire du tissu de coton^[66] et la conductivité du tissu était de 83 S/cm pour une épaisseur de couche de polymères de 0,45 mm et une masse déposée de 2,2 mg par cm² après 25 cycles d'enduction.

Bien que le PEDOT : PSS soit le polymère conducteur le plus utilisé actuellement, des travaux ont été réalisés avec le PPy^[67,68]. Xu et al^[69] ont par exemple travaillé sur la polymérisation in situ de PPy sur un tissu de coton. Une conductivité de 6,15 S/cm a été obtenue correspondant à une augmentation de la masse du tissu de 46,2%.

L'utilisation de polymères conducteurs permet d'obtenir des conductivités élevées (entre 5 et 80 S/cm) et celles-ci sont conservées lors de l'allongement du textile^[62,63]. Cependant, l'enduction nécessite d'acheter des suspensions commerciales qui sont

coûteuses (164€ pour 25g de suspension de PEDOT:PSS à 3-4% dans l'eau chez Sigma Aldrich^[70]).

1.2.4. Textiles conducteurs contenant du noir de carbone

Le noir de carbone est issu de la combustion incomplète de produit organique, il est produit en grande quantité par l'industrie pétrolière^[71]. Sous forme de poudre, il a une conductivité de $4 - 5 \text{ S/cm}$ ^[72].

Gültekin et al^[73] ont enduit un tissu de coton tissé avec une suspension à 0,5% massique en noir de carbone (particules avec un diamètre de 10 - 20 nm) et 10 % massique de tensioactif anionique DELTA-DC 4242 préparée sous ultrasons pendant 30 min. Le tissu a été immergé dans la suspension pendant 5 min puis séché à l'étuve pendant 10 min. Après cinq cycles d'immersion, une quantité de noir de carbone de 8 g/m^2 a été déposée pour une conductivité de $1,7 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$.

1.2.5. Textiles conducteurs contenant des nanotubes de carbone (NTC)

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima^[74], les nanotubes de carbones (NTC) ont intéressé un grand nombre de chercheurs pour des applications dans le domaine médical, des composites, des matériaux intelligents et de la biologie grâce à d'excellentes propriétés^[75]. En effet, ils possèdent une grande rigidité mécanique ($\sigma_{rupture} = 11 - 63 \text{ GPa}$) due aux nombreuses liaisons covalentes C-C mais aussi des bonnes conductivités thermiques ($2000 - 3000 \text{ W/mK}$) et électriques (une centaine de S/cm sous forme de fibres)^[76,77]. Ils ont été incorporés à des matrices polymères afin de créer des composites à haute valeur ajoutée^[78,79] et incorporés dans des textiles pour les rendre conducteurs.

Des fils de coton ont été enduits par une suspension de NTCs à 10 % massique stabilisée à l'aide d'un tensioactif (Nafion)^[80] ou par une suspension de NTCs stabilisée par de l'alcool polyvinylique^[81]. Dans le premier cas, la conductivité du fil de coton enduit était de $2,8 \text{ S/cm}$ avec une contrainte à la rupture de 90 MPa et un allongement à la rupture de 25 % contre 40 MPa et 38 % pour le fil de coton seul. En présence d'alcool polyvinylique, la conductivité du fil de coton était de $0,1 \text{ S/cm}$ pour un dépôt massique sur le fil de 72,9 %.

La suspension de NTCs avec de l'alcool polyvinylique a aussi été utilisée pour l'enduction de fil de soie, de laine/nylon et de polyester^[81]. La conductivité des fils ainsi que la quantité déposée ont été mesurées et les résultats sont résumés dans le Tableau I-4.

Fils	Conductivité (S/cm)	Quantité ajoutée (%)
Soie	0,63	158
Laine/Nylon	0,004	56,3
Polyester	3,6	250

Tableau I-4 : Conductivité des différents fils utilisés et la quantité de NTC : PVA déposée^[81]

La conductivité obtenue a augmenté avec la quantité de NTCs déposée sur le fil : la conductivité la plus grande (3,6 S/cm) obtenue sur le polyester correspond au dépôt massique le plus important.

Afin d'améliorer l'affinité des NTCs pour un tissu de coton et la stabilité de la suspension aqueuse correspondante, Cui et al^[82] ont utilisé le TSiPD⁺ (Figure I-18), un tensioactif avec un nombre élevé (douze) de groupements silanol. La réaction de déshydratation-condensation a permis l'immobilisation des NTC à la surface du tissu : elle a eu lieu à la fois entre les groupements silanol et les groupements hydroxyles du coton (formation de liaison Si-O-C) mais aussi entre les groupements silanol (formations de liaisons Si-O-Si).

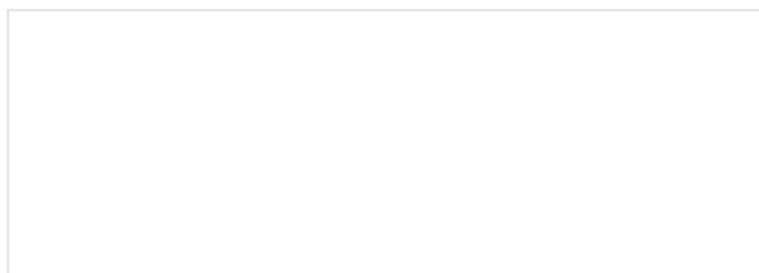


Figure I-18 : Structure chimique du tensioactif TSiPD⁺^[82]

La quantité de NTC déposée sur le tissu a augmenté en continu avec le nombre de cycles d'enduction (Figure I-19, courbe bleue). Pour la conductivité (Figure I-19, courbe rouge), l'augmentation a été importante durant les dix premiers cycles d'enduction puis elle a augmenté plus lentement entre les cycles 10 et 20 de façon proportionnelle à la quantité déposée.

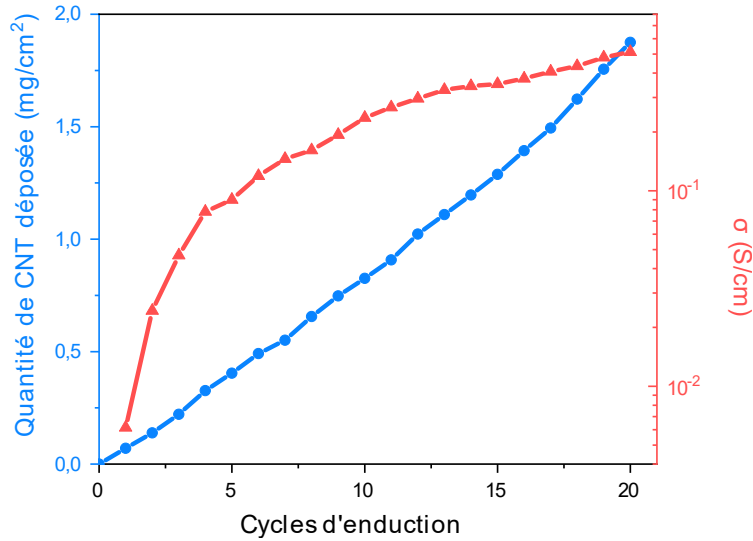


Figure I-19 : Evolution de la quantité de nanotubes déposée (bleu) et de la conductivité en fonction du nombre de cycle d'enduction (adapté de Cui et al^[82])

Pour 10 cycles d'enduction, une conductivité de 0,24 S/cm a été mesurée pour 0,8 mg/cm² de CNT déposés et pour 15 cycles d'enduction, une conductivité de 0,36 S/cm a été mesurée pour une quantité déposée de 1,3 mg/cm². Le rapport entre la masse déposée et la conductivité est de 0,3 après 10 et 15 cycles. Après 20 cycles d'enduction, la conductivité du tissu a atteint 0,5 S/cm. Elle était d'environ 6×10^{-3} S/cm après le premier cycle d'enduction.

Pour éviter plusieurs cycles d'enduction, Ye et al^[83] ont préparé des fils de soie conducteurs à partir d'un mélange composite de fibres de soie et de nanotubes de carbone (Figure I-20-a).

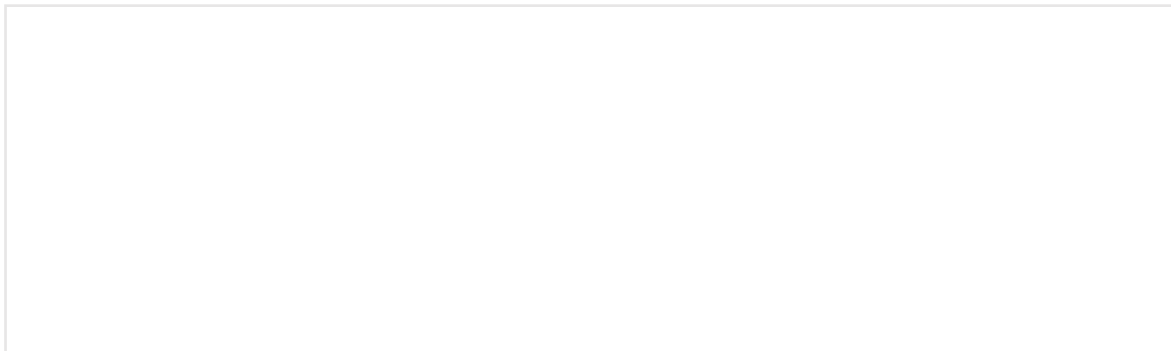


Figure I-20 : a) Préparation des fibres de soie enduites de NTC et procédé de filage, b) Tissage du fil de soie/NTC conducteur dans un tissu^[83]

Ils ont mélangé les NTCs dispersés dans l'hexafluoro isopropanol (HFIP) à 1 % massique avec des fibres de soie *bombyx mori* pendant deux jours à 60°C. Les fibres de soie sont partiellement solubles dans l'HFIP, ce qui augmente leur porosité de surface et a donc permis l'adsorption des NTC^[84]. Après séchage, une conductivité de 160 ± 60 S/cm a été mesurée sur les fibres. Les fibres de soie contenant des NTCs ont ensuite été filées selon une structure

hélicoïdale entortillée. Aucune désorption des NTC ni aucune perte de conductivité ($163 \pm 52 \text{ S/cm}$ après lavage) n'a été observée sur les fils après agitation dans l'eau pendant 1h. Ceux-ci ont ensuite pu être brodés sur un tissu (Figure I-20-b). Cette méthode a permis d'obtenir une bonne conductivité et un tissage d'un fil conducteur dans le tissu mais en utilisant un solvant organique toxique (l'HFIP).

L'enduction des nanotubes de carbone sur des fils et des tissus a permis d'obtenir des résultats de conductivité élevée (entre 0,004 et 4 S/cm). Cependant les nanotubes de carbone sont chers (une centaine d'euros le gramme sur Sigma Aldrich). Il est possible de faire un parallèle entre les nanotubes de carbone et le graphène. Le graphène et ses dérivés sont présentés dans la partie 2 et les textiles contenant du graphène ou des dérivés de graphène sont présentés dans la partie 3 de cette étude bibliographique.

2. Le graphène et ses dérivés

Le graphène est un cristal bidimensionnel de feuillets graphitiques individualisés et a suscité un intérêt croissant dans le monde scientifique depuis sa découverte par A. K. Geim et K.S Novoselov à l'université de Manchester en 2004^[85,86]. Comme présenté dans la première partie, lorsqu'il est mis en suspension, il présente un grand intérêt pour l'enduction de matériaux textiles (tissus ou fils) afin de les rendre conducteurs. Il est aussi possible de modifier chimiquement le graphène pour obtenir de nouvelles fonctionnalités et envisager un greffage chimique sur le fil de coton. Ce chapitre sera consacré aux principales méthodes d'obtention du graphène et à ses propriétés.

2.1. Le graphite

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). C'est un minerai gris-noir qui existe à l'état naturel, mais qui peut aussi être synthétisé.

Le graphite possède une structure lamellaire composée de feuillets plans d'atomes de carbone (aussi appelés feuillets de graphène) liés entre eux par des liaisons faibles de type Van der Waals. Les feuillets sont espacés de 0,3354 nm les uns des autres. Deux organisations d'empilement de feuillets sont stables thermodynamiquement : ABA (empilement de Bernal) ou ABC (empilement rhomboédrique), comme présenté sur la Figure I-21^[87].

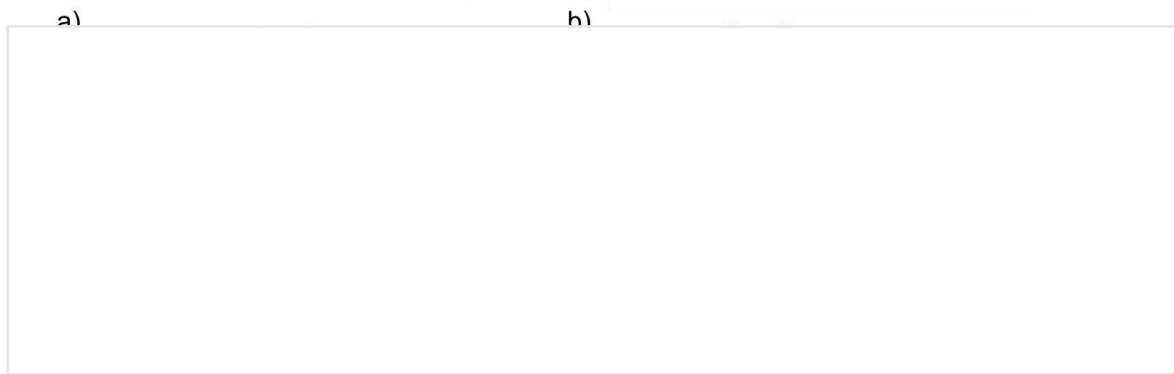


Figure I-21 : Empilement de feuillets de graphène dans le graphite : a) empilement de Bernal (ABA) et b) empilement rhomboédrique (ABC)

L'empilement de Bernal est vu comme la configuration semi-métallique du graphite alors que l'empilement rhomboédrique est associé à une configuration type semi-conducteur.

La Chine est le plus gros producteur de graphite naturel dans le monde avec environ 70 % de la production mondiale en 2016^[88]. Il existe sous trois formes, le graphite monocristallin (aussi appelé graphite amorphe), le graphite en paillettes et le graphite en veine (ou graphite en masse). En plus de l'existence abondante de minerai de graphite sur la planète, il est aussi possible de synthétiser du graphite à grande échelle par graphitisation (Pyrolyse à ~ 3 000 °C de coke de pétrole, de goudron de houille ou de bitume calciné)^[89].

Le prix du graphite dépend de sa qualité (taille des feuillets, pureté). Pour du graphite d'origine naturelle, les prix étaient de l'ordre de 700 US\$/tonne en 2010 alors que pour du graphite synthétique, les prix étaient de l'ordre du millier de dollars par tonne en 2010^[90]. Le prix abordable du graphite naturel en fait donc un bon candidat pour l'obtention de graphène.

2.2. Propriétés et voies d'obtention du graphène

Le graphène est défini comme une monocouche de carbone sp^2 organisée en nid d'abeilles. Les atomes de carbone sont à une distance de 0,142 nm les uns des autres^[91,92] (Figure I-22).

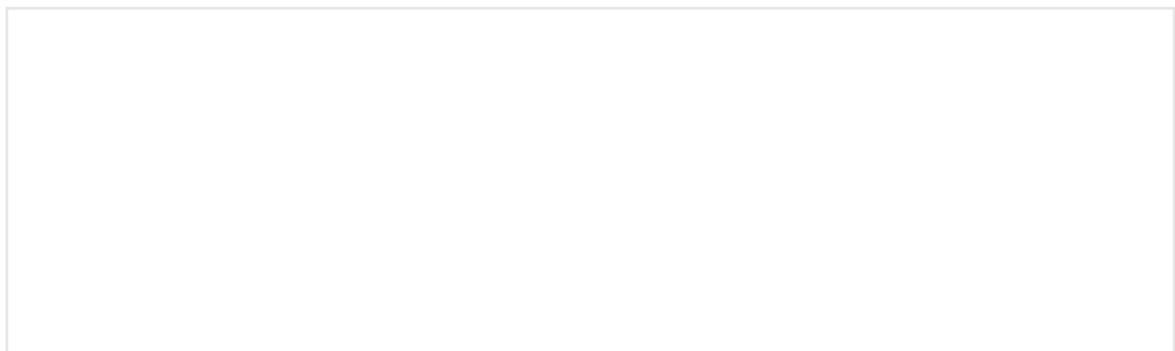


Figure I-22 : Représentation d'un feuillet de graphène^[92].

2.2.1. Caractéristiques physicochimiques du graphène

Le graphène possède des propriétés exceptionnelles telles que :

- Un module de Young d'environ 1000 *GPa* et une limite à la rupture de 130 *GPa*^[93].
- Un module d'élasticité élevé de 0,25 *TPa*^[94].
- Une conductivité thermique élevée de 5000 *W.m⁻¹.K⁻¹*, plus de dix fois supérieure à celle du cuivre (400 *W.m⁻¹.K⁻¹*)^[95].
- Une très grande surface spécifique théorique de $\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$ (1 g de graphène permettrait de recouvrir l'intégralité d'un terrain de foot)^[96].
- Une imperméabilité totale aux gaz dont l'hélium^[97,98].
- Un potentiel zêta négatif d'environ -50 mV dans l'eau^[99].
- Une énergie de surface d'environ 70 *J/m²* ^[100,101].
- Une mobilité électronique d'environ 2 000 000 *cm².V⁻¹.s⁻¹* soit 200 *S.m²/C* ce qui est 4 500 fois plus élevée que celle du cuivre^[102].
- Une conductivité électrique théorique pour un feuillet de $10^7\text{--}10^8 \text{ S/cm}$ ^[103] et d'environ 250 *S/cm* sous forme de poudre compactée à 5 *MPa*^[3,4,104].

De plus, le graphène est un matériau flexible avec des propriétés de transparence optique intéressantes (un mono feuillet absorbe environ 2 % de lumière visible et un empilement de 5 feuillets va en absorber environ 11 %) ^[105,106].

Il existe deux stratégies pour préparer des mono feuillets de graphène : la synthèse chimique (approche « *Bottom Up* ») et l'exfoliation du graphite (approche « *Top Down* ») (Figure I-23).



Figure I-23 : Différentes voies d'obtention du graphène^[107]

2.2.2. Synthèse chimique du graphène (approche « Bottom up »)

2.2.2.1. Croissance épitaxiale

La croissance épitaxiale consiste à faire chauffer une surface de carbure de silicium SiC sous ultra vide à une température d'environ 1250 °C de manière à faire sublimer le silicium et obtenir des feuillets de graphène^[108,109]. Cette méthode est reproductible et la croissance de graphène est maîtrisable en ajustant le temps et la température dans la chambre sous vide. Cependant, le coût du carbure de silicium (>1000€/tonne) et les difficultés de transfert après synthèse rendent compliqué d'obtenir du graphène en grande quantité par cette méthode^[110].

2.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Ce procédé repose sur la décomposition à haute température d'un précurseur carboné sur une surface contenant des métaux (Cu, Ni) pour la formation de feuillets avec une surface spécifique d'environ 2600 m²/g^[111]. Les précurseurs sont généralement adsorbés sur la surface cristalline du substrat, puis ils subissent une décomposition pyrolytique qui génère des sites d'adsorption à la surface du substrat et permet donc la croissance de films uniformes^[112].

Les sources de carbone utilisées par CVD peuvent être du méthane, de l'éthylène, du benzène ou des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Des métaux de transition sont utilisés comme catalyseurs afin de travailler à des températures moins élevées (1000 °C contre 2 500 °C sans catalyseur)^[113,114]. Une autre méthode est de travailler par ablation par laser pulsé de graphite pyrolytique (HOPG)^[115]. La synthèse de graphène par CVD est fiable et de nombreux travaux de recherche portent sur une approche à plus faible température. Cette technologie est adaptée pour préparer des dispositifs électroniques flexibles^[116,117].

2.2.3. Synthèse du graphène à partir du graphite (approche « Top Down »)

2.2.3.1. Exfoliation micromécanique

L'exfoliation micromécanique consiste à rompre les interactions de Van der Waals qui lient les couches d'atomes de carbone entre elles pour obtenir du graphène à partir du graphite. Ces liaisons sont faibles et résultent du π -stacking entre les carbones sp^2 des différentes couches de graphène. La première exfoliation micromécanique, et la plus connue, est la méthode scotch tape de Geim et Novoselov qui a mené à la découverte du graphène et à l'obtention du prix Nobel en 2010^[85,86]. Grâce à la force adhésive du scotch, les feuillets de graphite sont séparés suivant un processus de dichotomie jusqu'à obtenir de très fines couches de graphite correspondant à un empilement de graphène, voire du graphène seul (Figure I-24). Les feuillets obtenus sont de bonne qualité mais cette méthode n'est pas adaptée pour une production à grande échelle.

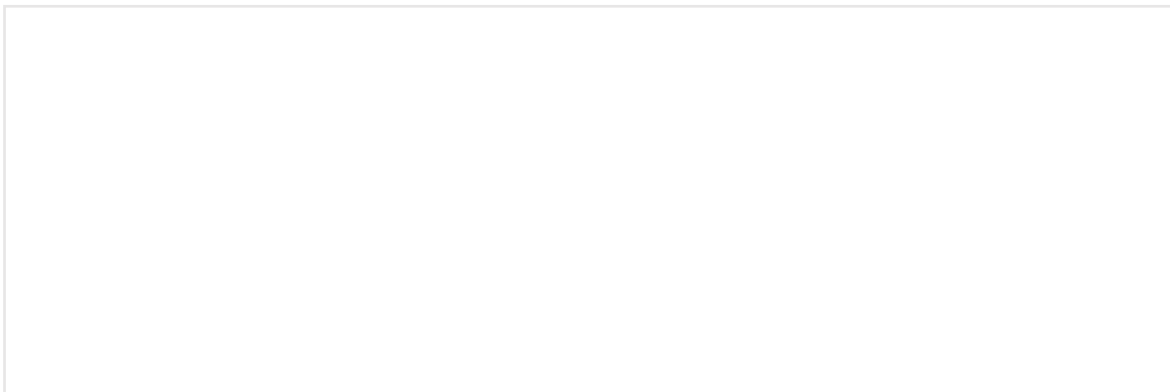


Figure I-24 : Méthode « scotch tape » mis au point par Geim et Novoselov. (Image adaptée de Van Noorden^[118])

Une autre méthode d'exfoliation mécanique met en jeu un broyeur à billes (*ball milling*) et implique de casser les empilements de feuillets de graphite par impact et attrition des billes métalliques contre les feuillets (Figure I-25)^[119-121].

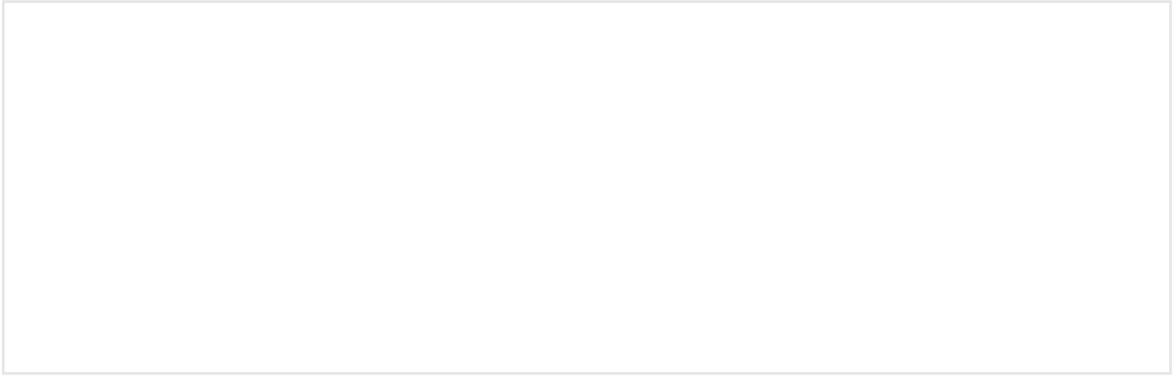


Figure I-25 : Exfoliation mécanique de graphite par «ball milling» en présence de Na_2SO_4 pour produire du graphène et image MEB des feuillets obtenus par Lv et al^[119].

De cette façon, la production de grandes quantités de graphène est possible et la taille des feuillets peut être contrôlée par les paramètres de broyage (nombre de billes, durée du broyage et vitesse de rotation du broyeur)^[122]. Par exemple, le broyage de graphite avec des billes de zirconium en présence de mélamine (Na_2SO_4) à 100 rpm pendant 30 min sous air permet d'obtenir des feuillets avec une taille latérale d'environ 40 nm^[121]. Le ratio d'intensité des bandes D et G observé par spectroscopie Raman est de 0,4 ce qui est caractéristique d'une quantité importante de défauts sur les feuillets.

2.2.3.2. Ouvertures des nanotubes de carbone (dézippage)

Il est possible d'obtenir des nanorubans de graphène par ouverture de nanotubes de graphène^[123,124]. L'ouverture peut se faire par gravure au plasma avec les nanotubes intégrés dans un film polymère ce qui permet d'obtenir des rubans de graphène avec une largeur de 10 à 20 nm^[124] ou par oxydation avec une solution concentrée de permanganate de potassium puis une étape de réduction avec l'hydrate d'hydrazine pour obtenir des rubans de graphène avec une largeur d'une centaine de nanomètres^[123].

2.2.3.3. Exfoliation électrochimique du graphite

L'exfoliation électrochimique consiste à mélanger le graphène dans une solution d'électrolyte et à ensuite appliquer un courant électrique pour favoriser la déformation structurale du graphite sous forme de feuillets de graphène par réduction à la cathode ou l'anode (Figure I-26).

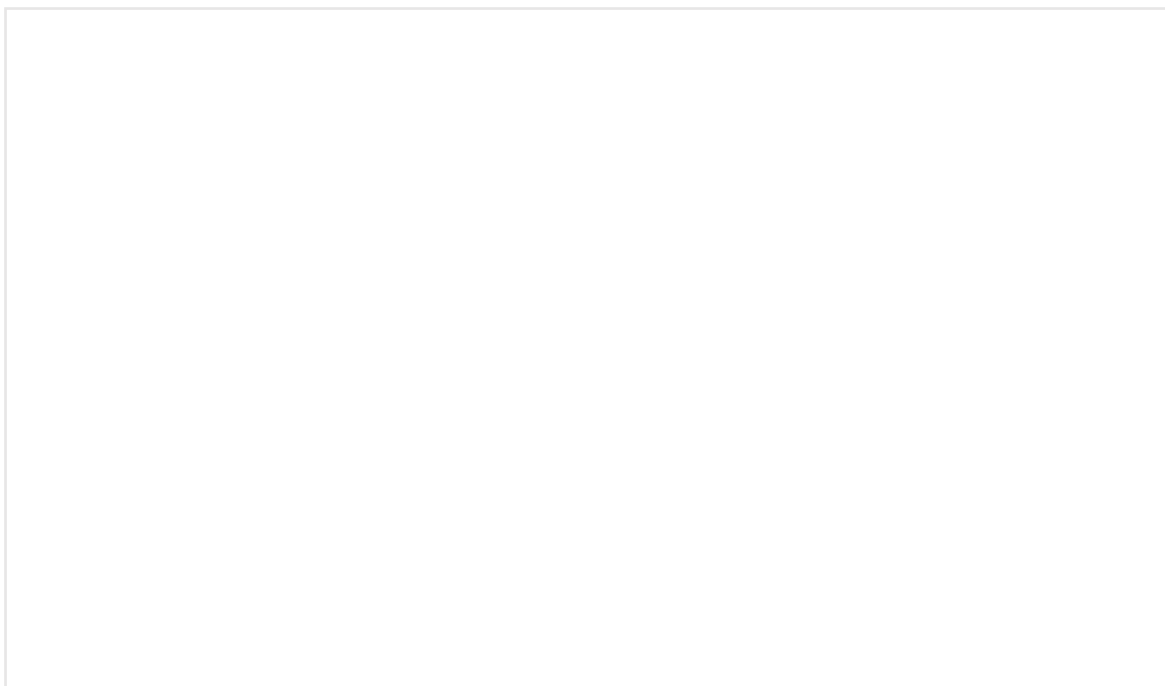


Figure I-26 : Exfoliation électrochimique du graphite avec du SDS^[125]

Cette méthode est industrialisable car elle se réalise à température ambiante et en une seule étape^[122,126]. Les électrolytes utilisés sont majoritairement des ions sulfonates provenant du PSS (poly(styrène sulfonate) de sodium), SDS (dodécylsulfate de sodium) ou SDBS (dodécylbenzènesulfonate de sodium) ou sulfates provenant du sulfate d'ammonium ou de sodium.

2.2.3.4. Exfoliation du graphite en phase liquide

Les ultrasons permettent de détruire des interactions faibles entre des nano objets^[127] ou de casser des agglomérats comme cela a pu être fait pour les nanotubes de carbone en milieu solvant^[128]. Une fois le graphène dispersé dans un liquide (solvant organique ou milieu aqueux), il sera envisageable de réaliser des enductions ou de modifier chimiquement les feuillets.

2.2.3.4.1. *En présence de solvants organiques*

Le choix des solvants organiques à utiliser pour exfolier le graphite en graphène a été inspiré par les travaux de recherche menés sur les nanotubes de carbone (NTCs) en milieu solvant^[129].

Bergin et al^[130] ont montré que les solvants avec une énergie de surface proche de celle des NTCs permettent d'obtenir des bonnes dispersions. Le graphite et les NTCs ont des énergies de surface similaires, les solvants utilisés pour disperser les nanotubes de carbone sont donc de bons candidats pour exfolier le graphite en graphène. En effet, quand les solvants ont une

tension superficielle d'environ 40 mJ/m^2 ce qui est équivalent à l'énergie de surface du graphène ($\sim 68 \text{ mJ/m}^2$)^[101], l'enthalpie de mélange est minimisée, ce qui favorise le processus d'exfoliation. Khan et al^[131] ont démontré la possibilité de préparer du graphène dans la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) sous ultrasons pendant environ 19 jours (460 h) jusqu'à une concentration de 1,2 mg/mL. Cependant, la NMP a une température d'ébullition élevée (202 °C) ce qui rend difficile l'évaporation du solvant^[132]. Des essais ont été réalisés pour transférer les feuillets de graphène dispersés dans un solvant à haut point d'ébullition dans un solvant avec un point d'ébullition plus faible par échange de solvants. Le graphite a par exemple été exfolié dans de la NMP sous ultrasons puis centrifugé et uniquement le surnageant contenant les feuillets de graphène a été conservé. Celui-ci a ensuite été filtré et le solide récupéré a été redispersé dans l'éthanol^[133]. O'Neill et al^[134] ont réussi à exfolier du graphite à l'aide d'un bain à ultrasons dans des solvants ayant une température d'ébullition plus faible tel que le chloroforme (61 °C), l'isopropanol (82 °C) et l'acétone (56 °C).

Avec une tension superficielle de 40 mJ/m^2 , la NMP reste le solvant préférentiel pour l'exfoliation du graphite sous ultrasons (suspension stable jusqu'à 1 mg/mL ^[101]) malgré son haut point d'ébullition, son coût élevé ($> 100\text{€}/L$) et sa toxicité^[135]. L'eau pourrait être une bonne alternative, mais sa tension superficielle élevée (73 mJ/m^2) ainsi que l'hydrophobicité du graphène font qu'il n'est pas possible de l'utiliser seule.

2.2.3.4.2. En milieu aqueux en présence de tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs est une solution qui a été envisagée pour disperser le graphène dans l'eau. La littérature rapporte l'utilisation de tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) ou le sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) ou cationiques comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) ou le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB) et de tensioactifs non-ioniques comme le polyoxyéthylène lauryl ether (Brij® L23) (Figure I-27).

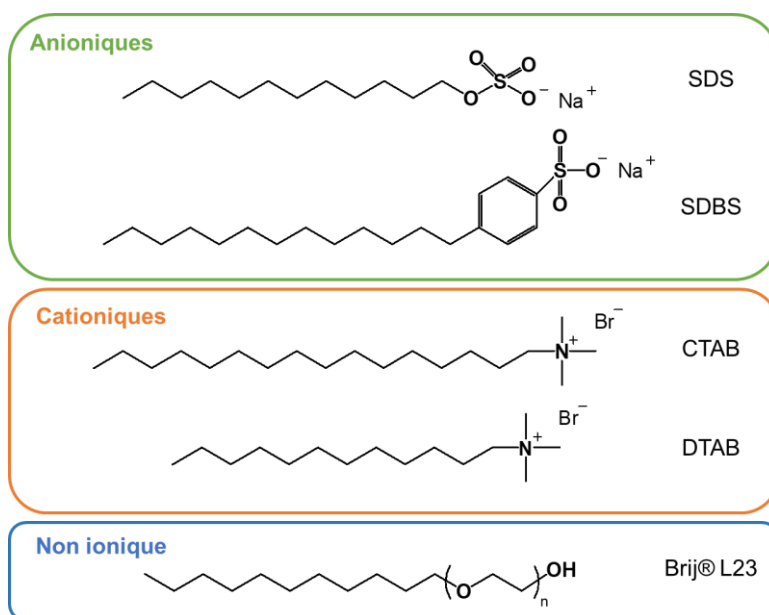


Figure I-27 : Structures chimiques des différents tensioactifs utilisés dans la littérature

Lotya et al^[136] ainsi que Yeon et al^[137] ont utilisé le SDS pour disperser le graphène dans l'eau ou dans un mélange hydroalcoolique sous ultrasons pendant respectivement 30 min dans l'eau et 1 h dans un mélange eau/alcool. Dans ce deuxième cas, l'influence de la concentration du tensioactif a été étudiée et ils ont conclu qu'il était nécessaire de se placer au-dessus de la concentration micellaire critique (CMC) du SDS (20 mM) afin d'avoir des feuillets de graphène bien exfoliés (Figure I-28).

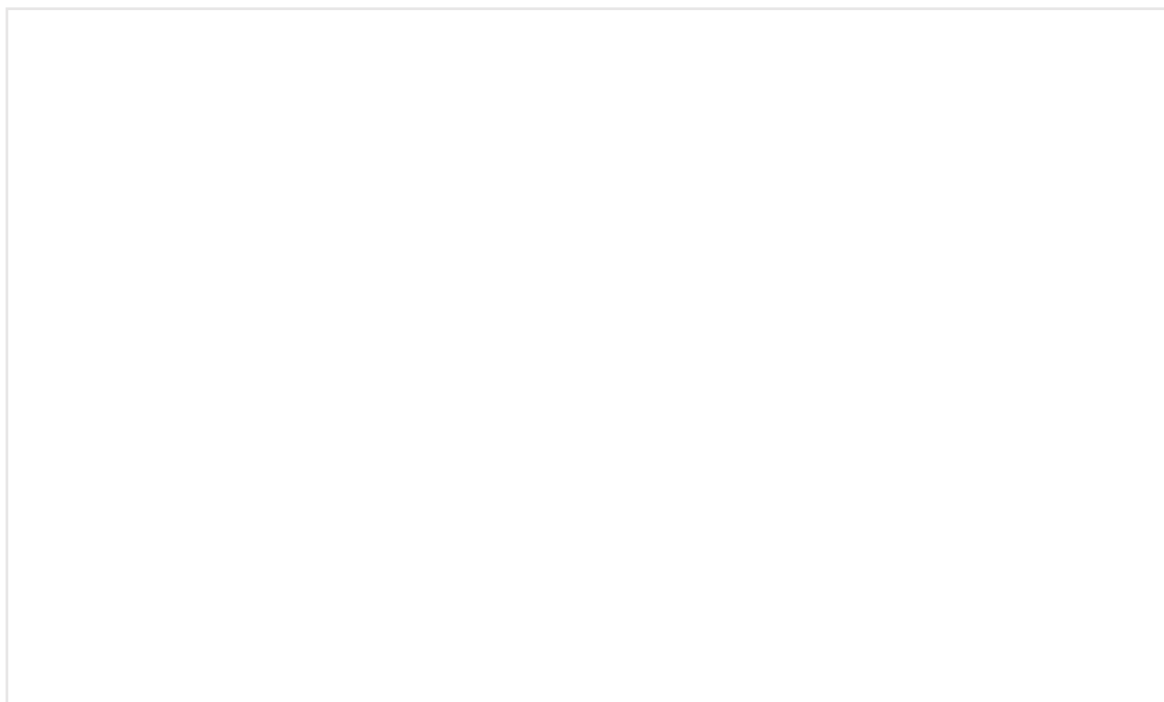


Figure I-28 : Exfoliation du graphite en graphène dans un mélange eau/alcool en fonction de la concentration en SDS (adapté de Yeon et al^[137])

Par ailleurs, Sohrabi et al^[138] ainsi que Poorsargol et al^[139] ont utilisé des mélanges de SDS et CTAB pour disperser respectivement des NTCs et du graphène et ils ont montré leur action synergique. Pour des mélanges avec des ratios molaires à 90/10 ou 10/90 en tensioactif, une plus faible concentration a été nécessaire pour disperser le graphène qu'avec un seul des tensioactifs (environ 0,5 mM contre 3 mmol pour le tensioactif seul).

Enfin, Díez-Pascual et al^[140] ont comparé la distribution des épaisseurs de feuillets obtenus avec le Brij® L23, le DTAB, le CTAB et le SDS. L'épaisseur a été mesurée par AFM pour des concentrations respectives de 10 mM, 30 mM et 20 mM pour des solutions à 2 % massique en graphène (Figure I-29).

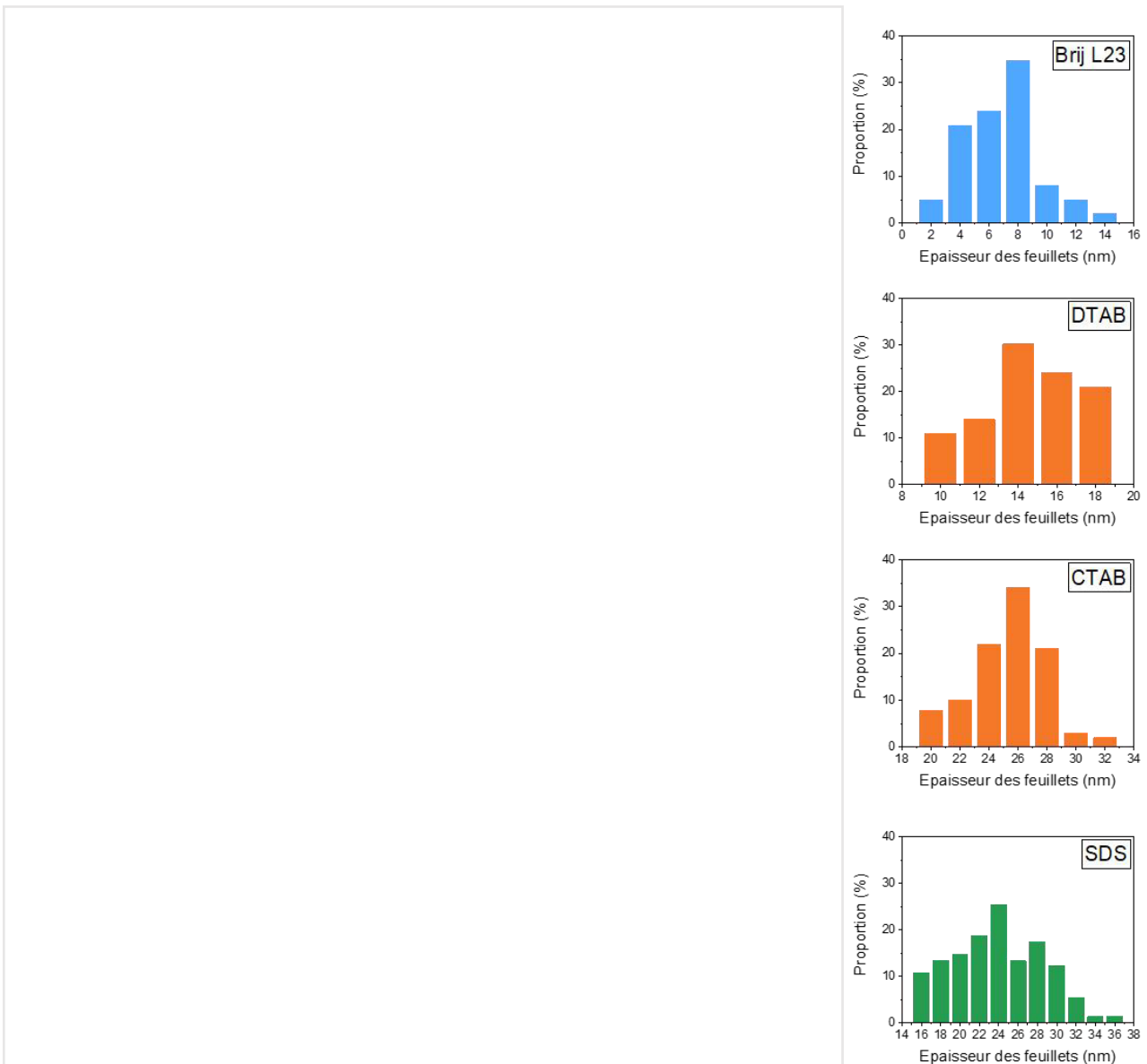


Figure I-29 : Images AFM et leurs histogrammes correspondants montrant la distribution d'épaisseurs des feuillets de graphène avec (a-c) le Brij® L23, (d-f) le DTAB, (g-i) le CTAB et (j-l) le SDS.

La partie aliphatique du BrijL23 va interagir par le biais des interactions de type Van Der Waals et hydrophobes avec les feuillets de graphène. Après exfoliation, les feuillets ont une épaisseur moyenne inférieure à 10 nm. La masse molaire élevée du tensioactif et la gêne stérique créée par les groupements (O-CH₂-CH₂) empêchent la réaggrégation des feuillets de graphène.

Avec le SDS, l'épaisseur est plus importante et se situe dans la gamme 15 – 30 nm. Le graphène et le SDS ayant un potentiel zêta de même signe, le tensioactif ne peut pas disperser le graphène par des interactions électrostatiques. Des simulations ont montré que le SDS s'organisait sous forme de micelles semi-circulaires avec la partie aliphatique du tensioactif qui s'adsorbe sur le graphène^[141].

Le comportement des tensioactifs cationiques à la surface des feuillets est différent. Dans le cas du CTAB et du DTAB, la chaîne aliphatique a des interactions hydrophobes avec les feuillets de graphène, mais il y a aussi une interaction électrostatique de la tête chargée positivement du tensioactif avec le nuage d'orbitales π du graphène. Le tensioactif cationique est entièrement adsorbé sur les feuillets et l'épaisseur mesurée par AFM (24–28 nm) correspond à l'épaisseur des feuillets plus l'épaisseur de la couche de tensioactif déposée. En effet, quand la concentration en CTAB a été diminuée, l'épaisseur des feuillets mesurée en AFM a aussi diminué. Avec le DTAB, l'épaisseur mesurée apparente en AFM est plus faible, car la longueur de chaîne aliphatique du tensioactif est moins importante.

De façon générale, un tensioactif non ionique avec une longueur de chaîne aliphatique supérieure à dix carbones va permettre d'obtenir une meilleure dispersion des feuillets de graphène qu'un tensioactif ionique.

Il est nécessaire d'avoir une bonne dispersion du graphène en milieu aqueux pour avoir une enduction des textiles efficace et il est aussi envisageable de greffer des graphènes fonctionnels sur les textiles.

2.3. Modification chimique du graphène et de ses dérivés

Il est possible de modifier chimiquement le graphène afin d'obtenir de nouvelles fonctionnalités en surface^[142–145]. Ces nouvelles fonctionnalités permettent de changer les propriétés des feuillets, mais surtout de faciliter le greffage du graphène sur de nouveaux substrats. L'objectif est de former des textiles conducteurs avec le graphène. Par greffage covalent, le graphène serait fixé de façon durable sur le fil ou tissu et résisterait intégralement aux lavages.

On va donc présenter dans cette partie uniquement les fonctionnalisations covalentes du graphène ou de ses dérivés (GO, rGO).

2.3.1. Fonctionnalisation du graphène

Il est possible de fonctionnaliser les feuillets de graphène comme cela a déjà été fait sur les nanotubes de carbone par greffage sur la structure graphitique (réseau de doubles liaisons). Le greffage peut être réalisé par substitution nucléophile, par cycloadditions, par additions radicalaires ou avec des carbènes (Figure I-30).

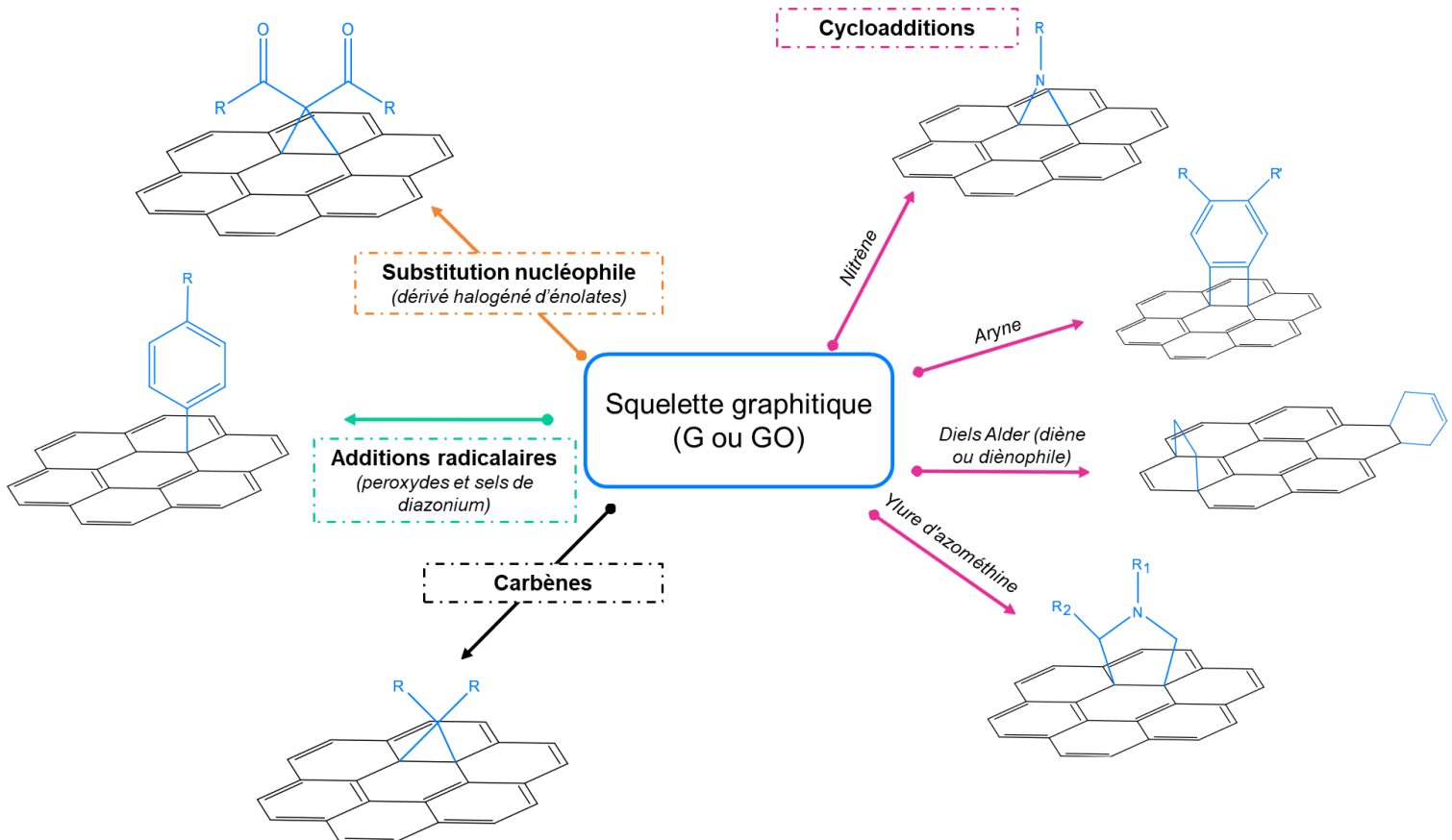


Figure I-30 : Méthodes usuelles de la modification chimique du graphène par une fonctionnalisation covalente

2.3.1.1. Substitutions nucléophiles

La réaction de Bingel, mise en évidence en 1993, est la cyclopropanation de fullerène pour former un méthanofullène avec pour réactif un dérivé bromé du malonate de diéthyle en présence d'une base forte telle que l'hydrure de sodium ou le 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU). Elle a depuis été adaptée sur le graphène. Du malonate de diéthyle et un de ses dérivés ont été greffés sur des feuillets de graphène dispersés dans la benzylamine^[146,147].

2.3.1.2. Cycloadditions

On retrouve majoritairement quatre types de cycloadditions qui mettent en jeu des benzines, des azides, des diénophiles et des azométhines.

Les benzines sont des structures cycliques dérivées d'un arène et qui possèdent une triple liaison qui leur permet de réagir par cycloaddition [2+2] sur le graphène. Zhong et al^[148] ont démontré la faisabilité avec trois dérivés du benzine qu'ils ont greffés de façon covalente sur du graphène. Ils ont calculé par analyse ATG un taux de greffage d'1 groupe fonctionnel pour 17 atomes de carbone ce qui a été confirmé par XPS.

Les azides sont des composés azotés qui se décomposent sous l'action des UV ou de températures élevées pour former les nitrènes qui sont très réactifs et peuvent ainsi réagir sur le graphène. La réaction des nitrènes sur des dérivés carbonés a été beaucoup étudiée sur les fullerènes et les nanotubes de carbone^[149-152] avant d'être adaptée sur le graphène^[153-158]. Strom et al^[155] ont greffé l'azido-phenylalanine [Phe(N₃)] sur des feuillets de graphène dispersés dans l'ortho-dichlorobenzène (ODCB). Ils ont déterminé par ATG un taux de greffage de 69 % correspondant à 1 unité fonctionnelle pour 10 atomes de carbone. Ce taux a été confirmé par analyse XPS donnant 1 unité fonctionnelle pour 13 atomes de carbone.

Le graphène peut aussi jouer le rôle de diène ou de diénophile et donc réagir selon le mécanisme de Diels-Alder^[159,160]. De cette façon, l'anhydride maléique et des oligomères de cristaux liquides avec une chaîne pendante chirale ont été greffés sur le squelette graphitique^[161,162].

Le quatrième type de cycloaddition peut mettre en jeu l'ylure d'azométhine qui est instable et le graphène^[163,164]. Zhang et al^[165] ont greffé des porphyrines sur le graphène. Ils ont mesuré un taux de greffage de 18 % par ATG correspondant à 1 groupe fonctionnel pour 235 atomes de carbone.

Les deux mécanismes de cycloaddition les plus efficaces sur le graphène sont ceux qui mettent en jeu les benzines et les nitrènes, donnant un taux de greffage de l'ordre d'1 groupe fonctionnel pour une dizaine d'atomes de carbone.

2.3.1.3. Additions radicalaires

Il est aussi possible d'utiliser des réactions radicalaires pour greffer des molécules ou des polymères sur la surface du graphène. Les deux sources principales de radicaux sont les peroxydes et les sels de diazonium.

Par exemple, Liu et al^[166] ont réalisé une réaction de greffage radicalaire à partir de la décomposition photochimique du peroxyde de benzoyle (BPO) dispersé dans le toluène. La réaction de greffage a été caractérisée par apparition de la bande D spécifique des carbones sp³ en spectroscopie Raman (Figure I-31). Le greffage a créé du désordre dans la structure aromatique du graphène et une diminution de 50 % de la conductivité a été observée.

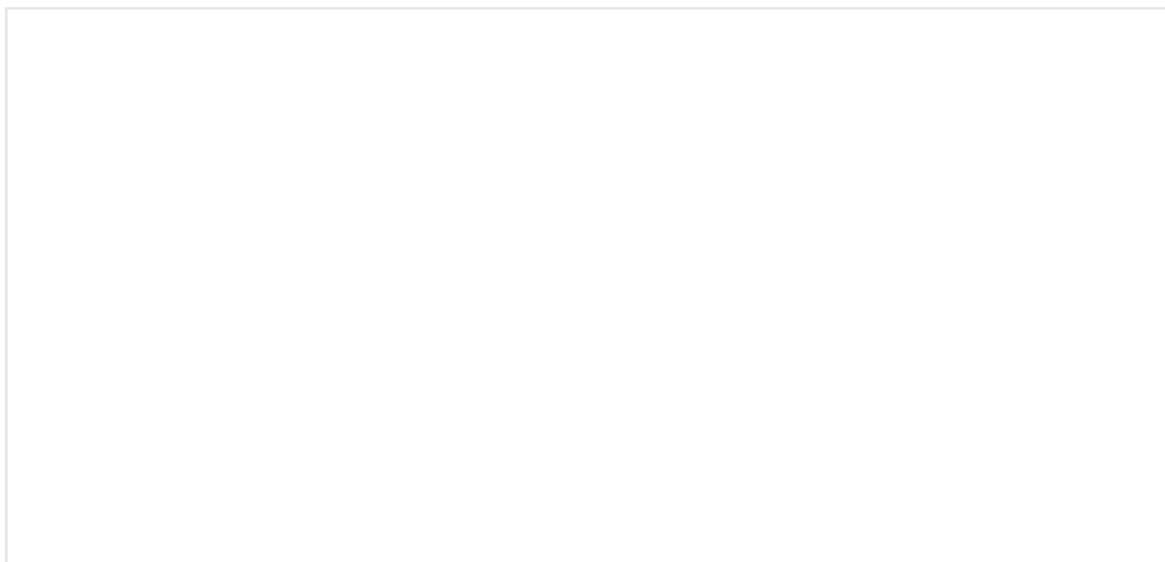


Figure I-31 : Spectre Raman avant et après greffage du graphène par le BPO^[166]

La réaction avec les sels de diazonium sur les nanotubes de carbones ou sur le graphène a été de nombreuses fois étudiée ^[167–175]. Il est possible de synthétiser au préalable le sel de diazonium^[169] ou bien de le synthétiser in-situ à l'aide de l'isoamylnitrite, par exemple^[176]. Ossoon et al^[175] ont greffé des cations d'antraquinone-2-diazonium durant l'exfoliation électrochimique du graphène. Ils ont mesuré un taux de greffage de 7 % massique par ATG et la présence d'antraquinone sur les feuillets a été confirmée par XPS et FTIR. Le greffage a une influence sur la conductivité électrique des feuillets, qui a diminué de 124 S/cm à 20 S/cm. Comme avec les peroxydes, la diminution a été attribuée au désordre créé dans la structure π -conjuguée du graphène.

Il est aussi possible d'utiliser des carbènes pour réaliser des réactions de greffage sur le graphène. Sainsbury et al^[177] ont formé in situ le dibromo carbène (DBC) par action catalytique de la trihexylamine sur le bromoforme dans le benzène pour ensuite le faire réagir sur le graphène. Le greffage a été démontré par XPS et FTIR et un taux de greffage d'environ 30 % massique a été déterminé par ATG, ce qui correspond à une unité de DBC pour 37 atomes de carbone.

En conclusion, il est possible de greffer des molécules organiques de façon covalente sur le squelette graphitique du graphène, mais sa réactivité est relativement faible donc une étape d'oxydation et souvent réalisée afin de former des groupes fonctionnels.

2.3.2. Synthèse et fonctionnalisation du graphène oxydé (GO)

L'une des modifications chimiques du graphène la plus répandue est l'oxydation qui s'accompagne de la formation de fonctions hydroxyle, epoxy, cétone et acide carboxylique à la surface des feuillets. Cependant, après oxydation, le réseau de double-liaisons conjuguées

est endommagé et une étape de réduction est nécessaire pour retrouver des propriétés de conduction électriques intéressantes.

2.3.2.1. Synthèse et propriétés du « graphène » oxydé

L'oxydation du graphène s'effectue grâce à la combinaison d'un ou plusieurs acides forts et d'un oxydant fort. La méthode la plus utilisée est appelée « méthode d'Hummers » et a été développée en 1958 par Williams S. Hummers Jr et Richard E. Offeman^[178]. Le graphène est oxydé dans un mélange d'acide sulfurique concentré, de permanganate de potassium (KMnO_4) et de nitrate de sodium (NaNO_3) pendant environ 2 h. En plus d'être la plus rapide, la méthode d'Hummers est aussi la méthode qui conduit au taux d'oxydation du graphène le plus élevé^[179]. Les conditions de synthèse peuvent faire varier le ratio atomique C/O entre 2 et 4, mais il est communément admis qu'il se situe autour de 2^[180].

Au cours des années, plusieurs modèles ont été proposés pour représenter la structure chimique du graphène oxydé (Figure I-32). Le modèle communément utilisé est celui de Lerf-Klonowski où le GO est composé d'un plan de carbone sp^2 avec des carbones sp^3 portant des groupements hydroxyle, epoxy ainsi que des groupes acide carboxylique localisés sur les bords des feuillets. Des réactualisations de ce modèle prennent en compte la présence de trous ou des lacunes dans un feuillet de graphène ainsi que la présence de groupements cétone sur les bords du feuillet^[181-183] (Figure I-32).

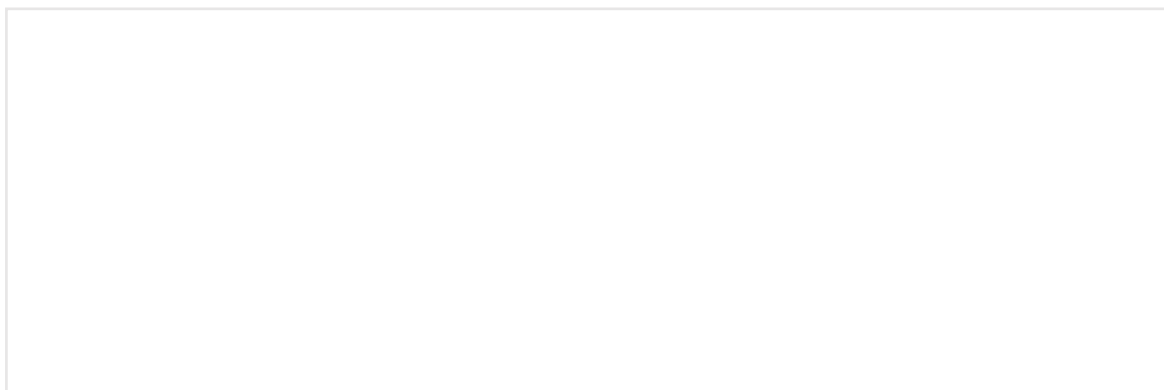


Figure I-32 : Représentation du graphène oxydé (GO)^[183]

Le GO est thermodynamiquement instable : les fonctions oxygénées labiles sont pyrolysées vers 200 °C^[184] contrairement au graphène qui est stable sous air jusqu'à 700 °C.

Le haut taux de fonctionnalisation du GO par des fonctions polaires lui confère un comportement hydrophile permettant l'obtention de dispersions stables dans l'eau contrairement au graphène qui requiert l'ajout de tensioactifs. Il est possible de monter jusqu'à des suspensions stables de 3 mg/mL dans l'eau^[185] ainsi que dans la plupart des solvants polaires moyennant un apport en énergie par des ultrasons, par exemple^[186-188].

Contrairement au graphène, le GO n'est pas conducteur. La conductivité du graphène lui est conférée par son réseau d'orbitales π et celui-ci est détruit lors de l'oxydation. Néanmoins, il est possible de récupérer les propriétés de conductivité électrique après une étape de réduction.

2.3.2.2. Méthodes de réduction du GO

La réduction du GO est nécessaire pour retrouver une conductivité électrique suffisante. Cependant, la réaction ne permet pas de revenir à la conductivité initiale du graphène et elle s'accompagne de la création de défauts topographiques^[189].

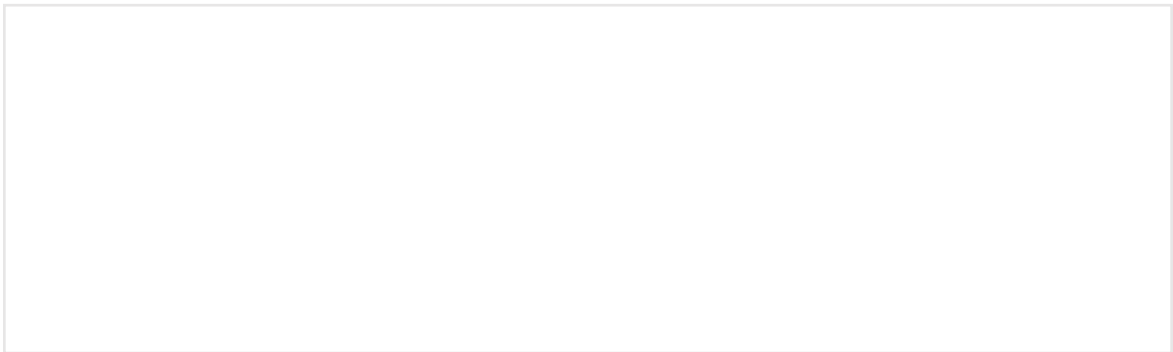


Figure I-33 : Représentation du graphène oxydé réduit (rGO)^[190]

Les deux principales voies de réduction sont la voie chimique et la voie thermique. L'efficacité de la réduction est caractérisée par la diminution de la perte de masse caractéristique de la pyrolyse à 200 °C par ATG.

Lors de la réduction, chimique^[185,191–194] ou thermique^[189,195], le réseau de doubles liaisons conjuguées est partiellement restauré ce qui permet de retrouver une conductivité électrique suffisante par rapport à celle du GO. Les différentes conductivités mesurées dans la littérature pour le rGO, selon la méthode de réduction utilisée sont présentées dans le Tableau I-5.

Méthode de réduction	Conductivité (S/cm)	Ratio C/O
Tétrahydroborate de sodium (NaBH ₄)	0,17	
Hydrazine	~ 20	10 : 1
Acide ascorbique levogyre	9	
Hydrosulfite de sodium et soude (Na ₂ S ₂ O ₄ /NaOH)	14	
Thé vert	0,5	
Acide aminé	0,0001	
Thermique à 1100 °C sous Ar/H ₂	730	
Vitamine C	77	
N, N-diméthylformamide (DMF) – 180 °C	-	14 : 1
N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) – 205 °C	-	5 : 1

Tableau I-5 : Conductivités mesurées pour le rGO selon la méthode de réduction [185,191–194,196–200]

La réduction est nécessaire pour retrouver une conductivité des feuillets de rGO. La méthode de réduction chimique est compatible avec des éventuels greffages préalables sur les feuillets de GO et le sodium hydrosulfite est un candidat idéal pour travailler avec du textile^[200].

2.3.2.3. Fonctionnalisation des feuillets de graphène oxydé

Le GO peut être fonctionnalisé par plusieurs modifications chimiques qui peuvent être classées en deux catégories : les substitutions nucléophiles et les réactions de condensation (Figure I-34).

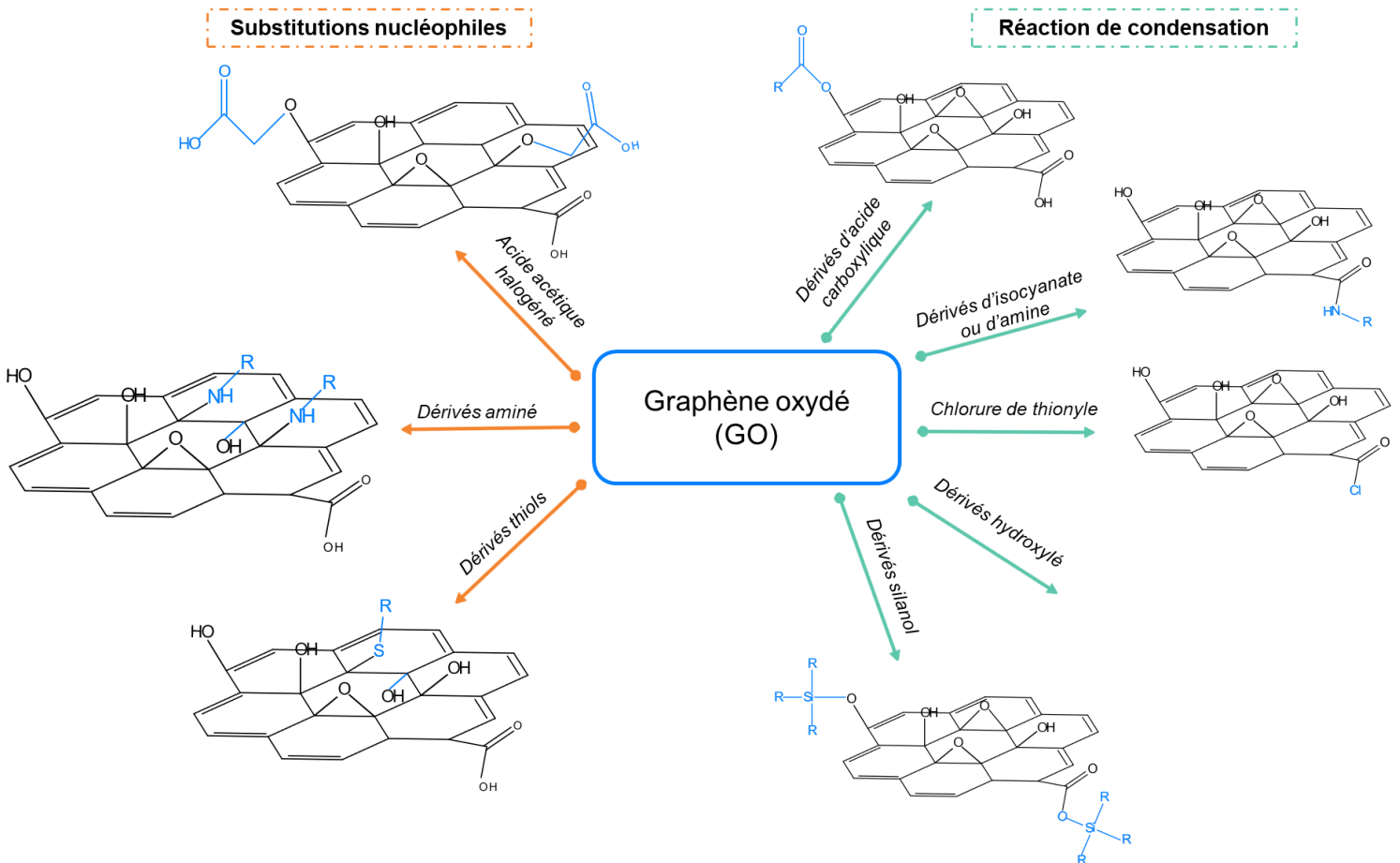


Figure I-34 : Méthodes usuelles de la modification chimique du graphène oxydé par une fonctionnalisation covalente

2.3.2.3.1. Substitution nucléophile

Sur le GO, la substitution nucléophile s'effectue sur la fonction ou la fonction hydroxyle majoritairement par des dérivés aminés^[187,201-208]. Par exemple, Dhahri et al^[209] ont greffé de l'éthylène diamine sur la surface des feuillets de GO et la réaction a été conduite en présence d'hydrazine (rGO-ED). Une masse d'éthylène diamine greffée de 12,5 % a été déterminée à partir de la perte de masse entre 250 et 400 °C par ATG correspondant à une densité de greffage de 2,1 mmol/g. Après réduction, la conductivité de la poudre de rGO-ED était d'environ 10⁻³ S/cm.

Les dérivés α -halogénés des acides carboxyliques peuvent réagir par substitution nucléophile sur les fonctions époxy ou hydroxyle du GO, conduisant à la formation de fonctions acide carboxylique en surface^[210]. Le graphène obtenu est qualifié de graphène sur-oxydé (GO-COOH). Saleem et al^[211] ont utilisé l'acide chloroacétique et Ma et al^[212] l'acide bromoacétique. Ces derniers ont caractérisé le greffage par XPS et ils ont observé une augmentation de la proportion de liaisons -COOH de 9,7 % pour le GO à 17,9 % pour le GO-COOH.

Les dérivés soufrés tel que le thiol réagissent aussi par substitution nucléophile sur les fonctions époxy. Guo et al^[213] ont fait réagir le boc-aminoethanethiol sur les fonctions epoxy du GO dans un mélange éthanol/eau pendant trois jours pour obtenir un thioéther et une nouvelle fonction hydroxyle. Le greffage a été caractérisé par XPS avec l'augmentation de 1 % de la proportion d'atomes de soufre et par détection de la liaison S-C lors de la déconvolution du pic C1s.

2.3.2.3.2. Réaction de condensation

Les fonctions isocyanate peuvent réagir sur les fonctions hydroxyle et les fonctions acide carboxylique pour former respectivement des fonctions uréthane et un amide^[214]. La réaction d'une amine avec les fonctions acide carboxylique formera aussi une fonction amide^[215]. Le taux de greffage de différents groupes isocyanates sur le GO varie entre 1 unité fonctionnelle pour 20 atomes de carbone ou 1 unité fonctionnelle pour 8 atomes de carbone si la structure chimique de l'isocyanate n'est pas stériquement encombrée^[214].

Les fonctions hydroxyles peuvent réagir par estérification sur une fonction acide carboxylique. Vacchi et al^[216] ont greffé un aminocaproic acide protégé par une fonction Boc (tert-butoxycarbonyle) sur les fonctions hydroxyles du GO et le greffage a été confirmé par RMN du solide et XPS avec une augmentation de 2 % de la quantité d'atomes d'azote sur le GO. La réactivité de la fonction acide carboxylique peut aussi être augmentée par un traitement au chlorure de thionyle (SOCl_2) dans le DMF, entraînant la formation de groupes chlorure d'acyle sur le graphène (GO-Cl). La fonction chlorure d'acyle ainsi formée peut réagir avec des fonctions alcool ou des fonctions amine et ainsi former respectivement des esters^[217,218] ou des amides^[215,219,220].

Il est aussi possible d'avoir des réactions d'estérification entre un alcool et les fonctions acide carboxyliques du GO. Salavagione et al^[221] ont fait réagir par estérification les fonctions hydroxyle de l'alcool polyvinylique (PVA) sur les fonctions acide carboxylique GO et ils ont caractérisé la formation de l'ester par FTIR avec l'apparition de la bande caractéristique à 1715 cm^{-1} . Un taux de greffage du GO sur le PVA de 1,8 % molaire a été déterminé par RMN ^1H . Jia et al^[222] ont utilisé des diols pour que chaque fonction hydroxyle réagisse sur une fonction acide carboxylique d'un feuillet différent. La molécule diol a un rôle de lien entre les feuillets de GO ce qui permet d'augmenter l'espace interfeuillets en augmentant le nombre d'atomes de carbone entre les deux fonctions hydroxyle. La distance interfeuillets est de $6,9 \text{ \AA}$ avec l'éthylène glycol et de $7,59 \text{ \AA}$ avec le 1,6-hexylène glycol).

Le GO peut aussi être fonctionnalisé par hydrolyse-condensation d'alkoxysilanes^[223-225] sur les fonctions hydroxyle et sur les fonctions acide carboxylique du GO ou par greffage

de chlorosilanes^[226–228] sur les fonctions hydroxyle. Matsuo et al^[227] ont greffé de l'octodécyltrichlorosilane sur le GO dans le toluène à 30 °C pendant deux jours et ils ont obtenu une concentration de 1,7 mol/g de feuillets par XPS. Guimont et al^[229] ont étudié l'hydrolyse-condensation de triméthoxy(7-octen-1-yl)silane sur les feuillets de GO dans la NMP pendant 24 h à 110 °C. Un taux de greffage de 5,3 % massique a été déterminé par ATG, soit 0,2 mmol/g.

Il existe aussi des exemples dans la littérature de greffage de GO sur des polymères (ou même de G)^[230–232] qui ne seront pas discutés plus amplement ici car nous nous sommes focalisés sur la fonctionnalisation des feuillets de graphène ou de graphène oxydé par des molécules pour pouvoir ensuite les faire réagir sur un fil de coton.

3. Textiles contenant du graphène et ses dérivés

Il est possible de déposer du graphène ou du graphène modifié sur des textiles par enduction ou bien par greffage.

3.1. Textiles conducteurs par enduction de graphène et de ses dérivés

Le graphène possède une conductivité électrique élevée ($> 20 \text{ S/cm}$ sous forme de poudre)^[3,4]. C'est donc un bon candidat pour la préparation de textiles conducteurs. Avec sa structure 100 % carbonée, le graphène est hydrophobe ce qui limite sa dispersion en suspension aqueuse et les interactions avec les textiles usuels. Une alternative est de travailler avec le graphène oxydé qui possède des fonctions polaires en surface.

3.1.1. Le graphène oxydé (GO)

Le graphène oxydé (GO) est utilisé pour l'enduction car il est peu coûteux et peut être obtenu en grande quantité^[233]. Une étape de réduction est nécessaire pour restaurer partiellement le réseau de doubles liaisons et récupérer une conductivité de quelques S/cm (entre 0,5 et 70 S/cm par voie chimique pour le rGO)^[196]. Le GO est hydrophile et possède un potentiel zêta négatif : il est donc dispersable et stable en suspension aqueuse, ce qui est un avantage pour l'enduction des textiles^[234].

3.1.1.1. Enduction des textiles bruts avec des suspensions de GO

Le graphène oxydé a été utilisé en suspension pour l'enduction de tissu en fibres naturelles tel que la soie, la laine ou le coton. Javed et al^[235] ont enduit au pinceau des tissus tissés de coton et de laine en utilisant une suspension de GO à 0,2 % massique et en se plaçant à un pH de 4,5. Cinq cycles d'enduction ont été nécessaires pour obtenir une valeur

significative de conductivité après une étape de réduction par une exposition sous UV. Ils ont atteint une conductivité d'environ $4 \text{ à } 5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ pour les deux tissus sans évaluer la quantité correspondante de rGO. Sur du tissu de coton, mais cette fois-ci tissé ou tricoté^[236], l'influence de la concentration de la suspension de GO (0,75, 1,5 et 2,25% massique) sur la qualité de l'enduction a été étudiée. Le tissu a été immergé pendant 30 minutes dans la solution puis réduit chimiquement par une solution à 1 % massique de sodium dithionate pendant 30 min à 95 °C : ces étapes ont été répétées cinq, dix ou quinze fois. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les deux tissus avec la suspension la plus concentrée à 2,25 % massique et après quinze cycles d'enduction une quantité de 3,3 % massique a été déposée sur le tissu de coton tissé et de 3,96 % massique sur le tissu de coton tricoté avec des conductivités similaires ($9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) pour les deux tissus. Ensuite, les tissus enduits dans les conditions optimales ont été lavés dans un Launderometer à 40 °C avec un tensioactif non ionique selon la norme ISO 105C10 :2006A et pour les deux échantillons, la conductivité a diminué d'environ 10 %. Cao et al^[237] ont enduit du GO à la surface d'un tissu non tissé de soie. Les fibres de soie possèdent en surface des fonctions amine et acide carboxylique permettant de générer des interactions de type liaisons hydrogènes entre le tissu et le GO. Ils ont réalisé huit cycles d'enduction du tissu dans une solution de GO à 0,2 % massique et à un pH de 4,1 pendant 1 h à 30°C et après chaque cycle, la réduction du GO enduit sur le tissu a été effectuée par une solution à 0,5 % massique de sodium hydrosulfite pendant 1 h à 90°C. Une conductivité d'environ $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ a été obtenue pour le tissu de soie enduit de rGO après 8 cycles d'enduction. Après 10 lavages dans une machine à laver selon la méthode AATCC 135-2000, la conductivité du tissu a peu diminué ($0,7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$).

Yapici et al^[238] et Samad et al^[239] ont choisi de travailler à la fois sur des fibres naturelles et synthétiques avec des tissus de nylon, de Kevlar, de coton et de laine. Les tissus ont été immergés dans une suspension aqueuse de GO à 0,37 mg/mol et laissés à sécher sur une surface plane hydrophobe de Teflon® chauffée à 80°C. Ils ont ensuite été réduits par l'iodure d'hydrogène pendant 30 min et lavés dans l'eau jusqu'à l'obtention d'un pH proche de 7 (Figure I-35)

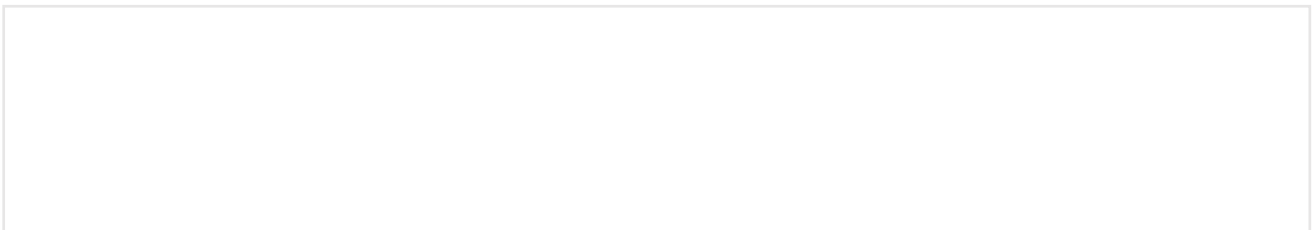


Figure I-35 : Enduction d'un tissu de Nylon par le GO et réduction par l'hydruire d'hydrogène^[238]

Sécher les tissus enduits par la suspension aqueuse de GO sur une surface hydrophobe en Teflon leur a permis de concentrer le GO à la surface du tissu grâce à la répulsion entre le Teflon et la suspension aqueuse adsorbée par le tissu. Après l'étape de réduction, les conductivités obtenues varient selon la nature du tissu : le Kevlar et le nylon enduits de rGO ont les conductivités les plus élevées (respectivement $10 S/cm$ et $4,5 S/cm$) car la surface du tissu est lisse ce qui permet un meilleur dépôt du GO avant réduction. Le polyester, le coton et la laine enduit de rGO ont des conductivités plus faibles ($0,11 S/cm$, $0,03 S/cm$ et $0,008 S/cm$, respectivement). Cependant, la quantité de rGO déposée sur chaque tissu afin d'obtenir ces valeurs de conductivité n'a pas été mesurée. Un à cinq cycles de lavage ont été réalisés dans une solution à 20 % massique d'une lessive commerciale et les variations de la conductivité des tissus en fonction des cycles de lavage sont présentées sur la Figure I-36.

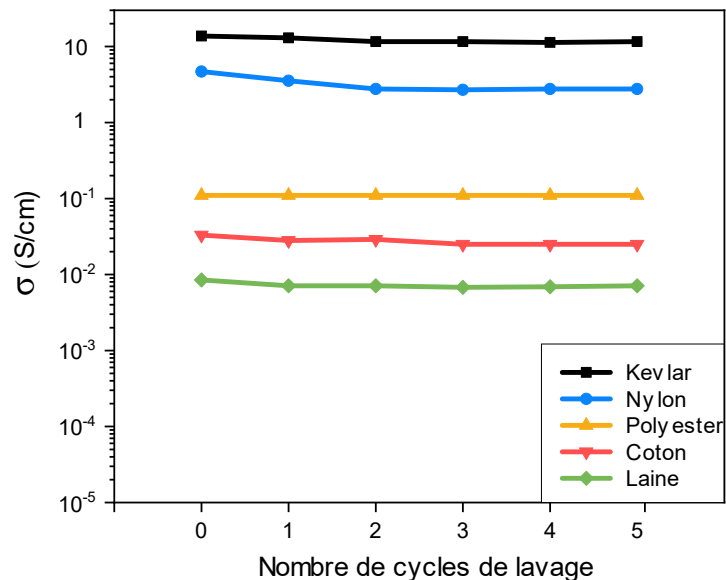


Figure I-36 : Influence du nombre de cycles de lavage sur la conductivité de différents tissus (Kevlar, Nylon, Polyester, Coton et Laine) (adapté de Samad et al^[239])

Pour tous les tissus enduits de rGO après l'étape de réduction, la conductivité n'a quasiment pas varié quand le nombre de lavages a augmenté : par exemple, pour le tissu de polyester enduit de rGO, la conductivité a diminué de $0,110$ à $0,105 S/cm$ après cinq cycles de lavage.

L'enduction de GO a aussi été réalisée sur des fils commerciaux mono filament de polyamide dans une suspension à 0,7 % massique de GO^[240]. La phase d'immersion dans la suspension de GO a été répétée une, trois, cinq et sept fois et suivie par une étape de réduction par une solution d'acide ascorbique ($90^{\circ}C$, $400 mM$). La conductivité du fil a été mesurée après l'étape de réduction. L'augmentation du nombre de cycles d'immersion a permis d'augmenter la conductivité : avec sept immersions, la conductivité obtenue a été multipliée par 900 par rapport au premier cycle, pour atteindre la valeur de $3 \times 10^{-3} S/cm$.

3.1.1.2. Enduction du textile par une suspension de GO après un traitement préalable du textile

Les interactions électrostatiques permettent d'améliorer l'affinité du GO avec les fibres textiles. Deux substrats de même charge de surface vont se repousser électrostatiquement alors que deux substrats de charges opposées vont avoir des interactions électrostatiques attractives. Le potentiel Zêta est la mesure caractéristique de la charge de surface d'une particule ou d'une surface. Lorsque la valeur est positive, la surface du substrat est chargée positivement et inversement. Le polyester et le graphène oxydé (GO) ont un potentiel zêta négatif pour un pH entre 3 et 10. Le coton a un potentiel zêta positif pour un pH inférieur à 3 puis négatif jusqu'à pH 12. Le coton a un potentiel zêta positif pour un pH inférieur à 3 puis négatif jusqu'à pH 12. De la même façon, le polyamide a un potentiel zêta positif pour un pH inférieur à 5 puis positif jusqu'à un pH de 12 (Figure I-37). Afin d'avoir des interactions électrostatiques favorables entre le GO et les tissus présentés, il faut modifier leur charge de surface pour les rendre positive ou travailler à des pH inférieurs à 3 ou 5 pour le coton et le polyamide.

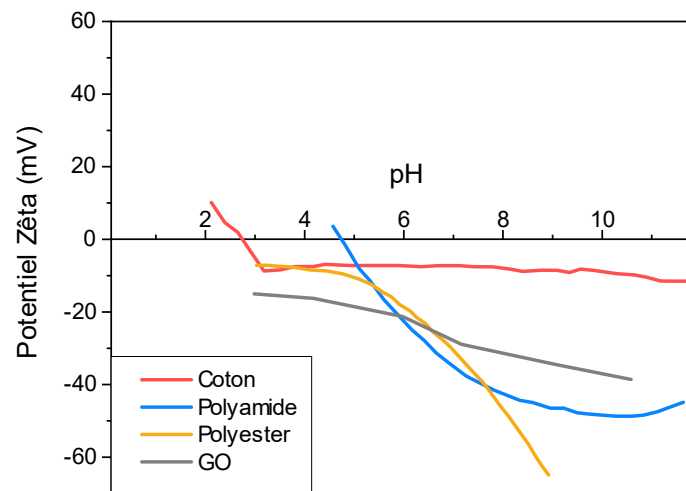


Figure I-37 : Potentiel zêta des tissus de coton, polyamide et polyester ainsi que du graphène oxydé (adapté de Moleon et al^[241] et Ripoll et al^[242])

Il est possible d'utiliser l'albumine de sérum de bovin (BSA) qui a un potentiel zêta positif à un pH < 5^[243] pour modifier la charge de surface des tissus afin d'enduire avec le GO suivi d'une étape de réduction chimique pour obtenir un tissu enduit de rGO (Figure I-38).

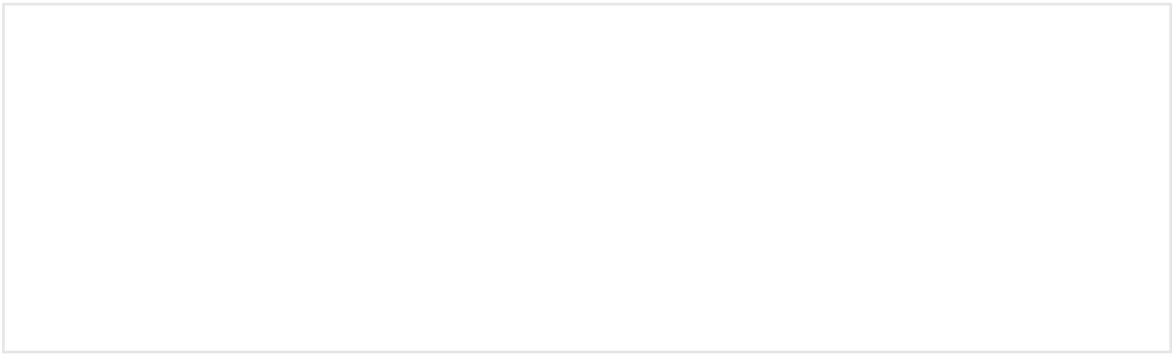


Figure I-38 : Procédé d'enduction de tissus en utilisant la BSA comme agent cationique^[244]

Un tissu de coton tissé a d'abord été immergé dans une solution à 0,15 g/L de BSA pendant 5 min à température ambiante ce qui a permis de modifier le potentiel zêta de la surface du tissu : les valeurs sont positives pour un pH entre 1 et 5. Le tissu de coton a ensuite été immergé dans une suspension aqueuse de GO à 0,1 % massique et à un pH égal à 2 pendant 30 min à 80 °C avant de le réduire par l'hydrate d'hydrazine (0,1 M) à 90°C pendant 30 min^[245]. Après une première enduction, une quantité de 5,2 mg/g de GO sur le tissu de coton a été déposée alors que sans l'étape d'immersion dans la solution de BSA, la quantité de GO déposée sur le tissu était uniquement de 3,1 mg/g. Dix cycles d'enduction ont été répétés et la valeur de conductivité était d'environ 0,5 S/cm. En utilisant une suspension plus concentrée de GO^[246] (1,0 % massique), la conductivité était d'environ 3 S/cm après 10 cycles d'enduction. Lu et al^[247] ont travaillé de la même façon mais avec un tissu en soie. Après 5 cycles d'enduction, ils ont obtenu une conductivité d'environ 2×10^{-2} S/cm.

Sur des fibres synthétiques, l'influence de la BSA a été étudiée sur un fil de nylon 6^[244]. Le fil a été préparé par électrofilage dans une solution de BSA puis il a été enduit par une suspension de GO. La concentration de ces deux solutions n'était pas indiquée. Le fil de nylon a ensuite été réduit par l'acide iodhydrique pour obtenir une conductivité de $10,4 \pm 0,6$ S/cm. La conductivité électrique mesurée était suffisante pour permettre d'allumer une ampoule LED (Figure I-39).

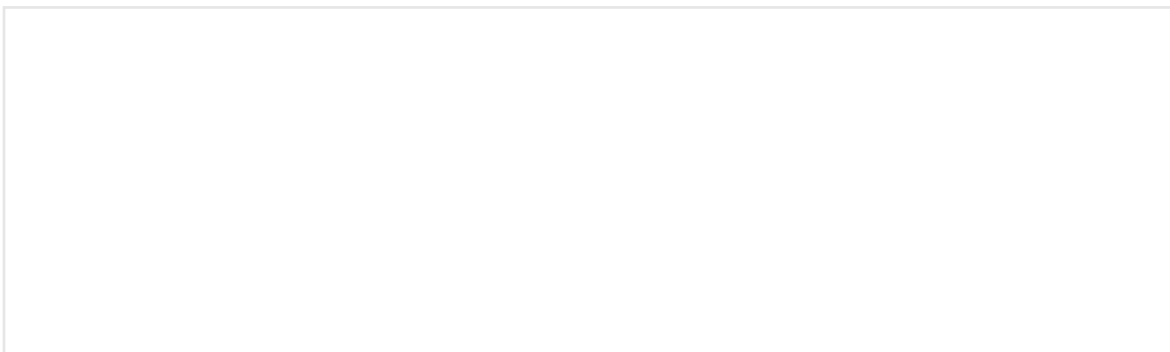


Figure I-39 : Essai de conductivité électrique d'un fil de nylon 6 enduit par du GO + BSA puis réduit^[244]

L'ajout de BSA sur les tissus avant l'enduction par le GO permet donc d'augmenter significativement les conductivités mesurées (environ 3 S/cm pour le coton avec BSA^[246] au lieu de 10^{-2} S/cm auparavant^[239]).

3.1.2. Enduction de textiles par des suspensions de graphène oxydé réduit (rGO)

Afin de s'affranchir d'une étape de réduction sur le tissu, il est possible de réaliser directement l'enduction avec le graphène oxydé réduit (rGO) dont la conductivité est partiellement restaurée (quelques S/cm)^[196]. Cependant, il est moins stable en suspension aqueuse que le GO.

Le rGO a été utilisé pour l'enduction de tissu ou de fil de coton. Karim et al^[248] ont dans un premier temps réduit une suspension de GO à 0,1 % massique en présence de poly(styrenesulfonate) (PSS, $M_w=70000 \text{ g/mol}$, 1 % massique) par ajout de sodium hydrosulfite (0,75 % massique, pH 9-10) en chauffant à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h. Le PSS a permis d'améliorer la stabilité du rGO en solution aqueuse après une étape de réduction. Ils ont ensuite enduit un tissu de coton tissé par la suspension de rGO-PSS (0,32 % massique) en utilisant la technique de foulardage (Figure I-40) et ont fait passer le tissu de une à dix fois entre les rouleaux.

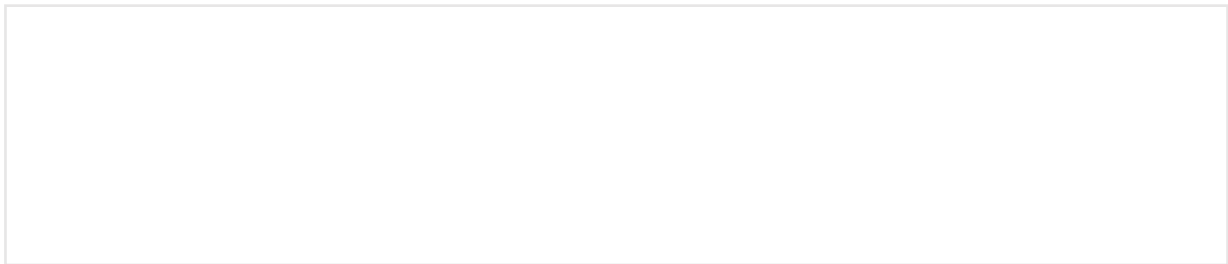


Figure I-40 : Illustration de la technique de foulardage utilisée pour enduire le rGO sur le tissu de coton^[248]

Ils ont mesuré un plateau de conductivité de l'ordre de 10^{-3} S/cm à partir de six passages entre les rouleaux (Figure I-41). L'impact du lavage a été étudié selon la norme BS EN ISO 105 C06 A1S (solution avec un tensioactif B à une concentration de 4 g/L dont la nature chimique n'a pas été donnée et utilisation de balles de lavages en acier lors du lavage à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 min). Jusqu'à dix cycles de lavage ont été répétés. La Figure I-41 montre l'influence des lavages sur le tissu de coton passé cinq fois entre les rouleaux. La conductivité a diminué fortement lors du premier lavage : passage de $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ à $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$. La conductivité était relativement stable durant les neuf cycles de lavage suivants. Après dix cycles de lavage la conductivité mesurée était de $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$.

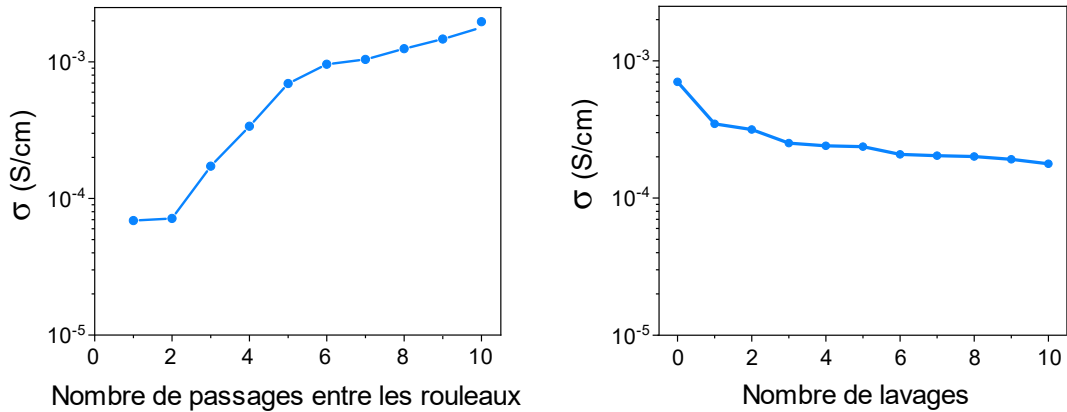


Figure I-41 : Evolution de la conductivité d'un tissu de coton enduit de rGO en fonction du nombre de passages entre les rouleaux et du nombre de lavages (adapté de Karim et al^[248])

Les mêmes auteurs ont aussi travaillé sur l'enduction de fil de coton^[249], toujours avec une suspension de rGO-PSS (0,2 % massique) mais en ajoutant de l'alcool polyvinylique (M_w entre 31 000 et 50 000 g/mol) pour améliorer la stabilité de la suspension. Ils ont utilisé le fil de coton sous forme d'échevette pour enduire une longueur de fil plus importante (Figure I-42).

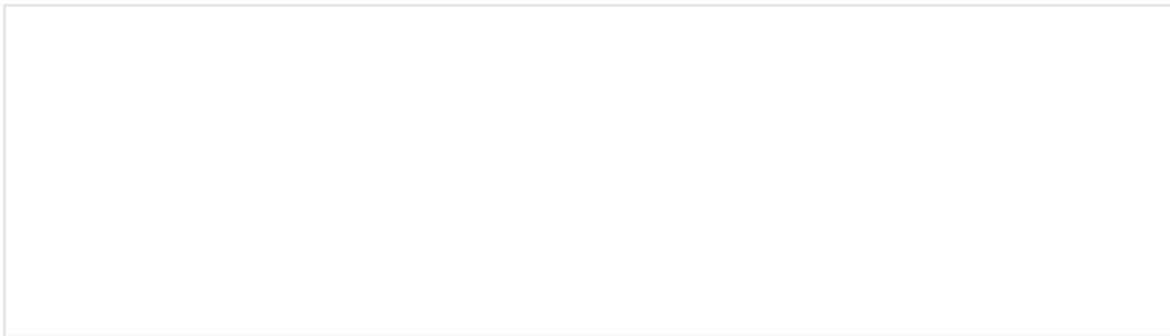


Figure I-42 : a) Echevette de coton non enduit, b) Echevette de coton enduite par le rGO et c) bobine de fil de coton enduit par le rGO^[249]

L'échevette a été trempée de une à dix fois dans la suspension de rGO à 60°C pendant 30 min et l'évolution de la conductivité a été étudiée. Après six cycles d'enduction, un plateau a été observé avec une valeur de conductivité d'environ 3×10^{-3} S/cm alors que la conductivité après uniquement un cycle était de 5×10^{-4} S/cm. L'influence du nombre de lavages sur les fils a aussi été étudiée selon la norme BS EN ISO 105 C06 A1S. Contrairement à ce qui a été étudié avec les tissus, la conductivité diminue après chaque lavage jusqu'à atteindre une conductivité faible de 1×10^{-5} S/cm après 10 lavages. La différence de conductivité en fonction des lavages est due à une différence de désorption pour les tissus et les fils. La quantité de rGO déposée sur le fil ou le tissu n'a pas été mesurée.

Une suspension aqueuse de rGO à 1,75 % massique dispersée à l'aide de laurylsulfate de sodium (SDS, 5 % massique) et stabilisée par une solution d'organosilane (mélange de méthyl-diéthoxysilane et de tétraéthoxysilane) a été utilisée pour l'enduction d'un tissu de coton

par foulardage^[250]. La solution d'organosilane a permis de stabiliser la suspension par création d'un réseau de liaison Si-O-Si (formation de polysiloxanes). L'étape d'enduction par la suspension à 1,75 % massique en rGO et 10 % volumique en organosilane a été répétée quatre fois ce qui a permis d'atteindre un dépôt de rGO et de polysiloxane de 7 % massique sur le tissu de coton et une conductivité de $5 \times 10^{-10} S/cm$. La conductivité obtenue est largement inférieure (facteur 10^7) à celle obtenue par Afroj et al^[249] avec une suspension de rGO stabilisée par un mélange de PSS et de PVA. La matrice « sol-gel » se déposant sur le tissu doit gêner le contact entre les feuillets de rGO et donc limiter la conductivité.

Les conductivités mesurées après l'enduction de rGO sur les textiles sont au maximum de $10^{-3} S/cm$ ^[248]. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues par l'enduction de GO en présence de BSA^[246] car, après réduction, le rGO a moins d'affinité avec les fibres textiles. La quantité déposée n'ayant pas été caractérisée par Karim et al^[248,249], il est possible que les valeurs de conductivité soient plus faibles car la quantité déposée est aussi moins importante.

3.1.3. Enduction de textiles par des suspensions de graphène (G)

Il est nécessaire de préparer des suspensions aqueuses stables pour fixer le graphène durablement sur les fibres textiles telles que le coton, la soie, la laine, le nylon ou le polyester. Sur des tissus en coton, de la gomme Karaya^[251], un tensioactif anionique^[252] ou une résine polyuréthane^[253] ont été utilisés pour préparer des suspensions d'enduction à base de graphène.

La gomme Karaya est un polysaccharide chargé négativement très soluble dans l'eau qui est composé de galactose (~44 %), d'arabinose (~25 %), de rhamnose (~14 %), d'acide hyaluronique (~5,5 %), d'acide glucuronique (~1,5 %) et d'une faible quantité de protéines (~2 %). La structure est aromatique et les cycles sont liés par des atomes d'oxygène. La chaîne polypeptide hydrophobe de la gomme Karaya a été adsorbée à la surface du graphène par des interactions entre les orbitales π tandis que les chaînes hydrophiles contenant les atomes d'oxygène ont permis la dispersion dans l'eau. La gomme Karaya a aussi des affinités avec la cellulose du coton dû à des similarités de structure mais aussi par la présence de liaisons H entre les fonctions hydroxyles présentes sur la gomme et le tissu. Une suspension à 0,5 % massique en graphène avec 0,1 % massique de gomme Karaya a été préparée^[251]. Un tissu de coton tissé a été enduit en répétant des cycles d'enduction par immersion et deux températures de séchage ont été comparées : 130 et 200 °C pendant 15 min. Lorsqu'on augmente le nombre de cycles d'enduction, la quantité de graphène déposée à la surface du tissu et la conductivité mesurée augmentent (Figure I-43).

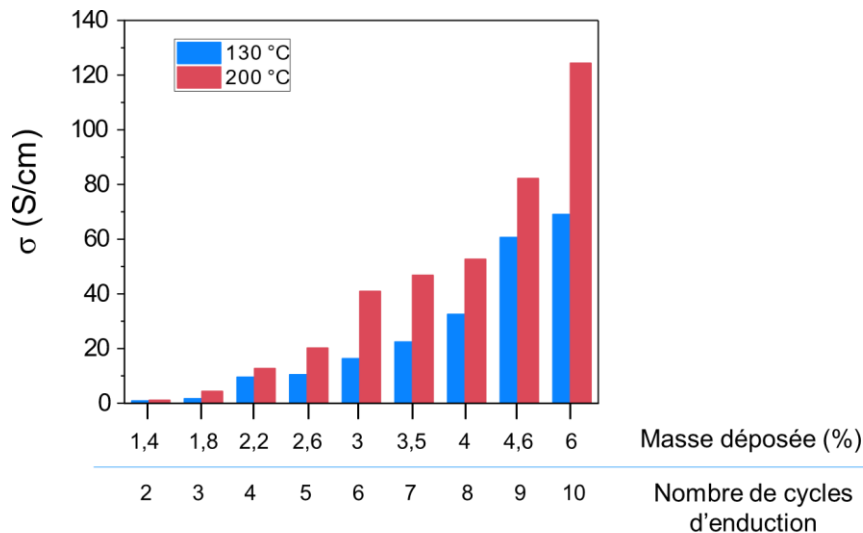


Figure I-43 : Evolution de la conductivité du tissu de coton enduit avec du graphène et gomme Karaya selon le nombre de cycles d'enduction et la température de séchage^[251].

La conductivité maximale a été obtenue après dix cycles : $69 S/cm$ et $124 S/cm$ lorsque le tissu a été séché à 130 °C ou 200 °C , respectivement. La valeur de conductivité plus élevée lorsque le fil est séché à 200 °C a été expliquée par une meilleure adhésion des feuillets de graphène sur le tissu dû au rétrécissement des espaces entre les fibres à haute température mais aussi grâce à la désorption de l'eau piégée entre les feuillets de graphène permettant de meilleures interactions de Van der Waals entre ces derniers. Il faut cependant éviter les trop hautes températures ($> 300\text{ °C}$) qui peuvent altérer la résistance mécanique du tissu ou même le dégrader chimiquement.

Une suspension stable de graphène dispersé par le sodium deoxycholate (tensioactif, SDC) a été préparé pour l'enduction sur un tissu de coton par une méthode de micro-fluidisation afin d'obtenir une suspension aqueuse stable de graphène^[254]. 10 % massique de graphène et 1 % massique de SDS ont été dispersés dans l'eau sous ultrasons pendant 30 min puis la suspension a été passée à travers un système micro-fluidique avec des diamètres d'environ 200 et $87\text{ }\mu m$ à une pression de 200 MPa et un flux de 100 mL/min ce qui a permis d'avoir un taux de cisaillement élevé et donc une exfoliation des feuillets de graphène. Ce processus a été répété 20 fois. La concentration de la suspension de graphène n'a pas été indiquée : les auteurs donnent uniquement comme information que 20 % des feuillets de graphène présents dans la suspension font moins de 10 nm d'épaisseur et que la taille latérale des feuillets diminue de $50\text{ }\mu m$ à $1,5\text{ }\mu m$ environ. Cette suspension a été utilisée pour enduire de façon répétée un tissu de coton par la méthode de foulardage^[252]. Après un seul passage, la conductivité était de $7,1 \times 10^{-4} S/cm$. Un deuxième passage a suffi pour augmenter la conductivité de deux décades jusqu'à $5,5 \times 10^{-2} S/cm$ et un plateau à une valeur de $0,4 S/cm$ apparaît à partir du cinquième passage. Afin d'augmenter cette valeur de conductivité en

réduisant la distance entre les feuillets de graphène, une étape de post traitement consistant à faire passer le tissu enduit sec entre des rouleaux de compression espacés de 100 μm a été ajoutée. Pour le tissu de coton enduit cinq fois, cela a permis d'augmenter la conductivité jusqu'à 2,4 S/cm . Afin de limiter la désorption du graphène, une fine couche transparente, étirable et protectrice de polyuréthane (PU) a été déposée sur le tissu avec la suspension commerciale PE 773 de Dupont. L'épaisseur de la couche n'est pas caractérisée, mais la conductivité mesurée diminue peu (1,9 S/cm). Après dix cycles de lavage selon la norme BS EN ISO 105 C06 A1S^[248], la conductivité n'a diminué que jusqu'à 0,5 S/cm en présence de la couche de PU. Celle-ci est efficace pour limiter la désorption car lorsque le tissu n'est pas protégé la conductivité chute jusqu'à environ $1 \times 10^{-5} S/cm$. La désorption des feuillets avec ou sans la couche protectrice de PU a été observée au MEB (Figure I-44). Sur la première image du tissu de polyamide enduit par la suspension de graphène, on observe une grande quantité de feuillets de graphène alors qu'après lavage du tissu (Figure I-44-b) ils sont beaucoup moins nombreux car ils ont désorbé lors du lavage. Sur la Figure I-44-c, les feuillets de graphène sont sous la couche de PU et la désorption a donc été évitée lors du lavage.

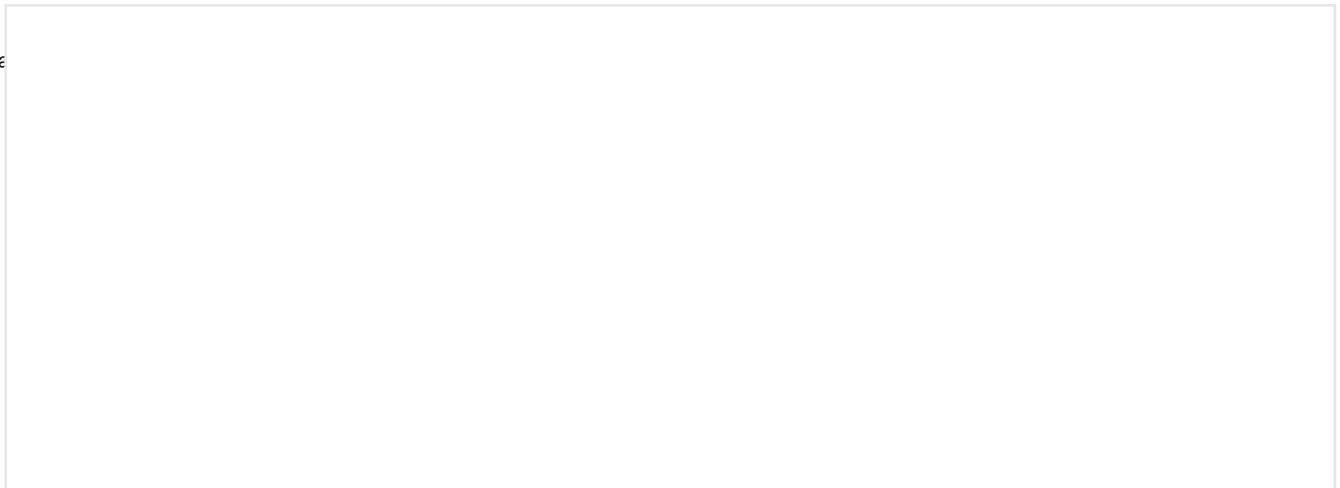


Figure I-44 : Images MEB $\times 5000$ de a) tissu de coton enduit par du graphène, b) tissu de coton enduit par du graphène après lavage et c) tissu de coton enduit par du graphène + PU après lavage (adapté d'Afroj et al^[252])

L'influence de la déformation mécanique du tissu sur la conductivité mesurée a été étudiée. Les auteurs ont observé des variations de la résistance électrique ($\frac{\Delta R}{R_0}$) dans des situations s'apparentant à de l'élongation. Un morceau de tissu a été placé sur un doigt, un poignet et un coude et les variations de la résistance lors d'un mouvement ont été enregistrées (Figure I-45).

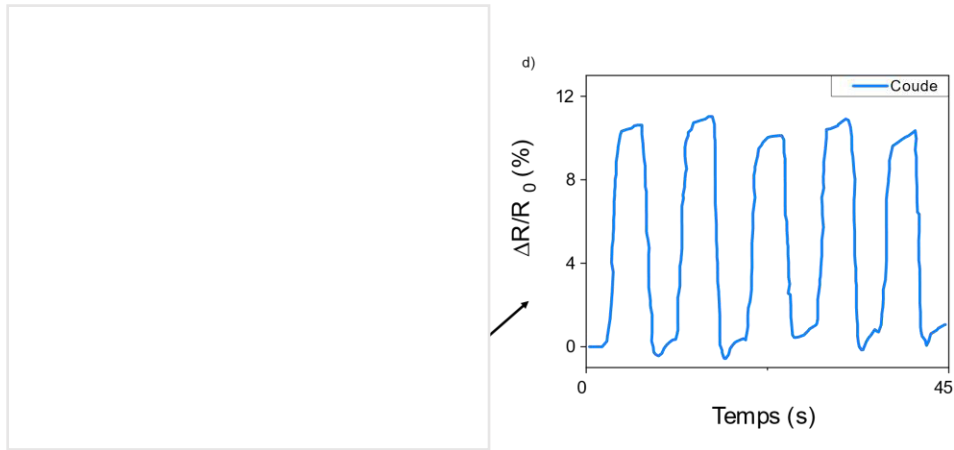


Figure I-45 : Bout de tissu de coton enduit de graphène et placé sur un endroit du corps avec le mouvement associé. a) le doigt, b) le poignet et c) le coude ainsi que d) variation de la résistance relative du tissu de coton durant plusieurs cycles de pliage du coude (adapté de Afroj et al^[252]).

Sur les 3 emplacements, la résistance a augmenté lors de la déformation. Pour le coude, la résistance a augmenté de 10 % lorsqu'il est plié et il revient à une valeur proche de l'initiale lorsque celui-ci est détendu (Figure I-45). Cette variation est répétable sur 5 cycles de déformation. Une augmentation de $\frac{\Delta R}{R_0}$ lorsque le tissu est déformé correspond à une diminution de la conductivité. La variation mesurée étant significative (10 %) et réversible, le tissu obtenu peut servir de capteur de mouvement.

Le graphène (33 % massique) a été stabilisé en utilisant un mélange composé d'une résine polyuréthane commerciale et de son durcisseur (BredderpoX® R15GB-flex) ainsi que d'un diluant commercial pour peinture polyuréthane à base de xylène (Verdüner XA)^[253]. Un tissu tissé de coton a été enduit au couteau et de un à dix cycles de lavages dans une machine à laver classique à 40 °C et 1400 tours/min en présence d'une lessive commerciale ont été effectués. Le mélange de résine polyuréthane durcit à la surface du tissu et permet l'adhésion du graphène. La conductivité initiale était d'environ $1,5 \times 10^{-2} S/cm$ et elle a diminué jusqu'à environ $4 \times 10^{-4} S/cm$ après huit cycles de lavages. La conductivité obtenue est assez faible (même ordre de grandeur que l'enduction avec le rGO), la présence de polymère doit empêcher les contacts entre les feuillets de graphène.

Toujours sur des fibres naturelles, des films composites de soie et de graphène ont été préparés par mélange des fibroïnes de soie avec une suspension aqueuse de graphène (Figure I-46)^[255].



Figure I-46 : Représentation schématique de la préparation des films de soie + graphène^[255].

La conductivité du film de soie est élevée (2,8 S/cm), mais la mise en forme sous forme de film est contraignante pour des applications industrielles.

L'enduction de graphène a aussi été étudiée sur des fibres synthétiques tel que le polyester ou les polyamides. Barjasteh et al^[256] ont dispersé le graphène dans un mélange eau/acétone (40/60) optimisé selon les paramètres de solubilité de Hildebrand et de Hansen afin d'obtenir une suspension stable à 0,01 % massique après dispersion sous ultrasons pendant 5h. Ils ont ensuite immergé un tissu de polyamide 12 (PA12, $T_f > 185\text{ }^\circ\text{C}$) dans cette suspension pendant 5h sous ultrasons et le tissu a été séché à l'étuve sous vide à 100 °C pendant 1h. La conductivité du tissu était de $7 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$. Les ultrasons ont généré des défauts sur les bords des feuillets de graphène ce qui a amélioré son affinité avec le tissu de polyamide. La conductivité mesurée reste cependant faible et la quantité de graphène déposée à la surface n'a pas été mesurée par les auteurs. Du graphène a aussi été déposé sur un tissu de polyester par une suspension à 33 % massique stabilisée par une résine polyuréthane^[253]. La conductivité obtenue était de $1 \times 10^{-2}\text{ S/cm}$ et contrairement au coton dans les mêmes conditions, la conductivité a peu diminué après huit cycles de lavages (une décade contre deux sur le coton).

Park et al^[257] ont les propriétés de conduction électrique sous déformation mécanique de fils de nylon et de laine enduits de graphène. Les fils ont été immergés dans une solution d'alcool polyvinylique (M_w entre 89 000 et 90 000 g/mol) qui va s'absorber sur les fils grâce à des liaisons H et un effet hydrophobe puis dans une suspension de graphène à 0,1% massique stabilisée par du poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS, $M_w \approx 75\text{ }000\text{ g/mol}$, 0,1 % massique) et en répétant ces étapes de manière cyclique. La structure aromatique du PSS permet une adsorption sur les feuillets de graphène et les groupements sulfoniques permettent la dispersion dans l'eau. De plus, les groupements sulfonates du PSS adsorbés sur le graphène vont aussi interagir par liaisons H avec l'alcool polyvinylique adsorbé à la surface des fils. Les

auteurs ne donnent pas de valeur de conductivité pour les fils, mais uniquement la variation de la résistance électrique par rapport à la résistance initiale ($\frac{\Delta R}{R_0}$) (Figure I-47). Une diminution de $\frac{\Delta R}{R_0}$ correspond à une augmentation de la conductivité et inversement.

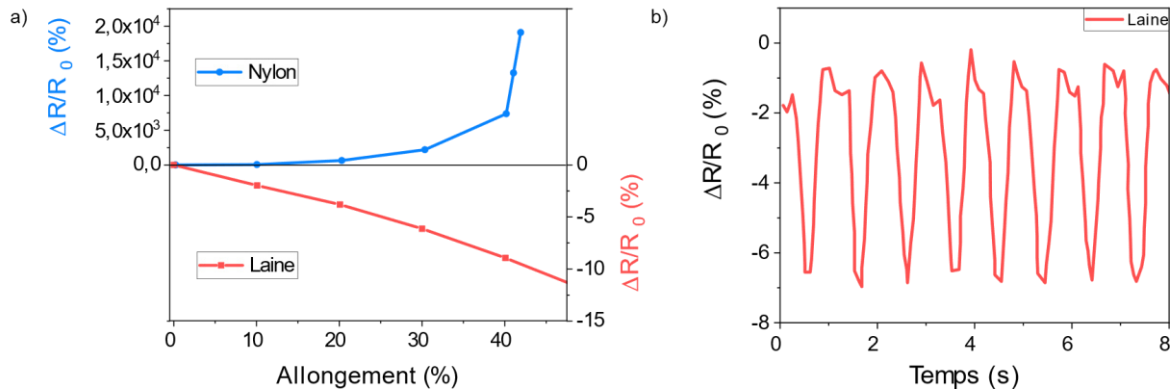


Figure I-47 : a) Evolution de la résistance relative en fonction de l'allongement du fil de nylon et de laine après 2 cycles d'enduction, b) Variation de la résistance relative du fil de laine durant plusieurs cycles d'allongement à 40%

La résistance électrique augmente lorsque le fil de nylon a été allongé, mais elle diminue pour le fil de laine. L'augmentation de $\frac{\Delta R}{R_0}$ pour le fil de nylon a été expliquée par l'apparition de fissures dans la couche de graphène et d'alcool polyvinylique lors de l'élongation. Le fil de laine est lui composé d'une multitude de fibrilles entremêlées, chacune enduite de graphène et d'alcool polyvinylique. L'allongement du fil a rapproché les fibrilles les unes des autres et donc les feuillets de graphène, entraînant une diminution de la résistance électrique (correspondant à une augmentation de la conductivité). Le fil de laine a été étiré durant des cycles d'allongement jusqu'à environ 40 % puis relâché. On remarque que la résistance électrique a diminué d'environ 6 % lors de l'allongement à 40 % et qu'elle est revenue à sa valeur initiale lorsque le fil a été relâché. Cette variation est répétable sur huit cycles. Ces résultats sont intéressants, mais les auteurs n'ont pas précisé la valeur initiale de la résistance électrique et il n'a donc pas été possible de calculer la conductivité des fils.

Afin de résumer les résultats présentés dans la partie bibliographie associées aux textiles conducteurs, les conductivités sur les tissus ou fils ainsi que les conditions de préparation sont présentées sous forme de tableau dans l'Annexe 1.

En conclusion nous pouvons dire que l'utilisation des métaux pour l'enduction de textiles permet d'obtenir des conductivités très élevées entre 15 et $2400 S/cm$ pour des tissus de polyester, de coton et de laine et des fils de nylon, de polyester et de coton. Avec un revêtement métallique, le textile perd cependant en respirabilité et en souplesse. Les polymères conducteurs tels que le PEDOT ou le PPy permettent aussi d'obtenir un revêtement

conducteur avec des valeurs très élevées (entre 4 et 90 S/cm) pour des tissus majoritairement de coton ou des fils de soie. L'enduction peut se faire avec des suspensions aqueuses de PEDOT mais le coût est important. Il est aussi possible d'utiliser différents dérivés carbonés tel que le noir de carbone ou les nanotubes de carbone. Les conductivités varient entre 10^{-4} et 3 S/cm selon l'affinité avec le tissu, la concentration de la suspension et le nombre de cycles d'enduction réalisés. Afin de faciliter la dispersion en suspension aqueuse, le graphène oxydé a été utilisé mais les conductivités même après réduction sont faibles ($10^{-3} - 10^{-4} S/cm$). Le BSA a été utilisé pour augmenter les interactions électrostatiques entre les fibres et le GO afin d'obtenir des conductivités plus élevées (entre 10^{-2} et 3 S/cm). Pour s'affranchir d'une étape de réduction sur le textile, l'enduction de rGO a été réalisée sur des tissus et des fils de coton mais les conductivités sont très faibles (maximum $10^{-3} S/cm$). Le graphène est très conducteur sous forme de poudre mais il est difficilement dispersable en suspension aqueuse. En utilisant des tensioactifs tel que la gomme Karaya, le SDS ou des polymères tel que le PSS ou l'alcool polyvinylique il est possible d'obtenir une suspension stable et d'améliorer l'affinité avec le textile. Sur des tissus en coton, soie, polyester ou polyamide, les conductivités varient entre 10^{-4} et 70 S/cm selon le nombre de cycles réalisés. Les conductivités les plus élevées avec le graphène sont obtenues sur les tissus en coton.

3.2. Greffage de substrats celluloses sur des dérivés du graphène

L'enduction de suspension de graphène donnant les meilleurs résultats sur le coton, nous avons choisis de regarder le greffage de graphène ou de graphène modifiés uniquement sur ces fibres textile. Le coton étant composé majoritairement de cellulose, nous nous sommes donc intéressés à la littérature associée au greffage du graphène et de ses dérivés sur des substrats celluloses.

Il est possible de faire réagir par estérification les fonctions hydroxyle de la cellulose avec les fonctions acide carboxylique présentes sur le graphène oxydé (GO). Afin d'améliorer la réactivité, la réaction se fait de façon couplée dans les conditions de Steglich avec du N-ethyl-N'-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) ou du N,N'-diisopropylcarbodiimide (DIC) et de la 4-diméthylaminopyridine (DMAP).

De cette façon, Liu et al^[258] ont greffé du GO sur de l'hydroxypropyl cellulose (HPC) dispersée dans l'eau (Figure I-48).

Figure I-48 : Greffage de la cellulose sur le GO par estérification (adapté de Liu et al^[258])

Le greffage a été confirmé par XPS et par l'apparition de la bande caractéristique des fonctions ester vers 1730 cm^{-1} en FTIR. Un taux de greffage de 7 % massique a été déterminé en ATG par comparaison du thermogramme du GO seul et de celui du GO-HPC. Le greffage du GO sur l'HPC permet de diminuer la taille de pores des hydrogels observés au MEB (une centaine de micromètres pour la cellulose seule et une dizaine de micromètres une fois greffée par le GO). Sous forme d'hydrogel, l'HPC greffé par le GO a une meilleure qualité d'adsorption du bleu de méthylène pour des applications dans le recyclage des textiles. La conductivité n'étant pas nécessaire pour cette application, le GO n'a pas été réduit.

Il est aussi possible d'utiliser des di-isocyanates pour agir en tant qu'agent de liaison entre la cellulose et le GO^[259,260]. La fonction isocyanate réagit d'un côté sur les fonctions hydroxyle ou sur les fonctions acide carboxylique du GO et de l'autre côté sur les fonctions hydroxyle de la cellulose (Figure I-49). En particulier, Kafy et al^[260] ont utilisé l'hexaméthyle diisocyanate pour lier le GO et la cellulose dans le diméthylacétamide (DMAc) pendant 3 h à $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. La cellulose greffée par le GO a ensuite été déposée sur une plaque de verre afin de former un film et son aspect a été observé au MEB : le greffage a permis de lisser la rugosité de surface de la cellulose. Le greffage a été confirmé par FTIR avec l'apparition d'une nouvelle bande à 1565 cm^{-1} caractéristique de la liaison ester de carbamate ou de l'amide. Les propriétés de permittivité diélectrique, caractérisées par la constante diélectrique ϵ' , ont été améliorées par le greffage du GO sur la cellulose par un di-isocyanate ce qui a permis d'envisager des applications dans les matériaux pour le stockage de l'énergie.

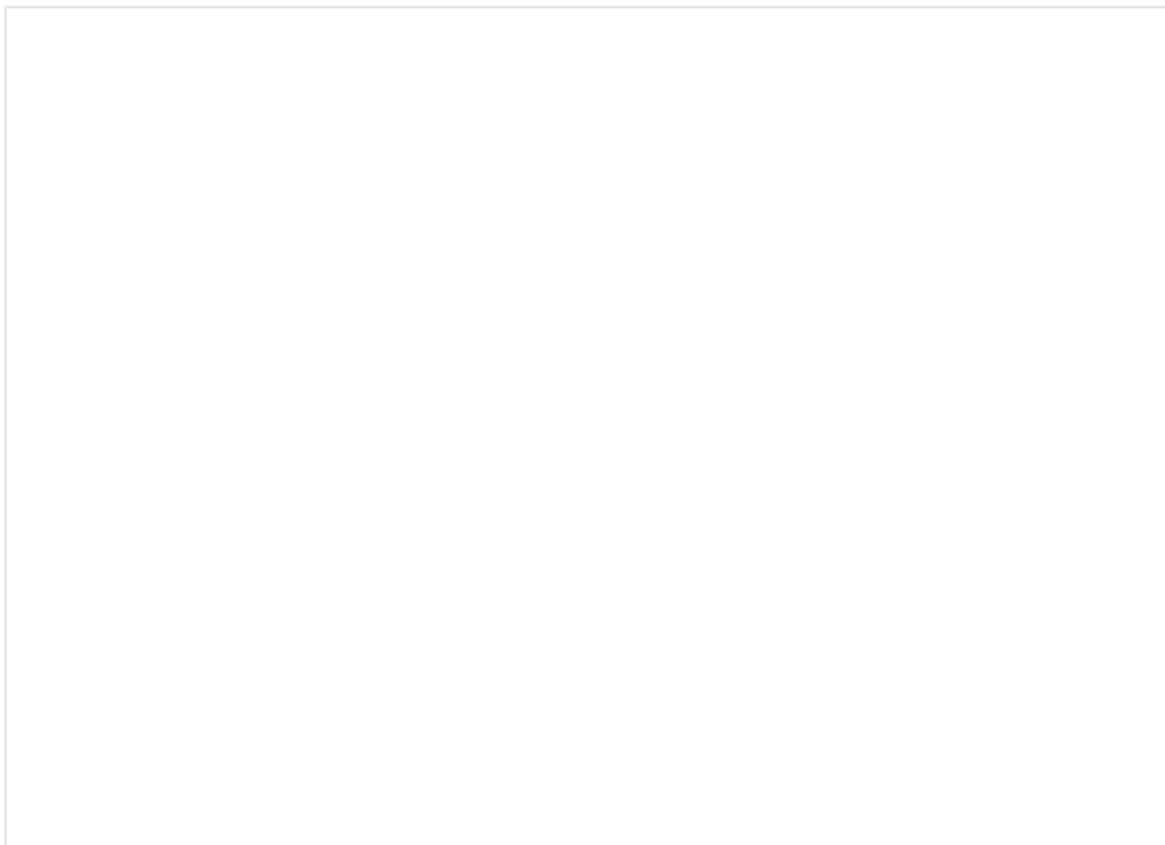


Figure I-49 : Greffage de la cellulose sur le GO en utilisant un di isocyanate comme agent de liaison^[260]

Afin d'améliorer la réactivité du graphène, il est aussi possible de modifier la structure chimique de la cellulose afin d'avoir plus de fonctions réactives disponibles.

Kabiri et al^[261] ont modifié la cellulose par le chlorure de propargyle afin d'obtenir la « cellulose propargyle ». La triple liaison permet de réagir par chimie-click avec du graphène oxydé possédant une fonction azide en surface (GO-N₃) (Figure I-50). Le greffage a été réalisé dans le DMSO en présence d'un catalyseur au cuivre pendant 48 h à température ambiante puis la cellulose greffée par le GO a été réduite par l'hydrazine. La conductivité du composite n'a pas été mesurée après l'étape de réduction. La présence de rGO sur la cellulose a été confirmée par FTIR et RMN ¹³C et un taux de greffage de 23 % massique a été déterminé par ATG. La cellulose ainsi greffée peut être utilisée pour des applications dans le domaine de la nanoélectronique.

Figure I-50 : Réaction de chimie-click entre la cellulose modifiée propargyle et le GO modifié N₃ (adapté de Kabiri et al^[261])

Dhahri et al^[209] ont modifié la cellulose par le chlorure de thionyle pour obtenir la chlorocellulose. Ils ont ensuite greffé du rGO fonctionnalisé NH₂ en faisant réagir les fonctions amine du rGO sur les fonctions chlorométhyle de la cellulose dans le DMAc en présence de carbure de lithium pendant 30 min à 85 °C. Le greffage a été caractérisé par FTIR par la disparition de la bande caractéristique de la liaison C-Cl. Un taux de greffage de cellulose sur le rGO de 45 % massique a été déterminé par ATG et une conductivité de $5 \times 10^{-4} S/cm$ a été mesurée sur de la poudre de rGO greffée par la cellulose.

Il existe donc plusieurs voies de greffage des dérivés du graphène sur de la cellulose en la modifiant au préalable ou non. Cependant tous les greffages ont lieu avec du GO ou du GO modifié et pas systématiquement avec une étape ultérieure de réduction pour avoir de bonnes propriétés de conduction électrique et il n'y a à ce jour et à notre connaissance pas de travaux portant sur le greffage de graphène-modifié (non oxydé) sur de la cellulose. Dans notre étude, nous souhaitons travailler avec un fil de coton donc il est possible de s'inspirer des greffages sur la cellulose.

Conclusion

Le graphène est un feuillet 2D d'atomes de carbone avec des propriétés intrinsèques exceptionnelles dont une excellente conductivité électrique (250 S/cm sous forme de poudre compactée à 5 MPa^[104]). Il est généralement facilement obtenu à partir de l'exfoliation du graphite en milieu solvant (organique ou aqueux). Il est possible d'obtenir des dispersions de graphène dans des solvants organiques tels que le DMF^[101] et la NMP^[132] mais aussi dans l'eau en utilisant des tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques^[136-140]. C'est donc un bon candidat pour la fonctionnalisation de textiles afin de les rendre conducteurs.

En effet, les textiles conducteurs ont suscité beaucoup d'intérêt scientifique ces 30 dernières années. L'enduction de fibres synthétiques ou naturelles est possible à partir d'encre métalliques^[47-49,51-54] ou de polymères conducteurs^[62-66,69] et les conductivités obtenues sont élevées (jusqu'à plus de 1000 S/cm). Plus récemment, des études ont été menées sur l'utilisation de charges carbonées telles que le graphène et le graphène oxydé réduit. Beaucoup d'études portent sur le GO^[235-239,244-247] avec une étape ultérieure de réduction chimique ou sur le rGO^[248-250] car les fonctions oxydées en surface permettent d'obtenir des interactions favorables avec les substrats textiles. Cependant, les conductivités obtenues sont faibles (3-4 S/cm pour les fibres synthétiques et $\ll 0,1$ S/cm pour les fibres naturelles). Afin de s'affranchir d'une étape de réduction, le graphène^[251-253,255-257] a aussi été étudié pour l'enduction de fibres textiles et des bons résultats de conductivité ont été obtenus sur des tissus en coton^[251,252] (entre 3 et 100 S/cm). Dans notre étude, le coton a donc été choisi comme substrat textile de référence pour l'enduction mais en travaillant sur le fil plutôt que sur un tissu afin d'envisager une diminution du coût du produit fini.

Il est aussi possible de modifier chimiquement le graphène, soit en l'oxydant dans un premier temps pour avoir plus de fonctions réactives ou en fonctionnalisant directement le squelette carboné afin de conserver les propriétés de conduction électrique. La fonctionnalisation par une réaction de cycloaddition de nitrènes^[153-158] ou par l'addition radicalaire de sels de diazonium^[169,176] permet d'obtenir des taux de greffage intéressants (une unité fonctionnelle pour une vingtaine d'atomes de carbone). En choisissant des molécules bifonctionnelles avec une extrémité azide ou diazonium et une autre extrémité pouvant réagir avec la cellulose (fonction organosilane ou acide carboxylique), il paraît donc envisageable de greffer du graphène de façon covalente sur le coton. Jusqu'à présent, le greffage sur des dérivés cellulosiques a uniquement été étudié avec le graphène oxydé^[209,258,260,261].



CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre est composé de cinq parties distinctes. Dans la première partie, les méthodes de caractérisation utilisées au cours de la thèse sont détaillées. Les matériaux de départ sont présentés et caractérisés dans la deuxième partie. La troisième partie décrit les protocoles expérimentaux utilisés pour l'enduction des fils de coton par les suspensions de graphène. Les parties quatre et cinq décrivent les protocoles expérimentaux de modification chimique du graphène et de greffage du graphène sur le fil de coton.

1. Méthodes de caractérisation et d'étude des propriétés des matériaux

1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les échantillons sous forme de fils ou de poudres avec un appareil TGA/DSC1 de Mettler Toledo avec une ultramicrobalance sous flux d'azote avec un débit dans le four de 30 mL/min. Pour cela, des échantillons de masse comprise entre 5 et 15 mg sont préparés dans des creusets en alumine de 150 μ L. La perte de masse de l'échantillon est mesurée sur une gamme de température comprise entre 25 et 900 $^{\circ}$ C, avec une rampe de température de 10 $^{\circ}$ C/min.

1.2. Caractérisations mécaniques

Les essais de traction uni-axiales ont été effectués sur un banc de traction Shimadzu AG-X+ équipé d'un capteur de force de 10 kN. Les essais sont réalisés sur les fils de coton à température ambiante à une vitesse de 3 mm/min sur des échantillons d'une longueur de 30 mm et un diamètre de 1 mm. Les grandeurs déterminées au cours de cette analyse sont la déformation ε en % et la contrainte σ en MPa à l'aide des équations suivantes :

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad \text{Équation II-1}$$

$$\sigma = F / S_0 \quad \text{Équation II-2}$$

Avec

- L_0 la longueur initiale de l'échantillon (mm)

- ΔL la distance parcourue par la traverse au cours du temps (mm)
- F la force mesurée par le banc de traction (N)
- S la section du fil (mm²)

La déformation mécanique est appliquée jusqu'à rupture de l'échantillon.

1.3. Mesure de la conductivité électrique

1.3.1. Mesure de la conductivité électrique du graphène en poudre

La conductivité électrique du graphène est mesurée sur la poudre compressée. Celzard et al^[4] ont montré qu'un plateau était atteint à partir d'une densité de 0,1 g/cm³ et que la compression permettait de mesurer la conductivité perpendiculaire de feuillets de graphite expansé. La conductivité des poudres de graphène et de ses dérivés est mesurée à l'aide du dispositif présenté sur la Figure II-1.

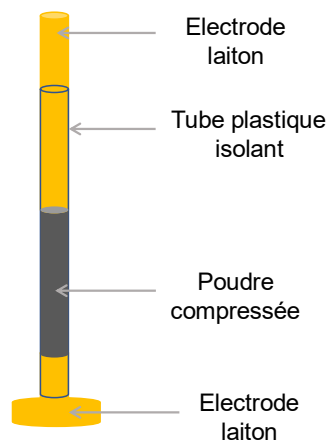


Figure II-1 : Dispositif de mesure pour la conductivité des poudres.

La poudre est insérée dans le tube en PEKK isolant et est compressée à l'aide de deux électrodes en laiton. Le processus est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre une densité supérieure à 0,1 g/cm³. La densité en g/cm³ est calculée à partir de l'Équation II-3:

$$d = \frac{m}{S \times l} \quad \text{Équation II-3}$$

- m est la masse de la poudre compressée mesurée par la différence entre la masse du dispositif chargé de poudre et la masse du dispositif à vide
- S est la section en cm² et elle se calcule à l'aide du diamètre d du tube (cm)

$$S = \frac{\pi \times d^2}{4} \quad \text{Équation II-4}$$

- l est l'épaisseur de l'échantillon de poudre comprimée dans le tube

Pour des valeurs de densité supérieures à 0,1 g/cm³, la conductivité (S/cm) est déterminée à partir de la valeur de résistance mesurée avec le multimètre Fluke 289 en faisant le contact électrique sur les deux électrodes en laiton selon l'Équation II-5.

$$\sigma = \frac{l}{R \times S} \quad \text{Équation II-5}$$

- R est la résistance en Ohm
- S est la section en cm² et se calcule avec l'Équation II-4
- l est l'épaisseur de l'échantillon de poudre comprimée dans le tube

1.3.2. Conductivité des fils

La conductivité des fils modifiés par le graphène est calculée en prenant en compte la longueur de l'échantillon. Le fil est maintenu entre deux électrodes sur lesquelles se fait le contact électrique. Deux types de maintien différents sont utilisés : directement sur les vis en acier du support d'enduction (Figure II-2-a) ou entre deux électrodes rectangles en laiton (Figure II-2-b).

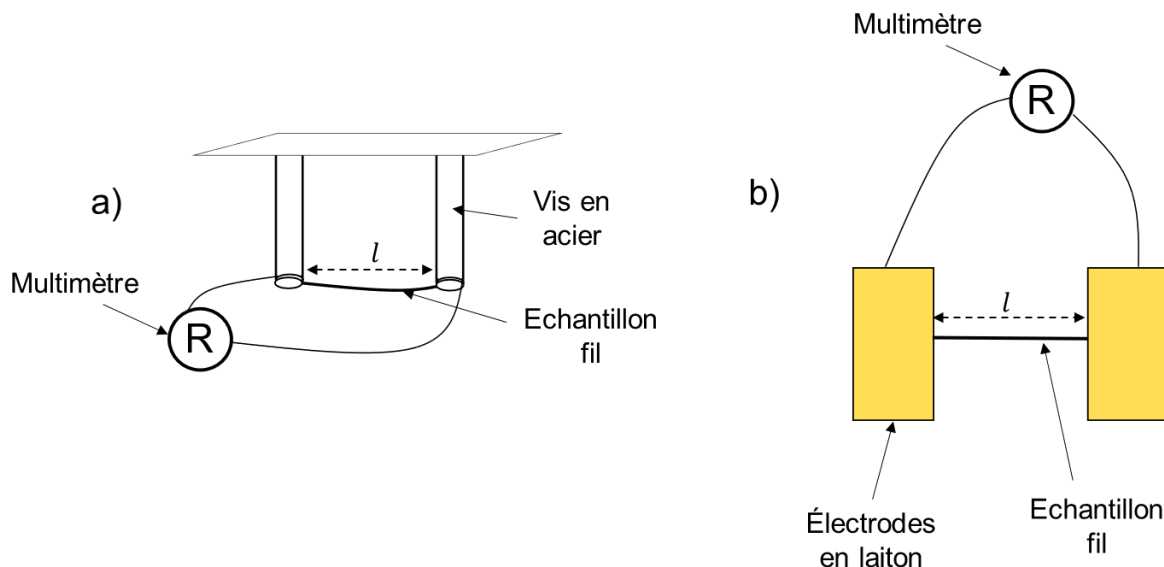


Figure II-2 : Montages pour mesurer la conductivité électrique a) le fil est attaché sur le support d'enduction contenant des vis en acier et b) le fil est placé entre deux électrodes en laiton.

La résistance est ensuite mesurée avec le multimètre Fluke 289 entre les vis en acier ou entre les deux électrodes en laiton appelés électrodes rectangle. Le multimètre permet de

mesurer des résistances entre 1 mΩ et 500 MΩ. La conductivité en S/cm est déterminée selon l'Équation II-5 où cette fois-ci S est la section du fil en cm et l est la longueur du fil en cm. Les deux méthodes de mesures donnent des valeurs comparables de conductivité pour un même échantillon.

1.4. Diffractométrie de rayons X (DRX)

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1 sur un diffractomètre D8 Advance de la société Bruker utilisé en mode Bragg-Brentano (échantillon fixe). Les analyses sont effectuées à 25 °C pour des valeurs de 2θ comprise entre 3 et 50° et un pas de 0,02. L'anode utilisée est une anode de Cuivre (Cu $K\alpha$ à 1,5418 Å) avec un filtre Ni à une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Les échantillons de poudre de graphène compacté sont placés sur des surfaces transparentes au RX (quartz). La distance interfeuillettes du graphène $d_{(0,0,2)}$ est calculée à partir de la valeur du pic 2θ en utilisant la loi de Bragg (Équation II-6).

$$2 d_{(0,0,2)} \sin \theta = n \lambda \quad \text{Équation II-6}$$

1.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer la surface des échantillons. Ces analyses ont été effectuées par Science et Surface, membre du projet FUI FILOGRAPH, sur un microscope optique à balayage FEI Quanta 250FEG équipé d'un détecteur SDD Bruker en mode environnemental ce qui permet de travailler sans métallisation. Les clichés MEB sont réalisés sur la base des contrastes topographiques en mode ES (électrons secondaires) à différents grandissements.

Un support en acier a été développé pour pouvoir observer les fils de coton sous tension par microscopie électronique à balayage (Figure II-3).



Figure II-3 : Support en acier pour l'observation des fils tendu par MEB

Le support fait 10 cm de long, 4 cm de large and 5 cm de haut et possède deux barres verticales amovibles permettant de contrôler la tension du fil.

1.6. Mesure du potentiel zêta

Les mesures de potentiel zêta des fils de coton ont été effectuées au LAGEPP (Université Lyon 1) avec un analyseur électrocinétique pour l'analyse de la surface des solides (SurPass 3) d'Anton Paar GmbH équipée d'une cellule cylindrique. La cellule de mesure est en verre avec un tube d'entrée et de sortie pour la solution d'électrolyte (NaCl , 10^{-3} mol/L). Le fil est mis sous la forme d'un pompon avant d'être placé entre une paire d'électrodes Ag/AgCl (Figure II-4).

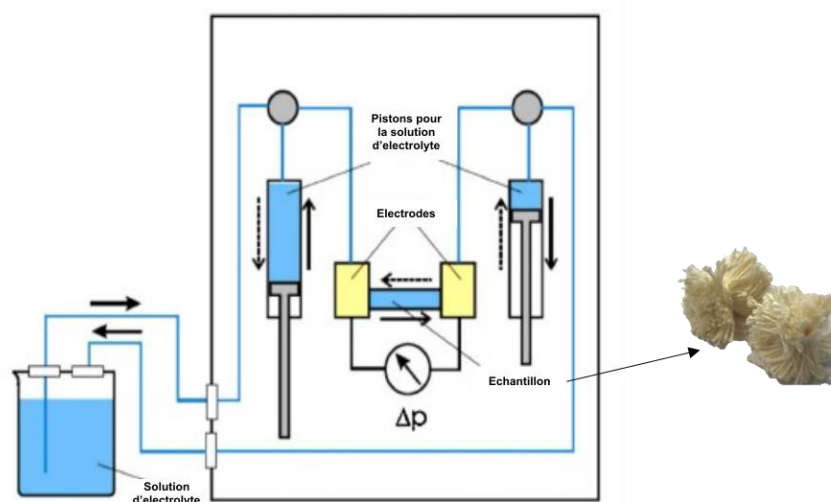


Figure II-4 : Représentation de l'analyseur électrocinétique utilisé pour la mesure du potentiel zêta du fil de coton adapté de Ripoll et al^[242] et photo du fil de coton mis sous la forme d'un pompon

1.7. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres ont été enregistrés en mode ATR (Attenuated Total Reflectance) par contact avec un cristal en diamant/ZnSe par l'entreprise Science et Surface (membre du projet FUI FILOGRAPH) avec le spectromètre Frontier FTIR de Perkin Elmer. Celui-ci peut être couplé à un microscope Spotlight 400 de Perkin Elmer, doté d'un Imageur ATR-Ge pour faire de l'imagerie ATR, ce qui permet de détailler des cartographies jusqu'à $400 \mu\text{m}^2$.

1.8. Spectroscopie photoélectronique aux rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique aux rayons X permet d'effectuer une analyse élémentaire de l'extrême surface d'échantillons à la fois qualitative et quantitative. Lorsque

l'échantillon est irradié par des rayons X, l'ionisation des atomes constitutifs du matériau peut avoir lieu, ce qui entraîne l'éjection d'électrons. On peut ainsi revenir à la composition élémentaire en pourcentage atomique de l'échantillon. Par déconvolution du pic C1s correspondant à l'excitation des électrons de la couche 1s du carbone, il est possible de déterminer la proportion des liaisons C-C/C-H, C-O/ C-N, O-C-O/O-C-N/C=O et O-C=O.

La profondeur d'analyse par XPS est d'environ 3 nm et le diamètre de l'aire sondée est de 400 μm . Tous les éléments sont détectables sauf l'hélium et l'hydrogène.

Ces analyses ont été effectuées avec un spectromètre THERMO K-alpha+ avec source Al K α monochromatique et les résultats sont traités avec le logiciel Advantage par l'entreprise Science et Surface, membre du projet FUI FILOGRAPH.

1.9. Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman permet de caractériser les feuillets de graphène. Elle est basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique permet d'estimer la présence de défauts dans un feuillet de graphène. Les analyses de microscopie Raman ont été effectuées au CECOMO (Université Claude Bernard Lyon 1) avec un spectromètre LabRAM HR (HORIBA Jobin Yvon) à une longueur d'onde d'excitation de 532 nm. La largeur spectrale est comprise entre 1200 et 3000 cm^{-1} .

2. Matériaux

2.1. Le graphène

Plusieurs types de graphènes ont été utilisés dans notre travail : deux lots fournis par l'entreprise Graphène Production partenaire du projet FUI FILOGRAPH (Lot 1 et Lot 2), et un graphène synthétique TIMREX RC-1010 fournis par Imerys Graphite & Carbon. Les poudres de graphène sont caractérisées par ATG, DRX, MEB et Raman (Figure II-5).

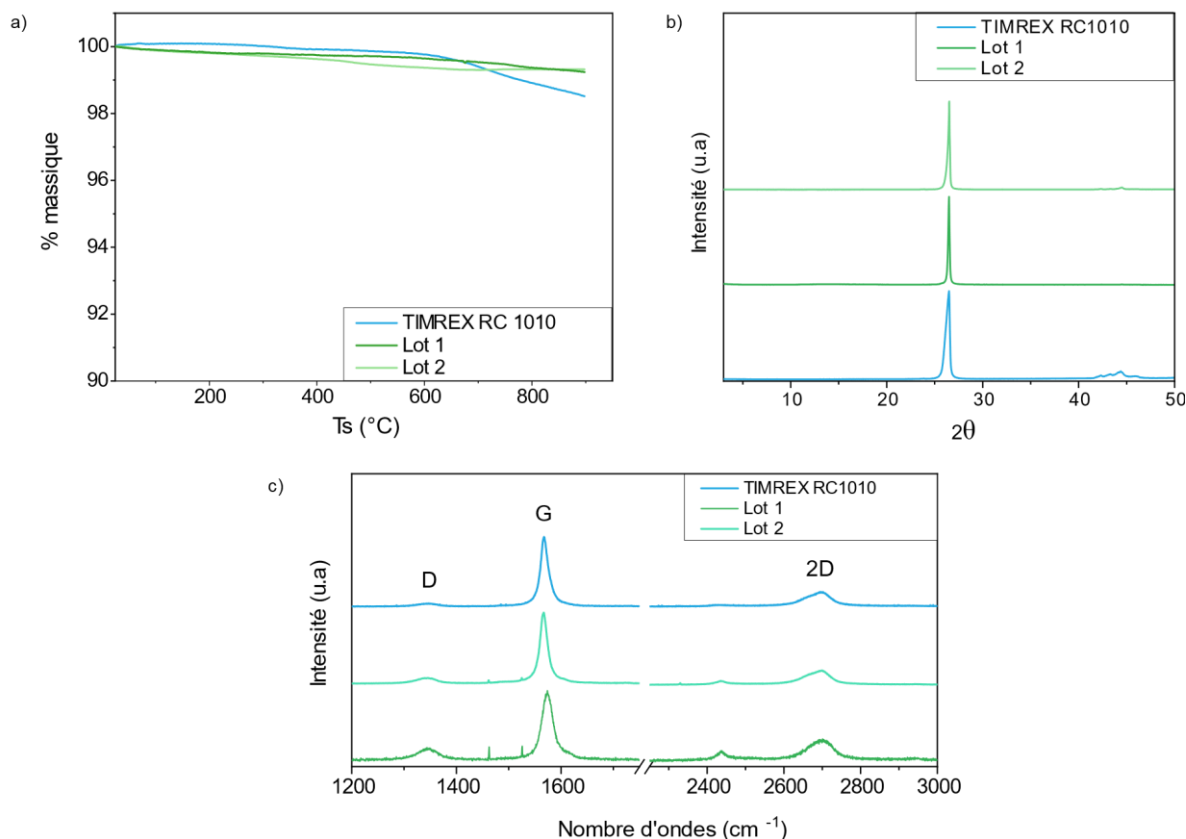


Figure II-5 : a) Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C, b) spectres DRX et c) Spectres Raman à 532 nm des poudres du Lot 1 et 2 de Graphene Production et du graphite TIMREX RC1010.

Entre 25 et 600 °C, une perte de masse inférieure à 1 % massique est mesurée par ATG pour les trois échantillons de graphène (Figure II-5-a). Entre 600 et 900 °C, seul l'échantillon de graphène TIMREX RC1010 montre une perte de masse d'environ 2 % massique. Les trois échantillons sont stables thermiquement jusqu'à 900 °C car les pertes de masse observées sont très faibles.

Les spectres DRX (Figure II-5-b) sont identiques pour les 3 échantillons avec un pic 2θ caractéristique à 26,5 ° correspondant à une distance interfeuillet de 3,4 Å caractéristique du graphite^[140].

Sur les spectres Raman des trois échantillons, la bande G est observée à environ 1580 cm^{-1} et correspond à l'excitation de la liaisons C-C au sein des feuillets de graphène. La bande 2D à 2700 cm^{-1} est caractéristique d'un empilement de 10 feuillets ou plus et la bande D à 1360 cm^{-1} est caractéristique de défauts de structure ou d'empilement^[262]. Le rapport d'intensité de la bande D et de la bande G (I_D/I_G) permet d'estimer la quantité de défauts dans le graphène^[140] : un rapport d'intensité faible est caractéristique de peu de défauts dans le graphène. Les valeurs pour les 3 échantillons sont présentées dans le Tableau II-1.

Echantillon	I_D/I_G
GrapheneProduction Lot 1	0,21
GrapheneProduction Lot 2	0,09
Timrex RC1010	0,05

Tableau II-1 : Rapports I_D/I_G calculés à partir des spectres Raman pour les lots 1 et 2 de Graphene Production et le TIMREX RC1010.

Nous pouvons déduire des valeurs de rapports I_D/I_G que le TIMREX RC1010 possède moins de défauts que les lots 1 et 2. Le lot 1 est de moins bonne qualité que le lot 2.

L'aspect des trois échantillons a ensuite été caractérisé par microscopie électronique à balayage à des grossissements de 300, 1000 et 3000 (Figure II-6).

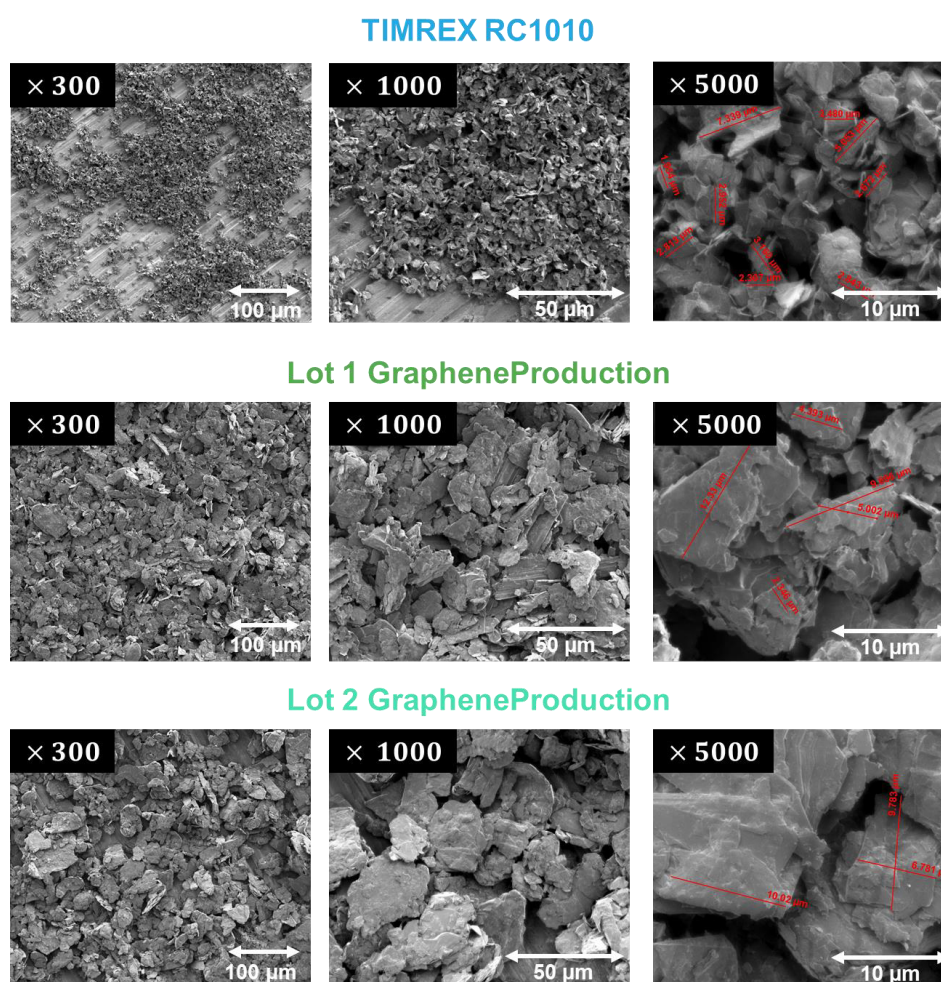


Figure II-6 : Images MEB à des grossissements de $\times 300$, $\times 1000$ et $\times 5000$ des poudres du Lot 1 et 2 de Graphene Production et TIMREX RC1010.

A un grossissement de 5000, les feuillets des lots 1 et 2 sont plus larges que ceux de Timrex RC1010 (une dizaine de μm contre quelques μm).

La conductivité des échantillons de graphène a été mesurée sur la poudre compressée et trouvée égale à 15,8 S/cm pour le Lot 2 et 13,3 S/cm pour le TIMREX RC 1010.

Au cours de la thèse, nous avons travaillé avec le lot 2 de graphène production pour l'enduction. Pour les études de greffage, nous avons également utilisé le Timrex RC1010.

2.2. Oxydation du graphène et réduction du graphène oxydé (GO)

L'oxydation du graphène permet la formation de fonctions hydroxyle, epoxy et acide carboxylique à la surface des feuillets. Cependant, après oxydation, le réseau de double-liaisons conjuguées est endommagé et une étape de réduction est nécessaire pour retrouver des propriétés de conduction électrique intéressantes.

2.2.1. Protocoles

2.2.1.1. Préparation du graphène oxydé par la méthode d'Hummers

Le graphène a été oxydé par la méthode d'Hummers selon le protocole utilisé dans la thèse d'A.Pazat^[263]. Le graphène Lot 2 (7,51 g) est introduit dans un réacteur en verre Optimax avec 177 mL d'acide sulfurique et 3,77 g (0,044 mol) de nitrate de sodium. Le mélange est maintenu à 0 °C pendant 1 h sous agitation mécanique avec un agitateur en verre. Puis le permanganate de potassium (22,53 g, 0,143 mol) est ajouté lentement. Le mélange est ensuite chauffé à 35 °C pendant 30 min et de l'eau distillée (188 mL) est ajoutée au goutte à goutte. Après augmentation de la température à 95 °C, une trempe chimique est réalisée par ajout rapide de 750 mL d'eau distillée et 66,23 mL d'eau oxygénée. La suspension marron est lavée par dialyse (tube de diamètre 32 mm et une masse molaire de coupure de 6-8 kD) dans l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ait la conductivité ionique de l'eau distillée (environ 1 semaine). Après lavage par dialyse la suspension aqueuse est stable et sa concentration est d'environ 12 g/L. Le produit est ensuite séché sous vide à 90 °C à l'étuve pendant 48 h ou conservé en suspension aqueuse.

2.2.1.2. Réduction du GO par l'hydrate d'hydrazine (rGO_{Hydrazine})

Le GO est dispersé dans l'eau sous ultrasons pendant 3 h pour obtenir une suspension aqueuse à 3 mg/mL. L'hydrate d'hydrazine (1 µL/mL) est ajoutée au mélange qui est ensuite agité pendant 18 h en chauffant à 80 °C^[191]. Le graphène oxydé réduit par l'hydrazine (rGO_{Hydrazine}) décante en fin de réaction sous la forme d'une poudre noire. Celle-ci est lavée par centrifugation dans l'eau à 10 000 rpm pendant 15 min en répétant le lavage trois fois puis la poudre est séchée à l'étuve sous vide à 90 °C pendant 48 h.

2.2.1.3. Réduction du GO par l'hydrosulfite de sodium (rGO_{Hydrosulfite})

Le GO a été dispersé dans l'eau sous ultrasons pendant 3h pour obtenir une suspension aqueuse à 3 mg/mL. L'hydrosulfite de sodium est ensuite ajouté (12,5 mg/mL) ainsi que 50 mg/mL de soude. Le mélange est agité pendant 2h à 80 °C^[200]. Le rGO_{Hydrosulfite} décante en fin de réaction sous la forme d'une poudre noire. Celle-ci est lavée par centrifugation dans l'eau à 10 000 rpm pendant 15 min en répétant le lavage 3 fois puis la poudre est séchée à l'étuve sous vide à 90 °C pendant 48 h.

2.2.2. Caractérisations du GO et rGOs

Les échantillons de GO et de rGO réduit par l'hydrate d'hydrazine et de rGO réduit l'hydrosulfite de sodium en milieu basique ont été analysés par ATG entre 25 et 900 °C sous azote (Figure II-7). L'analyse ATG permet de vérifier l'oxydation du graphène avec l'apparition d'une perte de masse caractéristique de la pyrolyse des fonctions oxydés autour de 200 °C^[184] et aussi l'efficacité de la réduction chimique par diminution de la perte de masse associée à la pyrolyse^[200].

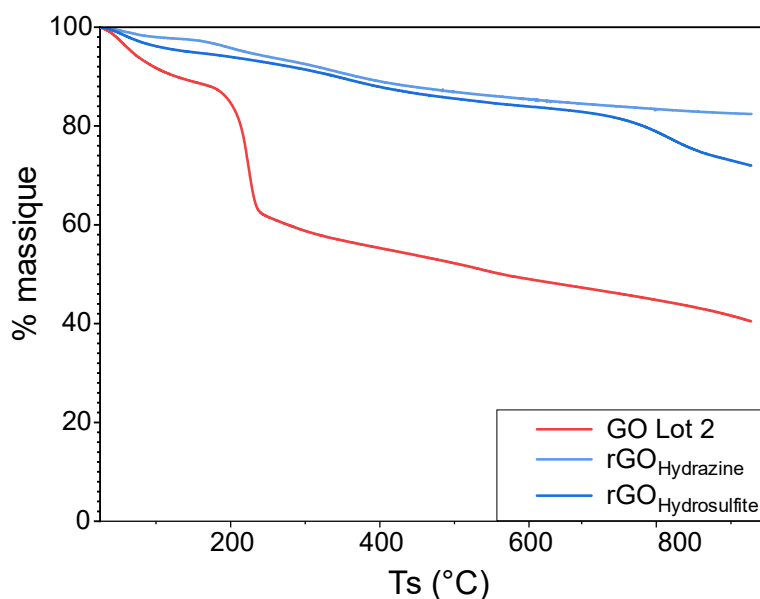


Figure II-7 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du GO et des rGO réduit par le monohydrate d'hydrazine ou l'hydrosulfite de sodium.

Le GO perd une quantité d'environ 30 % massique à 200 °C correspondant à la pyrolyse des fonctions oxydées. Cette perte de masse n'est pas observée sur les thermogrammes des rGO, ce qui indique que la réduction est efficace. Une perte de masse est tout de même observée entre 200 et 600 °C correspondant à des fonctions oxydées résiduelles même après réduction mais en beaucoup plus faible quantité. Le monohydrate d'hydrazine est classé dans la catégorie des produits CMR alors que l'hydrosulfite de sodium

ne présente aucune toxicité. La réduction chimique du GO étant efficace avec les deux méthodes, l'hydrosulfite de sodium a été choisi pour la suite des essais.

Il est possible de caractériser la réduction du GO par mesure de conductivité électrique. Le réseau de double liaison étant partiellement restauré, le rGO est conducteur par rapport au GO^[196,197]. La conductivité du rGO_{Hydrosulfite} est mesurée et trouvée égale à 0,3 S/cm. Cette valeur est plus faible que celle du graphène initial (15,8 S/cm) ce qui s'explique par des défauts résiduels dans la structure. Le réseau de doubles liaisons n'est pas entièrement rétabli par la réduction chimique.

Les spectres Raman et DRX du GO sont présentés dans la Figure II-8.

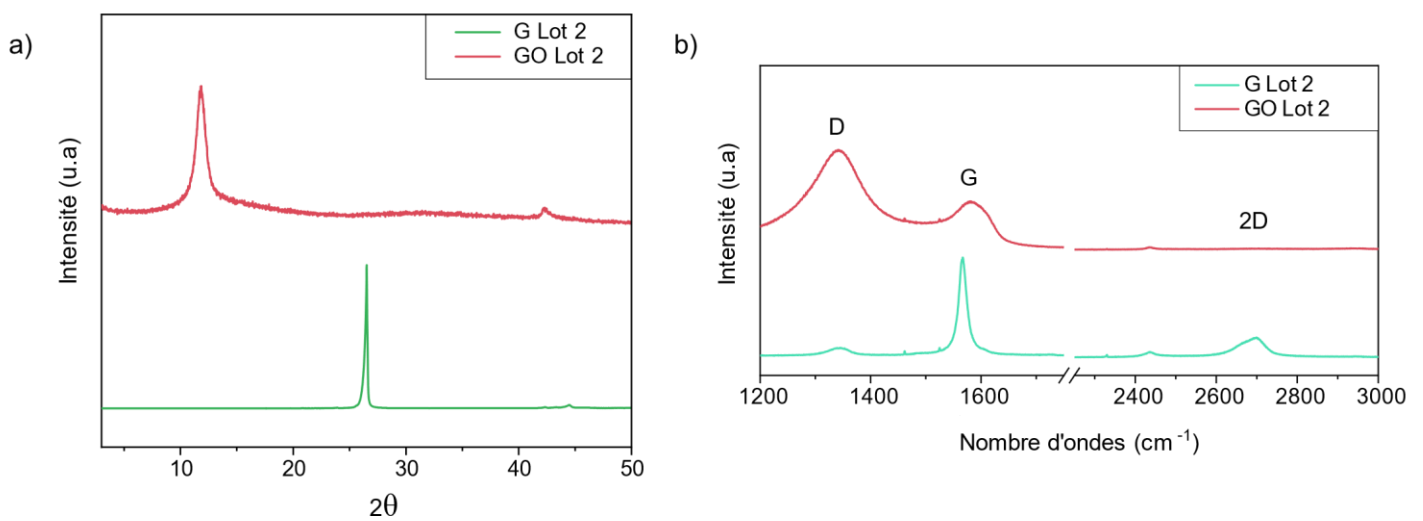


Figure II-8 : a) Spectres DRX du G et du GO et b) Spectres Raman du G et du GO à 532 nm entre 1200 et 3000 cm^{-1}

Sur le spectre DRX du GO (rouge, Figure II-8-a), le pic 2θ caractéristique est à $11,92^\circ$ au lieu de $26,46^\circ$ pour le lot 2. La distance interfeuillets du GO est de $7,4 \text{ \AA}$ au lieu de $3,4 \text{ \AA}$ pour le lot 2. L'augmentation de la distance interfeuillets s'explique par la présence de molécules d'eau intercalées entre les feuillets^[264]. Sur le spectre Raman du GO (rouge, Figure II-8-b), l'augmentation de l'intensité de la bande D à 1340 cm^{-1} est caractéristique de la forte présence de défauts dans la structure du graphène et donc de l'oxydation^[265].

L'oxydation du graphène est aussi vérifiée par XPS à partir de la composition élémentaire (Tableau II-2).

Echantillon	C	O	N	Ratio O/C
Lot 2	97,2	2,5	/	0,03
GO Lot 2	66	31,8	0,4	0,48

Tableau II-2 : Compositions élémentaires (% atomique) du Lot 2 et du GO Lot 2 par analyse XPS.

L'analyse XPS révèle une présence d'atomes d'oxygène plus importante dans l'échantillon de GO confirmant ainsi l'oxydation. La proportion des liaisons sur les atomes de carbone est obtenue par la déconvolution du pic C 1s du carbone (Tableau II-3).

Echantillon	C-C / C-H	C-O	C=O	O-C=O
Lot 2	99,2	0,8	/	/
GO Lot 2	49	47	4	/

Tableau II-3 : Déconvolution du pic C 1s du G et du GO par analyse XPS.

La proportion de liaisons C-C / C-H diminue dans l'échantillon de GO et la proportion de liaisons C-O augmente. Lors de l'oxydation, le squelette carboné du graphène est partiellement endommagé pour former des nouvelles liaisons C-O caractéristiques de fonctions hydroxyle ou époxy^[266]. La proportion de liaisons C=O augmente ce qui est caractéristique de la formation de cétone lors de l'oxydation. Les liaisons O-C=O ne sont pas détectées suggérant qu'il n'y a pas de fonctions acide carboxyliques à la surface des feuillets ou qu'elles sont en quantité non détectable. Le graphène oxydé synthétisé est représenté sur la Figure II-9.

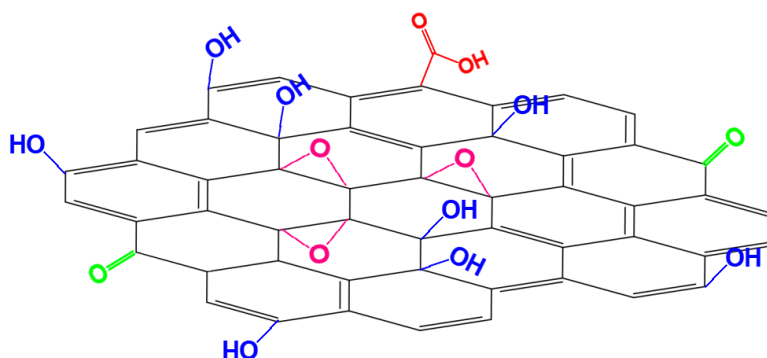


Figure II-9 : Représentation du graphène oxydé du Lot 2 de Graphene Production.

2.3. Les fils de coton

L'étude est réalisée avec un fil de coton égyptien 2000 dtex de diamètre 1 mm fourni par l'entreprise Moulinage du Solier, partenaire du projet FUI FILOGRAPH. Le fil de coton brut a été soumis à une étape de lavage et à une étape de blanchiment. Ces traitements ont été réalisés par un teinturier travaillant avec l'entreprise Moulinage du Solier. Le fil a été caractérisé dans ses 3 états (brut, lavé, lavé et blanchi) par FTIR, XPS et ATG.

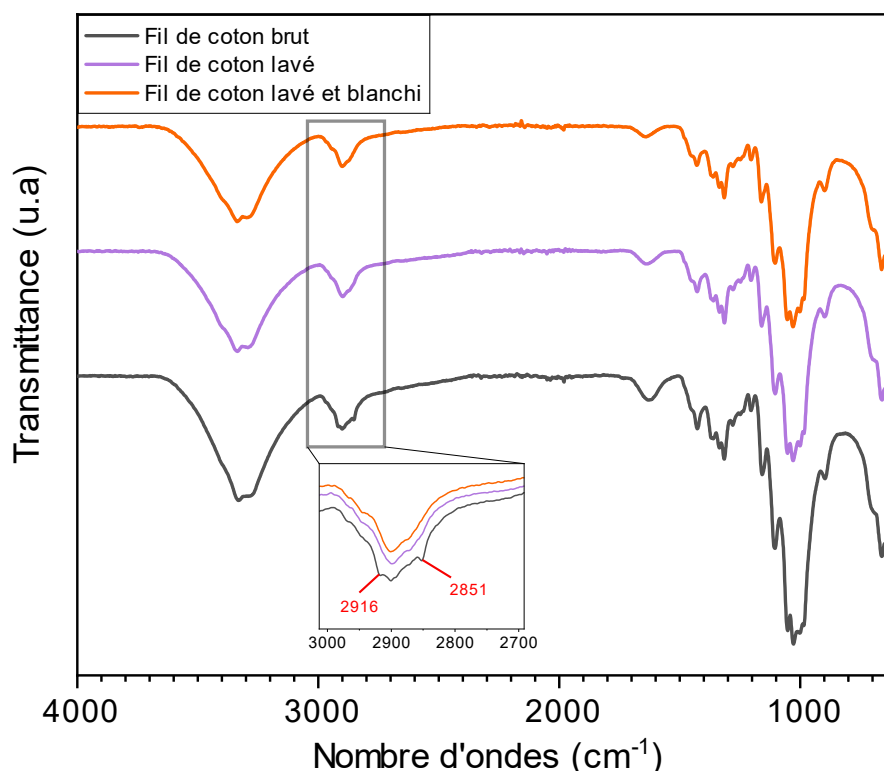


Figure II-10 : Spectres FTIR du fil de coton brut, lavé ainsi que lavé et blanchi.

Les spectres des trois échantillons sont similaires et présentent les bandes caractéristiques de la cellulose. La liaison $-OH$ a une bande d'élongation vers 3332 cm^{-1} et une bande de déformation vers 1315 cm^{-1} et la liaison $C-O$ a des bandes d'élongation vers 1158 , 1105 , 1052 et 1028 cm^{-1} . Cependant, le spectre du fil de coton brut montre des bandes supplémentaires à 2916 et 2851 cm^{-1} . Après analyse des échantillons, un spectre est réalisé sur le cristal pour détecter la possible présence d'un résidu. Sur les trois échantillons, un résidu est détecté uniquement pour le fil de coton brut et son spectre présente les deux bandes supplémentaires à 2916 et 2851 cm^{-1} . Ces bandes supplémentaires présentes sur le fil de coton brut peuvent être dues à la présence d'un ensimage.

Les fils de coton ont ensuite été caractérisés par ATG sous azote entre 25 et 900 °C et les thermogrammes sont présentés sur la Figure II-11.

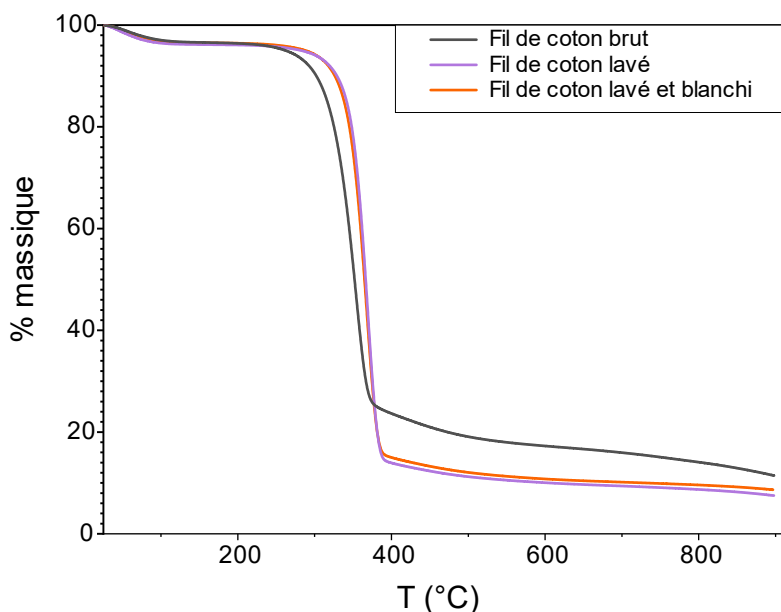


Figure II-11 : Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C des fils de coton brut, lavé ainsi que lavé et blanchi.

Les trois échantillons de fil perdent une masse d'eau d'environ 4 % entre 25 et 200 °C. Le fil de coton lavé et le fil de coton lavé et blanchi ont des thermogrammes identiques avec une perte de masse à 400 °C correspondant à décomposition de la cellulose^[267]. Une masse résiduelle d'environ 8 % est observée pour les deux échantillons correspondant à la graphitisation^[268] de la cellulose à 900 °C (poudre noir dans le creuset en fin d'analyse). Contrairement au fil de coton lavé et au fil de coton lavé et blanchi, le fil de coton brut a un pic d'inflexion à une température plus faible (350 °C) et la décomposition de la cellulose du fil arrive à une température un peu plus faible (260 °C). De plus, la masse résiduelle est plus importante de 2 % dû à la présence d'un composé ne se dégradant pas à 900 °C. Ces différences peuvent être attribuées à la présence d'un ensimage à la surface du fil de coton brut. La valeur moyenne de la masse résiduelle à 900 °C pour le fil de coton brut calculée sur 10 échantillons est de $10,5 \pm 0,4$ %.

L'analyse XPS permet d'obtenir la composition élémentaire en surface des différents fils de coton analysés (Tableau II-4). La profondeur analysée est de 3 nm.

Echantillon	C	O	N
Fil de coton brut	86,3	12,8	0,9
Fil de coton lavé	54,9	40,3	1,3
Fil de coton lavé et blanchi	50,7	48,7	0,3

Tableau II-4 : Compositions élémentaires (% atomique) de fils de coton brut, lavé ainsi que lavé et blanchi.

Le fil de coton brut a une composition élémentaire très riche en carbone (86,3 %) alors que la composition de la cellulose est de l'ordre de 55 % en atomes de carbone et 45 % en atomes d'oxygène^[268]. La différence de composition en atomes de carbone et d'oxygène entre le fil brut et les fils lavés et lavés/blanchis peut être attribuée à la présence d'un composé carboné à la surface du fil de coton brut, qui est vraisemblablement dû à l'ensimage du fil.

Lorsque le fil est lavé et lavé/blanchi, l'ensimage est éliminé, ce qui entraîne une composition en atomes de carbone plus faible et en oxygène plus élevée. Sur le fil lavé, nous détectons de l'azote, du silicium, du calcium, du manganèse et du sodium sûrement utilisés dans le processus de lavage tenu secret par le teinturier. Le blanchiment permet cependant d'éliminer en grande partie ces impuretés.

Dans le cadre de la thèse, nous avons travaillé avec le fil de coton brut et avec le fil de coton lavé/blanchi pour les essais d'enduction et de greffage.

3. Fils de coton enduits de graphène

Les fils de coton ont été enduits par différentes suspensions aqueuses de graphène afin d'obtenir des fils textiles conducteurs.

3.1. Préparation des suspensions aqueuses de graphène

Le graphène est dispersé dans une solution aqueuse contenant différents tensioactifs : un tensioactif anionique (le laurylsulfate de sodium, SDS), ou un tensioactif cationique (le bromure de cétyltriméthylammonium, CTAB) ou un tensioactif non ionique (le polyoxyéthylène (23) lauryl ether, Brij L23) dont les structures sont présentées sur la Figure II-12.

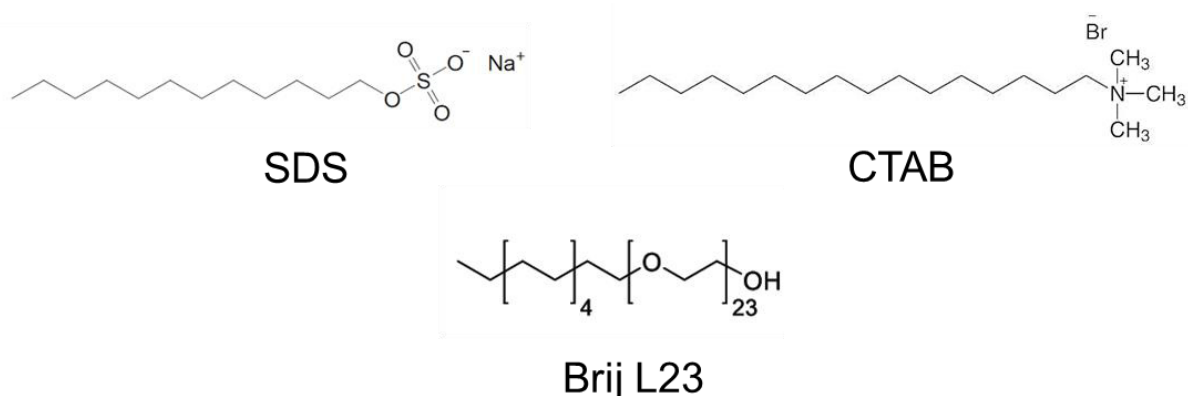


Figure II-12 : Structure chimique des tensioactifs SDS, CTAB et Brij L23.

La concentration micellaire critique de chaque tensioactif (CMC)^[140] est présentée dans le en mM et en % massique.

Tensioactif	CMC (mM)	CMC (% massique)
SDS	20	0,58
CTAB	20	0,70
Brij L23	10	1,20

Tableau II-5 : Concentration micellaire critique des tensioactifs utilisés en mM et en % massique.

Le Lot 2 (5 g) est dispersé dans 500 mL d'eau sous ultrasons pendant 1 h. Le ou les tensioactifs sont ensuite ajoutés en quantité variable et on complète à 1 L avec de l'eau. La suspension est ensuite soumise aux ultrasons pendant 1 h. Les différentes concentrations de tensioactifs utilisées sont présentées dans le Tableau II-6.

	[G] %massique	[SDS] %massique	[CTAB] %massique	[Brij L23] %massique
Sol 1	0,5	0,5	/	/
Sol 2		/	0,5	0,5
Sol 3			0,5	0,5
Sol 4			1,1	1,8
Sol 5			0,36	1,8

Tableau II-6 : Composition en graphène et tensioactifs des différentes suspensions préparées.

3.2. Méthode d'enduction

Différentes suspensions de graphène dans l'eau sont utilisées pour l'enduction des fils de coton. Les suspensions diffèrent entre elles par la nature et la concentration en tensioactif. Le fil est introduit de deux façons dans ces suspensions : libre dans la suspension ou attaché sur un support.

3.2.1. Enduction avec le fil libre

Le fil de coton d'une longueur de 10 cm de fil de coton est immergé dans 100 mL d'une suspension aqueuse de graphène à 0,5 % massique dans un bécher. Celui-ci a ensuite été placé dans un bain à ultrasons pour 30 min, 1 h ou 3 h. Le fil est ensuite récupéré, démêlé et séché à l'étuve pendant 1 h à 60 °C dans une coupelle en aluminium.

3.2.2. Enduction avec le fil attaché sur un support

Le fil d'une longueur de 7 cm est fixé par ses extrémités à deux vis métalliques à l'aide de boulons. Le fil est ensuite immergé dans 70 mL de suspension aqueuse de graphène dans un récipient d'enduction en polycarbonate (PC) (Figure II-13).

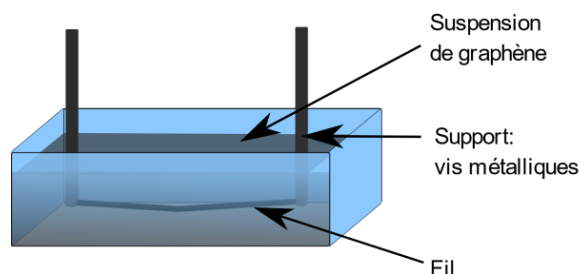


Figure II-13 : Montage d'enduction par une suspension de graphène du fil de coton attaché sur un support.

La récipient est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 1 h ou 3 h. La température du bain à ultrasons est maintenue à des températures de 3 °C, 20 °C ou 60 °C durant l'enduction. Le fil est séché à l'étuve pendant 1 h à 60 °C toujours fixé sur le support. Après séchage, les fils sont stockés dans des dessiccateurs à différents taux d'humidité (<15 %, de 35 % ou de 63 %).

Pour chaque condition, un blanc est réalisé avec le fil de coton immergé dans 70 mL d'eau.

3.3. Mesures couplées traction-conductivité sur les fils enduits

Pour les mesures couplées de traction-conductivité, les échantillons se présentent sous la forme de brin de fils de longueur 3 cm et de diamètre 0,1 cm². Leurs propriétés électriques sont mesurées avec un picoampèremètre Keysight B2980A. Une tension électrique de 5V est appliquée entre les électrodes en laiton. Comme présenté précédemment, les propriétés mécaniques (contrainte et déformation) sont mesurées en utilisant un banc de traction Shimadzu AG-X+ équipé d'un capteur de 10 kN à une vitesse de 3 mm/min. Le montage expérimental, développé dans le laboratoire, est présenté sur la Figure II-14.

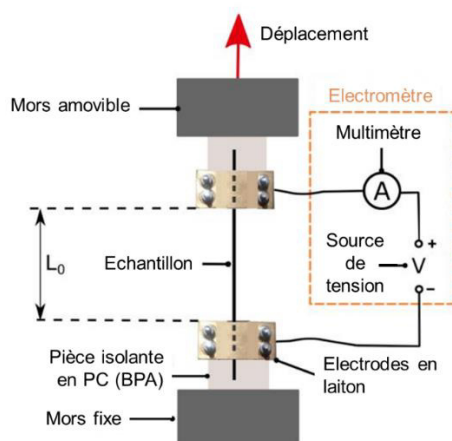


Figure II-14 : Montage expérimental de mesure couplée traction/conductivité.

Les expériences sont réalisées en suivant quatre protocoles distincts :

- Protocole 1 : dans un premier temps, la conductivité électrique est mesurée à l'allongement initial ($\varepsilon = 0 \%$).
- Protocole 2 : la conductivité électrique est mesurée en appliquant une déformation continue à 3 mm/min jusqu'à la rupture du fil.
- Protocole 3 : la conductivité électrique est mesurée durant 30 cycles de charge/décharge. Chaque cycle se compose d'une charge jusqu'à une déformation maximale (ε_{max}) fixée à 4, 8, 10 ou 12 % et d'une décharge jusqu'à atteindre une force nulle correspondant à ε_{min} .
- Protocole 4 : la conductivité électrique est mesurée en augmentant par palier la déformation de 1 % jusqu'à la rupture du fil. Un temps de stabilisation d'une minute a été appliqué entre chaque palier.

La conductivité électrique σ^{elec} est calculée à partir de la résistance électrique et en considérant la section initiale du fil S_0 (Équation II-7)

$$\sigma^{elec} = L / (R \times S_0) \quad \text{Équation II-7}$$

Avec R la résistance électrique mesurée par le picoampèremètre et L la longueur de l'échantillon en prenant en compte l'allongement.

Le changement de diamètre du fil est mesuré au MEB sur des fils allongés à 4 %, 8 % et 12 % puis relâchés. Les diamètres sont respectivement de 0,95 mm, 0,82 mm et 0,85 mm. Nous avons vérifié l'influence de la variation du diamètre du fil sur la mesure de conductivité en prenant en compte dans le calcul le diamètre réel mesuré à 4 %, 8 % et 12 % (Figure II-15).

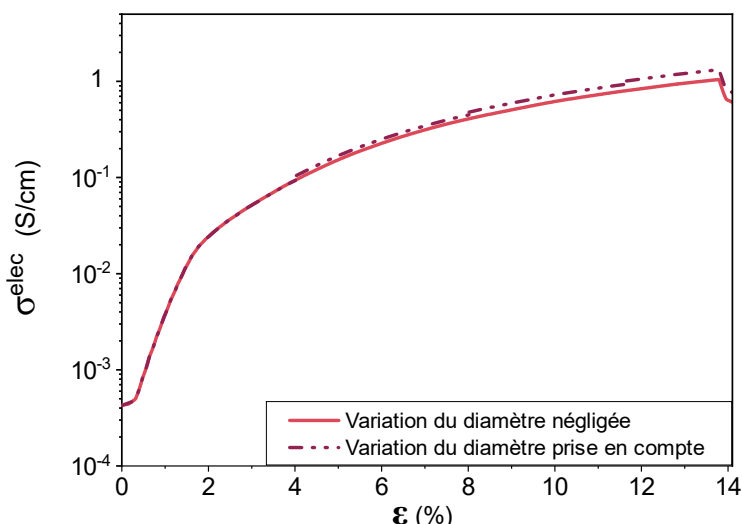


Figure II-15 : Evolution de la conductivité en fonction de l'allongement en prenant en compte la section initiale (trait plein) et la section corrigée (trait pointillé).

La légère diminution du diamètre en fonction de la déformation n'a pas d'influence sur l'allure de la courbe et n'augmente que très légèrement la valeur maximale atteinte. Nous avons donc choisi de ne pas prendre en compte l'évolution du diamètre au cours de l'allongement et de calculer la conductivité en utilisant la section initiale S_0 .

4. Modification chimique du graphène et du graphène oxydé

L'objectif est de fixer des groupes chimiques réactifs sur la surface du graphène ou du graphène oxydé qui pourront ensuite réagir avec les fonctions hydroxyles de la cellulose (fil de coton). De cette manière, le graphène ou le graphène oxydé seront liés de façon covalente avec le fil de coton.

4.1. Greffage de fonctions azide sur le graphène

Dans une première voie de synthèse, un azido-silane est fixé sur la surface du graphène (Lot 2 et Timrex RC1010) par une réaction de cycloaddition à haute température^[269]. La partie alcoxysilane pourra dans un second temps réagir sur la fonction hydroxyle du fil de coton (Figure II-16).

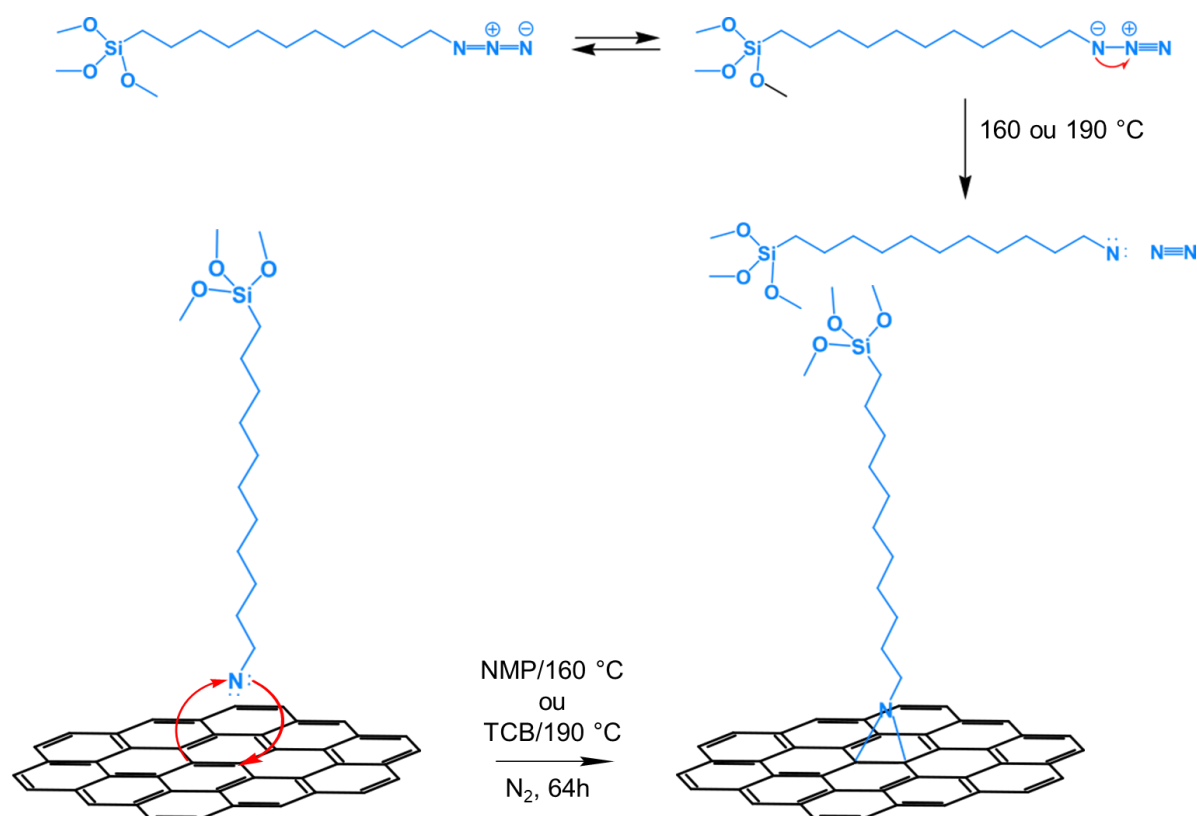


Figure II-16 : Cycloaddition du 11-azidoundecyltriméthoxysilane sur le graphène

Les réactions de greffages sont réalisées dans deux solvants : le 1,2,4-Trichlorobenzène (TCB) à 190 °C et le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à 160 °C. Le graphène (100 mg) est dispersé sous ultrasons pendant 1 h dans 100 mL de solvant. Deux alcoxysilanes sont utilisés pour être greffés sur le graphène : le 3-azidopropyltriéthoxysilane et le 11-azidoundecyltriméthoxysilane (Tableau II-7). Cinq cycles de dégazages sont réalisés puis la durée de la réaction est fixée à 64 h. Le graphène obtenu après réaction est lavé par centrifugation à 10 000 rpm pendant 15 min dans l'acétone et le lavage est répété 5 fois puis le graphène est séché à l'étuve sous vide à 90°C pendant une nuit.

Essai	Solvant	Azide	m_{azide} (mg)	Graphène
AZ 01	TCB (190 °C)	3-azidopropyltriéthoxysilane	200	Timrex RC1010
AZ 02				
AZ 03	NMP (160 °C)	11-azidoundecyltriméthoxysilane	400	Lot 2 Graphene Production
AZ 04				
AZ 05				

Tableau II-7 : Conditions expérimentales pour les essais de greffage d'un azide sur le graphène.

La quantité d'azide greffé sur le graphène a été calculée à partir de la perte de masse caractéristique du greffon qui est déterminée par ATG. Cela permet de revenir à une certaine

quantité massique de greffons pour un gramme de graphène. A partir de la masse molaire du greffon il est possible de remonter à une quantité molaire de greffon par gramme de graphène.

4.2. Greffage d'un diazonium sur le graphène

Dans une deuxième voie de greffage sur le graphène, un dérivé diazonium est fixé sur le graphène par réaction radicalaire. Le diazonium est formé in-situ à partir de l'acide 4-aminophenylacetic et il est ensuite fixé sur le graphène (Lot 2) dans l'eau ou dans l'isoamylnitrite. La fonction acide carboxylique pourra réagir dans un deuxième temps sur les fonctions hydroxyle du fil de coton (Figure II-17).

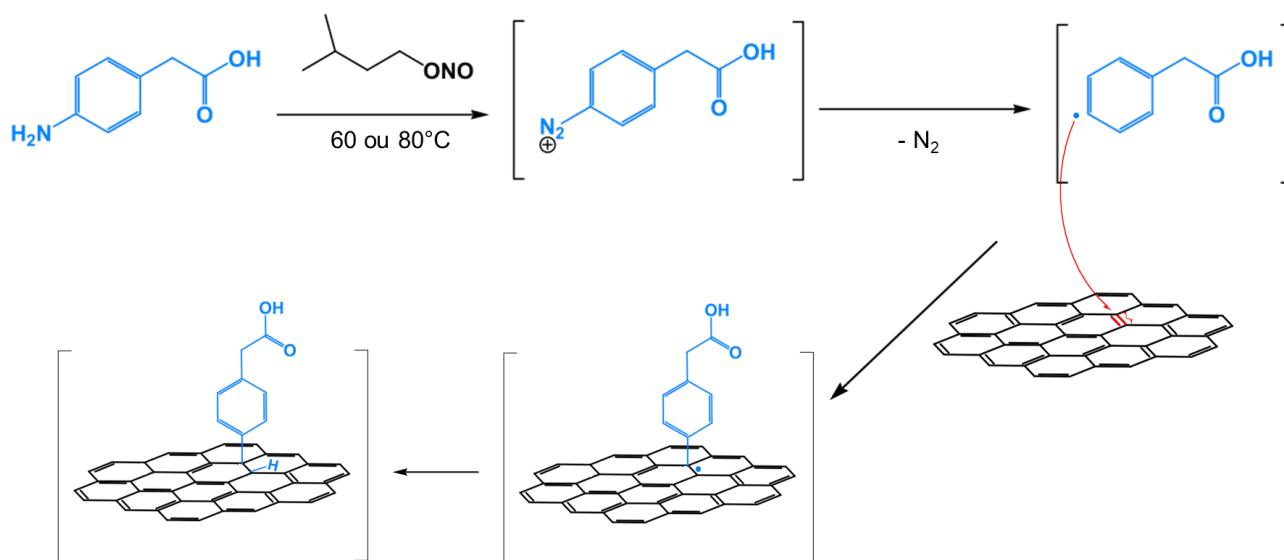


Figure II-17 : Addition de l'acide 4-aminophenylacetic sur le graphène

La quantité de diazonium greffé sur le graphène a été calculée à partir de la perte de masse caractéristique du greffon qui est déterminée par ATG.

4.2.1. Dispersion du graphène dans l'eau pour le greffage du diazonium

Le graphène (1 g) est dispersé dans 250 mL d'eau avec 4,5 g de Brij L23 (1,5 × CMC) sous ultrasons pendant 2 h. L'acide 4-aminophenylacetic (4 g) et le nitrite d'amyle (3 mL) sont ajoutés. La durée de réaction est fixée à 17 h à 80 °C^[176]. En fin de réaction le surnageant est orange foncé. Le graphène obtenu après réaction est centrifugé dans l'eau puis dans l'acétone jusqu'à obtenir un surnageant incolore et le culot est séché à l'étuve à 60°C pendant une nuit.

4.2.1. Dispersion du graphène dans le nitrite d'amyle pour le greffage du diazonium

Le graphène (1 g) et l'acide 4-aminophenylacetic (4 g) sont inertés sous argon pendant 1 h puis le nitrite d'amyle (22,5 mL) est ajouté à la seringue^[170]. La durée de réaction est fixée

à une semaine à 60 °C. En fin de réaction, aucune décantation est observée. Le graphène obtenu après réaction est centrifugé dans l'acétone jusqu'à obtenir un surnageant incolore et le culot est séché à l'étuve à 60°C pendant une nuit.

4.3. Synthèse et réduction du graphène suroxydé à partir du graphène oxydé (GO-COOH)

La suroxydation permet d'augmenter la quantité de fonction acide carboxylique à la surface des feuillets de graphène oxydé (GO) par substitution nucléophile de l'acide chloroacétique sur les fonctions hydroxyle ou epoxy^[211](Figure II-18). Les fonctions acide carboxylique pourront dans un deuxième temps réagir par estérification sur les fonctions hydroxyle du fil de coton.

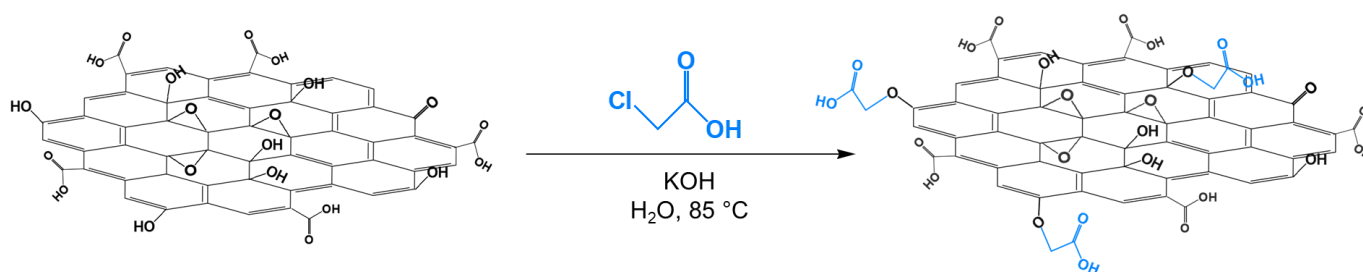


Figure II-18 : Synthèse du GO-COOH

La suspension aqueuse de GO (environ 12 g/L) déjà dispersée après lavage par dialyse est utilisée. Le KOH (12 g) est ajouté dans 500 mL de suspension (environ 6 g de GO) et le mélange est chauffé à 85 °C sous agitation pendant 1 h. L'acide chloroacétique (9,2 g) est dilué dans 10 mL d'eau avant d'être ajouté au mélange. Le temps de réaction est fixée à 24 h au reflux. En fin de réaction la suspension est noire et stable. Le GO-COOH est lavé par dialyse (tube de diamètre 32 mm et une masse molaire de coupure de 6-8 kD) dans l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ait la conductivité de l'eau distillée (environ 1 semaine). Le GO-COOH est conservé en suspension aqueuse avec une concentration d'environ 5 g/L.

Pour la réduction du GO-COOH, l'hydrosulfite de sodium (1,5 g) est ajouté à 100 mL de suspension et le temps de réaction est fixé à 2 h à 80 °C. La poudre de rGO-COOH est lavée par centrifugation dans l'eau à 10 000 rpm pendant 15 min en répétant le lavage trois fois puis la poudre est séchée à l'étuve à 90 °C pendant 24 h.

4.4. Greffage de fonctions amine sur le graphène oxydé (GO-NH₂)

Des fonctions amine sont ajoutées à la surface des feuillets de graphène oxydé (GO) par substitution nucléophile de l'éthylène diamine sur les fonctions hydroxyle ou epoxy^[209] (Figure II-19). Les fonctions amine pourront ensuite réagir avec des fonctions aldéhyde créés par oxydation de la cellulose sur les fils de coton.

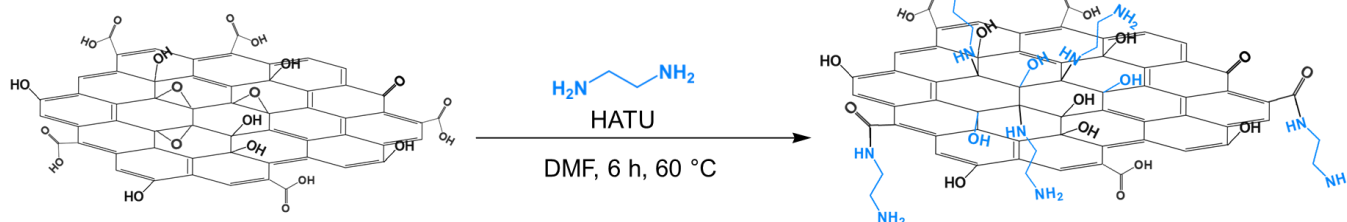


Figure II-19 : Synthèse du GO-NH₂

Le GO (1 g) est dispersé dans 100 mL de N,N-Diméthylformamide sous ultrasons pendant 1h dans un réacteur de type schlenk. 150 mL d'éthylène diamine sont ajoutés et le mélange est ensuite agité pendant 6h à 60 °C. En fin de réaction, une poudre noire attribué au GO-NH₂ décante. Celle-ci est lavée par centrifugation dans l'éthanol à 10 000 rpm pendant 15 minutes et le lavage est répété 3 fois. La poudre est séchée à l'étuve sous vide à 90 °C pendant 48 h.

Pour la réduction, 300 mg de GO-NH₂ sont dispersés sous ultrasons pendant 3h dans 100 mL d'eau puis 1,25 g d'hydrosulfite de sodium et 5 g de soude sont ajoutés à la suspension. Le temps de réaction est fixé à 1 h à 60 °C. La poudre de rGO-NH₂ est lavée par centrifugation dans l'eau à 10 000 rpm pendant 15 min jusqu'à revenir à un pH neutre puis la poudre est séchée à l'étuve à 90 °C pendant 24h.

5. Greffage des graphènes modifiés sur le fil de coton

Le graphène a été modifié afin d'avoir des fonctions réactives à sa surface pour réagir avec le fil de coton et créer des liaisons covalentes. Trois voies de greffages ont été utilisées : avec un organosilane réagissant sur les fonctions hydroxyle de la cellulose, avec des fonctions acide carboxylique du GO-COOH réagissant aussi sur les fonctions hydroxyle de la cellulose et avec les fonctions amine du GO-NH₂ ou rGO-NH₂ réagissant sur les fonctions aldéhyde de la cellulose après une réaction d'estérification au periodate de sodium.

5.1. Greffage d'un organosilane sur le fil de coton

La réaction du 3-chloropropyltriéthoxysilane sur les fonctions hydroxyle du fil de coton a aussi été étudiée^[270] (Figure II-20).

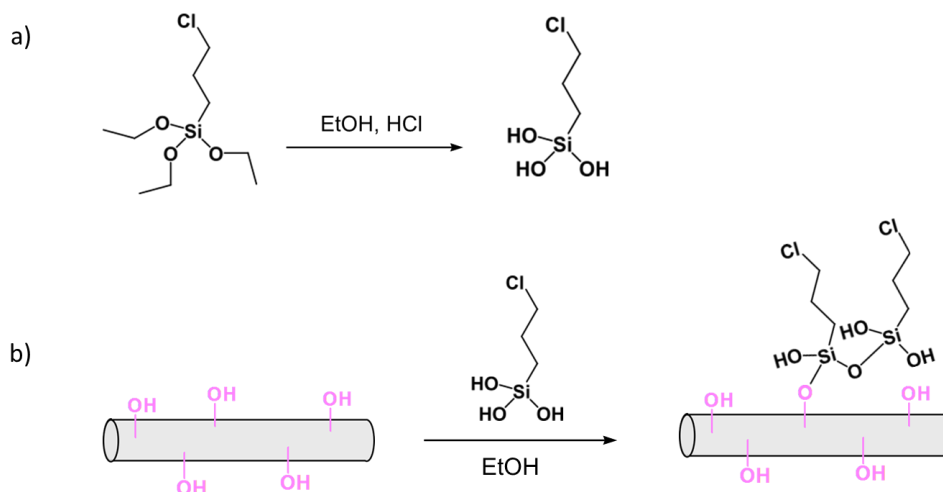


Figure II-20 : Greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane sur les fonctions hydroxyle du fil de coton

Pour cela, le 3-chloropropyltriéthoxysilane est mélangé dans 60 mL d'éthanol à différents pourcentages volumiques pendant 1 h avec ou sans acide chlorhydrique (HCl). Un brin de fil de coton brut ou lavé et blanchi de 0,1 g (environ 7/8 cm) est ajouté et le mélange est agité pendant 30, 60 ou 80 min à T_{amb} . Les fils sont séchés à l'étuve à 90°C pendant 1 h et la moitié du fil est ensuite rincée pendant 30 min sous ultrasons dans l'eau alors que l'autre moitié est conservée telle quelle. Pour l'échantillon SIL 03, le fil est rincé avant séchage à l'étuve. Les différents essais réalisés sont présentés dans le Tableau II-8.

Essai	%volumique	[HCl] mmol/L	Temps (min)	Fil de coton
SIL 01	27	1,7	60	Brut
SIL 02		0		
SIL 03		1,7	30	
SIL 04			80	
SIL 05			60	
SIL 06	14			
SIL 07	6			
SIL 08	2			
SIL 09	1			
SIL 10	2			Lavé et blanchi

Tableau II-8 : Conditions expérimentales pour les essais de greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane sur fil de coton (SIL 01 à SIL 10).

La quantité de 3-chloropropyltriéthoxysilane greffée sur le fil de coton a été calculée à partir de la perte de masse déterminée par ATG correspondant à une certaine quantité massique de greffon par gramme de cellulose. A partir des masses molaire de l'unité cellulosique et du greffon, il est possible de déterminer une quantité de greffons par unité cellulosique (Équation II-8):

$$\frac{n_{\text{greffé}}}{n_{\text{unité cellulosique}}} \Rightarrow x \text{ greffons pour une unité cellulosique} \quad \text{Équation II-8}$$

5.2. Greffage du GO-COOH sur le fil de coton

Le greffage du GO-COOH sur les fonctions hydroxyle du fil de coton se fait par une estérification de Steglich (Figure II-21). Nous avons travaillé dans un premier temps avec le fil de coton brut (échantillons **EST 01** et **02**) puis avec le fil de coton lavé et blanchi (échantillons **EST 03** et **04**).

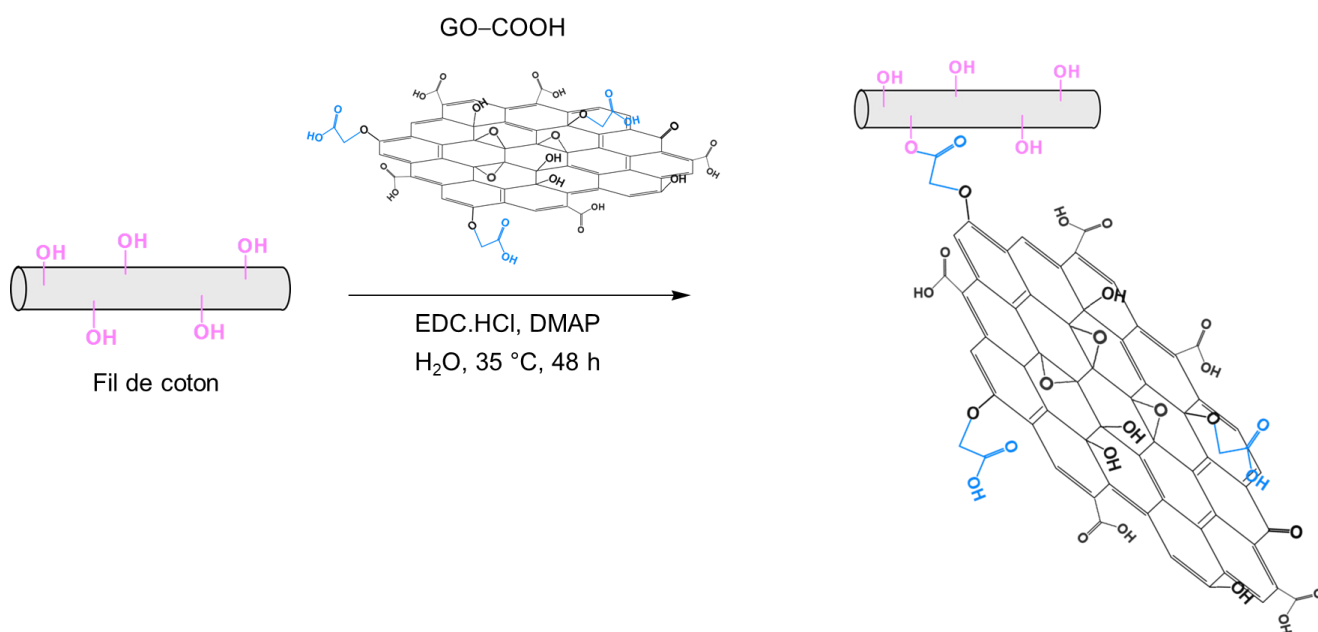


Figure II-21 : Greffage du GO-COOH sur le fil de coton par une estérification de Steglich

5.2.1. Greffage sans agents de couplage (échantillons **EST 01** et **03**)

Un brin de fil de coton de 0,1 g (environ 7/8 cm) est ajouté dans 120 mL de suspension de GO-COOH à environ 4,7 g/L (soit environ 500 mg de GO-COOH). Un nœud est réalisé à chaque extrémité du brin afin d'éviter qu'il ne s'emmêle ou s'effiloche. 10 mL de tampon MES (0,1 M) à pH = 5 est ajouté pour revenir à un pH de 7 dans le mélange. Le temps de réaction est fixé à 48 h à 35 °C. Le fil est démêlé puis séché à l'étuve à 90 °C pendant 1h.

5.2.2. Greffage avec agents de couplage (échantillons **EST 02 et 04**)

Un brin de fil de coton de 0,1 g (environ 7/8 cm) est ajouté dans 120 mL de suspension de GO-COOH à environ 4,7 g/L (soit environ 500 mg de GO-COOH). Un nœud est réalisé à chaque extrémité du brin afin d'éviter qu'il ne s'emmêle ou s'effiloche. 1,05 g d'EDC.HCl ((1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide),hydrochloride) et 1,28 g de DMAP (4-diméthylaminopyridine) préalablement dissous dans 5 mL d'eau sont ajoutés au mélange. Le pH est ajusté à 7 par ajout de 10 mL de tampon MES (0,1 M, pH = 5)^[258]. Le temps de réaction est fixé à 48 h à 35 °C. Le fil est démêlé puis séché à l'étuve à 90 °C pendant 1h.

Un blanc est réalisé sans GO-COOH pour servir d'échantillon de référence de l'estérification (**Ref EST**). Un brin de fil de coton de 0,1 g (environ 7/8 cm) est ajouté dans 120 mL d'eau. 1,05 g d'EDC.HCl et 1,28 g de DMAP préalablement dissous dans 5 mL d'eau sont ajoutés au mélange. Le pH est ajusté à 7 par ajout de 10 mL de tampon MES (0,1 M, pH = 5). Le temps de réaction est fixé à 48 h à 35 °C. Le fil est séché à l'étuve à 90 °C pendant 1h.

5.3. Greffage du GO-NH₂ sur le fil de coton

Pour faire réagir les fonctions amine sur le fil de coton par amination réductrice, le fil de coton lavé et blanchi a dans un premier temps été oxydé par le periodate de sodium pour obtenir des fonctions aldéhyde^[271] (Figure II-22).

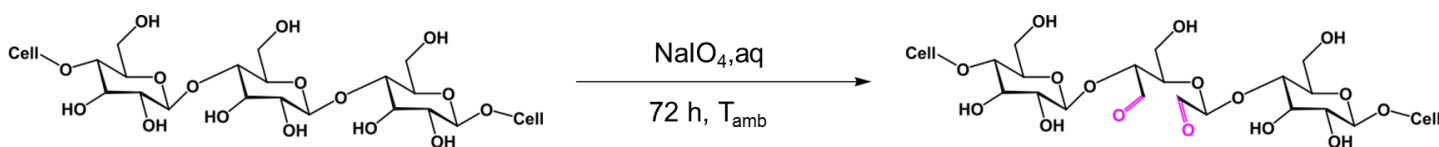


Figure II-22 : Oxydation du fil de coton par le periodate de sodium

5.3.1. Oxydation du fil de coton au periodate de sodium

Deux équivalents différents de periodate par rapport à une unité anhydroglucose (AGU) de cellulose sont étudiés : 0,2 et 0,8 équivalents. La quantité molaire d'AGU est calculée à partir de la masse de fil de coton introduite (Équation II-9).

$$n_{AGU} = \frac{m_{fil}}{M_{AGU}} \quad \text{Équation II-9}$$

Avec m_{fil} la masse de fil introduite et M_{AGU} la masse molaire d'une unité anhydroglucose égale à 162 g/mol.

Environ 0,5 g de fil de coton sont immergés dans 60 mL d'eau. 0,2 ou 0,8 équivalents molaire de periodate de sodium sont dissous dans 40mL d'eau et ajoutés au mélange.

L'installation est ensuite couverte d'aluminium pour éviter la dégradation du periodate de sodium par la lumière UV. Le temps de réaction est fixé à 72 h à T_{amb} .

Les quantités introduites pour chaque équivalent de periodate sont présentées dans le Tableau II-9.

	0,2 eq _{mol}	0,8 eq _{mol}
m_{fil} (g)	0,451	0,500
n_{AGU} (mmol)	2,79	3,09
$n_{periodate}$ (mmol)	0,62	2,47
$m_{periodate}$ (g)	0,132	0,528

Tableau II-9 : Quantités de fils et de periodate de sodium pour chaque équivalents molaires (0,2 eq et 0,8 eq).

Après l'oxydation de la cellulose par le periodate de sodium, il est nécessaire de connaître la quantité de fonctions aldéhyde formées à la surface du fil et donc le degré d'oxydation (DO). Pour cela, l'hydroxylamine hydrochloride^[272] réagit avec les fonctions aldéhyde en formant une oxime ce qui libère une molécule d'HCl (Figure II-23). La quantité d'ions H^+ formé est déterminée par mesure de pH.

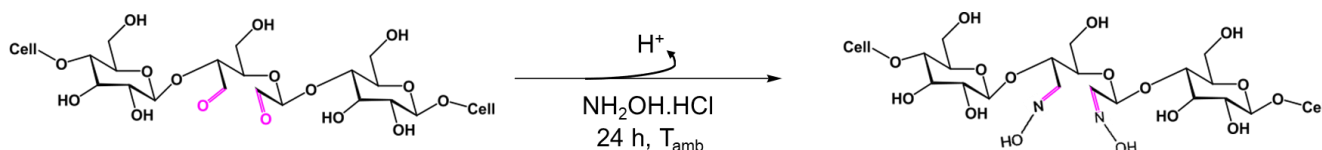


Figure II-23 : Dosage des fonctions aldéhyde par l'hydroxylamine hydrochloride

Un brin de fil d'environ 0,1 g est immergé dans 50 mL d'eau et 25 mL de la solution d'hydroxylamine (($NH_2OH.HCl$ à 0,25 M) est ajouté. Le mélange est agité à T_{amb} pendant 24h. Une fonction aldéhyde libère un ion H^+ ce qui permet de calculer le degré d'oxydation. (Équation II-10).

$$DO = \frac{n_{aldéhydes}}{n_{AGU}} = \frac{n_{H^+}}{n_{AGU}} \quad \text{Équation II-10}$$

Les fonctions aldéhyde de trois brins de fils sont dosées pour chaque oxydation. Pour 0,2 équivalent le DO calculé est de $0,080 \pm 0,007$ et pour 0,8 équivalents le DO calculé est de $0,207 \pm 0,012$.

Les fils oxydés avec des DO de 0,08 et de 0,2 ont ensuite réagit avec le $GO-NH_2$.

5.3.2. Greffage du GO-NH₂ ou rGO-NH₂ sur les fils de coton oxydés à des DO de 0,08 ou 0,2

Les fonctions amine du GO-NH₂ peuvent réagir par réaction d'amination réductrice sur les fonctions aldéhyde du fil de coton oxydés par le periodate de sodium (Figure II-24).

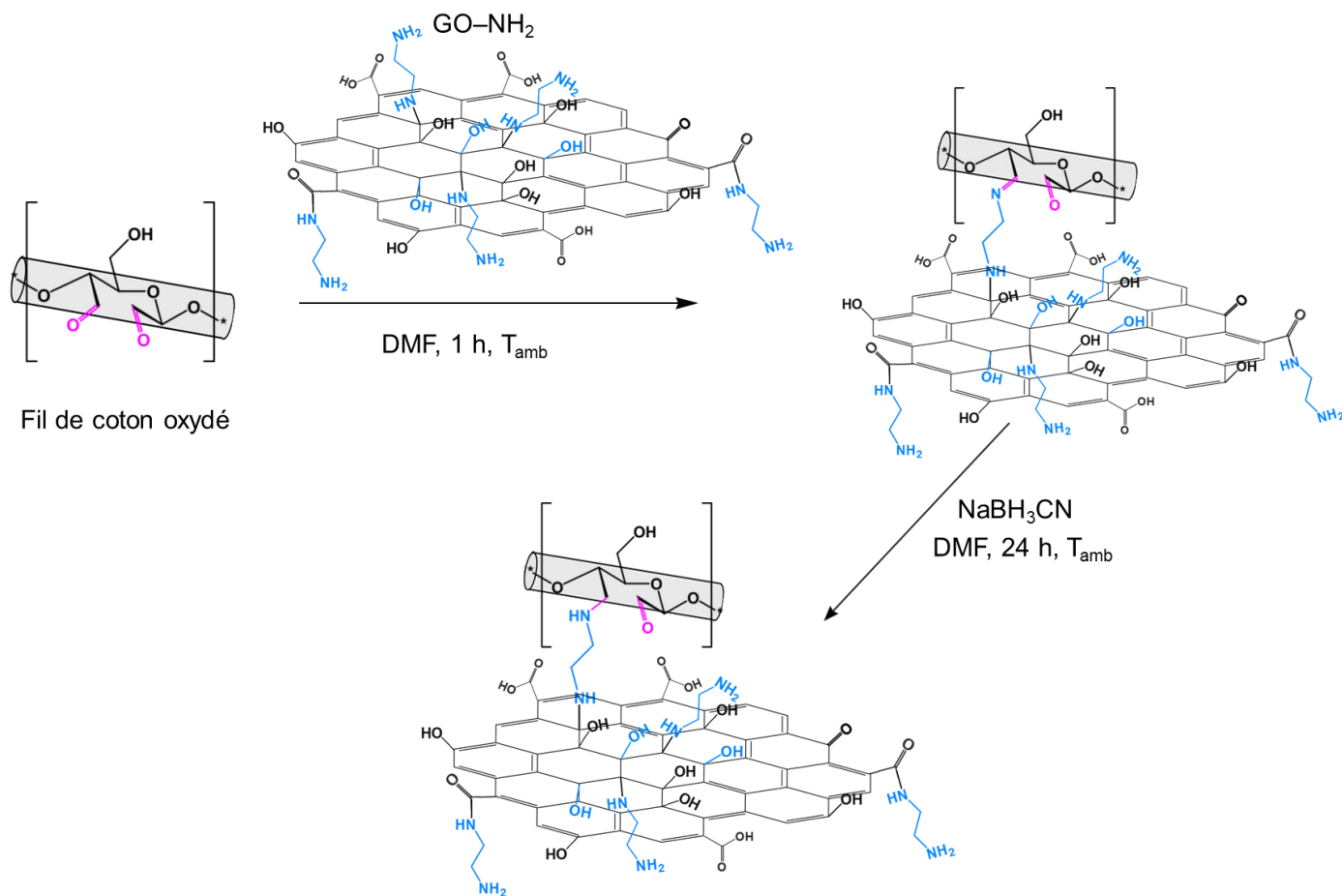


Figure II-24 : Greffage du GO-NH₂ sur le fil de coton dans le DMF

5.3.2.1. Greffage du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydés

La réaction du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydés de DO 0,08 ou 0,2 a été réalisée dans l'eau et dans le DMF.

5.3.2.1.1. Greffage du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydés dans l'eau

Le GO-NH₂ (100 mg) est dispersé sous ultrasons dans 100 mL d'eau pendant 3 h. Un brin de fil oxydé de 0,1 g est ensuite été ajouté à la suspension et le pH est ajusté à 5,5 à l'aide d'une solution d'HCl à 0,1 M. Le mélange est agité pendant 1 h. Un équivalent molaire de cyanoborohydrure de sodium est ensuite ajouté par équivalent d'aldéhydes (3,1 mg pour DO 0,08 et 8,03 mg pour DO 0,2). Le temps de réaction est fixé à 24 h à T_{amb} en ajustant le

pH à 5,5 si besoin. En fin de réaction, le fil est rincé avec une pissette d'eau distillée et séché à l'étuve à 60 °C pendant 1 h.

5.3.2.1.1. Greffage du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydés dans le DMF

Le GO-NH₂ (100 mg) est dispersé sous ultrasons dans 100 mL de DMF pendant 1 h. Un brin de fil oxydé de 0,1 g est ensuite ajouté à la suspension. Le mélange est agité pendant 1 h. Un équivalent molaire de cyanoborohydrure de sodium est ensuite ajouté par équivalent d'aldéhydes (3,1 mg pour DO 0,08 et 8,03 mg pour DO 0,2). Le temps de réaction est fixé à 24 h à T_{amb}. En fin de réaction le fil est rincé avec une pissette d'eau distillée et séché à l'étuve à 60 °C pendant 1 h.

5.3.2.2. Greffage du rGO-NH₂ sur les fils de coton oxydés dans le DMF

Pour d'affranchir d'une étape de réduction sur le fil, le greffage est réalisé avec le rGO-NH₂ dans les mêmes conditions qu'avec le GO-NH₂.

Le rGO-NH₂ (50 mg) est dispersé sous ultrasons dans 50 mL de DMF pendant 1 h. Un brin de fil oxydé de 0,05 g est ensuite ajouté à la suspension. Le mélange est agité pendant 1 h. Un équivalent molaire de cyanoborohydrure de sodium est ensuite ajouté par équivalent d'aldéhydes (1,6 mg pour DO 0,08 et 4,02 mg pour DO 0,2). Le temps de réaction est fixé à 24 h à T_{amb}. En fin de réaction, le fil est rincé avec une pissette d'eau distillée et séché à l'étuve à 60 °C pendant 1 h.



**CHAPITRE III : ENDUCTION DE
« GRAPHENE » SUR DES FILS DE COTON**

Chapitre III : Enduction de « graphène » sur des fils de coton

L'enduction de matériaux par des suspensions formulées permet d'obtenir des textiles intelligents ayant des propriétés qui dépendent du contenu de la suspension. Dans le projet FUI FILOGRAPH, nous avons choisi d'apporter des propriétés de conduction électrique à un fil de coton et de viser une conductivité de $0,5 S/cm$.

Comme présenté dans le chapitre bibliographique, il existe beaucoup de possibilités d'enduction pour obtenir des textiles conducteurs : charges métalliques, polymères conducteurs et dérivés carbonés tels que le graphène. Ce dernier possède une conductivité électrique élevée (de l'ordre de la centaine de S/cm) et est dispersable en suspension aqueuse à l'aide de tensioactifs ce qui en fait un bon candidat pour l'enduction de textiles. Les exemples d'enduction sur du coton trouvés dans la littérature avec du graphène ne concernent que les tissus et ceux-ci ont des conductivités élevées^[251–253] (entre 3 et $100 S/cm$).

Ce chapitre présentera dans un premier temps les travaux que nous avons réalisés sur la formulation de la suspension de graphène de manière à ce qu'elle soit la plus stable possible et que le graphène présente le plus d'affinité avec le fil de coton. Les résultats des valeurs de conductivités des fils enduits seront aussi discutés. Nous étudierons ensuite les propriétés couplées mécaniques et électriques du fil de coton enduit avec la suspension aqueuse optimale de graphène grâce à un dispositif de mesure développé au laboratoire. Une troisième partie sera consacrée à l'optimisation des paramètres d'enduction et de stockage tel que l'humidité, la température ou le temps.

1. Formulation de la suspension aqueuse pour l'enduction en présence de différents tensioactifs

Le dépôt de graphène sur le fil de coton se fait à partir d'une suspension de graphène à 0,5 % massique stabilisé par des tensioactifs. L'influence de la concentration de graphène n'a pas été évaluée et la concentration a été choisie selon les résultats de Ba et al^[251]. L'influence de plusieurs tensioactifs (anionique, cationique et non-ionique) sur la dispersion du graphène et l'amélioration des interactions avec le fil de coton ont été étudiées.

1.1. Utilisation d'un tensioactif anionique : le SDS

Les tensioactifs anioniques sont connus pour disperser efficacement le graphène dans l'eau^[140,273]. Kowalwzyl et al^[250] ont utilisé une suspension aqueuse de graphène à 1,75 % massique en présence de laurylsulfate de sodium (SDS) à 5 % massique pour enduire des tissus de coton. Afroj et al^[252] ont eux aussi enduit un tissu de coton par une suspension aqueuse de graphène en utilisant un autre tensioactif anionique, le deoxycholate de sodium (SDC) à 1 % massique. Ces derniers ont obtenu une conductivité élevée ($2,4 S/cm$).

Pour les premiers essais d'enduction sur le fil de coton brut, nous avons choisi de préparer une suspension aqueuse de graphène sous ultrasons en présence de SDS à une concentration de 0,5 % massique soit sa concentration micellaire critique^[140] (CMC). Avant chaque campagne d'enduction, la suspension a été dispersée sous ultrasons pendant 1 h.

Dans un premier temps, les fils de coton ont été immergés pendant 30 min, 1 h et 3 h dans la suspension de graphène en présence de SDS sans contrôle de température du bain à ultrasons. Avec cette méthode d'enduction, seuls les dix fils immergés pendant 3 h étaient conducteurs. Cependant, la conductivité n'était pas homogène le long du fil et l'on pouvait avoir jusqu'à plus d'une décade de différence ($0,02 S/cm$ et $1,1 S/cm$) pour deux mesures sur un même fil. De plus, les fil avaient tendances à s'emmêler lorsqu'ils étaient immergés librement dans la suspension sous ultrasons ce qui nécessitait une étape de démêlage des fils avant de les sécher. Lors de cette manipulation, il fallait parfois tirer sur les fils pour les démêler et la suspension qui imbibait les fils restait sur les gants. Même après séchage des fil imbibés, une partie du graphène restait sur les gants lors de la manipulation pour mesurer la conductivité. Ces manipulations excessives des fils ont pu créer des défauts d'enduction et donc des pertes de conductivité. Afin de remédier à ce problème, nous avons choisi de fixer le fil sur un support (Figure III-1).

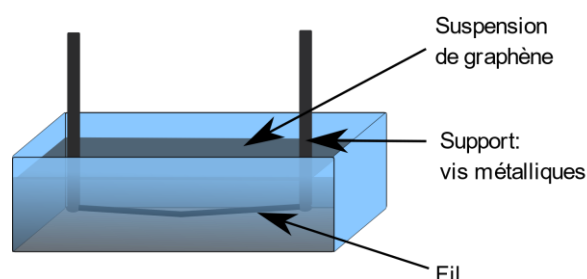


Figure III-1 : Montage d'enduction avec le fil maintenu sur un support

Dans un deuxième temps, nous avons fixé le fil par ses extrémités entre deux vis métalliques afin d'éviter qu'il ne s'emmêle durant l'enduction, mais aussi afin d'avoir un contact électrique pour pouvoir mesurer la conductivité sans avoir à manipuler le fil après séchage.

Sur deux fils enduits chacun pendant 3 h dans la suspension aqueuse, des conductivités de 0,012 S/cm et 0,025 S/cm ont été obtenues. Les conductivités sont plus faibles que celles obtenues lorsque le fil était libre dans la suspension, mais elles semblent répétables sur deux essais. Cependant, une perte de graphène est encore observée lorsque le fil est sec et le déplacement du support contribue aussi à la perte de graphène. Pour comprendre la faible adhésion du graphène sur le fil, nous avons évalué les interactions électrostatiques pouvant se développer entre le fil de coton, le graphène et le tensioactif anionique en mesurant leur potentiel zêta à pH 7 (Figure III-2).

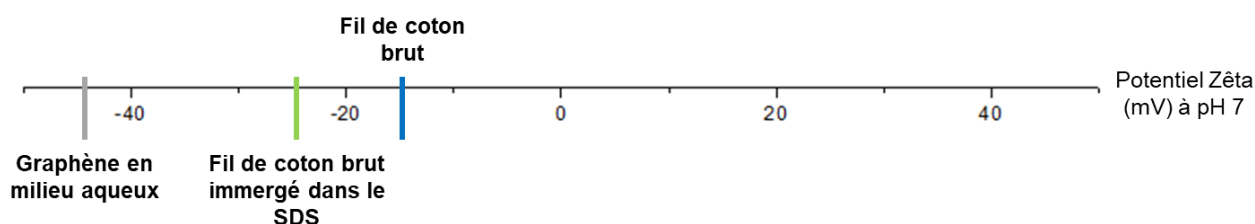


Figure III-2 : Valeurs de potentiel zêta à pH 7 pour le graphène, le fil de coton brut et le fil de coton brut immergé dans la solution de SDS.

Initialement, le fil de coton a un potentiel zêta de -15 mV . Lorsqu'il est immergé dans la solution aqueuse de SDS, son potentiel zêta diminue jusqu'à -25 mV ce qui est cohérent avec le caractère anionique du tensioactif SDS. Cependant, le graphène ayant aussi un potentiel zêta négatif (-45 mV), il n'y a pas d'interactions électrostatiques favorables entre le fil de coton et le graphène en présence de SDS ce qui explique l'absence d'adhésion du graphène sur le fil de coton lors des essais précédents. D'autres tensioactifs sont donc nécessaires pour l'enduction de fils de coton avec une suspension de graphène.

1.2. Utilisation d'un tensioactif cationique : le CTAB

A partir des résultats précédents, nous avons décidé d'utiliser un tensioactif cationique connu pour disperser le graphène dans l'eau : le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) [140,153,274]. Afin de vérifier les possibles interactions électrostatiques, le potentiel zêta du fil de coton immergé dans le CTAB a été mesuré à pH 7 (Figure III-3).

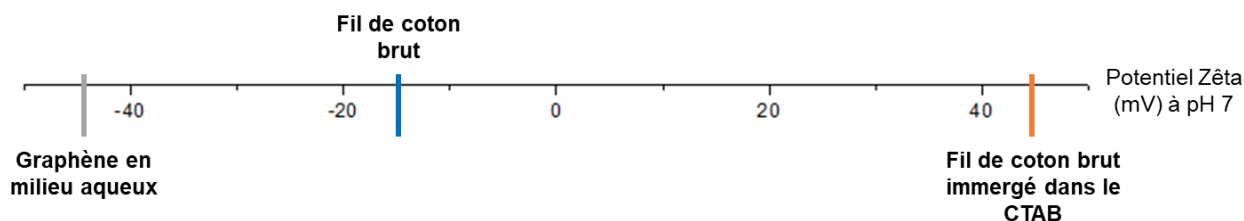


Figure III-3 : Valeurs de potentiel zêta à pH 7 pour le graphène, le fil de coton brut et le fil de coton brut immergé dans la solution de CTAB.

Le graphène et le fil de coton ont un potentiel zêta opposé après que ce dernier ait été immergé dans la solution aqueuse de CTAB (+45 mV). Il est donc possible d'avoir des interactions électrostatiques attractives entre le fil de coton et le graphène dans ces conditions. Nous avons évalué l'importance de ces interactions électrostatiques entre le CTAB et le fil de coton en réalisant des cycles de lavage avec une solution de chlorure de sodium comme électrolyte ($10^{-3} M$) dans l'appareil de mesure SurPass. Le potentiel zêta a été mesuré après chaque cycle et les résultats sont présentés sur la Figure III-4.

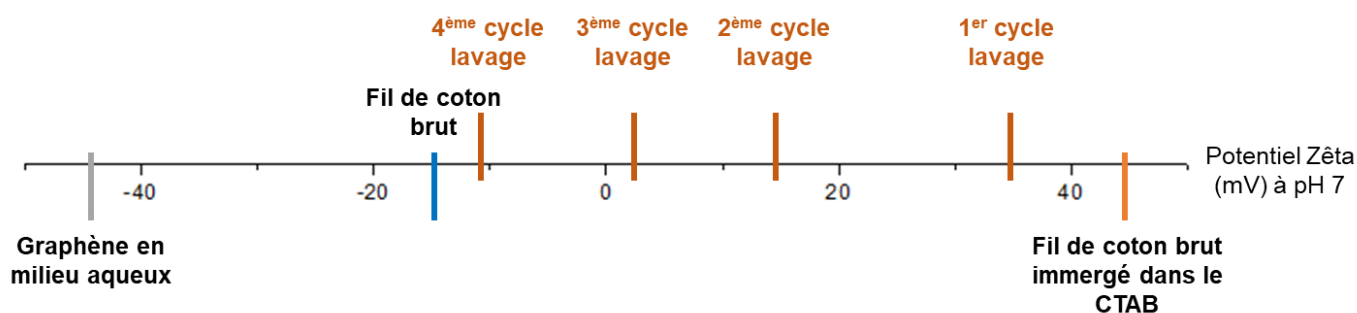


Figure III-4 : Valeurs de potentiel zêta à pH 7 pour le graphène, le fil de coton brut et le fil de coton brut immergé dans la solution de CTAB et les valeurs pour 4 cycles de lavage dans l'appareil de mesure SurPass.

Le zêta potentiel du fil de coton immergé dans le CTAB diminue durant les cycles de lavage, mais il reste quand même positif durant les trois premiers cycles (34 mV, 14 mV et 2 mV) et redevient négatif et proche de la valeur initiale du fil de coton après le quatrième cycle (-11 mV). Il faut donc quatre cycles de lavage par la solution de NaCl pour désorber tout le CTAB et revenir au potentiel zêta du fil de coton brut. Nous avons jugé que les interactions électrostatiques entre le CTAB et le fil de coton étaient suffisantes pour enduire le fil de coton avec une suspension aqueuse de graphène stabilisé par le CTAB.

Nous avons choisi de travailler avec une suspension à 0,5 % massique en graphène et à 0,5 % massique en CTAB comme avec le SDS, sans prendre en compte la CMC du CTAB (0,7 % massique).

Les fils de coton ont été immergés dans la suspension pendant 3 h (deux fils) et pendant 1 h (un fil). Sur les fils immergés pendant 3 h, la désorption du graphène a été étudiée dans l'eau sous ultrasons pendant cinq minutes. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-1. Les conductivités sont mesurées en laissant le fil attaché au support d'enduction afin de limiter les manipulations du fil.

Temps d'enduction	σ (S/cm)	Temps de lavage	σ_{lavage} (MPa)
3 h	7×10^{-2}	5 min	7×10^{-2}
3 h	$6,5 \times 10^{-2}$	5 min	6×10^{-2}
1 h	$7,5 \times 10^{-3}$	/	/

Tableau III-1 : Valeurs de conductivité des fils enduits par la suspension de graphène stabilisé par le CTAB pendant 3 h et 1 h et lavage pendant 5 min sous ultrasons dans l'eau.

Les deux fils enduits pendant 3 h ont des conductivités similaires et aucune perte de conductivité n'est observée après cinq minutes sous ultrasons. Les interactions électrostatiques sont donc assez fortes pour empêcher la désorption du graphène et la conductivité du fil est donc conservée. De plus, le CTAB permet une meilleure affinité du graphène avec le fil, car le fil est conducteur après avoir été enduit 1 h sous ultrasons ce qui n'était pas le cas avec le SDS.

Le CTAB est donc un tensioactif qui permet d'améliorer l'affinité du graphène avec le fil de coton. Díez-Pascual et al^[140] ont montré qu'un tensioactif non ionique permettait d'obtenir des suspensions aqueuses stables de graphène. Nous avons donc étudié l'enduction avec un mélange de tensioactifs : le CTAB et le Brij L23.

1.3. Utilisation d'un mélange de tensioactifs : le CTAB et le Brij L23

Le polyoxyethylene (23) lauryl ether ou Brij L23 est un tensioactif non-ionique qui permet d'obtenir des épaisseurs de feuillets de graphène entre 4 et 12 nm en suspension aqueuse^[140]. Cependant, aucune conductivité n'est mesurée lorsque le fil est enduit pendant 3 h dans une suspension aqueuse à 0,5 % massique en graphène et Brij L23. Des suspensions aqueuses de graphène ont été préparées en faisant varier la concentration en CTAB et en Brij L23 et la conductivité des fils immergés dans les différentes suspensions pendant des temps de 1 h et 3 h a été mesurée en laissant le fil attaché au support d'enduction afin de limiter sa manipulation (Tableau III-2).

Formulation 1 : [CTAB] = [Brij L23] = 0,5 % <i>massique</i>		
Essais	$\sigma_{1h} (S/cm)$	$\sigma_{3h} (S/cm)$
1	2×10^{-3}	7×10^{-5}
2	1×10^{-6}	4×10^{-6}
3	7×10^{-2}	2×10^{-3}
Formulation 2 : [CTAB] = 1,1 % <i>massique</i> ($1,5 \times CMC$) et [Brij L23] = 1,8 % <i>massique</i> ($1,5 \times CMC$)		
Essais	$\sigma_{1h} (S/cm)$	$\sigma_{3h} (S/cm)$
1	3×10^{-3}	1×10^{-1}
2	1×10^{-3}	1×10^{-2}
3	4×10^{-3}	4×10^{-2}
Formulation 3 : [CTAB] = 0,36 % <i>massique</i> ($0,5 \times CMC$) et [Brij L23] = 1,8 % <i>massique</i> ($1,5 \times CMC$)		
Essais	$\sigma_{1h} (S/cm)$	$\sigma_{3h} (S/cm)$
1	/	×
2		7×10^{-3}
3		×

Tableau III-2 : Valeurs de conductivité des fils enduits pendant 1 h ou 3 h par la suspension de graphène (5 g/L) selon les valeurs de concentration de CTAB et Brij L23.

Lorsque la concentration du CTAB dans le mélange est en dessous de la CMC (0,7 % *massique*), les conductivités sont faibles. Les fils enduits par la suspension avec [CTAB] = [Brij L23] = 0,5 % *massique* sont conducteurs pour des temps d'enduction de 1 h et 3 h mais les conductivités mesurées sont faibles et varient dans une large gamme de valeurs (entre 10^{-2} et $10^{-6} S/cm$). Lorsque la concentration du CTAB diminue jusqu'à 0,36 % *massique* soit $0,5 \times CMC$, deux fils sur trois sont en dehors de la gamme mesurable de conductivité : la valeur est trop faible. Au contraire, lorsque la concentration du CTAB est au-dessus de la CMC ([CTAB] = 1,1 % *massique* ($1,5 \times CMC$)), les fils de coton enduits de graphène sont conducteurs après 1 h et 3h d'enduction sous ultrasons. De plus, les valeurs semblent répétables : même gamme de valeurs (10^{-3} pour 1 h d'enduction et 10^{-2} pour 3 h d'enduction). En se plaçant 1,5 fois au-dessus de la CMC pour les deux tensioactifs (CTAB et Brij L23) et à 0,5 % *massique* en graphène, les fils de coton enduits sont conducteurs après 1 h d'enduction et les valeurs sont proches sur trois fils. Cette suspension permet d'obtenir des résultats prometteurs et ce sera celle utilisée pour la suite des essais (sous le nom de suspension

G/CTAB/Brij L23 ($[CTAB] = 1,1 \%$ massique ($1,5 \times CMC$), $[Brij L23] = 1,8 \%$ massique ($1,5 \times CMC$) et $[G] = 0,5 \%$ massique).

Afin de vérifier la répétabilité, six fils de coton ont été enduits par la suspension G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h sous ultrasons. Les conductivités ont été mesurées sur le support métallique d'enduction, mais des mesures comparatives ont aussi été effectuées avec des électrodes permettant un meilleur contact électrique (appelé électrodes rectangles). Deux valeurs ont été obtenues avec les électrodes rectangle : une première où le fil est placé entre les électrodes sans tension mécanique et une deuxième où fil est tendu le plus possible (à l'appréciation de l'expérimentateur) entre les électrodes (Figure III-5).

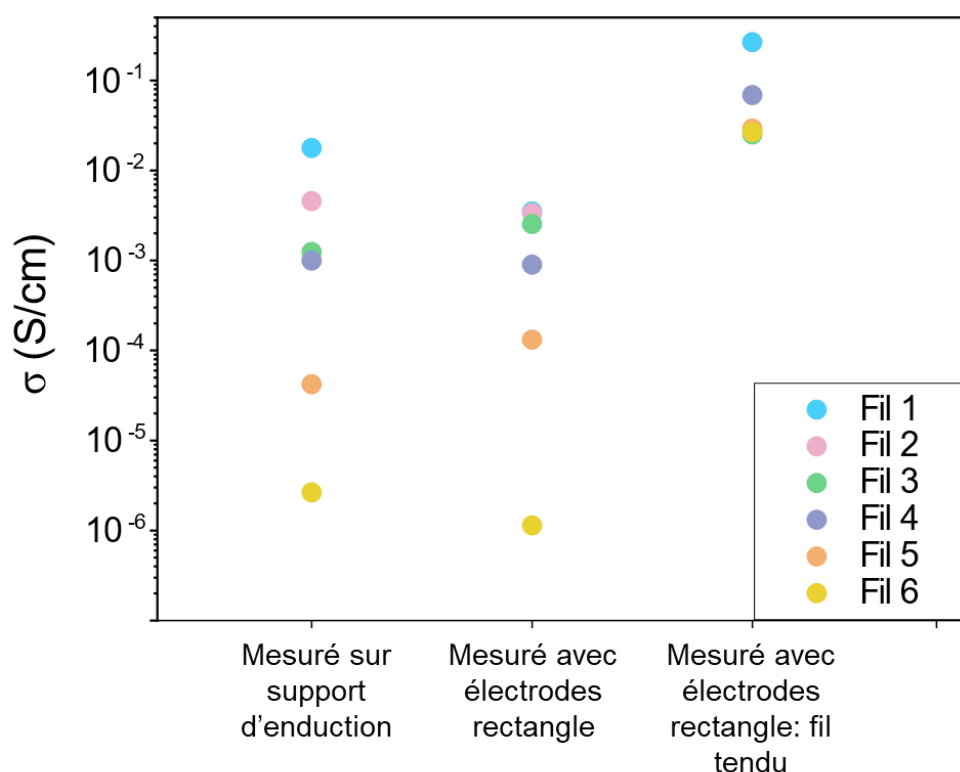


Figure III-5 : Valeurs de conductivité de six fils enduits par la suspension G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h selon trois méthodes de mesures différentes.

Lorsque la conductivité des fils enduits est mesurée sur le support d'enduction, les valeurs sont comprises entre $2 \times 10^{-6} S/cm$ et $2 \times 10^{-2} S/cm$. Pour chaque fil, la conductivité mesurée sur le support d'enduction est très proche de la valeur obtenue avec les électrodes rectangle : le contact électrique avec les deux méthodes de mesures est donc correct et l'impact de la résistance de contact sur la mesure électrique reste négligeable. Cependant, les valeurs sont très dispersées suggérant que l'enduction n'est pas répétable. Quand le fil enduit de graphène est tendu entre les électrodes rectangles, la conductivité des six fils augmente et les valeurs se situent dans une gamme beaucoup plus étroite (entre $2 \times 10^{-2} S/cm$ et

$3 \times 10^{-1} S/cm$). Des valeurs répétables de conductivité sont donc obtenues pour l'enduction pendant 1 h dans la suspension G/CTAB/BrijL23 si le fil est tendu avant la mesure.

La quantité de graphène déposée sur les fils a ensuite été évaluée par ATG (Figure III-6).

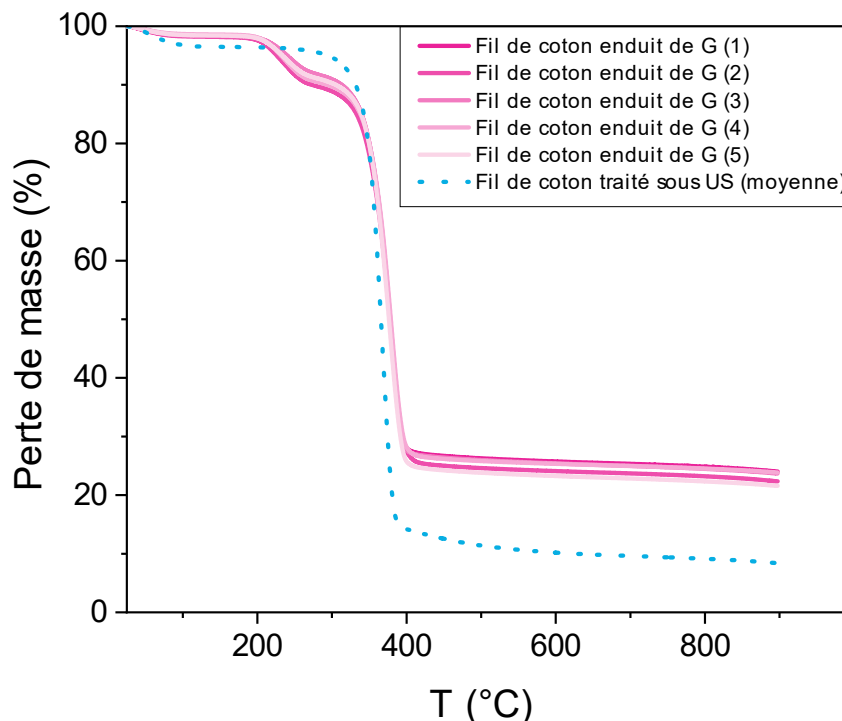


Figure III-6 : Thermogrammes ATG sous atmosphère inerte de fils de coton enduits de graphène et du fil non enduit.

A 900 °C, le fil de coton est totalement carbonisé et une masse résiduelle moyenne de $10,5 \pm 0,4 \%$ a été déterminée au préalable sur dix fils traités sous ultrasons. La masse de graphène déposée sur le fil est calculée par soustraction de la masse moyenne résiduelle du fil à 900 °C à la masse résiduelle des fils enduits de graphène à 900 °C en utilisant l'équation suivante :

$$\% \text{ de masse déposé de G} = (\%_{\text{résiduel à } 600 \text{ °C Fil de coton enduit}} - 10,5) \quad \text{Eq. 1}$$

Le graphène ne perd pas de masse jusqu'à 900 °C et la dégradation des tensioactifs entre 200 °C et 400 °C a été vérifié par ATG, donc la masse restante est considérée comme étant liée au graphène déposé. Un pourcentage massique de graphène déposé sur le fil de $14,3 \pm 0,9 \%$ a été obtenu et s'exprime aussi comme 143 mg de graphène par g de fil de coton (143 mg/g). Sahito et al^[246] ont modifié la charge de surface d'un tissu de coton en utilisant la BSA comme agent cationique et ils ont ensuite déposé 5,2 mg de GO par g de tissu de coton par enduction avec une solution à 0,1 % massique en GO. Sans changer la charge de surface du tissu de coton avec la BSA, ils ont déposé 3,1 mg par g de de tissu de coton. L'utilisation de la BSA permet d'augmenter la quantité déposée de graphène oxydé de 68 %. Chatterjee

et al^[236] ont enduit des tissus de coton par du GO en faisant varier la concentration de la suspension aqueuse entre 0,75 % massique et 2,25 % massique et la quantité maximale déposée a été de 3,9 mg par g de tissu de coton pour la concentration la plus élevée. La quantité de graphène déposée sur nos fils de coton enduits (143 mg par g de fil) est plus élevée alors que le graphène a normalement moins d'affinité avec le coton que le GO ce qui peut s'expliquer par une affinité améliorée par le CTAB, mais aussi par l'enduction sur un fil plutôt que sur du tissu.

Une image prise en microscopie du fil enduit de graphène par la suspension G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h sous ultrasons nous permet d'observer le dépôt de graphène à la surface du fil enduit de graphène (Figure III-7).

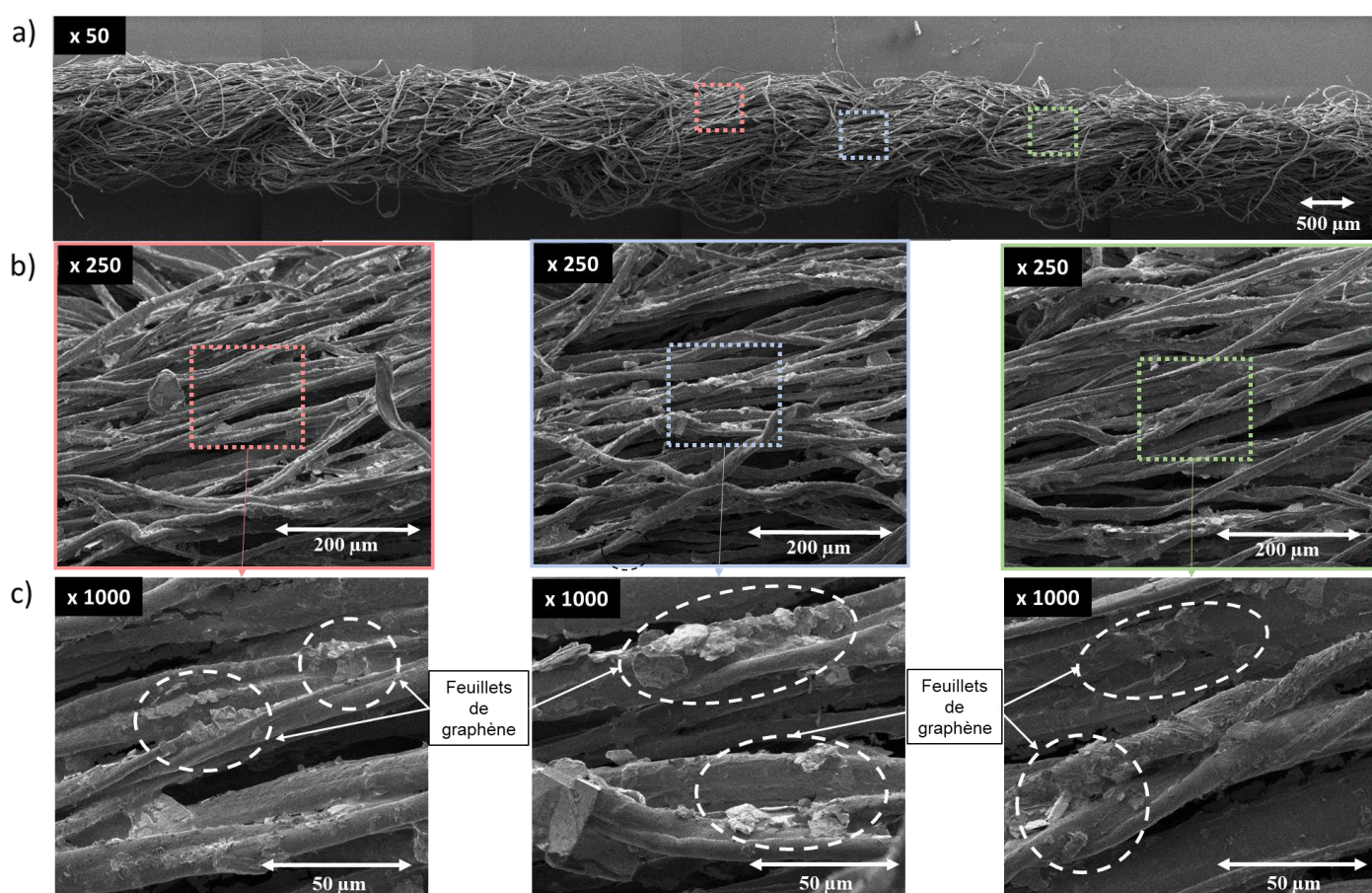


Figure III-7 : Images MEB d'un fil enduit par la suspension G/CTAB/BrijL23 pendant 1h sous US à 3 grossissements : a) 50 ×, b) 250 × et c) 1000 ×.

A un grossissement de 50, le dépôt de graphène paraît homogène sur le fil (Figure III-7-a). A des grossissement plus grands, de 250 (Figure III-7-b) et 1000 (Figure III-7-c), des agrégats de feuillets de graphène d'environ $10 \times 15 \mu m$ sont visibles.

L'enduction des fils avec la suspension G/CTAB/Brij L23 permet d'obtenir un dépôt homogène du graphène sur le fil et la quantité de graphène déposée sur le fil est la même d'un

fil à l'autre. Cependant, lorsque le fil n'est pas tendu, la conductivité des fils est très variable et il faut que celui-ci soit tendu avant ou durant la mesure pour que les valeurs soient répétables. La conductivité a été mesurée sur les fils en fonction de la déformation en traction.

2. Etude couplée des propriétés mécaniques et électriques

La tenue mécanique des fils est un paramètre important pour l'industrie textile, de plus, nos fils de coton enduits de graphène semblent montrer une évolution de la conductivité en fonction de la déformation. Nous avons donc étudié les propriétés mécaniques des fils de coton enduits par la suspension G/CTAB/BrijL23, mais aussi les propriétés couplées mécanique/électrique des fils grâce à un dispositif de mesure développé au laboratoire. Les fils étudiés ont été stockés dans un premier temps dans un dessiccateur à une humidité inférieure à 15 %.

2.1. Propriétés mécaniques des fils enduits

Le degré de polymérisation des polysaccharides (dont la cellulose^[275,276]) peut diminuer lors d'un traitement sous ultrasons et donc entraîner une altération des propriétés mécaniques. Par exemple, Renouard et al^[277] ont montré que des fibres naturelles telles que des fibres de coco, de lin ou de chanvre perdent de 4 à 9 % d'hémicellulose lors d'un traitement aux ultrasons qui fragilise la macrostructure du fil et par conséquent ses propriétés mécaniques. Nous avons vérifié la tenue mécanique des fils de coton après un traitement sous ultrasons. Pour cela, nous avons comparé la courbe contrainte-déformation d'un fil de coton brut n'ayant subi aucun traitement avec un fil de coton traité dans de l'eau sous ultrasons en maintenant le bain à 3 °C pendant 1 h et un fil de coton enduit par la suspension G/CTAB/BrijL23 pendant 1 h sous ultrasons en maintenant le bain aussi à 3 °C (Figure III-8).

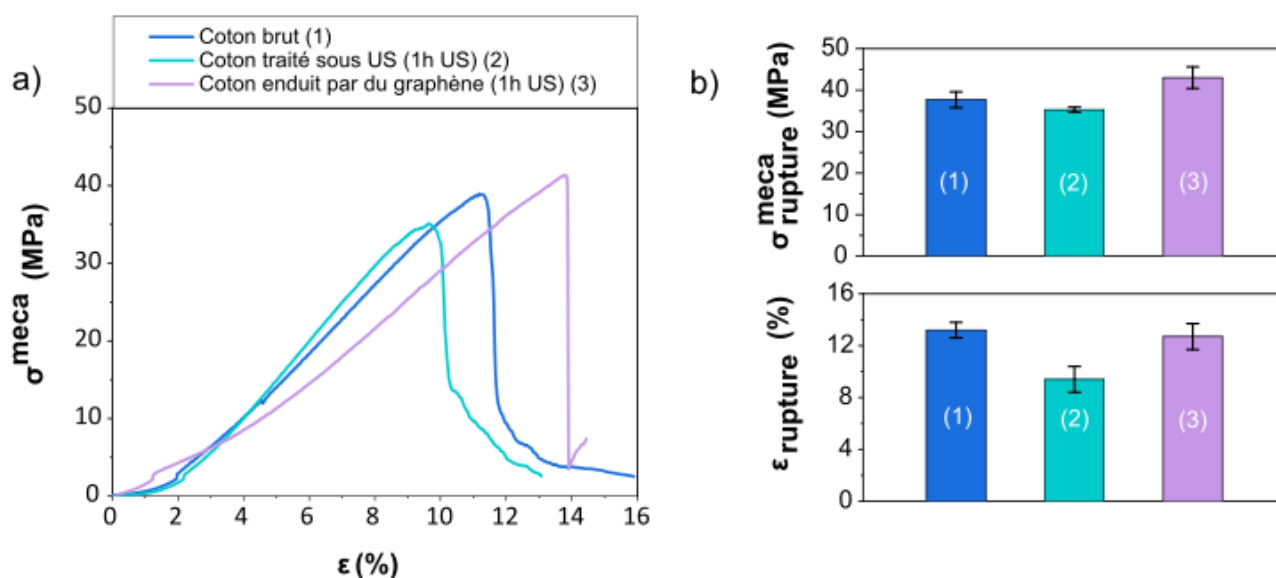


Figure III-8 : a) Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour un fil de coton brut (1), un fil de coton traité sous US (fil témoin) (2) et un fil de coton enduit par du graphène sous US (3), b) Comparaison de la contrainte et de la déformation à la rupture pour ces trois fils et moyennés sur six échantillons.

Le fil de coton brut présente une contrainte à la rupture de $37,7 \pm 1,9 \text{ MPa}$ et une déformation à la rupture de $13,2 \pm 0,6 \%$. La ténacité du fil, qui tient compte du titre du fil en dtex (ici 2000 dtex), est de $1,47 \pm 0,09 \text{ cN/dtex}$ ce qui est cohérent avec les valeurs trouvées dans la littérature : une contrainte à la rupture de $2,06 \pm 0,6 \text{ cN/dtex}$ pour une déformation de $8,4 \pm 0,3 \%$ ^[278], et entre 1,9 et 3,1 cN/dtex ^[279] pour une déformation entre 7 et 10 %. La déformation à la rupture du fil de coton utilisé dans cette étude est plus élevée, car son titre est aussi plus élevé (2000 dtex comparé à 27 dtex et 3 dtex).

Avec un traitement sous ultrasons pendant une heure, le fil de coton témoin casse à une déformation et une contrainte plus faibles que celles du fil de coton brut ($9,4 \pm 1 \%$ et $35,3 \pm 0,6 \text{ MPa}$ ou $1,39 \pm 0,03 \text{ cN/dtex}$). Une durée sous ultrasons d'une heure est suffisante pour dégrader le fil de coton soit par une diminution du degré de polymérisation où par une libération partielle d'hémicellulose présente dans la structure du fil. Cependant, les propriétés mécaniques restent toujours dans une gamme de valeurs acceptables et le traitement d'une heure sous ultrasons n'est pas rédhibitoire.

Le fil de coton enduit de graphène sous ultrasons présente une déformation à la rupture égale à $12,6 \pm 1 \%$, soit une augmentation de 34 % par rapport à la déformation à la rupture du fil témoin. Le fil enduit a aussi une contrainte à la rupture plus élevée ($43 \pm 2,6 \text{ MPa}$ ou $1,57 \pm 0,04 \text{ cN/dtex}$), ce qui permet de conclure que les feuillets de graphène déposés sous ultrasons permettent de renforcer mécaniquement le fil de coton. Un tel phénomène a aussi été observé par Xie et al^[280] sur des fibres de ramie enduites de feuillets de rGO : la

déformation à la rupture des fibres enduites a augmenté de 25 % par rapport aux fibres de ramie pures.

2.2. Propriétés électriques des fils sous déformation mécanique uniaxiale

La conductivité du fil enduit évolue selon la tension mécanique appliquée lors de la mesure. Afin de déterminer l'évolution de la conductivité du fil enduit selon la déformation du fil et la répétabilité de cette évolution, des mesures couplées de traction/conductivité ont été réalisées sur dix échantillons enduits sous US pendant 1h par la suspension G/CTAB/BrijL23 en maintenant le bain à 3 °C. Après enduction, les fils sont séchés à l'étuve pendant 30 min à 60 °C puis stockés dans un dessiccateur à faible humidité (< 15 %). L'influence de la température du bain et de l'humidité sera étudiée dans la partie III.3 du manuscrit.

La conductivité du fil enduit à déformation nulle est faible et les valeurs mesurées sur différents échantillons se situent entre $2 \times 10^{-6} S/cm$ et $2 \times 10^{-2} S/cm$. Quand les fils sont tendus manuellement entre les électrodes rectangules, les valeurs de conductivité mesurée augmentent et se situent entre $2 \times 10^{-2} S/cm$ et $3 \times 10^{-1} S/cm$.

La conductivité d'un fil enduit de graphène en fonction de l'allongement a été mesurée (Figure III-9).

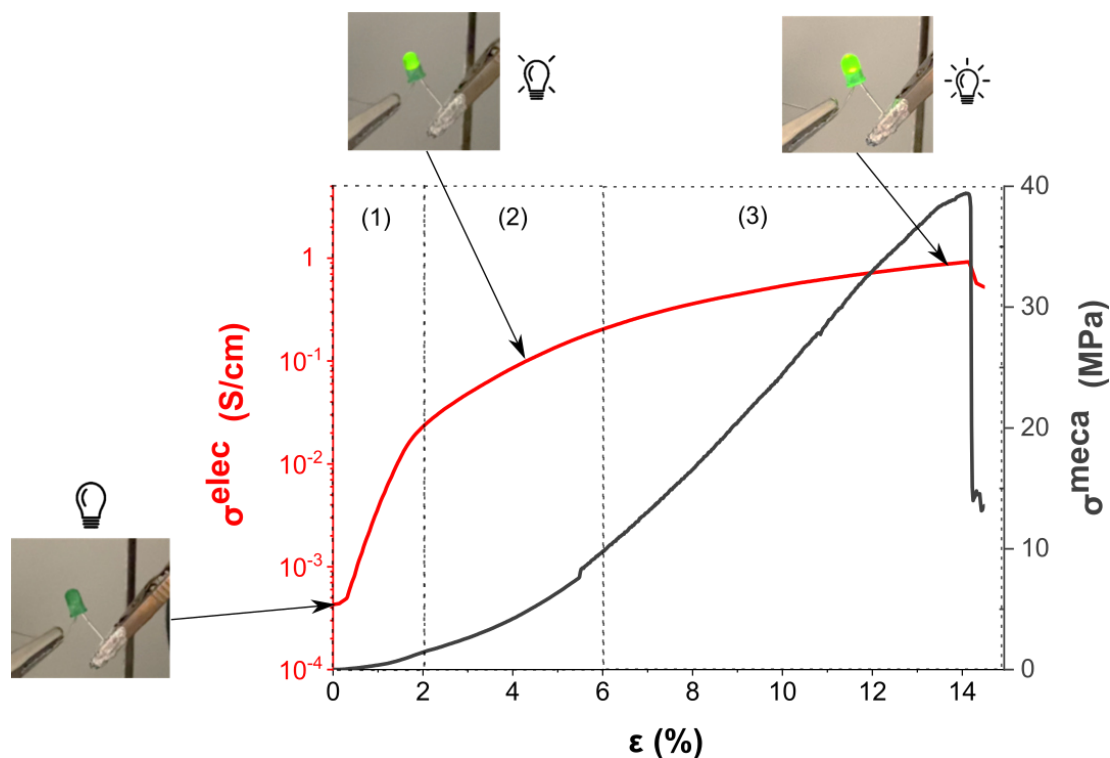


Figure III-9 : Evolution de la conductivité électrique et de la contrainte en fonction de la déformation pour un fil de coton enduit de graphène.

Trois zones correspondant à des changements de pente de la conductivité en fonction de la déformation sont observées. Sur l'échantillon présenté, la conductivité augmente de $4 \times 10^{-4} S/cm$ à $2 \times 10^{-2} S/cm$ entre 0 et 2 % de déformation (zone 1) soit une augmentation de 98 % qui peut être rapportée à une augmentation de 49 % par % de déformation. Dans la zone 2 (entre 2 et 6 % de déformation), la conductivité du fil augmente de $2 \times 10^{-2} S/cm$ à $0,2 S/cm$ soit de 90 % ou de 22,5 % par % de déformation. La troisième zone se situe entre 6 % de déformation et la rupture localisée à 14 % de déformation : la conductivité du fil augmente de $0,2 S/cm$ jusqu'à atteindre un maximum à $0,93 S/cm$. L'augmentation est de 79 % ce qui correspond à une augmentation de 10 % par % de déformation.

Afin d'expliquer le comportement électrique et mécanique du fil de coton enduit par du graphène, son comportement macroscopique à différentes déformations (0 %, 3 %, 10 %) a été observé par MEB grâce au dispositif développé au laboratoire et présenté dans la partie expérimentale.

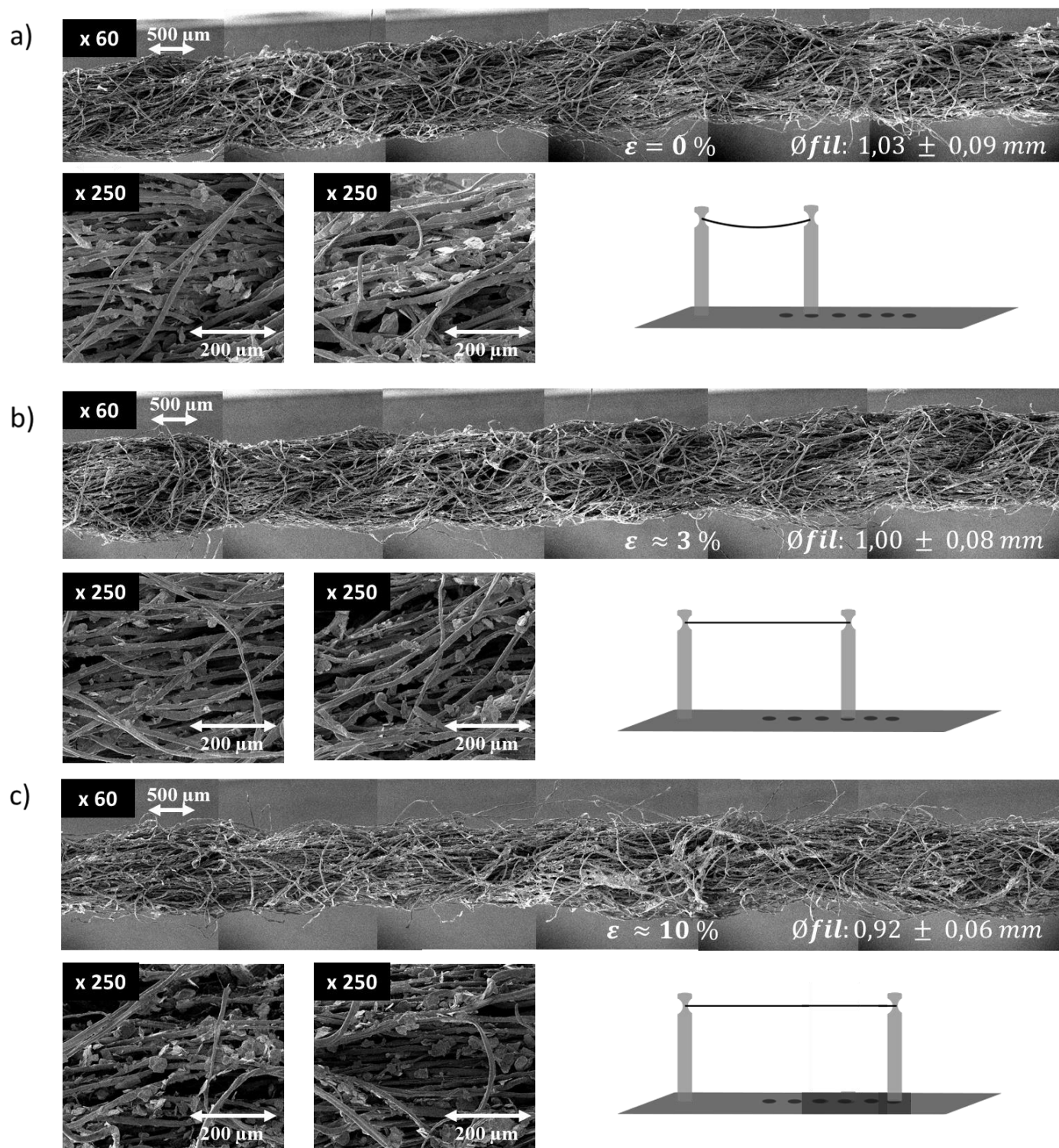


Figure III-10 : Images MEB d'un fil de coton enduit à 3 déformations différentes : a) $\varepsilon = 0 \%$, b) $\varepsilon \sim 3 \%$ et c) $\varepsilon \sim 10 \%$

Les dix essais effectués présentent la même évolution de la conductivité en fonction de la déformation et la conductivité moyenne à la rupture est de $1,11 \pm 0,39 \text{ S/cm}$ (Tableau III-3).

Echantillon	$\sigma_{ini}^{elec} \text{ (S/cm)}$	$\sigma_{rupture}^{elec} \text{ (S/cm)}$	$\sigma_{rupture}^{méca} \text{ (MPa)}$	$\epsilon_{rupture} \text{ (\%)}$
1	$1,8 \times 10^{-5}$	1,53	39	15
2	$1,1 \times 10^{-2}$	1,26	41	14
3	$1,1 \times 10^{-4}$	1,79	38	13
4	$1,8 \times 10^{-3}$	0,73	38	14
5	$1,4 \times 10^{-3}$	0,60	40	11
6	$4,0 \times 10^{-3}$	0,70	42	11
7	$7,4 \times 10^{-5}$	0,90	39	14
8	$1,1 \times 10^{-2}$	0,89	41	9
9	$4,1 \times 10^{-2}$	1,79	39	14
10	$7,3 \times 10^{-3}$	0,88	40	12

Tableau III-3 : Propriétés électriques initiales et à la rupture et propriétés mécaniques à la rupture de 10 fils de coton enduits de graphène sous US par la suspension G/CTAB/BrijL23.

La déformation du fil permet donc d'obtenir des valeurs de conductivités à la rupture répétables grâce au rapprochement des fibrilles entre elles. Sur des fils en caoutchouc enduits par du graphène et de l'alcool polyvinylique (PVA)^[257] ou sur du tissu en coton enduit par du graphène et du polyuréthane thermoplastique^[281], il est reporté que la conductivité diminue durant la déformation du fil ou du tissu. Des fissures sont observées au MEB dans la couche polymère déposée lors de l'enduction du fil étiré ce qui explique la diminution de la conductivité par une perte progressive de la percolation du graphène à la surface du fil ou tissu. Lorsque le même revêtement de graphène et de PVA^[257] est enduit à la surface de fil de laine, la conductivité augmente de 10 % jusqu'à la rupture du fil. Les auteurs ont observé un redressement des fils torsadés de laine ce qui les rapproche les uns des autres et permettant un meilleur contact entre les feuillets de graphène et par conséquent une augmentation de la conductivité.

2.3. Propriétés électriques des fils durant des cycles de déformations

Dans la partie précédente, nous avons constaté que la conductivité électrique des fils augmente avec la déformation jusqu'à un maximum atteint à la rupture du fil. Pour des applications dans le domaine des textiles conducteurs dans l'habillement, il est important d'avoir un fil flexible et une répétabilité de l'évolution de la conductivité durant les différentes déformations possibles. Afin de simuler les déformations subies par le fil une fois intégré dans un vêtement, le fil enduit de graphène a été sollicité de façon cyclique à différentes valeurs de

déformation (4 %, 8 %, 10 % et 12 %). Pour déterminer le comportement mécanique et électrique, 30 cycles ont été réalisés à ces valeurs de déformation et les résultats sont présentés sur la Figure III-11.

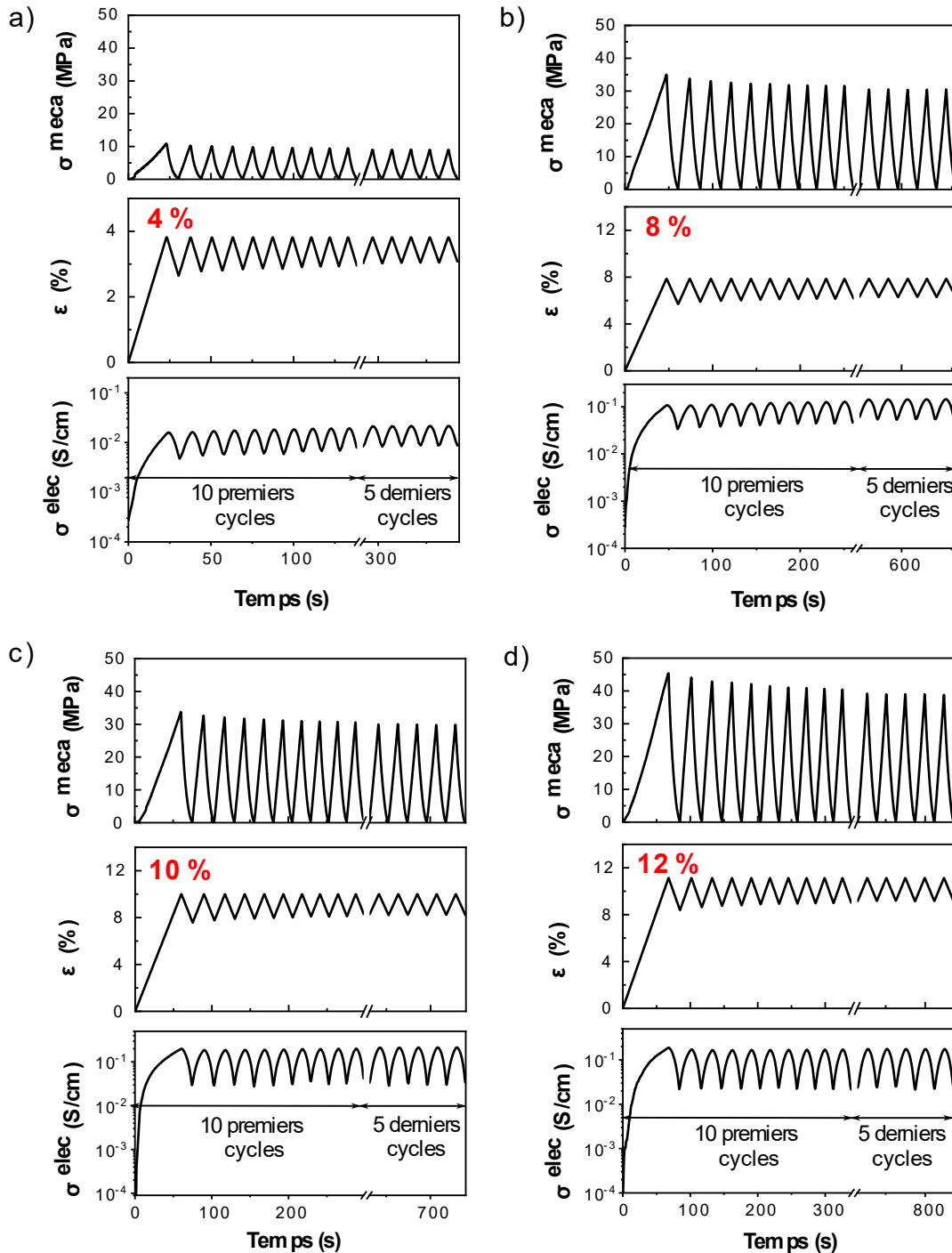


Figure III-11 : Propriétés mécaniques et électriques de fils de coton enduits par du graphène durant 30 cycles de déformations : a) 4 %, b) 8 %, c) 10 % et d) 12 %.

Pour les quatre échantillons étudiés, les allures des courbes de conductivité, déformation et contrainte en fonction du temps sont similaires (Figure III-11). Afin d'étudier leur évolution en fonction des cycles, nous nous sommes focalisé sur les valeurs maximales

(observées lors du chargement jusqu'à la déformation fixée) et les valeurs minimales (observées lors du déchargement jusqu'à $\sigma^{meca} = 0 \text{ MPa}$) pour les cycles 1, 10 et 30 (Tableau III-4).

		Cycle 1		Cycle 10		Cycle 30	
4%	Initial	Max	Min	Max	Min	Max	Min
$\sigma \text{ (S/cm)}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-3}$
$\varepsilon \text{ (%)}$	0	3,9	2,6	3,9	2,9	3,9	3,0
$\sigma \text{ (MPa)}$	0	11	0	9,7	0	9,4	0

		Cycle 1		Cycle 10		Cycle 30	
8%	Initial	Max	Min	Max	Min	Max	Min
$\sigma \text{ (S/cm)}$	$2,6 \times 10^{-4}$	0,11	$3,1 \times 10^{-2}$	0,14	$4,1 \times 10^{-2}$	0,15	$5,1 \times 10^{-2}$
$\varepsilon \text{ (%)}$	0	8	5,6	8	6	8	6,2
$\sigma \text{ (MPa)}$	0	35,5	0	32	0	30,8	0

		Cycle 1		Cycle 10		Cycle 30	
10%	Initial	Max	Min	Max	Min	Max	Min
$\sigma \text{ (S/cm)}$	$1,5 \times 10^{-6}$	0,21	$2,7 \times 10^{-2}$	0,22	$2,9 \times 10^{-2}$	0,22	$2,7 \times 10^{-2}$
$\varepsilon \text{ (%)}$	0	10	7,5	10	8	10	8,1
$\sigma \text{ (MPa)}$	0	34,1	0	31	0	30	0

		Cycle 1		Cycle 10		Cycle 30	
12%	Initial	Max	Min	Max	Min	Max	Min
$\sigma \text{ (S/cm)}$	$3,8 \times 10^{-6}$	0,20	2×10^{-2}	0,18	2×10^{-2}	0,18	$2,1 \times 10^{-2}$
$\varepsilon \text{ (%)}$	0	11,2	8,3	11,3	8,9	11,3	9
$\sigma \text{ (MPa)}$	0	46	0	40,9	0	39,4	0

Tableau III-4 : Valeurs minimales et maximales de conductivité, de déformation et de contrainte pour les cycles 1, 10 et 30 des fils enduits de graphène.

L'évolution de la déformation et de la conductivité pendant le 1^{er} cycle est différente des 29 cycles suivants. Pour les quatre déformations de 4, 8, 10 et 12 %, une forte augmentation de la conductivité est observée lors du chargement. Elle augmente de deux décades lorsque le fil passe d'une déformation nulle à une déformation de 4 %, de trois décades à une déformation de 8 % et de cinq décades à des déformations de 10 et 12 %. Lors du déchargement ($\sigma^{meca} = 0 \text{ MPa}$), la conductivité ne revient pas à sa valeur initiale, elle reste supérieure d'une décade lorsque le fil a été déformé à 4 %, de deux décades pour une déformation de 8 % et de quatre décades pour des déformations de 10 et 12 %.

Dans les quatre cas étudiés, le fil a une déformation rémanente après le premier cycle. La déformation résiduelle à une contrainte nulle est de 2,6 % pour une déformation maximale de

4 %, de 5,6 % pour une déformation de 8 %, de 7,5 % pour une déformation de 10 % et de 8,3 % pour une déformation de 12 %. Cette déformation résiduelle des fils même quand ils sont relâchés permet d'expliquer la conductivité résiduelle : les fils sont déformés mécaniquement ce qui rapproche les fibrilles entre elles et donc les feuillets de graphène déposés sur le fil. Afin de vérifier ce comportement au niveau microscopique, les fils de coton enduits de graphène avant déformation, et préalablement déformés à 4 %, 8 % et 12 % et relâchés jusqu'à contrainte nulle ont été observés en microscopie électronique à balayage (Figure III-12). Le diamètre des fils a été mesuré sur les clichés MEB à différents endroits et les résultats sont présentés sur la Figure III-13.

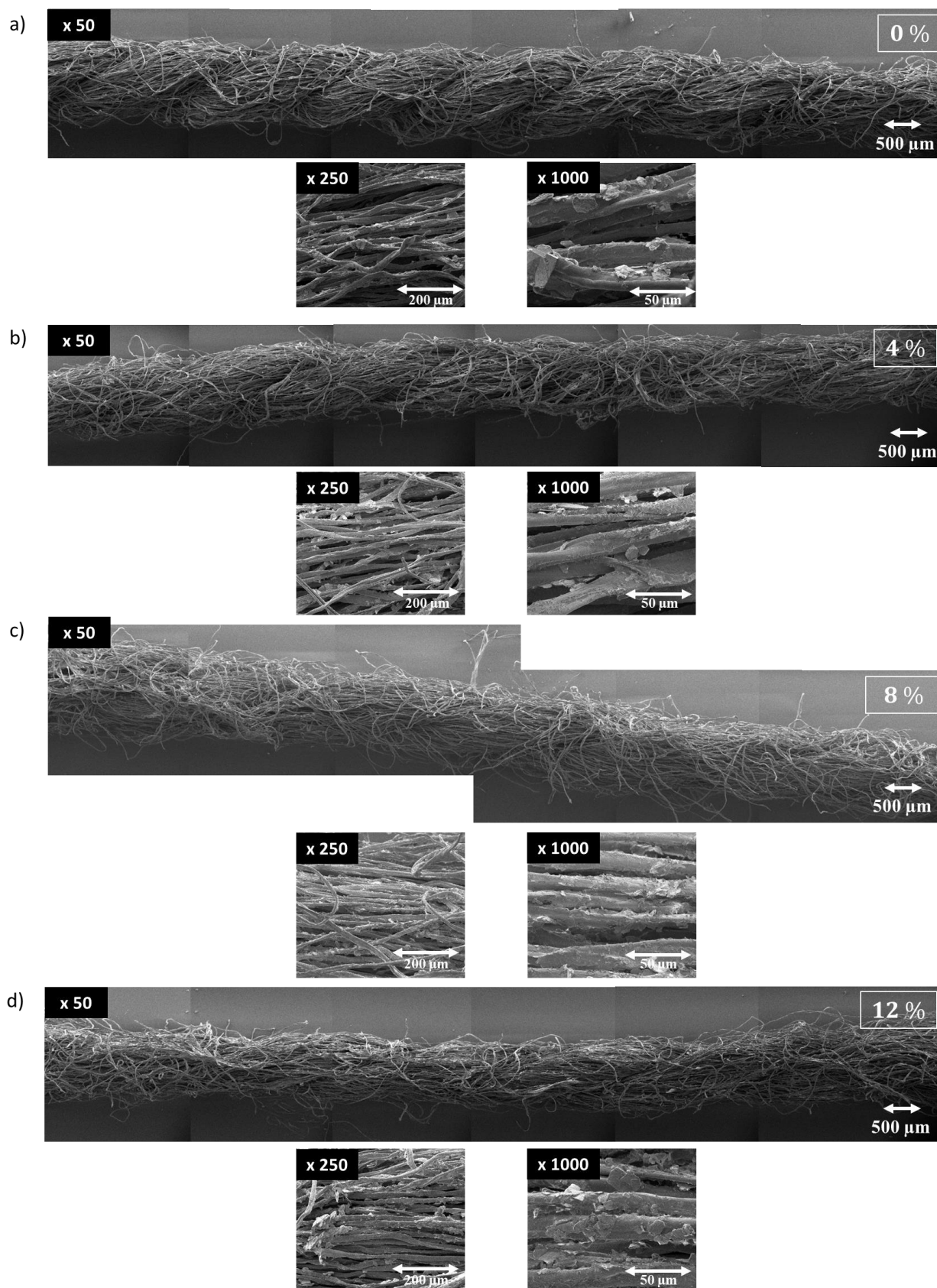


Figure III-12 : Images MEB de fils de coton allongés à a) 0 %, b) 4 %, c) 8 % et d) 12 % puis relâchés.

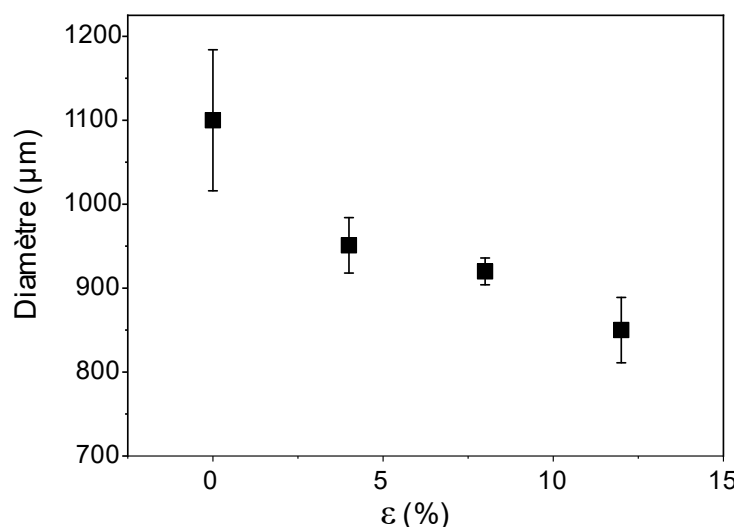


Figure III-13 : Evolution du diamètre pour les fils de coton allongés à 0 %, 4 %, 8 % et 12 % puis relâchés.

A déformation nulle, le fil de coton possède un aspect torsadé caractéristique et le diamètre est d'environ 1,1 mm. Lorsque le fil est allongé à 4 % puis relâché, une diminution du diamètre est observée et les torsades sont moins prononcées. Ces effets sont accentués lorsque le fil est allongé à 8 et à 12 % puis relâché : le diamètre continue de diminuer et l'aspect torsadé n'est plus visible à 12 % de déformation. Le fil reste bien déformé de façon irréversible après avoir été relâché. La diminution du diamètre est le résultat du rapprochement des fibrilles du fil de coton entre elles, ce qui permet un meilleur contact entre les feuillets de graphène et est à l'origine de l'augmentation de la conductivité.

Après le premier cycle, la déformation et la conductivité présentent une évolution répétable du cycle 2 au cycle 30 (Figure III-11). La conductivité et la déformation oscillent entre la valeur maximale atteinte lors de la charge et la valeur minimale atteinte lors de la décharge. On remarque quand même une légère augmentation des conductivités maximales et minimales lors des cycles successifs pour les déformations de 4 et 8 % (valeurs présentées pour les cycles 10 et 30 dans le Tableau III-4). On observe que le fil continue à être déformé mécaniquement durant les cycles successifs ce qui permet de rapprocher les fibrilles et donc d'augmenter les conductivités mesurées. Les variations restent cependant négligeables par rapport au gain initial de conductivité. Pour les fils déformés à 10 et à 12 %, la conductivité n'augmente pas durant les cycles ce qui suggère que le rapprochement maximal des fibrilles est atteint dès le premier cycle.

La conservation des propriétés électriques et mécaniques durant les 30 cycles à différentes déformations (dont une déformation de 12 % proche de la rupture du fil) indique une bonne résistance du fil aux efforts mécaniques répétés.

2.4. Propriétés électriques des fils durant des déformations successives

Afin de compléter notre étude sur les propriétés mécaniques et électriques du fil enduit de graphène, la déformation a été augmentée par pas de 1 % de façon successive en gardant la déformation constante pendant une minute entre chaque étape. Après chaque augmentation de déformation, il y a un relâchement à contrainte nulle (Figure III-14-a).

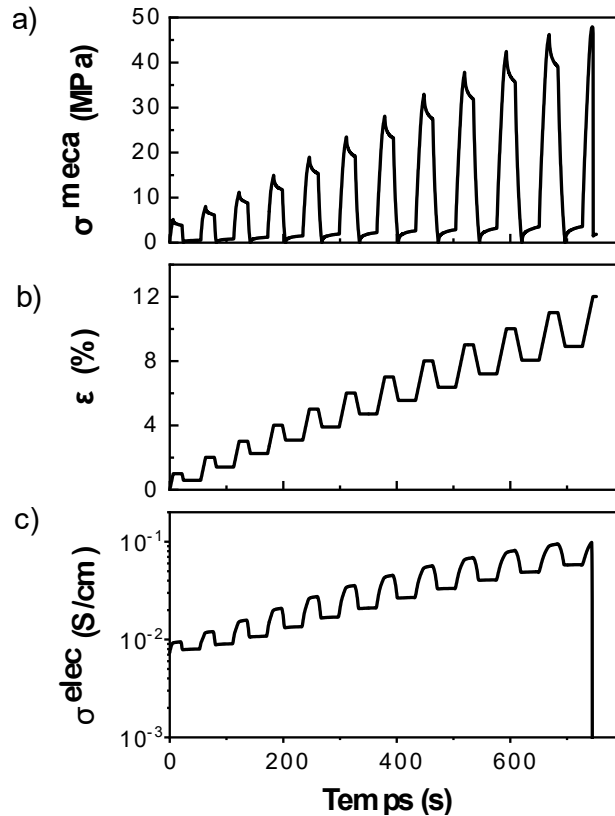


Figure III-14 : Propriétés mécaniques et électriques de fils de coton enduit par du graphène durant une déformation successive de 1 % en gardant la contrainte constante entre chaque augmentation.

Si la déformation est maintenue à son maximum durant une minute, la contrainte diminue. Il est alors possible que les fibrilles formant le fil de coton se réarrangent entraînant une diminution de la contrainte observée, mais aussi une légère augmentation de la conductivité. Au contraire, lorsque la déformation est maintenue à son minimum durant une minute, la contrainte augmente ce qui peut être lié à la mémoire de forme du fil de coton qui essaye de se « ré-enrouler » suite à la perte de l'aspect torsadé durant la déformation. Cependant, compte tenu du fait qu'il est maintenu entre les mors de la machine de traction, il n'est pas libre de mouvement et cela génère une tension mécanique et donc une augmentation de la contrainte.

Les conductivités minimales et maximales augmentent à chaque palier en raison du rapprochement des fibrilles entre elles lors de la déformation et à la déformation irréversible du fil de coton qui s'accroît avec la déformation. Il est donc possible de choisir la valeur de conductivité électrique d'un fil de coton enduit de graphène en se plaçant à un taux de déformation défini.

La conductivité des fils enduits de graphène par la suspension de G/CTAB/Brij L23 est maximale et répétable avec une valeur de $1,1 \text{ S/cm}$ à la rupture du fil. Avec du graphène, une conductivité similaire ($\sim 1,9 \text{ S/cm}$) a été obtenue par l'enduction d'un tissu de coton^[282]. Le tissu a été immergé cinq fois dans une suspension aqueuse de graphène et de SDS et l'adhésion des feuillets de graphène a été obtenue par un passage entre des rouleaux de compression. Une conductivité élevée ($\sim 2,8 \text{ S/cm}$) a été rapporté pour des fils de coton enduits avec des nanotubes de carbone (NTCs)^[80]. Le fil a été immergé jusqu'à dix fois dans une suspension de NTCs et de polystyrène sulfonate de sodium (PSS) dans l'éthanol. Avec des dérivés du graphène tel que le rGO, les conductivités obtenues sont beaucoup plus faibles ($\sim 10^{-5} \text{ S/cm}$). L'augmentation de la conductivité en fonction de la déformation a aussi été observée par Park et al^[257] sur des fils de laine enduits de graphène et de PVA. Cependant, l'augmentation observée est uniquement de 10 % alors que sur nos fils de coton enduits de graphène elle est en moyenne de 150 %.

La mesure de conductivité à la rupture est répétable pour le fil de coton enduit de graphène par la suspension G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h sous ultrasons en maintenant le bain à 3 °C et en stockant le fil dans un dessiccateur à faible humidité (< 15 %) après séchage. Ce paramètre sera utilisé comme référence pour optimiser les paramètres d'enduction comme la température du bain à ultrasons ou le temps de contact, mais aussi de stockage comme l'humidité.

3. Optimisation des paramètres d'enduction

Les paramètres d'enduction et de stockage optimisés jusque ici peuvent être contraignants à contrôler (température et humidité) et l'enduction est longue (1 h). L'objectif a donc été d'optimiser ces paramètres en essayant de comprendre leur influence sur l'enduction en choisissant la conductivité à la rupture comme paramètre de référence.

3.1. Influence de la température du bain à ultrasons sur les propriétés électriques et mécaniques du fil de coton

Jusque ici, les fils de coton sont enduits en maintenant la température du bain à ultrasons à 3 °C par ajout régulier de glace car c'est la température qui a donné les résultats

de conductivité les plus élevés lors des essais préliminaires. Afin de caractériser l'influence de la température du bain à ultrasons sur l'enduction, les conductivités électriques à la rupture ont été mesurées pour trois températures : 3 °C, 20 °C et 60 °C. Les résultats sont présentés sur la Figure III-15.

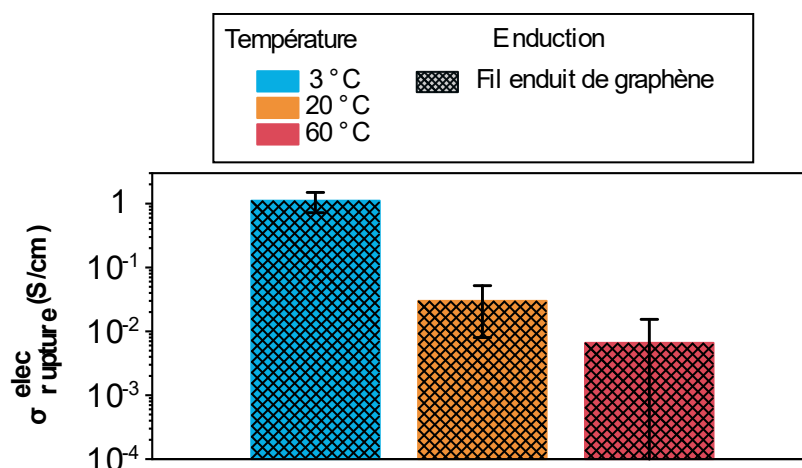


Figure III-15 : Evolution des conductivités électriques à la rupture d'un fil de coton enduit de graphène en fonction de la température du bain d'enduction.

La conductivité des fils enduits de graphène diminue lorsque la température du bain à ultrasons augmente. Lorsque la température du bain est maintenue à 3 °C, la conductivité des cinq fils enduits augmente en fonction de la déformation jusqu'à atteindre une valeur moyenne de $0,9 S/cm$ alors qu'avec un bain à ultrasons maintenu à 20 °C, un fil sur cinq n'est pas conducteur et les valeurs obtenues à la rupture pour les quatre autres sont faibles ($3 \times 10^{-2} S/cm$). Quand la température du bain à ultrasons est augmentée jusqu'à 60 °C, trois fils sur cinq ne sont pas conducteurs et la valeur moyenne obtenue sur les deux autres fils est faible et a un très grand écart type ($7 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-3} S/cm$).

Pour comprendre pourquoi la température du bain à ultrasons influence autant la conductivité des fils enduits par le graphène, les propriétés mécaniques des fils enduits ont été évaluées et comparées avec des fils témoins immergés dans de l'eau sous ultrasons aux mêmes températures (Figure III-16).

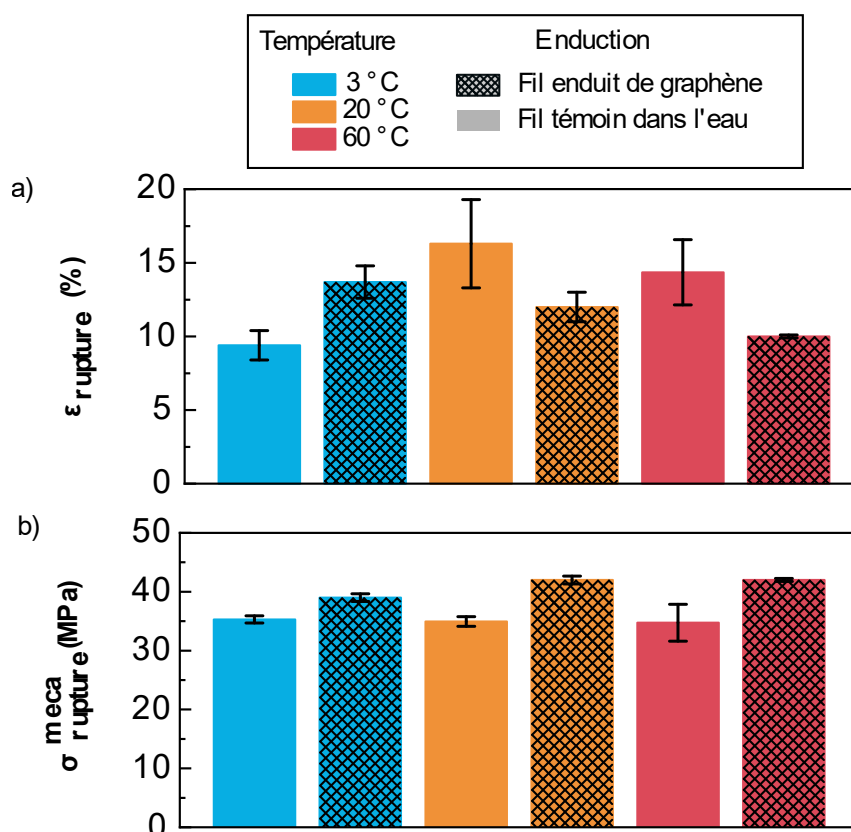


Figure III-16 : Evolution des propriétés mécaniques a) déformation à la rupture et b) contrainte à la rupture d'un fil de coton enduit de graphène et d'un fil témoin dans l'eau en fonction de la température du bain d'enduction.

La contrainte à la rupture du fil témoin immergé dans de l'eau pendant 1 h n'est pas impactée par la température du bain à ultrasons. L'enduction du fil par la suspension de G/CTAB/Brij L23 augmente légèrement cette contrainte grâce au dépôt de graphène sur le fil qui joue le rôle de renfort mécanique (Figure III-16-b). La température du bain a une influence sur la déformation à la rupture. La déformation à la rupture des fils témoins (barre pleine) est plus faible lorsque le bain est maintenu à 3 °C ($9,4 \pm 1,0\%$) qu'à 20 °C ($16,3 \pm 3,1\%$) et à 60 °C ($14,4 \pm 2,2\%$). Ces deux dernières valeurs sont du même ordre de grandeur que la déformation à la rupture du coton non traité ($13,2 \pm 0,6\%$) avec cependant des écart-types plus élevés. Une faible température du bain à ultrasons provoque une diminution de la déformation à la rupture du fil. Cependant, lorsque le fil est immergé dans la suspension de G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h aux trois températures, l'effet inverse est observé. La déformation à la rupture du fil enduit de graphène est plus élevée lorsque la température du bain à ultrasons est de 3 °C ($13,7 \pm 1,1\%$) et elle diminue lors de l'augmentation de la température du bain ($12 \pm 0,7\%$ à 20 °C et $10 \pm 0,1\%$ à 60 °C).

La majorité des réactions sont en général accélérées par une augmentation de la température. Cependant, lors de l'utilisation d'un traitement ultrasons, l'effet opposé est souvent observé. En effet, la dégradation des polymères sous ultrasons est accélérée à faible température^{[283-}

^{286]}. Le phénomène de cavitation produit par les ultrasons est responsable de la dégradation des polymères^[287]. Lorsque la température du solvant augmente (l'eau dans notre cas), des vapeurs de solvant entrent dans les bulles de cavitation ce qui diminue l'onde de choc et donc la dégradation. Ce phénomène permet d'expliquer la diminution de la déformation à la rupture lorsque le bain est maintenu à 3 °C pour le fil témoin. Cependant, l'effet inverse est observé lorsque le fil est dans la suspension de G/CTAB/Brij L23 aux trois températures : la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de la température. Les ondes de choc étant à leur maximum à faible température, il est possible que cela permette une meilleure dispersion du graphène plutôt qu'une dégradation du fil de coton et donc une meilleure enduction conduisant à une conductivité plus élevée à basse température ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

3.2. Effets de l'humidité sur les propriétés électriques du fil de coton enduit

Le coton étant une fibre hydrophile, l'humidité peut avoir une influence notable sur les propriétés de conduction électrique des fils de coton enduits de graphène. Dans un premier temps, l'impact de l'humidité a été évalué durant le stockage du fil en conservant le fil enduit dans des dessiccateurs à des taux d'humidités de 65 %, 35 % et inférieur à 15 % après le séchage à l'étuve. Les variations de conductivité d'un fil enduit de graphène ont ensuite été déterminés pour des taux d'humidité variant de 40 % à 90 % durant la mesure.

3.2.1. Variation de l'humidité de stockage du fil de coton enduit

Lors des premiers essais, des variations de conductivité ont été observées sur des fils directement en sortie d'étuve et plusieurs heures après : le fil était plus conducteur en sortie d'étuve. Nous nous sommes interrogés sur l'influence du taux d'humidité pendant le stockage sur la conductivité des fils enduits de graphène. Des fils de coton enduits ont donc été placés dans trois dessiccateurs à trois taux d'humidités différents (65 %, 35 % et inférieur à 15 %) et la conductivité à la rupture a été choisie comme paramètre de comparaison. La mesure de conductivité couplée avec la traction a été effectuée directement après avoir sorti le fil enduit du dessiccateur. La conductivité à la rupture est obtenue moins d'une minute après la sortie du dessiccateur ce qui nous permet de considérer que seule l'humidité relative du dessiccateur est à prendre en compte. Les résultats sont présentés sur la Figure III-17.

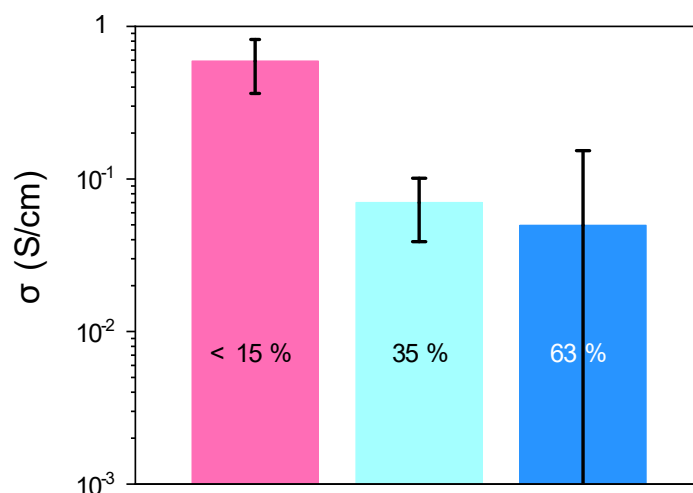


Figure III-17 : Conductivité à la rupture de fil enduit de graphène selon l'humidité de stockage : < 15 %, 35 % et 63 %.

Les cinq fils de coton enduits de graphène et stockés à moins de 15 % d'humidité ont tous montré une augmentation de la conductivité quand la déformation augmente jusqu'à atteindre une valeur moyenne de $0,6 \pm 0,2 \text{ S/cm}$. Lorsque les fils enduits de graphène étaient stockés dans une atmosphère à 35 % en humidité, la conductivité a augmenté en fonction de la déformation, mais la valeur atteinte est dix fois plus faible ($0,07 \pm 0,03 \text{ S/cm}$). Pour les fils enduits de graphène stockés dans un dessiccateur à 63 % en humidité, deux fils sur cinq n'ont montré aucune évolution de la conductivité en fonction de la déformation et la conductivité mesurée était dans les limites de détection de l'appareil ($5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$). La conductivité des trois autres fils enduits de graphène et stockés à 63 % a évolué en fonction de la déformation jusqu'à atteindre les valeurs de $0,01 \text{ S/cm}$, $0,004 \text{ S/cm}$ et $0,23 \text{ S/cm}$ ce qui donne une valeur moyenne sur les cinq fils de $0,05 \pm 0,1 \text{ S/cm}$. L'écart type est important ce qui rend la valeur moyenne peu représentative. L'augmentation de l'humidité lors du stockage a un effet néfaste sur la valeur de la conductivité à la rupture : dès 35 %, une diminution de la conductivité moyenne est observée et à 63 % de déformation, la mesure de conductivité des fils n'est plus reproductible.

Rosace et al^[288] ainsi que Shim et al^[80] ont observé une diminution de la conductivité de tissus de coton enduits par des nanotubes de carbone lorsque l'humidité était augmentée de 60 à 95 % et de 10 à 90 % respectivement. Zhang et al^[255] ont aussi observé une diminution de la conductivité sur des films de soie enduits de graphène entre 25 et 42 % (saturation en eau du film) avec une conductivité maximale obtenue à 0 % d'humidité et stable jusqu'à 25 %. Dans les trois articles, la diminution de la conductivité est expliquée par le gonflement du tissu de coton (ou film de soie) qui engendre la dépercolation des nanotubes de carbone ou du graphène. Le même phénomène de gonflement doit se produire sur nos fils de coton enduits

de graphène, entraînant une perte de contact entre les feuillets de graphène lorsqu'on augmente l'humidité (Figure III-18).

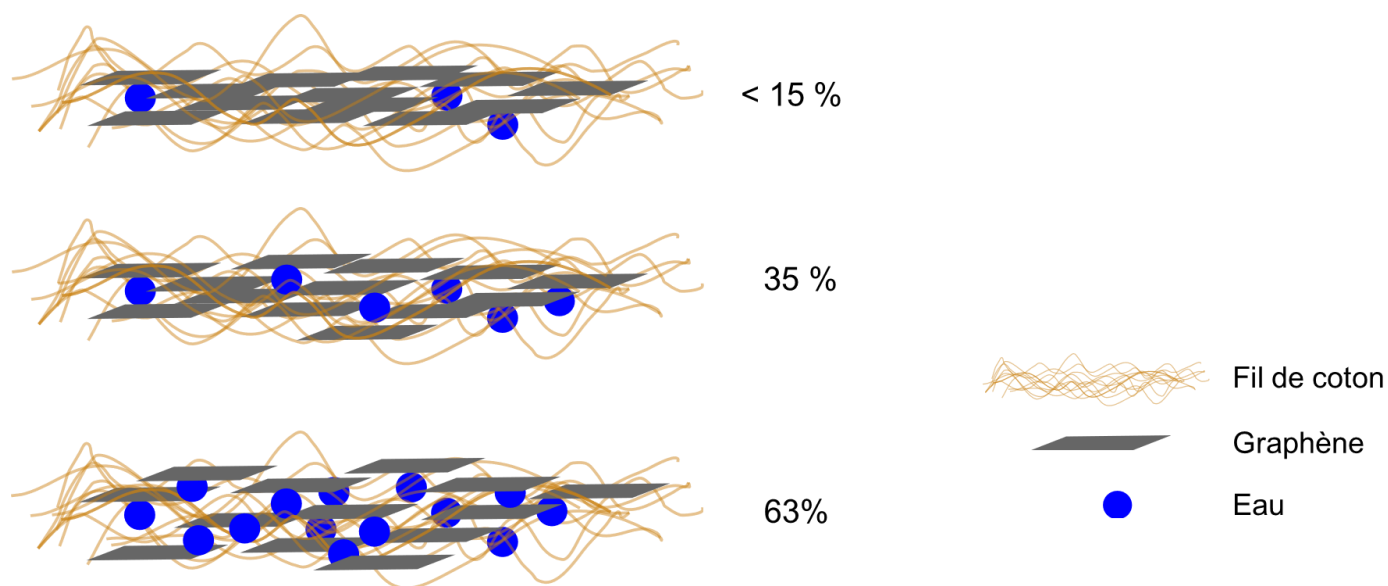


Figure III-18 : Représentation schématique du gonflement du fil de coton enduit de graphène en fonction de l'humidité entraînant une dépercolation du graphène.

Plus l'humidité est importante, plus le nombre de molécules d'eau qui peuvent s'intercaler entre les feuillets de graphène et donc gêner le contact électrique est élevé. Ainsi, à 63 % d'humidité, les valeurs de conductivité sont dispersées et deux fils sur cinq ne présente aucune conductivité. Lorsque le fil est stocké dans une atmosphère où l'humidité est faible (< 15 %) très peu de molécules d'eau sont absorbées et donc la conductivité est maximale.

La conductivité à la rupture du fil de coton dépend de l'humidité de l'atmosphère dans laquelle il est stocké et est maximale pour une humidité inférieure à 15 %. Les expériences suivantes vont permettre de déterminer si la conductivité d'un fil varie quand le taux d'humidité change durant la mesure.

3.2.2. Variation de l'humidité en enceinte climatique durant la mesure de conductivité du fil de coton enduit

La conductivité électrique de deux fils de coton enduits et stockés dans un dessiccateur à faible taux d'humidité (< 15 %) après séchage, a été mesurée à 25 °C en augmentant le taux d'humidité entre 40 et 90 % puis en le diminuant de 90 à 50 %. Ces mesures ont été réalisées dans une enceinte climatique. Un fil n'a subi aucune déformation et le deuxième a été allongé à 10 % puis relâché. Pour ces mesures, les fils sont tendus entre les deux électrodes et maintenus par des poids afin que la tension mécanique reste identique durant la mesure. Les valeurs de conductivités des deux fils mesurées au cours du temps en faisant varier le taux d'humidité dans l'étuve climatique sont présentées sur la Figure III-19.

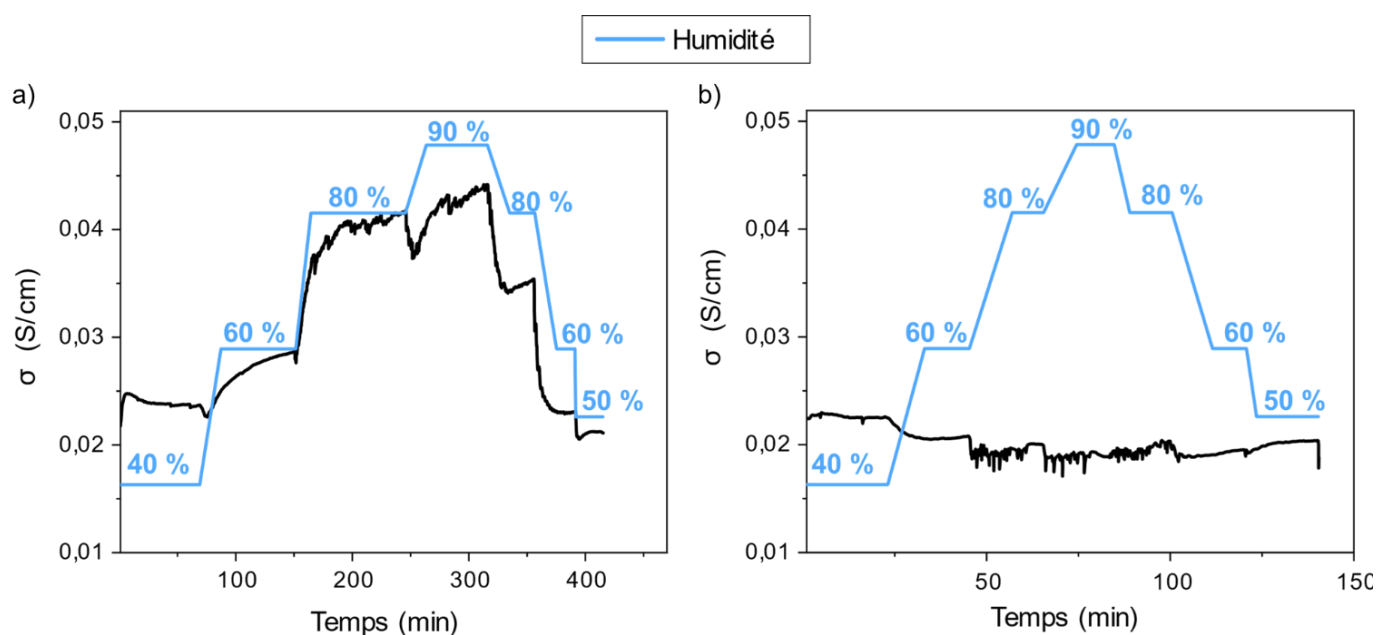


Figure III-19 : Evolution de la conductivité en fonction du taux d'humidité pour a) un fil enduit par du graphène et stocké à une humidité donnée puis allongé à 10 % et b) un fil enduit par du graphène et stocké à une humidité < 15%.

La conductivité du fil de coton enduit de graphène évolue différemment en fonction de l'humidité suivant l'histoire mécanique du fil. Lorsque celui-ci n'a pas été pré-tendu, sa conductivité reste stable autour de 0,02 S/cm lors de l'augmentation et la diminution de l'humidité (Figure III-19-b)

Pour le fil qui a été pré étiré jusqu'à 10 % puis relâché, la conductivité varie en fonction de l'humidité (Tableau III-5).

	Gamme d'humidité	Evolution de la conductivité	σ_{max} (S/cm)
Phase d'augmentation	40 – 60 %	Lente ↗	0,029
	60 – 80 %	↗↗ (×1,5) puis plateau	0,041
	80 – 90 %	↘ puis légère ↗	0,044
Phase de diminution	90 – 80 %	↘↘ immédiate	0,035
	80 – 60 %	↘↘ immédiate	0,023
	60 – 50 %	Faible ↘	0,021

Tableau III-5 : Evolution de la conductivité en fonction de l'humidité pour le fil de coton enduit de graphène pré-tiré à 10 % de déformation.

Ces observations ne sont pas cohérentes avec ce qui a été reporté dans la littérature. Lorsque le taux d'humidité est augmenté sur un tissu de coton enduit par des nanotubes de carbone^[80,288-290], la conductivité diminue à cause du gonflement du tissu et donc une diminution du contact entre les nanotubes. Karim et al^[248] n'ont pas observé de variation de la conductivité sur un tissu de coton enduit de rGO lorsqu'ils ont fixé l'humidité à 11 %, 53 % et 97 %, ce qui a été confirmé par Ke et al^[291] avec des taux d'humidité variant de 60 à 90 % sur des fils de polyacrylonitrile enduits avec du rGO en présence de BSA. Avec un mélange de graphène et de polyuréthane thermoplastique sur du tissu de coton, Cataldi et al^[281] n'ont pas non plus observé de variation de la résistance électrique après 24 h dans une atmosphère à 95 % d'humidité. Ces résultats sont cohérents avec l'absence de variation de conductivité du fil de coton enduit de graphène n'ayant été soumis à aucun traitement mécanique.

Une augmentation de la conductivité en fonction de l'humidité a aussi été observée lorsque des tissus étaient enduits de GO. Wang et al^[292] ont enduit un tissu de coton en présence de GO et BSA et Xu et al^[293] ont enduit des fibres de laine, coton et Coolmax® (fibre de type polyester) avec du GO par la méthode de foulardage. Dans les deux cas les auteurs ont observé une augmentation de la conductivité lorsque l'humidité augmente. Ils ont expliqué cette augmentation par la capacité du GO à absorber les molécules d'eau et donc à former une fine couche d'eau qui permet le transport des protons H_3O^+ et donc une augmentation de la conductivité lorsque l'humidité augmente. Dans notre cas, le graphène est hydrophobe et ne va donc pas absorber de molécules d'eau. Le CTAB présent à la surface des fils pourrait interagir avec des molécules d'eau, mais cela n'explique pas l'augmentation de la conductivité en fonction du taux d'humidité uniquement lorsque le fil a été allongé au préalable à 10 %. Nous n'avons à ce jour pas d'explications de ce phénomène.

3.3. Enduction par la suspension de graphène sur les fils lavés et blanchis

Nous avons étudié la reproductibilité de l'enduction sur la conductivité à la rupture du fil enduit en changeant d'expérimentateur. L'enduction a été réalisée sur dix fils de coton brut par la suspension de G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h sous ultrasons en maintenant le bain à 3 °C et en stockant les fils dans le dessiccateur à faible taux d'humidité (< 15 %) après séchage à l'étuve pendant 30 min à 80 °C.

Sur les dix fils enduits, trois d'entre eux n'ont montré aucune évolution de la conductivité en fonction de la déformation et pour les sept autres fils les conductivités maximales à la rupture étaient faibles et dispersées comme le montre la valeur moyenne et l'écart-type : $0,018 \pm 0,015 S/cm$. Deux hypothèses sont envisageables par rapport à ce résultat : soit l'enduction n'est pas reproductible soit les fils de coton brut ne sont plus de la même qualité que lors des

essais précédents (plus de six mois d'écart entre la réalisation des enductions). Il est aussi possible que le fil de coton brut qui est enduit d'une couche protectrice appelée ensimage ne soit pas homogène le long de la bobine. Afin de s'affranchir de ces éventualités et de vérifier la reproductibilité de l'enduction nous avons choisi de réaliser l'enduction sur des fils lavés et blanchis. En effet, il a été montré par XPS que l'étape de lavage et de blanchiment permet d'enlever totalement la couche d'ensimage et de retrouver la structure de la cellulose en surface (Chapitre II-2.3).

Dans un deuxième temps l'enduction a donc été réalisée sur dix fils lavés et blanchis par la suspension G/CTAB/Brij L23 pendant 1 h sous ultrasons en maintenant le bain à 3 °C et en stockant les fils dans le dessiccateur à faible taux d'humidité (< 15 %) après séchage à l'étuve pendant 30 min à 60 °C. Les résultats de conductivité initiale et à la rupture sont présentés dans le Tableau III-6 :

Echantillon	σ_{ini}^{elec} (S/cm)	$\sigma_{rupture}^{elec}$ (S/cm)
1	$3,6 \times 10^{-2}$	1,39
2	$1,1 \times 10^{-2}$	0,46
3	$2,0 \times 10^{-2}$	0,87
4	$2,2 \times 10^{-2}$	0,93
5	$1,2 \times 10^{-5}$	0,80
6	$3,0 \times 10^{-2}$	1,77
7	$3,8 \times 10^{-2}$	0,87
8	$2,9 \times 10^{-2}$	1,13
9	$9,2 \times 10^{-6}$	0,62
10	$2,2 \times 10^{-2}$	0,62

Tableau III-6 : Valeurs de conductivité initiale et conductivité à la rupture pour dix fils lavés et blanchis enduit pendant 1 h sous ultrasons par la suspension G/CTAB/Brij L23.

Les valeurs de conductivités initiales (lorsque le fil de coton enduit n'est pas soumis à une tension mécanique) sont moins dispersées que sur le fil de coton brut : uniquement deux fils ont une valeur de conductivité initiale faible ($\sim 10^{-5}$ S/cm) et les 8 autres se situent autour de 2×10^{-2} S/cm. Les valeurs de conductivité initiales du fil de coton brut étaient plus dispersées, le fil de coton lavé et blanchi ayant une surface plus homogène les conductivités initiales sont répétables.

La conductivité des dix fils augmente avec la déformation et la conductivité maximale est obtenue à la rupture. Une valeur moyenne de $0,90 \pm 0,39$ S/cm a été calculé. Cette valeur est

du même ordre de grandeur que celle obtenue sur les premiers essais de répétabilité sur les fils de coton brut (Figure III-20).

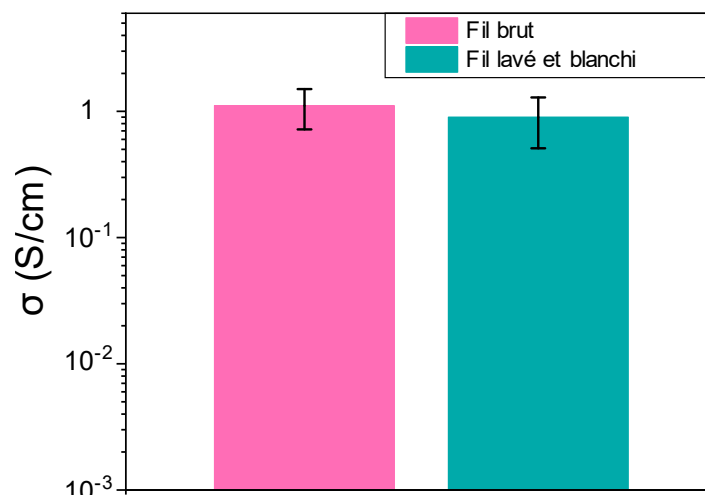


Figure III-20 : Comparaison de la conductivité à la rupture pour le fil brut et le fil lavé et blanchi enduits pendant 1 h sous ultrasons par la suspension G/CTAB/Brij L23.

Pour conclure, il est possible d'obtenir une enduction reproductible du graphène sur le fil de coton par la suspension G/CTAB/Brij L23 en utilisant le fil de coton lavé et blanchi. De plus, le désensimage semble permettre d'obtenir une valeur de conductivité initiale plus élevée et plus reproductible. Les essais suivants sont donc réalisés sur des fils de coton lavés et blanchis.

3.4. Utilisation de rouleaux de compression en post-traitement sur les fils de coton enduits

L'enduction pendant 1 h sous ultrasons par la suspension G/CTAB/Brij L23 sur le fil de coton lavé et blanchi donne des valeurs de conductivité à la rupture élevées, mais l'écart-type reste encore important à cause de l'aspect de surface rugueux du fil. Pour essayer d'augmenter la conductivité, le fil de coton enduit a été passé entre des rouleaux de compression après enduction (Figure III-21).

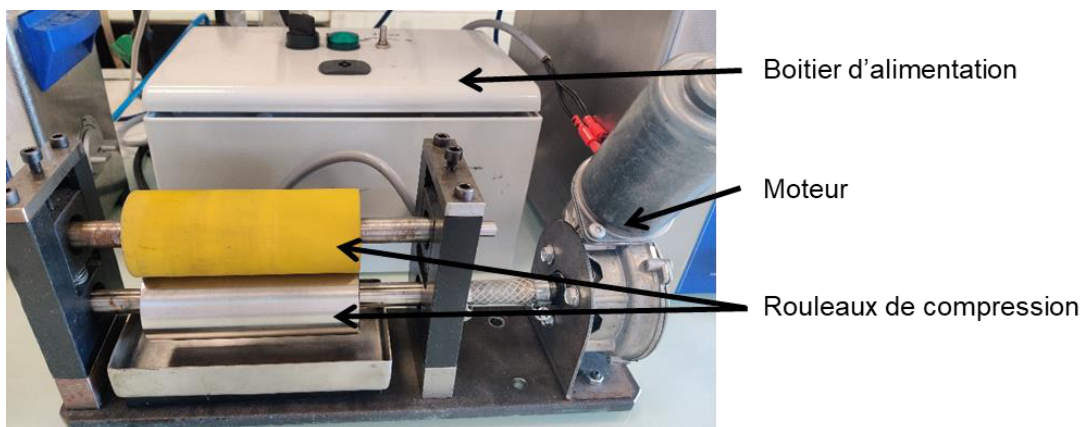


Figure III-21 : Montage de compression du fil par passage entre des rouleaux

Cinq fils ont été préparés dans les conditions optimales : température du bain à ultrasons de 3 °C et stockage des fils dans un dessiccateur à un taux d'humidité inférieur à 15 %. L'influence des rouleaux de compression sur la conductivité initiale et à la rupture est présentée dans la Figure III-22.

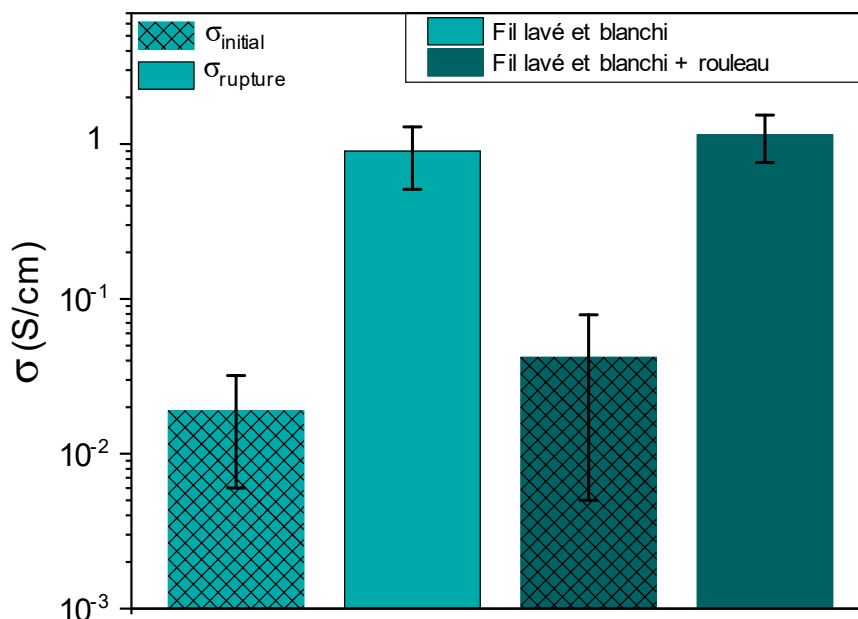


Figure III-22 : Comparaison de la conductivité initiale et à la rupture des fils enduits avec ou sans post-traitement avec les rouleaux de compression.

Après un passage entre les rouleaux de compression après enduction, la conductivité initiale augmente légèrement, mais l'écart-type est toujours très important ce qui ne permet pas de conclure sur un réel effet positif de la compression du fil avec les rouleaux. Les mêmes conclusions peuvent être tirées sur la conductivité à la rupture : le passage entre les rouleaux permet d'augmenter légèrement la conductivité sans pour autant diminuer l'écart-type ($1,15 \pm 0,39 S/cm$ contre $0,90 \pm 0,39 S/cm$ sans passage entre les rouleaux). L'impact des rouleaux sur l'aspect microscopique des fils de coton enduits a été étudié au MEB (Figure III-23).

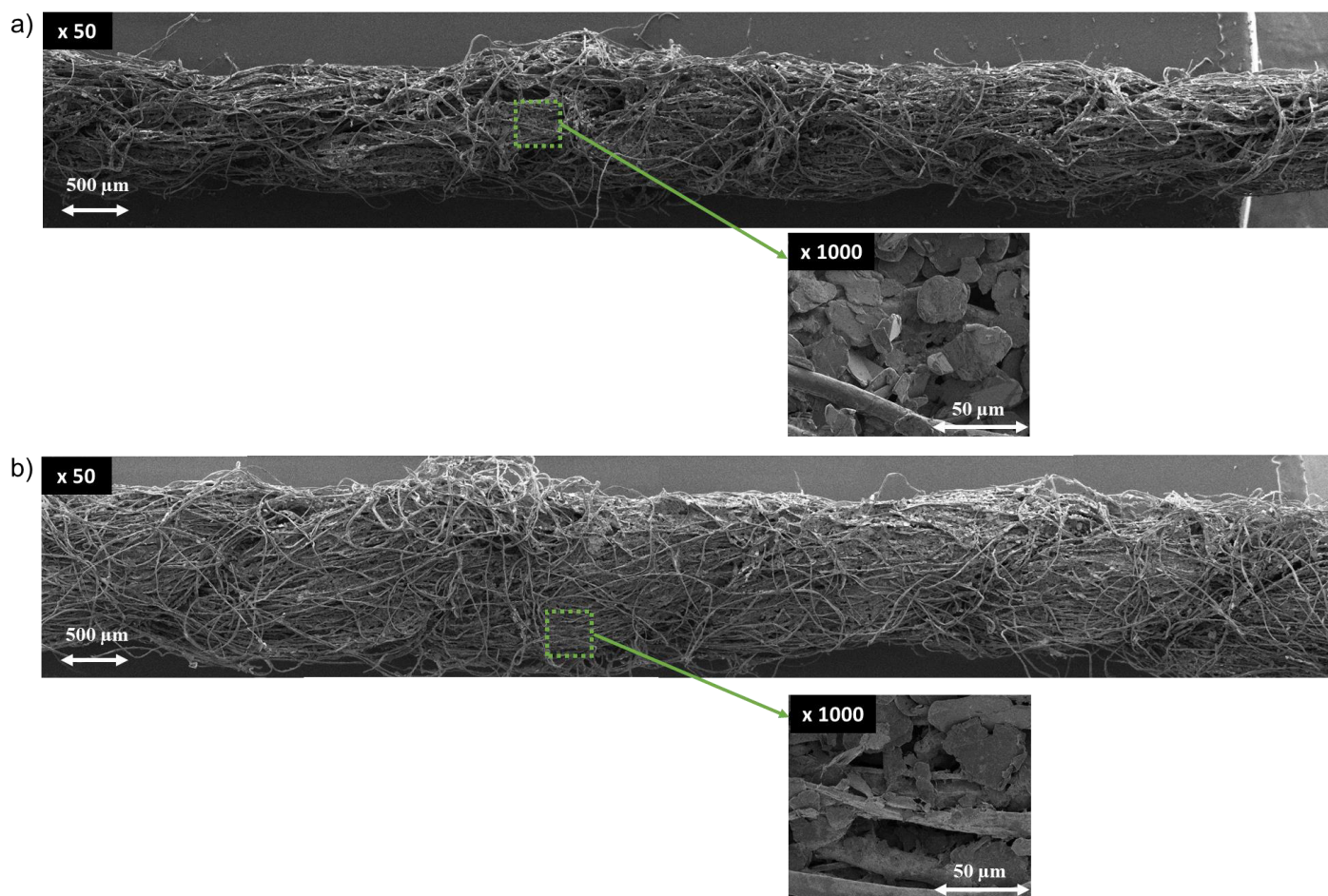


Figure III-23 : Images MEB de a) fil de coton enduit par du graphène et b) fil de coton enduit par du graphène avec post-traitement par rouleau compression.

Lorsqu'il a été passé entre les rouleaux, le fil de coton enduit de graphène a un aspect de surface plus lisse à un grossissement de 50 : le rouleau permet d'aplatir les fibrilles en surface du fil. A un grossissement de 1000, les feuillets de graphène sont déposés sur le fil enduit et semblent plus plaqués à la surface du fil après le passage entre les rouleaux.

Afroj et al^[282] ont enduit de graphène un tissu de coton par cycles et ont utilisé des rouleaux de compression après l'enduction. Ils ont observé que la conductivité du tissu enduit par cinq cycles d'enduction augmente après passage entre les rouleaux (0,4 S/cm initialement contre 2,4 S/cm après). Le tissu de coton enduit de graphène compressé avait aussi une meilleure résistance à la désorption lors du lavage.

L'aspect de surface du fil de coton enduit de graphène ainsi que la légère augmentation de la conductivité à la rupture après compression indique une amélioration de l'enduction du fil par post traitement par les rouleaux. Le passage entre les rouleaux pourrait permettre de diminuer le temps d'enduction.

3.5. Influence du temps d'enduction sur la conductivité électrique du fil de coton

Dans l'industrie textile, les temps de passage pour l'enduction sont très rapides (quelques secondes). Avec les paramètres optimisés précédemment, nous avons vérifié s'il était possible de diminuer le temps d'enduction des fils de coton pour une industrialisation potentielle. Cinq fils de coton lavés et blanchis ont été enduits par la suspension G/CTAB/BrijL23 pour cinq temps d'enduction différents (5 min, 15 min, 30 min, 1 h et 1 h 30) dans les conditions optimales. Les valeurs mesurées de la conductivité à la rupture sont présentées sur la Figure III-24.

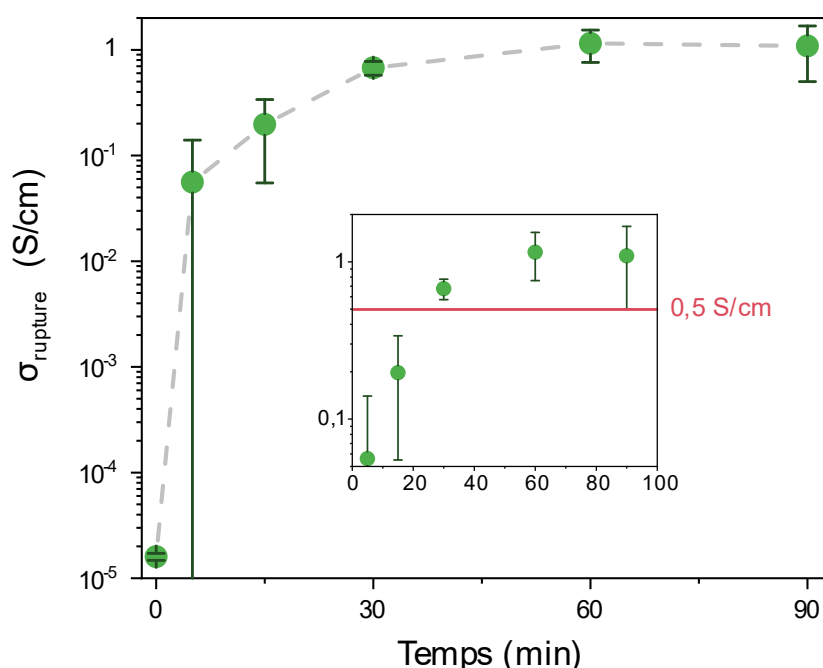


Figure III-24 : Influence du temps d'enduction sous US sur la conductivité à la rupture des fils de coton lavés et blanchis enduits par la suspension G/CTAB/Brij L23.

Initialement, le fil de coton n'est pas conducteur électrique ($\ll 10^{-5} S/cm$). Un temps d'enduction de cinq minutes suffit pour augmenter la conductivité de 3 décades et atteindre une valeur moyenne de $0,056 \pm 0,084 S/cm$. Cependant, deux fils sur les cinq ne présentent pas d'évolution de la conductivité en fonction de la déformation d'où l'écart-type très important. A partir d'un temps d'enduction de 15 min, la conductivité des cinq fils à la rupture augmente et est égale à $0,197 \pm 0,142 S/cm$. En augmentant le temps d'enduction à 30 min la conductivité maximale augmente encore jusqu'à $0,675 \pm 0,1 S/cm$ et l'écart-type diminue. Les fils enduits pendant 1 h présentent une conductivité encore plus importante de $1,15 \pm 0,39 S/cm$. Cependant, en augmentant le temps d'enduction jusqu'à 1 h 30, la conductivité maximale à la rupture n'augmente plus et il y a l'apparition d'un plateau. Un temps supérieur à 1 h n'est pas nécessaire pour l'enduction de fil de coton par la suspension G/CTAB/Brij L23.

L'objectif du projet était d'atteindre une conductivité électrique minimale de $0,5 S/cm$ donc un temps d'enduction de 30 min est suffisant ($0,675 \pm 0,1 S/cm$) même s'il est possible d'augmenter la conductivité en augmentant le temps d'enduction jusqu'à 1 h.

Conclusion

L'enduction de fils de graphène a été réalisée à l'aide d'une suspension aqueuse de graphène dispersé par des tensioactifs. L'utilisation d'un tensioactif cationique (le CTAB) s'est avérée essentielle pour avoir des interactions électrostatiques entre le fil de coton et le graphène. Un tensioactif non-ionique (le Brij L23) permet de disperser correctement le graphène en suspension aqueuse. Un mélange de ces deux tensioactifs à une concentration égale à 1,5 fois leur concentration micellaire critique (CMC) avec du graphène à 0,5 % massique a donc été utilisé (suspension G/CTAB/Brij L23). Cela permet d'obtenir un dépôt homogène de graphène d'environ 14 % massique sur le fil de coton et des conductivités répétables autour de $10^{-1} S/cm$ lorsque le fil est tendu entre les électrodes.

La conductivité électrique du fil de coton enduit par la suspension G/CTAB/Brij L23 a été mesurée en fonction de la déformation du fil. Celle-ci augmente de plusieurs décades (deux à quatre) jusqu'à atteindre sa valeur maximale à une déformation à la rupture d'environ 14 %. Les valeurs sont répétables à la rupture avec une moyenne sur dix fils de $1,11 \pm 0,39 S/cm$. Lorsque le fil est soumis à des cycles de déformation, une augmentation irréversible de la conductivité est observée lors du premier cycle ce qui permet d'améliorer la conductivité du fil sans aller jusqu'à la rupture. De plus, les valeurs de conductivité et contrainte obtenues au chargement et au déchargement sont les mêmes pour chacun des cycles compris entre le 2^{ème} et 30^{ème} cycle. Cela montre une résistance aux efforts répétés et possiblement une résistance à la fatigue des fils enduits.

Il était très importante de déterminer les paramètres d'enduction afin d'obtenir la valeur de conductivité la plus élevée possible. Le coton étant hydrophile, il faut stocker le fil enduit de graphène dans un environnement à faible humidité afin d'éviter une dépercolation due à l'absorption de molécules d'eau. La température optimale du bain est de 3 °C. A plus haute température, la conductivité électrique du fil de coton diminue. Un temps d'enduction de 30 min sur le fil blanchi est suffisant pour obtenir une conductivité supérieure à 0,5 S/cm et donc répondre au cahier des charges. Augmenter le temps d'enduction jusqu'à 1h permet d'augmenter la conductivité. Au-delà d'une heure l'apparition d'un plateau est observée.

CHAPITRE IV : GREFFAGE DE « GRAPHENE »
ET DE GRAPHENE OXYDE SUR LES FILS DE
COTON

Chapitre IV : Greffage de « graphène » et de graphène oxydé sur les fils de coton

La modification chimique du graphène et du graphène oxydé permet d'ajouter de nouvelles fonction réactives sur la surface des feuillets afin d'augmenter l'affinité avec les solvants et des matrices polymères voire de les greffer sur de nouveaux substrats^[294]. Notre objectif est de fonctionnaliser du graphène et du graphène oxydé pour ensuite greffer les feuillets de façon covalente sur le fil de coton.

Dans une première partie, nous avons travaillé directement sur le graphène afin de conserver les propriétés de conduction électrique propre au réseau π -conjugué des feuillets. Le graphène a d'abord été fonctionnalisé par un silane hydrolysable capable d'être greffé sur le coton et contenant une fonction azide susceptible de réagir avec le graphène mais aussi par addition radicalaire d'un sel de diazonium contenant un groupe acide carboxylique capable de réagir par une réaction d'estérification sur le fil de coton.

Afin d'avoir une réactivité plus importante avec le fil de coton, le graphène oxydé (GO) a aussi été utilisé. Celui-ci possède plus de sites fonctionnels mais présente l'inconvénient de ne plus être conducteur électrique car le réseau π -conjugué est endommagé lors de l'oxydation du graphène. Une étape de réduction est donc nécessaire après l'étape de fonctionnalisation ou après le greffage sur le fil pour retrouver une conductivité électrique suffisante. Dans un premier temps, la proportion de fonctions acide carboxylique a été augmentée sur la surface des feuillets de graphène oxydé (suroxydation) pour favoriser la réaction d'estérification sur les fonctions hydroxyle du fil de coton. Dans un deuxième temps, nous avons choisi de modifier à la fois le fil de coton et le graphène pour avoir une nouvelle réactivité. Des fonctions aldéhyde ont été créées à la surface du fil de coton afin de réagir avec les fonctions amine localisées sur la surface du GO après le greffage de l'éthylène diamine.

Après les greffages du G-modifié ou du GO-modifié sur le fil de coton, l'idée est d'obtenir un fil conducteur avec une conductivité électrique située entre 0,5 et 1 S/cm pour rentrer dans le cahier des charges du projet FUI FILOGRAPH.

1. Fonctionnalisation du graphène et du coton

L'avantage principal de travailler directement sur les feuillets de graphène est la conservation de la conductivité caractéristique du réseau π -conjugué. Le greffage chimique sur sa surface peut cependant altérer légèrement cette conductivité mais les feuillets seront quand même toujours suffisamment conducteurs électriques^[166,175]. Dans une première voie de synthèse, un azido-silane a été fixé sur la surface du graphène par une réaction de cycloaddition à haute température. Le groupe alcoxysilane peut ensuite réagir sur les fonctions hydroxyles du fil de coton. Dans une deuxième voie de synthèse, un dérivé diazonium contenant un groupe acide carboxylique pouvant réagir par estérification sur les fonctions hydroxyle du fil de coton a été utilisé car la réaction de greffage sur le graphène se fait à des températures moins élevées (Figure IV-1).

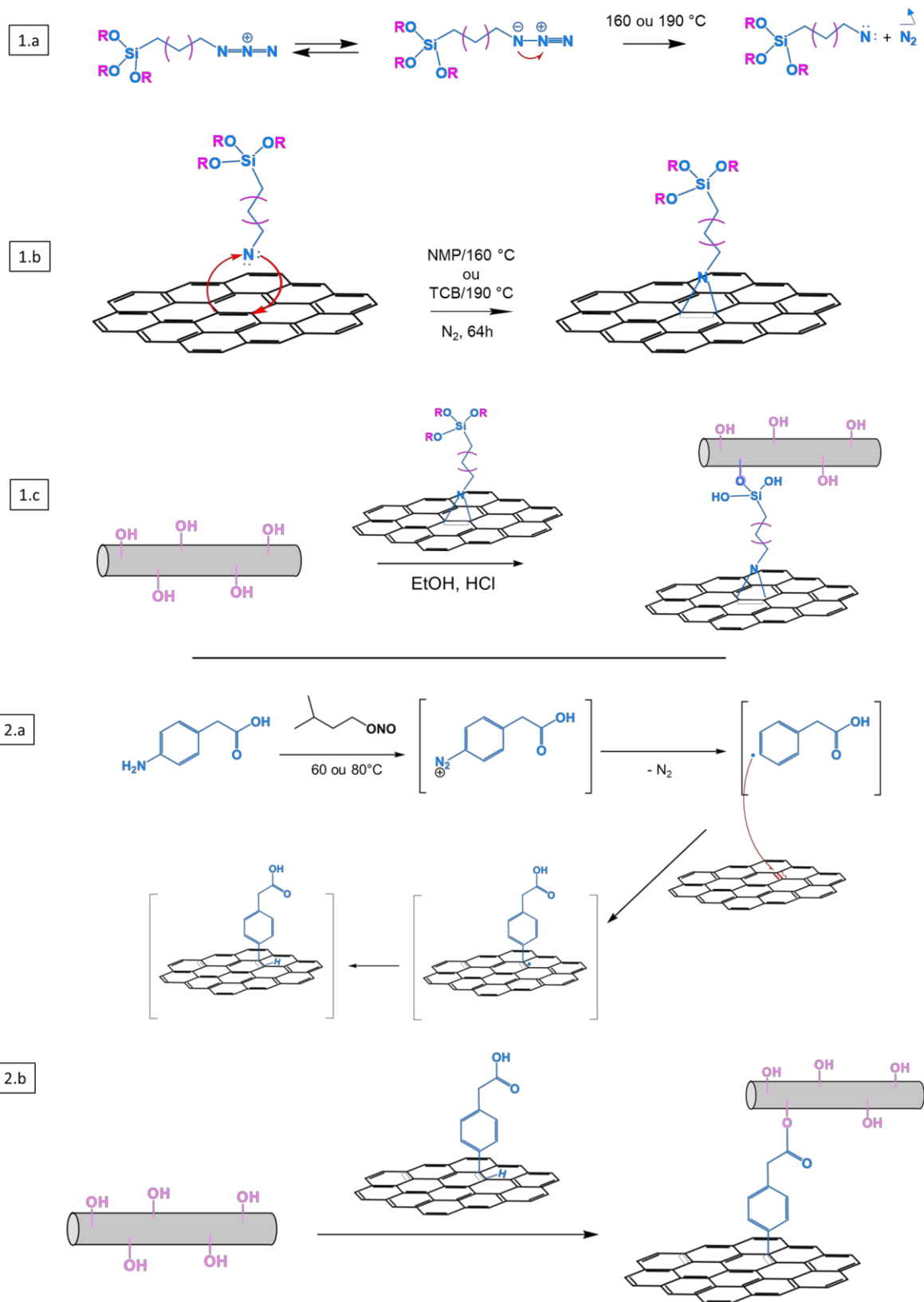


Figure IV-1 : 1) Fonctionnalisation du graphène avec un alcoxysilane par a) décomposition thermique du nitrene, b) cycloaddition à haute température sur le graphène et c) réaction de l'alcoxysilane sur le fil de coton ; 2) Fonctionnalisation du graphène avec un acide carboxylique par a) réaction radicalaire du dérivé diazonium formé in situ sur le graphène et b) estérification de l'acide carboxylique sur le fil de coton

1.1. Utilisation du 3-azidopropyltriéthoxysilane ou du 11-azidoundecyltriméthoxysilane comme agent de couplage

Les azides sont des composés azotés qui se décomposent sous l'action des UV et/ou de températures élevées pour former des radicaux nitrènes qui sont très réactifs et peuvent ainsi réagir sur le graphène^[153-158]. Nous avons choisi de travailler avec le 3-azidopropyltriéthoxysilane ou le 11-azidoundecyltriméthoxysilane comme agent de couplage entre le graphène et le fil de coton.

1.1.1. Cycloaddition de l'azide sur le graphène

1.1.1.1. Influence du solvant sur la réaction de cycloaddition

Dans un premier temps nous avons travaillé avec le 3-azidopropyltriéthoxysilane (Figure IV-2).

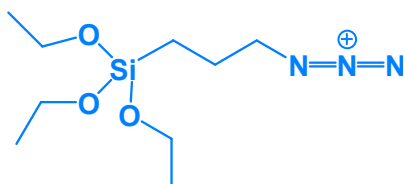


Figure IV-2 : Structure chimique du 3-azidopropyltriéthoxysilane

Sachant que le 3-azidopropyltriéthoxysilane ne se décompose qu'à haute température (>130 °C), il est nécessaire de travailler dans un solvant organique ayant un haut point d'ébullition. Deux solvants ont été testés : le 1,2,4-Trichlorobenzène (TCB) et le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) qui ont respectivement des températures d'ébullition de 214 °C et 202 °C. Les premiers essais ont été réalisés avec le graphène TIMREX RC1010.

Le temps de réaction est fixé à 64 h et à une température de 190 °C (TCB) ou de 160 °C (NMP). Le ratio massique graphène/3-azidopropyltriéthoxysilane est de 2. Les thermogrammes des poudres de graphène greffées et purifiées sont présentées sur la Figure IV-3.

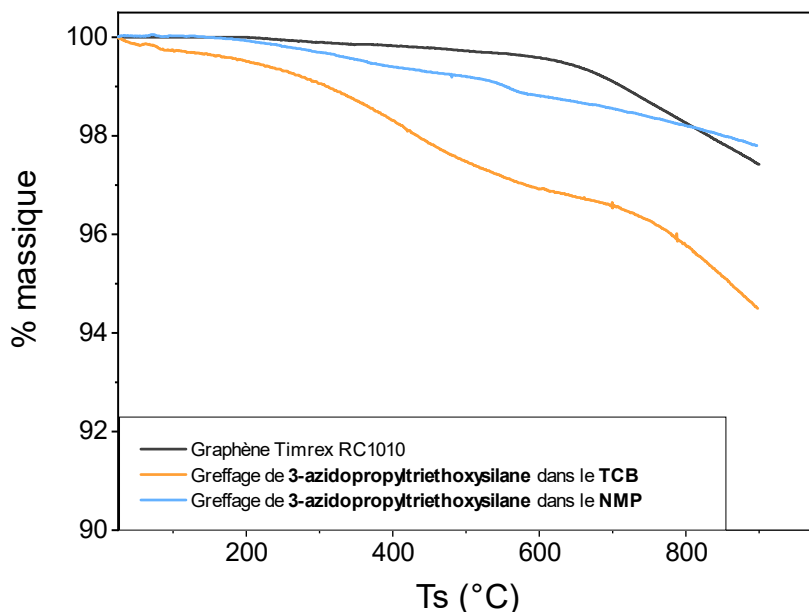


Figure IV-3 : Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C du graphène TIMREX RC1010 et des graphènes greffés par le 3-azidopropyltriéthoxysilane dans le TCB ou le NMP

Le graphène greffé par le 3-azidopropyltriéthoxysilane dans le TCB présente une perte de masse plus importante que celui greffé dans le NMP, mais le saut est moins bien défini. La quantité greffée en mmol/g a été déterminée à partir des pertes de masse en % massique des deux échantillons entre 25 et 600 °C. Après être revenu à une quantité en gramme de molécule greffée par gramme de graphène, il est possible d'obtenir la quantité de 3-azidopropyltriéthoxysilane greffée en mmol à partir de la masse molaire de greffon.

$$\text{Fraction massique} \Leftrightarrow \frac{m_{\text{greffon}}}{1 \text{ g}_{\text{graphène}}} \Rightarrow \frac{m_{\text{greffon}}}{M_{\text{greffon}}} / 1 \text{ g}_{\text{graphène}} \Leftrightarrow \frac{n_{\text{greffon}}}{1 \text{ g}_{\text{graphène}}}$$

Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-1.

Solvant	Perte de masse ATG (%)	Quantité de greffons (mmol/g)
TCB	2,7 %	0,12
NMP	1,2 %	0,05

Tableau IV-1 : Perte de masse entre 25 et 600 °C des échantillons dans le TCB ou NMP et la quantité de molécules greffées sur le graphène en mmol/g déterminée à partir de la perte de masse

Les 2,7 % de perte de masse dans le TCB donne une quantité de 3-azidopropyltriéthoxysilane greffée de 0,12 mmol de greffon par g de graphène et les 1,2 % dans le NMP correspondent à 0,05 mmol/g. Dans la littérature, Strom et al^[155] sont les seuls à avoir quantifié le greffage de nitrène par cycloaddition. Ils ont greffé le Boc-Phe(4-N₃)-OH

(Figure IV-4) dans le 1,2-Dichlorobenzène (ODCB) à 180 °C pendant 4 jours et ils ont obtenu une quantité de greffons de 2,3 mmol par g de graphène ce qui est 20 fois supérieur à celle que nous avons obtenue.

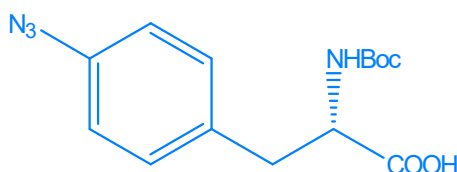


Figure IV-4 : Structure chimique du Boc-Phe(4-N₃)-OH

Afin de vérifier que la perte de masse observée est bien celle du 3-azidopropyltriéthoxysilane greffé, l'échantillon issu de la réaction dans le TCB a été analysé par XPS pour obtenir sa composition élémentaire (Tableau IV-2).

Echantillon	C	O	N	Si	Cl
TIMREX RC1010	99,2	0,8	/	/	/
Graphène greffé silane dans le TCB	94,0	4,0	0,4	1,3	0,3

Tableau IV-2 : Compositions élémentaires (% atomique) du graphène (TIMREX RC1010) seul et greffé par le 3-Azidopropyltriéthoxysilane dans le TCB obtenu par analyse XPS

La présence d'atomes de silicium et d'azote à la surface des feuillets de graphène sont caractéristiques d'une réaction avec le 3-azidopropyltriéthoxysilane. Le ratio O/Si est de 3,1 (2,5 si l'on soustrait les atomes d'oxygène provenant du graphène). Ce ratio est proche du ratio théorique de 3 pour le greffon (1 atome de Si pour 3 O). Cependant, le ratio N/Si est de 0,3 alors qu'un ratio 1/1 est attendu. Nous avons supposé que la partie azide du 3-chloropropyltriéthoxysilane se dégradait lors la synthèse à 190 °C car le nombre d'atomes d'azote détecté est plus faible qu'attendu. La présence d'atomes de chlore peut être lié à un résidu de solvant.

L'échantillon de graphène greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane dans le NMP n'a pas été caractérisé par XPS par manque de matière. Nous avons tout de même choisi de travailler dans le NMP pour les essais de greffage suivants afin de réaliser les synthèses à plus basse température et donc de s'affranchir d'une possible dégradation du 3-chloropropyltriéthoxysilane. De plus, le graphène a démontré une meilleure stabilité en suspension dans le NMP plutôt que dans le TCB^[295]. La cycloaddition d'un dérivé azido-silane sur le graphène dans le NMP est vérifiée sur un échantillon avec un ratio massique graphène/dérivé azide plus élevé dans la partie IV.1.1.1.4.

1.1.1.2. Influence de la longueur de la chaîne aliphatique de l'azido-silane sur la cycloaddition

L'influence de la longueur de la chaîne carbonée de l'azido-silane sur la cycloaddition a été étudiée avec la réaction du 11-azidoundecyltriméthoxysilane sur le TIMREX RC1010 dans le NMP.

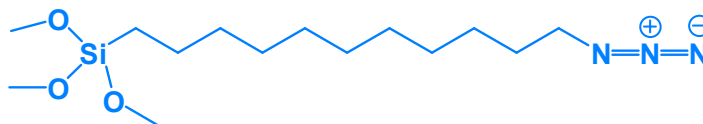


Figure IV-5 : Structure chimique du 11-azidoundecyltriméthoxysilane

Le temps de réaction est fixé à 64 h et à une température de 160 °C. Le ratio massique graphène/11-azidoundecyltriméthoxysilane est de 2. L'échantillon est analysé par ATG entre 25 et 900 °C sous azote (Annexe 2).

La perte de masse du graphène greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane dans le NMP entre 25 et 600 °C est de 1,7 % massique ce qui correspond à une quantité de 11-azidoundecyltriméthoxysilane greffé de **0,06 mmol par gramme de graphène**, autant qu'avec le 3-azidopropyltriéthoxysilane (0,05 mmol/g). Augmenter la longueur de la chaîne carbonée de la molécule greffée permet une meilleure détection par ATG (1,7 % plutôt que 1,2 % massique) mais la quantité déposée en mmol par g de graphène est quasiment identique. Les essais suivants sont réalisés avec le 11-azidoundecyltriméthoxysilane pour assurer une meilleure détection de la perte de masse par ATG.

1.1.1.3. Influence du ratio massique graphène/11-azidoundecyltriméthoxysilane sur la cycloaddition

L'influence du ratio massique entre le graphène et le 11-azidoundecyltriméthoxysilane a été étudié. La cycloaddition est réalisée pendant 64 h dans le NMP à une température de 160 °C et des ratios massiques de 2 et 4 sont comparés. Les échantillons sont analysés par ATG entre 25 et 900 °C sous azote (Annexe 3).

Les essais avec un ratio massique de 2 ou de 4 ont tous les deux une perte de masse entre 25 et 600 °C de 1,6 % massique correspondant à une quantité de 11-azidoundecyltriméthoxysilane greffé de **0,06 mmol par g de graphène**. L'augmentation de la concentration en 11-azidoundecyltriméthoxysilane ($\times 2$) n'a pas d'influence sur la quantité greffée à la surface. Il est possible que le greffage soit limité par la quantité de défauts présents à la surface des feuillets. En effet, la fonctionnalisation a lieu préférentiellement sur les défauts des feuillets^[296]. Or, la caractérisation par spectroscopie Raman du graphène Timrex RC1010 a montré une faible quantité de défauts à la surface des feuillets (rapport $\frac{I_D}{I_G} = 0,045$).

1.1.1.4. Influence de la quantité de défauts à la surface des feuillets de graphène sur la cycloaddition

Le Lot 2 de graphène possède plus de défauts à la surface des feuillets que le TIMREX RC 1010 (rapport déterminé par Raman : $\frac{I_D}{I_G} = 0,093$). Un essai de cycloaddition a été réalisé sur le Lot 2 avec le 11-azidoundecyltriméthoxysilane (ratio massique graphène/azide = 4) dans le NMP. L'échantillon a été analysé par ATG entre 25 et 900 °C sous azote (Annexe 4).

La perte de masse du lot 2 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane est de 2,5 % massique entre 25 et 600 °C ce qui correspond à une quantité greffée de **0,09 mmol par g de graphène**. Sur l'échantillon avec le TIMREX RC 1010, la perte de masse était seulement de 1,6 % massique pour une quantité greffée de 0,06 mmol par g. Le rendement de greffage semble donc être limité par la quantité de défauts présents à la surface des feuillets. Les graphènes Lot 2 et Timrex RC 1010 greffés par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane ont été analysés par XPS pour confirmer cette hypothèse (Tableau IV-3).

Echantillon	C	O	N	Si	Ratio N/Si	Ratio O/Si
TIMREX RC1010	99,2	0,8	/	/		
Timrex RC1010 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane	95,3	3,2	0,8	0,7	1,1	3,4
Lot 2	97,2	2,5	/	0,1		
Lot 2 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane	82,1	11,4	2,6	3,9	0,7	2,3

Tableau IV-3 : Compositions élémentaires (% atomique) des graphènes (TIMREX RC1010 et Lot 2 GP) seuls et des graphènes greffés par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane dans le NMP obtenue par analyse XPS

Les atomes de silicium et d'azote caractéristiques du 11-azidoundecyltriméthoxysilane sont détectés à la surface des deux échantillons. Le ratio N/Si est proche de 1 pour les deux échantillons (1,1 et 0,7) ce qui suggère que le 11-azidoundecyltriméthoxysilane est bien greffé sur les feuillets sans dégradation apparente de la fonction azide. Comme attendu, le ratio O/Si est proche de 3 pour les deux échantillons (3,4 et 2,3).

L'analyse XPS permet aussi d'obtenir la forme chimique des éléments détectés (types de liaisons) et dans notre cas nous sommes intéressés à la déconvolution du pic C 1s du carbone dont les résultats sont présentés dans le (Tableau IV-4).

Echantillon	C-C / C-H	C-O / C-N	C=O / N-C=O O-C-O / O-C-N
Timrex RC1010	100	/	/
Timrex RC1010 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane	96	4	/
Lot 2	99,2	0,8	/
Lot 2 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane	73	24	3

Tableau IV-4 : Proportion des types de liaisons obtenue par décomposition du pic C 1s des graphènes TIMREX RC1010 et G Lot 2 et des échantillons greffés par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane

Pour les deux échantillons greffés, une quantité importante de liaisons C-O ou C-N est détectée. Ces liaisons sont présentes dans la molécule de 11-azidoundecyltriméthoxysilane. De plus, lors du greffage de ce silane à la surface du graphène par cycloaddition, de nouvelles liaisons C-N sont créées. La proportion très importante de liaisons C-N ou C-O détectées à la surface du lot 2 greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane est cohérente avec la proportion d'atomes d'oxygène et d'azote détectés aussi en quantité plus importante que dans l'échantillon greffé TIMREX RC1010.

Le 11-azidoundecyltriméthoxysilane est donc bien greffé à la surface des feuillets de graphène du lot 2 à hauteur de 0,09 mol par gramme de graphène.

1.1.2. Réaction de l'alcoxysilane sur le fil de coton

Les alcoxysilanes fonctionnalisés par une fonction azide étant coûteux (198 \$/g pour le 3-azidopropyltriéthoxysilane et 80 \$/g pour le 11-azidoundecyltriméthoxysilane) dans l'optique d'une industrialisation, le greffage de la partie alcoxysilane sur le fil de coton a été optimisé à l'aide du 3-chloropropyltriéthoxysilane (46 € pour 100 mL). Dans un deuxième temps, les graphènes fonctionnalisés alcoxysilane ont réagi sur le fil de coton selon les paramètres optimisés.

1.1.2.1. Réaction modèle avec le 3-chloropropyltriéthoxysilane

La réaction d'alcoxysilanes avec des fonctions hydroxyle nécessite une étape préliminaire d'hydrolyse permettant d'obtenir des fonctions silanol. Ces fonctions plus réactives pourront réagir avec les groupes hydroxyles du coton^[270,297], mais aussi se condenser entre elles^[298]. Dans un premier temps, la nécessité de l'étape d'hydrolyse acide a été vérifiée, puis les paramètres de séchage du fil après réaction, le temps de réaction et l'influence de la concentration volumique en alcoxysilane sur la quantité greffée ont été étudiés.

L'hydrolyse acide du 3-chloropropyltriéthoxysilane et la réaction correspondante sur les groupes hydroxyle du fil de coton sont présentés sur la Figure IV-6.

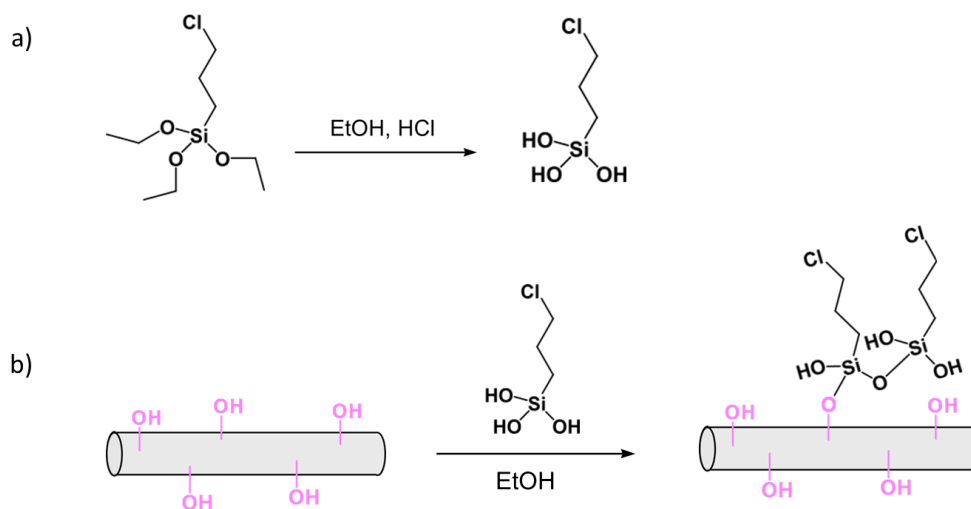


Figure IV-6 : Mécanisme de greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane en milieu acide sur le fil de coton : a) Hydrolyse acide du 3-chloropropyltriéthoxysilane et b) réaction des groupes silanol sur les groupes hydroxyle du fil de coton

1.1.2.1.1. Influence de l'hydrolyse acide du 3-chloropropyltriéthoxysilane sur la réaction de greffage

Deux essais de greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane (27 % volumique) sur le fil de coton ont été réalisés avec ou sans acide chlorhydrique. Les thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C des fils greffés par le 3-chloropropyltriéthoxysilane avec (SIL 01) et sans (SIL 02) hydrolyse acide puis séchés à l'étuve sont présentés sur la Figure IV-7.

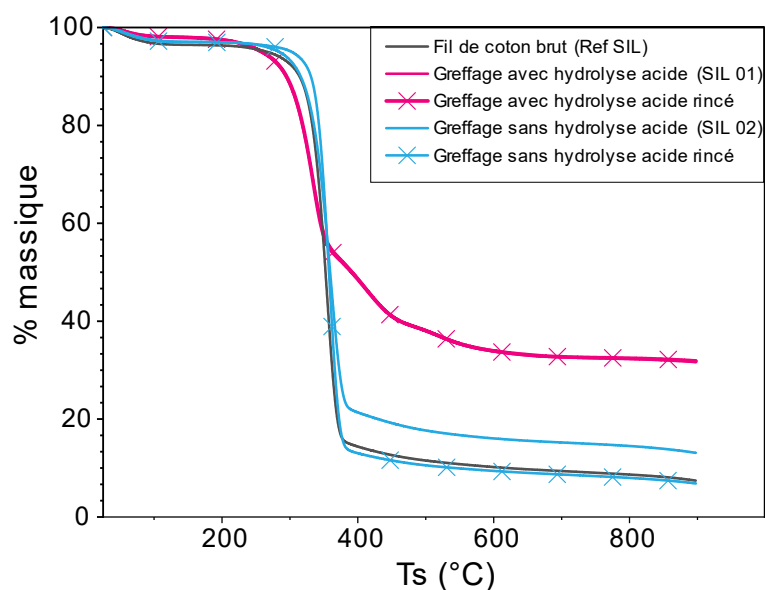


Figure IV-7 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du fil de coton dans les conditions de greffage du silane (Ref SIL), SIL 01 (greffage en milieu acide) et SIL 02 (greffage sans hydrolyse acide) avec ou sans rinçage dans l'eau sous ultrasons

La quantité de 3-chloropropyltriéthoxysilane déposé à la surface du fil est déterminée par différence entre la masse résiduelle de l'échantillon greffé et celle de l'échantillon de référence à 900 °C (REF SIL). Avec hydrolyse acide, 24,5 % massique de 3-chloropropyltriéthoxysilane sont déposés à la surface du fil ce qui correspond à une quantité greffée de 0,16 mmol par g de fil de coton. En connaissant la masse molaire d'une unité de répétition cellulosique (AGU), il est possible de déterminer une proportion de greffons par AGU. Pour le greffage avec hydrolyse acide, un greffon est greffé en moyenne toute les 4 unités de répétition cellulosique. La quantité déposée n'est pas modifiée par l'étape de rinçage.

Lorsque le greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane est effectué sans hydrolyse acide, la quantité déposée est uniquement de 6 % massique. Cependant, après lavage pendant 30 min sous ultrasons dans l'eau, la quantité greffée semble avoir entièrement désorbé et l'échantillon a la même masse résiduelle que le fil non greffé. Le 3-chloropropyltriéthoxysilane était donc seulement adsorbé sur la surface du fil et non greffé de façon covalente. Une hydrolyse acide préliminaire de l'alcoxy silane est donc nécessaire pour le greffer sur les groupements hydroxyles du fil de coton.

1.1.2.1.2. *Influence du séchage à l'étuve à 90 °C sur la réaction de greffage*

Dans un deuxième temps, l'influence du séchage à 90 °C pendant 1h à l'étuve sur la réaction du 3-chloropropyltriéthoxysilane avec le fil de coton a été étudiée. La condensation des silanols se fait à des températures voisines de 100 °C^[299]. L'échantillon a été rincé pendant 30 minutes dans l'eau sous ultrasons avant l'étape de séchage puis analysé par ATG (Annexe 5).

Lorsque le fil de coton greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane est rincé avant séchage le pourcentage massique résiduel à 900 °C est le même que celui du fil de coton non greffé. Le lavage a permis la désorption du 3-chloropropyltriéthoxysilane qui était adsorbé à la surface ce qui n'est pas le cas lorsque le fil est séché au préalable. Il est possible que le 3-chloropropyltriéthoxysilane hydrolysé condense à la surface du fil de coton lors du séchage et ne désorbe donc pas pendant 30 minutes dans l'eau sous ultrasons. Cette hypothèse sera vérifiée plus tard par FTIR et XPS.

1.1.2.1.3. *Influence du temps de réaction sur la réaction de greffage*

La réaction de greffage a été réalisée à trois temps de 30 min, 60 min et 80 min avec un pourcentage volumique de 3-chloropropyltriéthoxysilane de 27 %. Le pourcentage massique résiduel à 900 °C obtenu par ATG a servi d'élément de comparaison pour les échantillons (Annexe 6).

Le pourcentage massique résiduel en greffon à 900 °C est de 24,5 % pour les trois échantillons. Après hydrolyse acide, un temps de réaction de 30 minutes est donc suffisant pour obtenir une quantité similaire de 3-chloropropyltriéthoxysilane greffé que durant 60 ou 80 minutes de réaction.

1.1.2.1.4. Influence du pourcentage volumique de 3-chloropropyltriéthoxysilane sur la réaction de greffage

Les fils ont été greffés par le 3-chloropropyltriéthoxysilane à différents pourcentages volumiques : 1 %, 2 %, 6 %, 14 % et 25 %. Les pourcentages massiques résiduels en greffon à 900 °C des fils greffés par le 3-chloropropyltriéthoxysilane à différents pourcentages volumiques ont été déterminés par ATG et sont présentés sur la Figure IV-8.

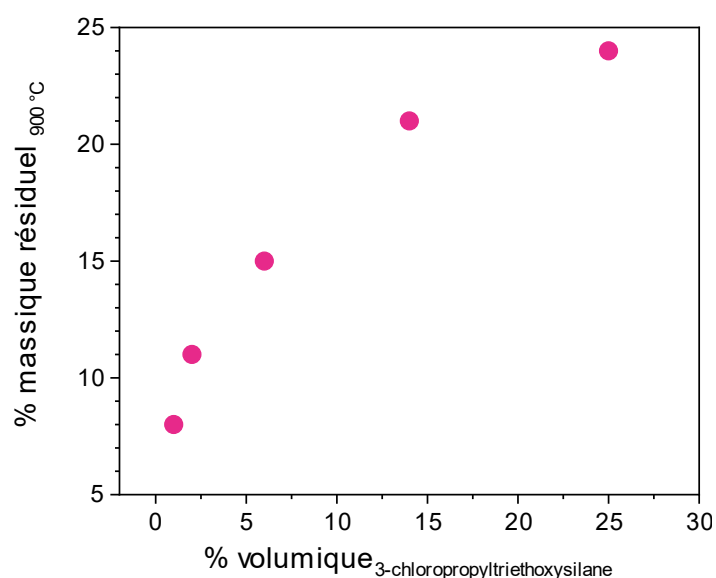


Figure IV-8 : Evolution de la masse résiduelle de 3-chloropropyltriéthoxysilane greffé sur le fil en fonction du % volumique introduit

Le pourcentage massique résiduel diminue avec la diminution du pourcentage volumique. Entre 25 % (SIL 01) et 14 % (SIL 06) volumique de 3-chloropropyltriéthoxysilane, le pourcentage massique résiduel diminue très peu (de 24,5 % à 21 %). Lorsqu'on diminue le pourcentage volumique de 3-chloropropyltriéthoxysilane à 6 %, le pourcentage massique résiduel n'est plus que de 15 % et il est de 11 % et 8 % pour les pourcentages volumiques respectifs de 2 et 1 %.

Un pourcentage massique résiduel de 11 % en silane représente en moyenne un greffon pour neuf unités celluloses.

1.1.2.1.5. Influence du lavage du fil de coton sur la réaction de greffage

Le fil de coton brut est recouvert d'un ensimage masquant partiellement les fonctions hydroxyle du fil. Afin d'être dans les conditions optimales de greffage, un essai a été réalisé sur le fil de coton lavé et blanchi avec 2 % volumique en 3-chloropropyltriéthoxysilane. La quantité déposée a été déterminée par ATG (Annexe 7).

Les pourcentages massiques résiduels à 900 °C du fil de coton brut ou du fil de coton lavé et blanchi greffé par 2 % volumique de 3-chloropropyltriéthoxysilane sont identiques (11 %). L'accessibilité des fonctions hydroxyle du coton ne semble pas influencer la quantité de greffons à la surface du fil. Il est possible que les fonctions silanol du 3-chloropropyltriéthoxysilane hydrolysé soient condensées entre elles à la surface du fil de coton au lieu de se condenser sur les fonctions hydroxyles du fil.

1.1.2.1.6. Caractérisation du greffage du 3-chloropropyltriéthoxysilane sur le coton par FTIR et XPS

Afin de vérifier l'hydrolyse et la condensation des fonctions alcoxysilane à la surface du fil, l'échantillon SIL 04 ayant réagi avec un pourcentage volumique de 25 % de 3-chloropropyltriéthoxysilane pendant 30 min en milieu acide a été analysé par FTIR (Figure IV-9 et Figure IV-10).

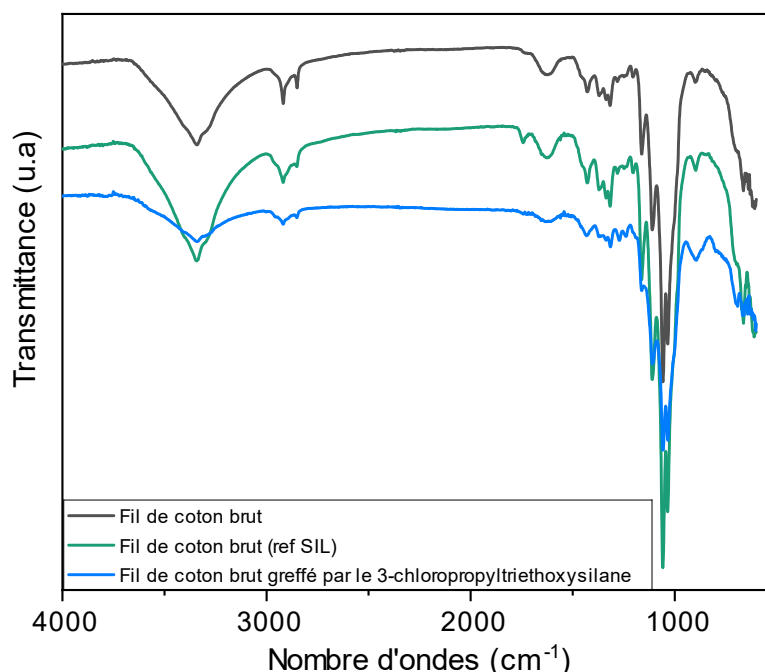


Figure IV-9 : Spectre FTIR du fil de coton brut, du fil de coton brut dans les conditions de greffage de l'alcoxysilane et le fil greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane pendant 30min (SIL 04)

Les spectres FTIR du fil de coton brut et du fil de coton brut dans les conditions de réaction (éthanol et HCl) sont similaires. Sur celui de l'échantillon greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane, il est difficile de distinguer des nouveaux pics car ceux du coton sont majoritaires (définis dans la partie matériels et méthodes). L'imagerie FTIR va permettre d'isoler le spectre attribué au greffage du silane de celui attribué au fil de coton. Les spectres ainsi que les cartographies de l'échantillon SIL 04 lavé et non lavé sont présentés sur la Figure IV-10.

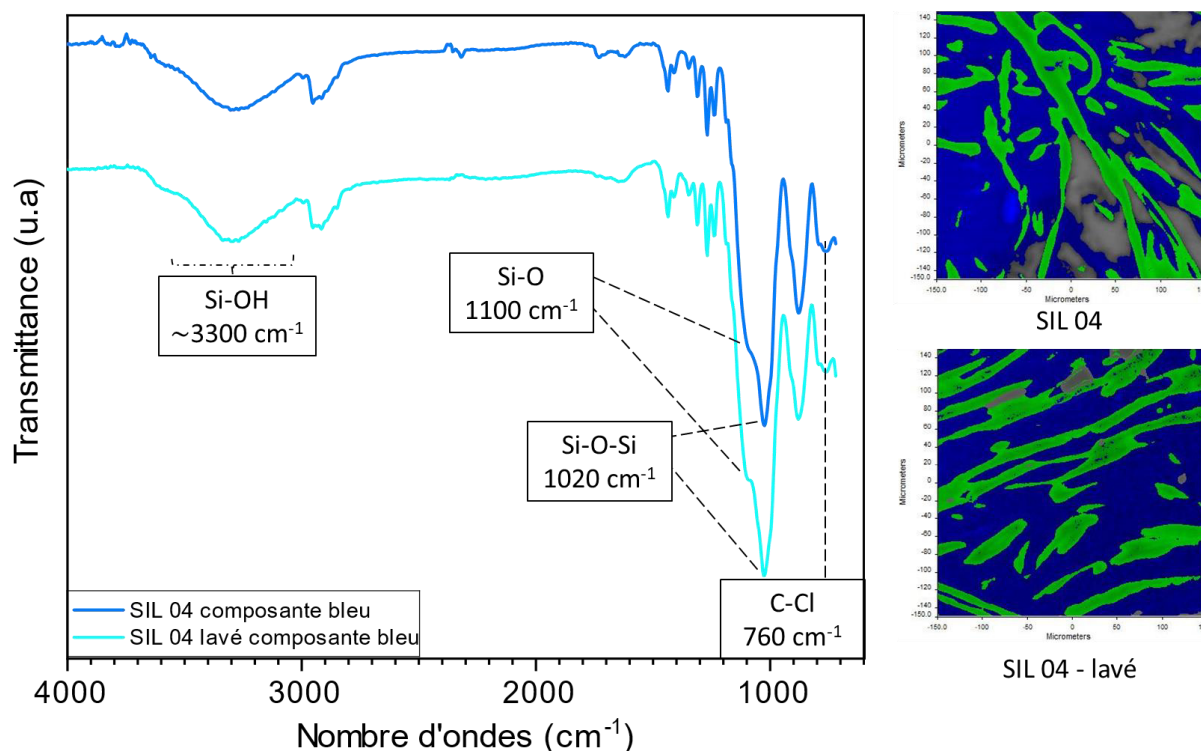


Figure IV-10 : Spectre FTIR de la composante bleu du fil de coton greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane pendant 30min (SIL 04) et lavé dans l'eau sous ultrasons (SIL 04-lavé)

Sur les cartographies de l'échantillon greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane, une composante verte et une composante bleue sont distinguables. Le spectre FTIR de la composante verte correspond aux pics du fil de coton, le spectre de la composante bleue correspond donc au 3-chloropropyltriéthoxysilane greffé sur le fil. Le fil greffé présente les mêmes pics caractéristiques avant et après lavage ce qui est cohérent avec l'absence de diminution du pourcentage massique résiduel après lavage.

Une bande peu intense pouvant être attribuée à la vibration de la liaison C-Cl présente dans le 3-chloropropyltriéthoxysilane est observé à 760 cm^{-1} . La bande large à $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ correspond aux fonctions silanol (Si-OH) formées lors de l'hydrolyse et n'ayant pas réagi, et la bande à 1100 cm^{-1} est attribuée à la liaison Si-O. La bande intense à 1020 cm^{-1} est

caractéristique des liaisons Si–O–Si^[300,301]. Il y a donc bien une condensation des fonctions alcoxysilane du 3–chloropropyltriéthoxysilane après hydrolyse acide.

Cette observation a été vérifiée par XPS (Tableau IV-5).

Echantillon	C	O	Si	Cl	Ratio Cl/Si	Ratio O/Si
Fil de coton brut (Ref SIL)	80,9	15,8	1,6	/		
Fil de coton brut greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane (SIL 04)	61,5	21,5	11,9	5,1	0,43	1,8
Fil de coton brut greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane et rincé	66,0	17,6	12,2	4,2	0,34	1,4

Tableau IV-5 : Compositions élémentaires (% atomique) du fil de coton brut dans les conditions de greffages et les fils greffés par le 3–chloropropyltriéthoxysilane pendant 30min et rincé dans l'eau sous ultrasons obtenu par analyse XPS

Sur le fil greffé, la détection d'atome de chlore et l'augmentation de la proportion d'atomes de silicium est caractéristique du dépôt de 3–chloropropyltriéthoxysilane sur la surface du fil. Ces proportions sont identiques après rinçage du fil dans l'eau ce qui prouve que le 3–chloropropyltriéthoxysilane déposé à la surface ne désorbe pas. Le ratio O/Si est d'environ 1,5 à la surface des échantillons greffés alors que théoriquement il devrait être de 3. Cela va dans le sens d'une réaction d'hydrolyse-condensation des 3–chloropropyltriéthoxysilane entre eux où plusieurs groupes silanols (Si–OH) vont réagir entre eux et former des liaisons Si–O–Si. Le ratio théorique de Cl/Si devrait être de 1 or la valeur calculée est de l'ordre de 0,4 pour l'échantillon. L'analyse XPS étant une méthode d'analyse de l'extrême surface (3 nm de profondeur analysée), il est possible que les atomes de chlore ne soient pas détectés car ils seraient localisés sous des chaînes de polysiloxane.

Les résultats d'analyse FTIR et XPS confirment l'hypothèse formulée précédemment de la formation d'une chaîne de polysiloxane par condensation des silanols formés par l'hydrolyse acide du 3–chloropropyltriéthoxysilane sur la surface du fil de coton. La chaîne polysiloxane formée n'est pas soluble dans l'eau ce qui est cohérent avec l'absence de désorption lors des lavages dans l'eau sous ultrasons et avec l'augmentation de la quantité déposée lorsque le %_{volumique} de 3–chloropropyltriéthoxysilane engagé dans la réaction avec le fil de coton augmente aussi.

1.1.2.2. Essais de greffage sur le fil de coton avec le graphène greffé silane

Le mécanisme de réaction d'un alcoxysilane à la surface du fil a été compris et optimisé grâce au 3-chloropropyltriéthoxysilane. L'objectif est d'utiliser ces conditions expérimentales pour greffer le graphène fonctionnalisé silane sur la surface du fil. Pour cela, des essais de greffage ont été réalisés avec un échantillon greffé par le 3-azidopropyltriéthoxysilane à hauteur de 0,05 mmol/g et un échantillon greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane à hauteur de 0,09 mmol/g. Les mécanismes de greffage théorique de ces deux échantillons sont présentés sur la Figure IV-11.

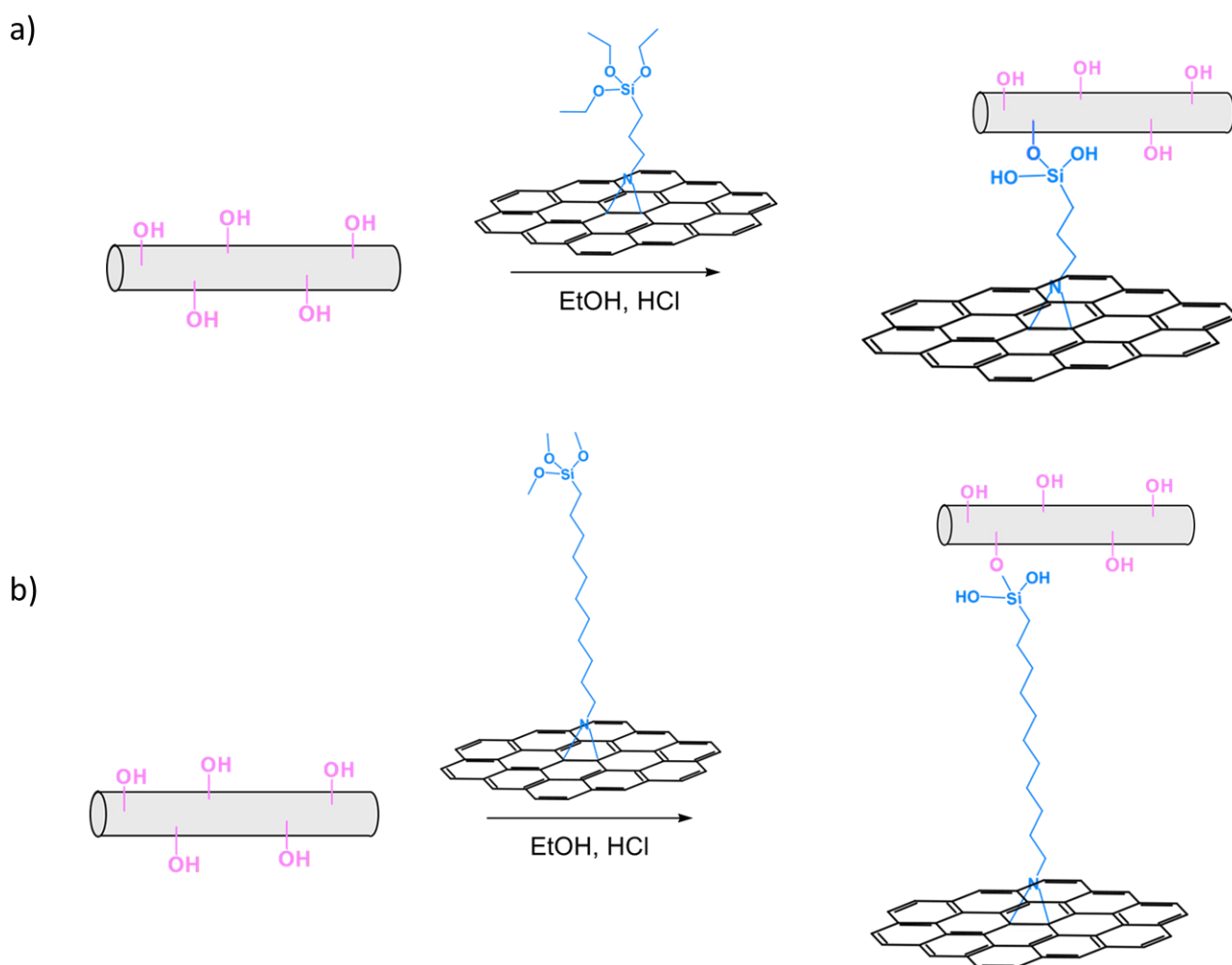


Figure IV-11 : Greffage théorique en milieu acide de graphènes fonctionnalisés silane sur le fil de coton

Le pourcentage volumique en 3-chloropropyltriéthoxysilane le plus faible est de 2 % et correspond au dépôt d'une couche polysiloxane de 10 % massique à la surface du fil (Figure IV-8). Afin de pouvoir estimer la quantité de silane greffé sur le graphène qui correspondrait à un pourcentage volumique d'environ 2 %, nous avons supposé que la densité du

3-azidopropyltriéthoxysilane (0,981 g/mL) et du 11-azidoundécyltriméthoxysilane (0,973 g/mL) restent identiques après le greffage.

Pour avoir une concentration volumique de 2 %, il faudrait introduire 20 g de graphène fonctionnalisé par le 3-azidopropyltriéthoxysilane dans 1 mL d'éthanol et 10 g de graphène fonctionnalisé par le 11-azidoundécyltriméthoxysilane dans 1 mL d'éthanol. Ces quantités sont trop élevées car il n'est pas possible de disperser une dizaine de gramme de graphène dans 1 mL d'éthanol. Par ailleurs, la quantité de graphène greffé disponible est de 100 mg et il est compliqué d'immerger un bout de fil de coton d'environ 5/6 cm dans 1 mL d'éthanol.

Nous avons quand même réalisé un essai avec chaque poudre où 70 mg de graphène fonctionnalisé silane ont été dispersés dans 10 mL d'éthanol (quantité minimale pour immerger un bout de fil de coton d'environ 0,05 g). Avec les deux échantillons greffés par le 3-azidopropyltriéthoxysilane ou 11-azidoundécyltriméthoxysilane, les fils se sont très légèrement colorés en gris mais aucun des deux échantillons n'est conducteur.

La quantité de silane greffée sur les doubles liaison C=C du graphène est trop faible pour être greffée sur le fil. Une nouvelle voie de greffage qui met en jeu un sel de diazonium est donc envisagée.

1.2. Utilisation de l'acide acétique 4-aminophenyl comme agent de couplage

Les réactions radicalaires, autres que celle mettant en jeu des nitrènes sur le graphène sont classiques. Les deux sources principales de radicaux sont les peroxydes^[166] et les sels de diazonium^[167,169,175,176]. Les dérivés organiques du diazonium peuvent se trouver commercialement mais ils sont rares et il est donc compliqué de trouver la fonctionnalité souhaitée. Une alternative est de synthétiser le sel de diazonium avec la structure souhaitée à partir de l'amine correspondante et de l'isoler^[169] ou bien de le synthétiser in-situ à l'aide du nitrite d'amyle^[176] ou du nitrite de sodium^[168]. Une fois formé in-situ, les sels de diazonium se décomposent rapidement à des températures de l'ordre de 60–80 °C^[302]. Le radical formé peut ensuite réagir sur les doubles liaisons du graphène.

Nous avons choisi de travailler sur une fonctionnalisation in-situ de l'acide acétique 4-aminophenyl à l'aide du nitrite d'amyle pour former le sel de diazonium capable de réagir sur le graphène et contenant une fonction acide carboxylique pouvant réagir par estérification sur le fil de coton (Figure IV-12).

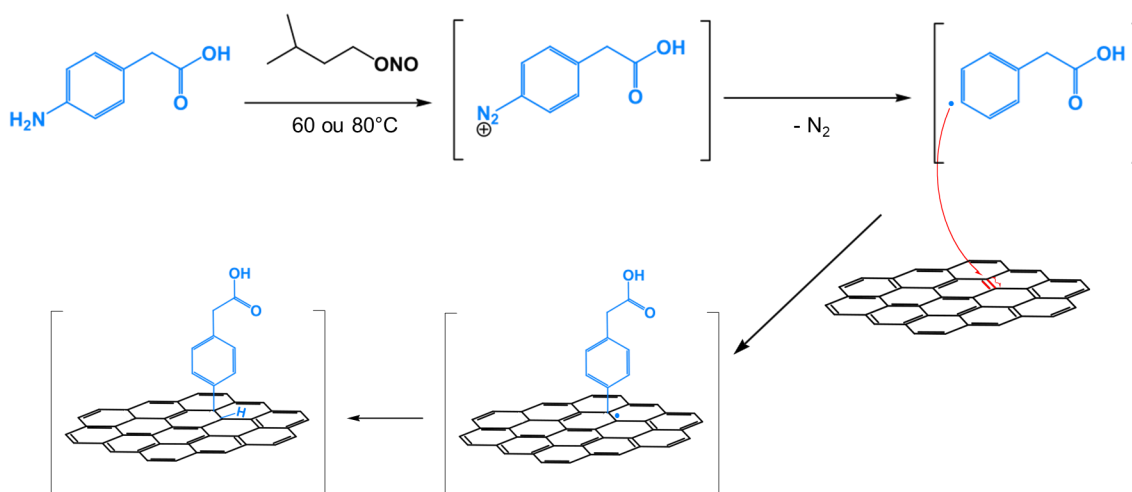


Figure IV-12 : Mécanisme d'addition radicalaire du sel de diazonium (acide acétique 4-benzenediazonium) formé in-situ à partir de l'acide acétique 4-aminophenyl

1.2.1. Addition radicalaire du sel de diazonium sur le graphène

Deux protocoles de réaction pour synthétiser et faire réagir l'acide acétique 4-benzenediazonium sur le graphène ont été comparés. La réaction d'addition radicalaire a été réalisée avec le graphène dispersé dans l'eau en présence d'un tensioactif non ionique (le Brij L23) ou directement dispersé dans le nitrite d'amyloxy. Les thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C des deux échantillons sont présentés sur la Figure IV-13.

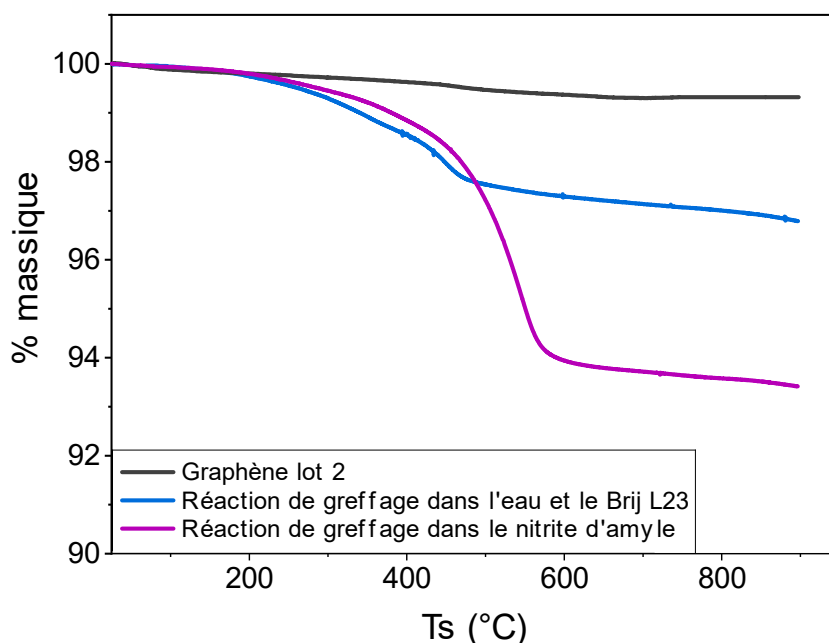


Figure IV-13 : Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C du graphène lot 2 et de ce même graphène greffé par le diazonium dans l'eau avec du Brij L23 ou dans l'isoamyl nitrite

La perte de masse entre 25 et 900 °C du graphène dispersé dans le nitrite d'amyle et greffé par l'acide acétique 4-benzenediazonium formé in situ est plus importante que celle de l'échantillon où le graphène est dispersé dans l'eau avec le Brij L23. Les pertes de masse à 700 °C caractéristiques de la quantité greffée sur les deux échantillons ainsi que les quantités de greffons équivalentes en mmol par gramme sont présentées dans le Tableau IV-6.

Solvant	Perte de masse ATG (%)	Quantité greffée (mmol/g)
Eau	2,1 %	0,15
Nitrite d'amyle	5,5 %	0,41

Tableau IV-6 : Quantité de molécules greffées sur le graphène en mmol/g déterminé à partir de la perte de masse à 700 °C en ATG

La synthèse réalisée dans l'eau permet d'obtenir une quantité greffée de 0,15 mmol par gramme de graphène alors que la synthèse réalisée dans le nitrite d'amyle permet d'obtenir une quantité greffée de 0,41 mmol par gramme de graphène. Ossoonon et al^[175] ont greffé des cations d'antraquinone-2-diazonium (Figure IV-14) sur du graphène et ils ont obtenu une quantité greffée déterminée par ATG de 7 % correspondant à environ 0,34 mmol d'antraquinone pour 1 g de graphène ce qui est du même ordre de grandeur que la synthèse réalisée dans le nitrite d'amyle.

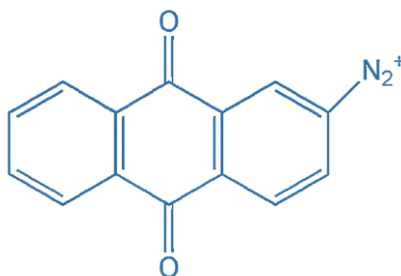


Figure IV-14 : Structure du cation d'antraquinone-2-diazonium

Afin de vérifier que la perte de masse est bien celle de l'acide acétique benzenediazonium greffé et non du Brij L23 adsorbé à la surface dans le cas de la synthèse dans l'eau, les deux échantillons ont été analysés par XPS pour obtenir leur composition élémentaire (Tableau IV-7).

Echantillon	C	O	N		Ratio O/C
Lot 2	97,2	2,5	/		0,03
Graphène greffé par l'acide acétique 4-aminophenyl dans l'eau	91,0	5,7	2,7		0,06
Graphène greffé par l'acide acétique 4-aminophenyl dans le nitrite d'amyle	74,0	16,0	1,2	Quantité importante de Si (8,8)	0,22

Tableau IV-7 : Compositions élémentaires (% atomique) du graphène greffé par le 4-acide acétique benzenediazonium formé in situ dans l'eau ou dans le nitrite d'amyle obtenu par analyse XPS

La composition élémentaire des deux échantillons confirme les observations faites par ATG. La proportion d'atomes d'oxygène augmente après le greffage par l'acide acétique benzenediazonium. Celle-ci est plus importante sur l'échantillon greffé dans le nitrite d'amyle que dans l'eau. Une faible proportion d'atomes d'azote pouvant provenir de la non décomposition totale du diazonium ou du nitrite d'amyle est détectée. La quantité importante d'atomes de silicium détectés sur l'échantillon est sûrement liée à la présence d'une impureté localisée dans le mélange réactionnel durant la durée d'une semaine de la réaction.

L'analyse XPS permet aussi d'obtenir la forme chimique des éléments détectés (liaisons) par déconvolution du pic C 1s du carbone (Tableau IV-8).

Echantillon	C-C / C-H	C-O / C-N	C=O / N-C=O O-C-O / O-C-N	O-C=O
Lot 2 GP	99,2	0,8	/	/
Graphène greffé par l'acide acétique 4-aminophenyl dans l'eau	93	7	/	/
Graphène greffé par l'acide acétique 4-aminophenyl dans le nitrite d'amyle	86	14	/	/

Tableau IV-8 : Déconvolution du pic C 1s du graphène GrapheneProduction Lot 2 ainsi que des échantillons de graphène greffés par le dérivé diazonium

Les deux échantillons présentent une augmentation de la proportion des liaisons C-O ou C-N caractéristiques de la molécule d'acide acétique benzenediazonium. Cependant, sur aucun des deux échantillons la présence de liaisons C=O ou O-C=O n'est détectée. Pour l'échantillon synthétisé dans l'eau avec le Brij L23, il est possible que l'augmentation de liaisons C-O provienne du tensioactif adsorbé à la surface des feuillets de graphène. Cependant, une augmentation de la proportion de liaisons C-O est aussi observée quand le greffage est réalisé directement dans l'isoamylnitrite sans tensioactif. Les réactions ayant lieu à des températures peu élevées (60 et 80 °C) il est peu probable que la fonction acide

carboxylique se soit dégradée thermiquement et même si c'était le cas cela n'expliquerait pas l'augmentation de la proportion de liaisons C-O à la surface des feuillets.

1.2.2. Réaction d'estérification du graphène greffé acide carboxylique avec le fil de coton

Une fois l'acide acétique benzenediazonium greffé sur le graphène, l'objectif est de faire réagir le graphène greffé acide carboxylique par estérification sur les fonctions hydroxyle de la cellulose composant le de fil de coton (Figure IV-15).

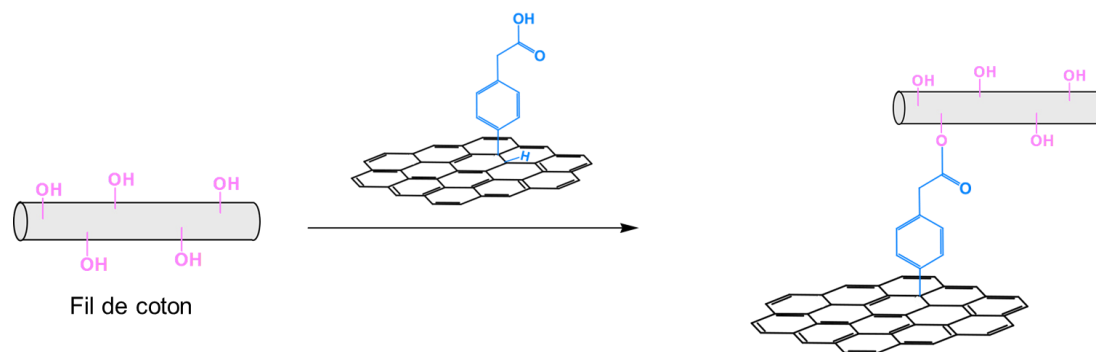


Figure IV-15 : Réaction de greffage par estérification du graphène greffé acide carboxylique sur le fil de coton

Les essais de greffage présentés dans la partie précédente montrent une quantité greffée associée à l'acide acétique 4-benzenediazonium sur le graphène mais la fonction acide carboxylique devant réagir par estérification n'est pas détectée en surface. Il n'a donc pas été possible de faire un essai d'estérification entre le graphène et le fil de coton.

Les essais de greffage sur le graphène ont été peu concluants, les quantités greffées restent faibles (maximum 0,5 mmol pour 1 g de graphène) et il n'a pas été possible de greffer les graphènes modifiés sur le fil par une réaction de condensation avec les alcoxysilanes où par estérification avec la fonction acide carboxylique.

2. Fonctionnalisation du graphène oxydé et du fil de coton

Le greffage sur le graphène est complexe car peu de sites réactifs sont présents à la surface des feuillets. Le graphène oxydé (GO) a été choisi comme matériau de départ dans cette deuxième partie car il possède de multiples fonctions réactives telles que des fonctions époxy, hydroxyle ou acides carboxyliques. Afin de pouvoir le greffer sur le fil de coton, deux voies de modification ont été envisagées avec l'acide chloroacétique ou l'éthylène diamine comme agent de liaison. Le graphène oxydé n'étant pas conducteur, une étape de réduction est nécessaire pour retrouver la conductivité avant ou après greffage sur le fil.

2.1. Utilisation de l'acide chloroacétique comme agent de couplage

Le coton possède naturellement sur sa chaîne cellulosique des fonctions hydroxyle réactives. La proportion de fonctions acide carboxylique à la surface du GO a été augmentée par substitution nucléophile de l'acide chloroacétique^[211,212] (suroxydation) pour pouvoir ensuite faire réagir le graphène suroxydé (GO-COOH) par estérification avec les fonctions hydroxyle de la cellulose (Figure IV-16).

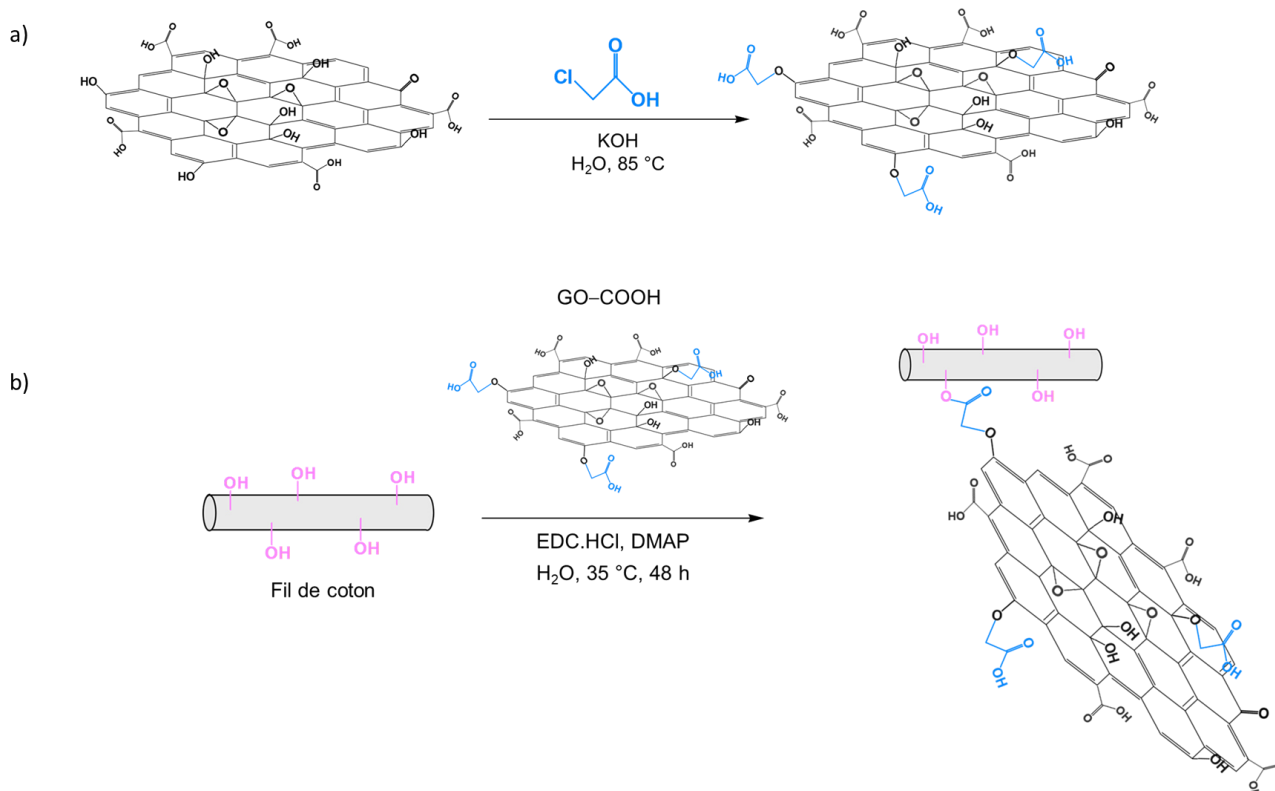


Figure IV-16 : a) Substitution nucléophile de l'acide chloroacétique sur le graphène oxydé (suroxydation) et b) réaction d'estérification avec les fonctions hydroxyle de la cellulose

2.1.1. Suroxydation du GO par substitution nucléophile de l'acide chloroacétique

Afin de caractériser la substitution nucléophile de l'acide chloroacétique sur le graphène oxydé, l'échantillon de graphène suroxydé (GO-COOH) a été caractérisé par ATG sous azote entre 25 et 900 °C (Figure IV-17).

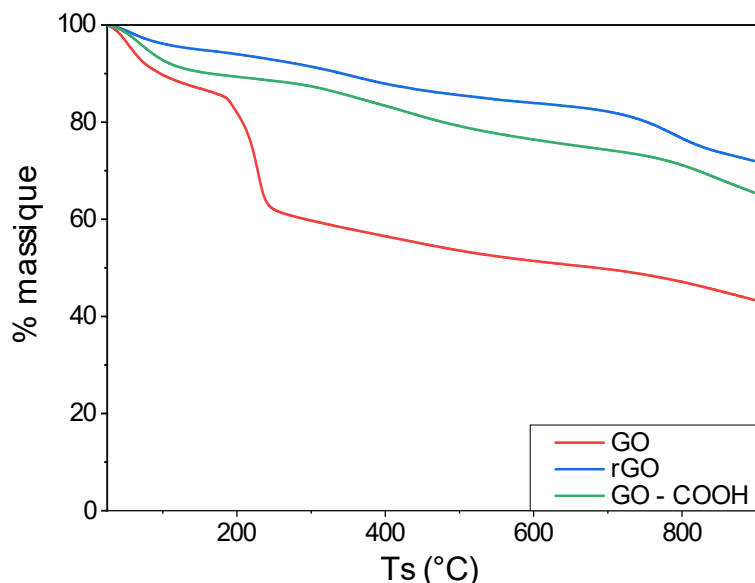


Figure IV-17 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du GO, rGO et GO-COOH

La perte de masse caractéristique de la pyrolyse est très peu prononcée sur le thermogramme du GO-COOH par rapport à celui du GO et elle est plutôt similaire à la perte de masse observée sur le thermogramme du rGO. Fan et al^[303] ont montré qu'il était possible de réduire efficacement le GO en milieu alcalin concentré ($[KOH]_{aq}$ ou $[NaOH]_{aq} \sim 0,1 \text{ mol/L}$) en chauffant à des températures entre 50 et 90 °C. Dans notre cas, la réaction de substitution de l'acide chloroacétique se fait en milieu basique concentré ($[KOH] = 0,4 \text{ mol/L}$) et à une température de 90 °C : le GO-COOH est donc réduit in situ lors de la réaction de substitution.

Cette réduction est confirmée par des mesures de conductivité des poudres de GO-COOH et rGO-COOH (Tableau IV-9).

Echantillon	σ (S/cm)
GO-COOH	1×10^{-2}
rGO-COOH	4×10^{-2}

Tableau IV-9 : Conductivité des poudres de GO-COOH et du rGO-COOH

La poudre de GO-COOH est conductrice à hauteur de 0,01 S/cm alors qu'aucune conductivité électrique n'est mesurée sur le GO. La réduction in situ n'est pas totale car une étape de

réduction supplémentaire du GO-COOH par le sodium hydrosulfite permet d'obtenir une poudre plus conductrice de 0,04 S/cm.

La fonctionnalisation du graphène oxydé par l'acide chloroacétique a été vérifiée par XPS (Tableau IV-10).

Echantillon	C	O	N
GO	66	31,8	0,4
GO-COOH	77,2	17,8	0,7

Tableau IV-10 : Compositions élémentaires (% atomique) du GO et GO – COOH obtenues par analyse XPS

La diminution de la proportion d'atomes d'oxygène et l'augmentation de la proportion d'atomes de carbone est caractéristique de la réduction du graphène oxydé mais ne permet pas de confirmer le greffage de l'acide chloroacétique sur la surface des feuillets.

La déconvolution du pic C 1s du carbone permet d'obtenir la proportion des liaisons dans l'échantillon (Tableau IV-11).

Echantillon	C-C / C-H	C-O	C=O / O-C-O	O-C=O
GO	49	47	4	/
GO-COOH	74	19	5	2

Tableau IV-11 : Déconvolution du pic C 1s du GO et GO-COOH

La proportion de liaisons C-C / C-H augmente et la proportion de liaison C-O diminue lors de la suroxydation ce qui est caractéristique de la réduction. L'augmentation de la proportion de liaisons C=O / O-C-O et l'apparition de liaisons O-C=O sont caractéristiques de la présence de fonctions acide carboxylique sur la surface des feuillets ce qui confirme la réaction de substitution nucléophile de l'acide chloroacétique.

Les feuillets de GO-COOH ont été caractérisés par analyse FTIR en se plaçant en deux points différents (Figure IV-18).

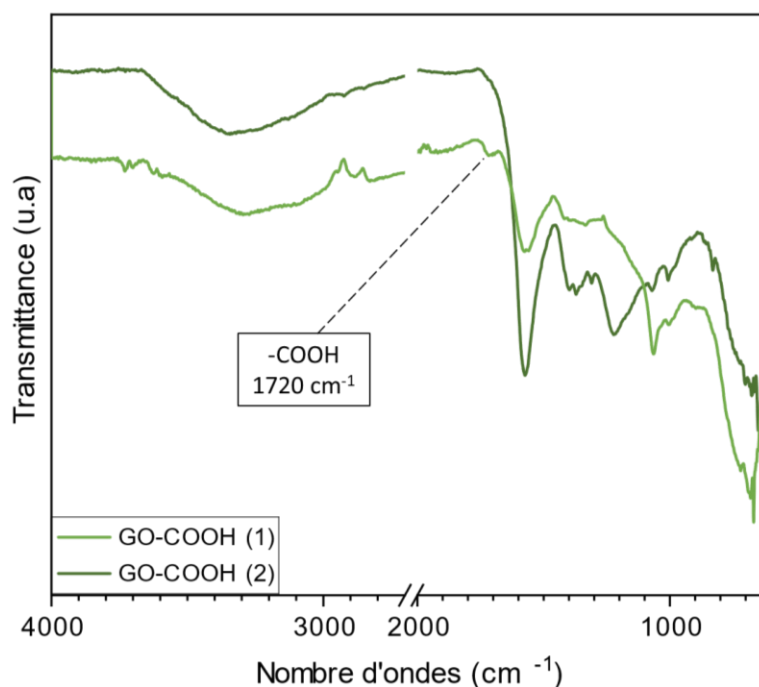


Figure IV-18 : Spectres FTIR du GO-COOH (test de reproductibilité)

Les spectres du GO-COOH obtenu sur deux prélèvements du même échantillon ne présentent pas les mêmes intensité des pics. L'oxydation du graphène par la méthode d'Hummers n'étant pas homogène sur un feuillet^[304], la réaction de substitution nucléophile de l'acide chloroacétique ayant lieu sur les fonctions hydroxyle du GO ne va pas être homogène non plus. La bande observée à 1720 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de la liaison C=O de l'acide chloroacétique greffé à la surface des feuillets.

2.1.2. Réaction d'estérification du GO-COOH sur le fil de coton

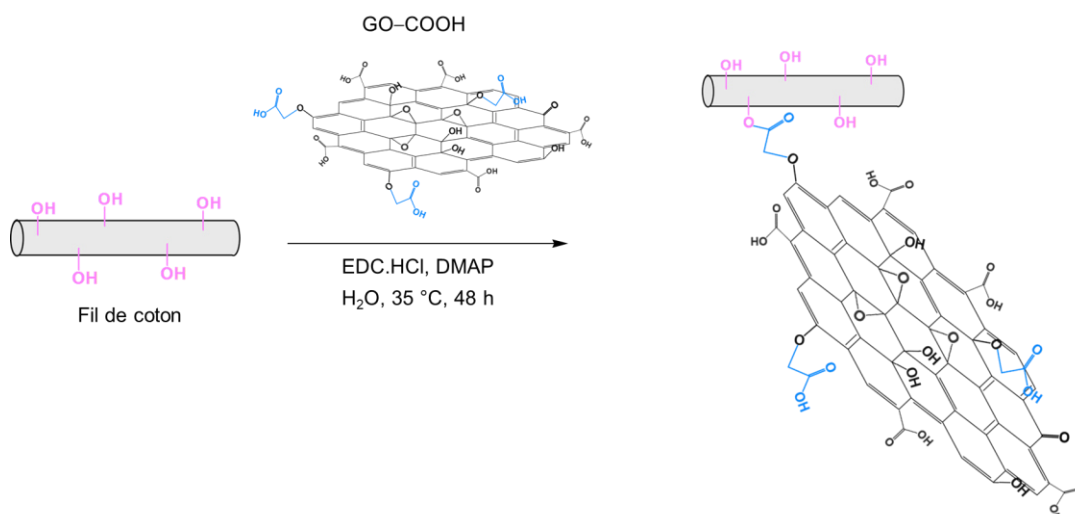


Figure IV-19 : Réaction d'estérification assistée par le DMAP et l'EDC.HCl entre le GO-COOH et le fil de coton

2.1.2.1. Influence de l'utilisation d'agents de couplage sur la réaction d'estérification

La méthode d'estérification de Steglich^[305] a été utilisée pour greffer le GO-COOH sur le fil de coton. Cette méthode met en jeu l'utilisation d'EDC (1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide) ou de DCC (dicyclohexylcarbodiimide) comme agent de couplage et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) comme catalyseur. Contrairement au DCC, l'EDC présente l'avantage d'être soluble dans l'eau. Cette méthode a été utilisée par Liu et al^[258] pour greffer du GO sur de l'hydroxypropylcellulose. Le couple EDC/DMAP a été utilisé.

L'influence de l'utilisation d'agents de couplage est étudiée. Deux réactions sont réalisées avec (EST 02) ou sans (EST 01) agents de couplage. Pour les deux réactions, le fil est entièrement noir en fin de réaction mais le fil obtenu par réaction sans agent de couplage se démêle très facilement alors que le fil obtenu par réaction avec agents de couplage est plus difficile à démêler ; il est enroulé sur lui-même et les bouts semblent s'être accrochés entre eux. La quantité de GO-COOH déposée sur le fil a été déterminée par ATG à 700 °C (Annexe 8). La quantité déposée sur le fil est proche pour les deux fils obtenus avec et sans agent de couplage (respectivement 5,7 % massique et 4,9 % massique).

Pour confirmer que la quantité déposée correspond bien au GO-COOH greffé sur le fil, les échantillons ont été analysés par XPS (Tableau IV-12).

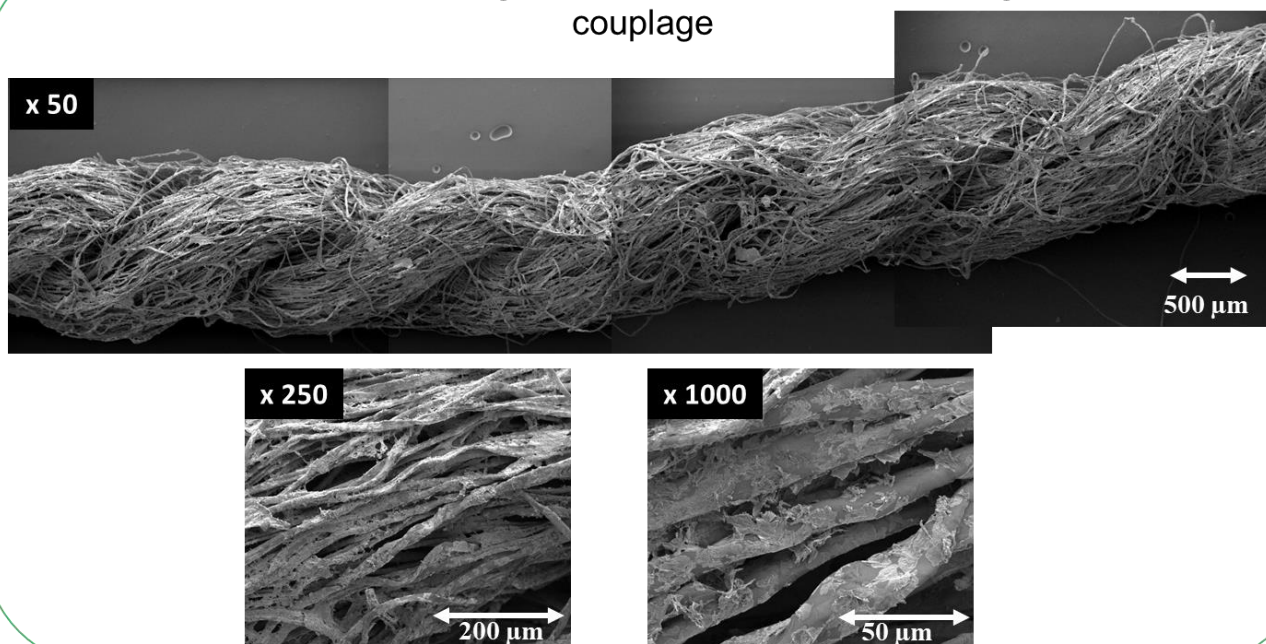
Echantillon	C	O	N
GO-COOH	77,2	17,8	0,7
Estérification sans agent de couplage	73,1	19,5	4,3
Estérification avec agent de couplage	72,5	20	4,4

Tableau IV-12 : Compositions élémentaires (% atomique) du GO-COOH et des fils bruts greffés par le GO-COOH avec ou sans agent de couplage obtenu par analyse XPS

La composition de surface des fils estérifiés correspond à un dépôt de GO-COOH et elle n'est pas influencée par la présence d'agents de couplage. La proportion d'atomes d'azote en surface de l'échantillon estérifié en présence d'agent de couplage est probablement liée à du DMAP résiduel ou à une contamination externe car la même proportion d'atomes d'azote est détectée sur l'échantillon estérifié sans agent de couplage.

Les deux échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage à des grossissements de 50, 250 et 1000 (Figure IV-20).

EST 01: GO-COOH greffé sur fil de coton brut sans agent de couplage



EST 02: GO-COOH greffé sur fil de coton brut avec agent de couplage

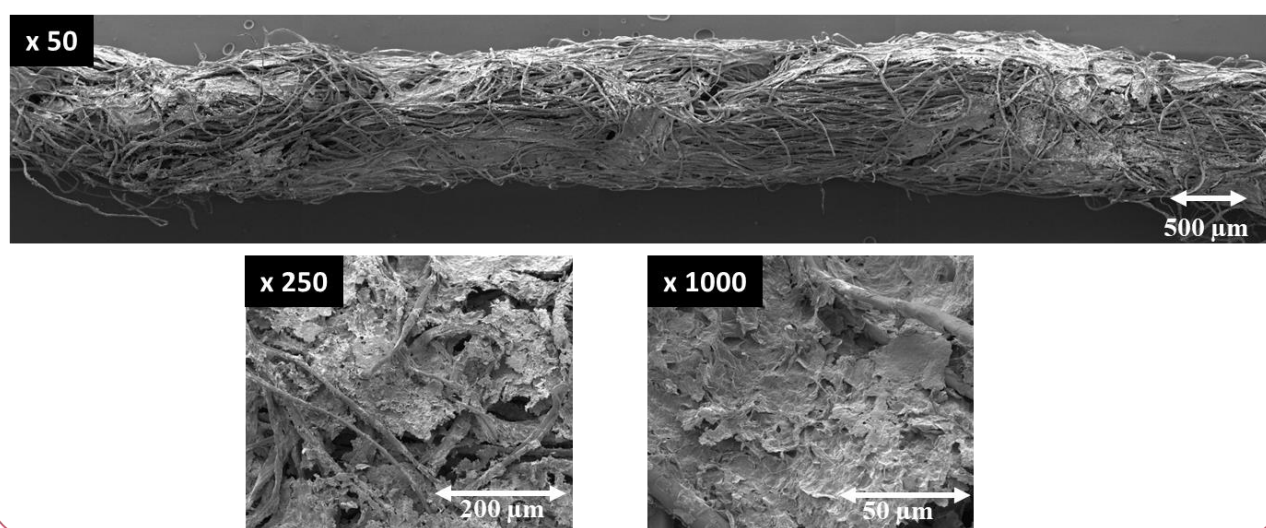


Figure IV-20 : Images MEB des fils de coton brut greffé par le GO-COOH en présence ou non d'agent de couplage

A un grossissement de 50, l'aspect torsadé caractéristique du fil de coton est observé sur le fil estérifié sans agent de couplage (EST 01) alors que le fil estérifié en présence d'agent de couplage (EST 02) a un aspect « enduit » et les torsades ne sont plus observées. Cette observation est aussi valable sur les clichés à des grossissements de $\times 250$ et $\times 1000$: sur l'échantillon EST 01, des feuillets de GO-COOH sont déposés à la surface des fibrilles alors que pour l'échantillon EST 02, le GO-COOH recouvre les fibrilles du fil. Bien que la masse

déposée mesurée en ATG soit proche pour les deux échantillons, des différences notables d'aspect des fils sont observées par microscopie électronique à balayage.

Les deux échantillons sont analysés en deux points par FTIR (Figure IV-21).

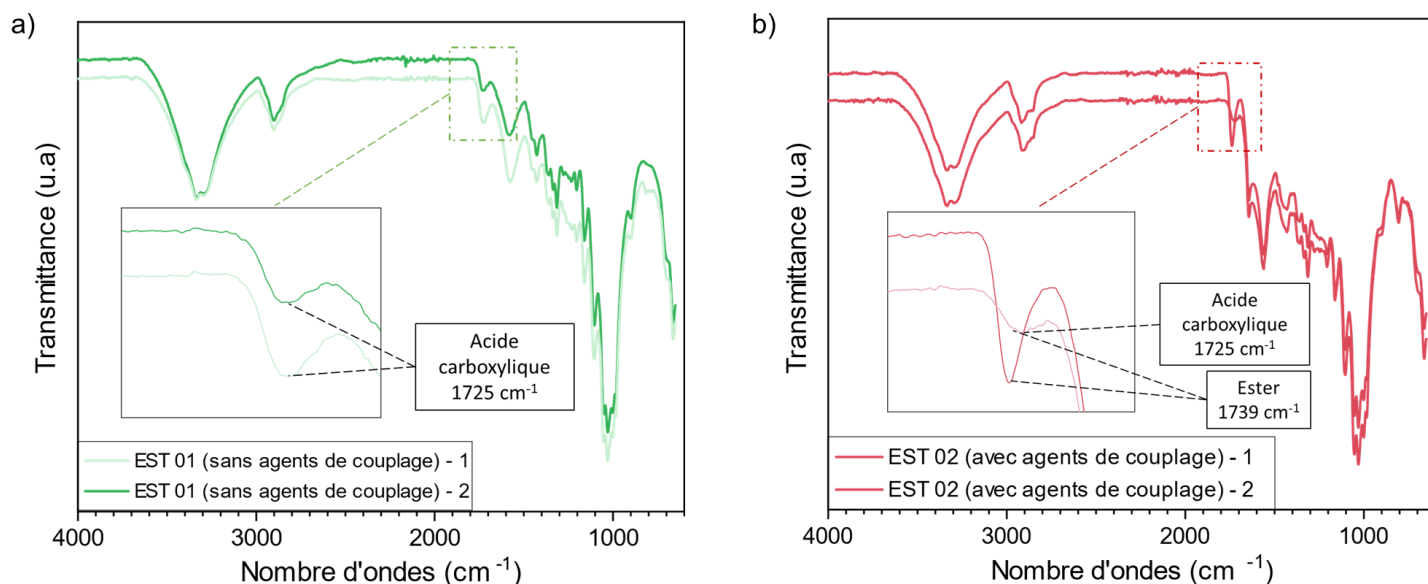


Figure IV-21 : Spectres des fils de coton brut greffé par le GO-COOH en présence ou non d'agent de couplage.

Sur les deux échantillons, les pics caractéristiques du fil de coton (définis dans la partie matériels et méthodes) sont observés. Sur le fil estérifié en présence d'agent de couplage, les bandes caractéristiques du DMAP sont observés à 810 cm^{-1} et 1640 cm^{-1} . Le fil n'ayant pas été lavé, il est cohérent d'avoir du DMAP résiduel à la surface du fil.

Sur le fil estérifié sans agent de couplage, la bande caractéristique de la vibration de la liaison C=O d'un acide carboxylique du GO-COOH est observé à 1725 cm^{-1} . Le GO-COOH doit être adsorbé à la surface du fil de coton car les fonctions COOH ne semblent pas avoir réagi. En présence d'agent de couplage, la bande de vibration de la liaison C=O est décalée à 1739 cm^{-1} ce qui correspond à la formation d'une liaison ester. La bande de vibration de l'ester est observée sur les deux points analysés de l'échantillon mais à des intensités différentes. La réaction des acides carboxyliques du GO-COOH sur les fonctions hydroxyle du fil de coton n'est pas totale. L'analyse infrarouge permet de confirmer les différences observées entre les deux échantillons par microscopie électronique à balayage et l'efficacité de l'estérification uniquement en présence d'agent de couplage.

Ces premiers essais d'estérification ont été réalisés sur le fil de coton brut qui possède à sa surface une couche d'ensimage masquant une partie des fonctions hydroxyle. Afin de se placer dans des conditions plus favorables, nous avons ensuite travaillé avec des fils lavés et blanchis.

2.1.2.2. Influence de la nature du fil de coton sur la réaction d'estérification

Le fil de coton lavé et blanchi a été estérifié en présence d'agents de couplage (EDC.HCl et DMAP) et analysé par ATG entre 25 et 900 °C. La quantité déposée de GO-COOH sur la surface du fil est de 7 % massique ce qui est légèrement supérieur à la quantité déposée sur le fil de coton brut (~ 5 %). L'affinité du fil avec le GO-COOH semble améliorée lorsqu'il est lavé et blanchi.

2.1.2.3. Influence de la réduction sur le fil de coton lavé et blanchi estérifié

Le fil de coton lavé et blanchi estérifié par le GO-COOH a été réduit par le sodium hydrosulfite pendant 1h à 90 °C et analysé avant et après réduction par FTIR (Figure IV-22).

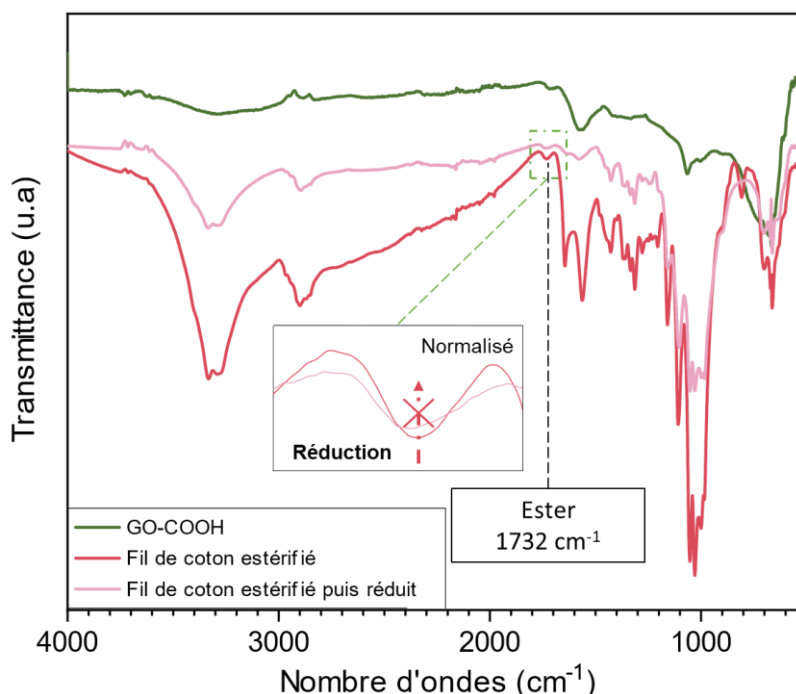


Figure IV-22 : Spectres FTIR des fils de coton blanchi greffé par le GO-COOH en présence d'agents de couplage et réduit par le sodium hydrosulfite.

La bande caractéristique de la liaison ester créée entre le GO-COOH et les fonctions hydroxyle du fil de coton est observée à 1732 cm^{-1} sur les deux échantillons. L'intensité de la bande est identique avant et après réduction donc la réduction est efficace uniquement sur les fonctions acide carboxylique non liées du GO-COOH et ne réduit pas les liaisons ester créées entre les fonctions hydroxyle du fil et le GO-COOH. La réduction permet aussi d'éliminer le DMAP résiduel à la surface du fil (disparition des pics à 810 cm^{-1} et 1640 cm^{-1}).

La conductivité de l'échantillon réduit a été mesurée sur deux segments du fil (Tableau IV-13). Bien que le GO-COOH soit conducteur sans réduction préalable, aucune conductivité n'a été mesurée sur le fil estérifié avant réduction.

Echantillons	σ (S/cm)
Fil de coton estérifié par le GO-COOH puis réduit	$7,5 \times 10^{-5}$
	1×10^{-4}

Tableau IV-13 : Conductivité du fil lavé et blanchi greffé par le GO-COOH avec agent de couplage puis réduit par le sodium hydrosulfite

Le fil de coton greffé par le GO-COOH puis réduit est conducteur mais la conductivité mesurée est faible (environ 10^{-4} S/cm) ce qui est largement en dessous du cahier des charges du projet FILOGRAPH ($0,5$ S/cm).

2.2. Utilisation de l'éthylène diamine comme agent de couplage

Il est possible de modifier chimiquement le fil de coton afin d'obtenir de nouvelles fonctions réactives, tel que des aldéhydes, par une étape d'oxydation au periodate de sodium. Le graphène oxydé a été fonctionnalisé par l'éthylène diamine et les fonctions amine greffées pourront réagir par réaction d'amination réductrice sur les aldéhydes du fil de coton oxydé (Figure IV-23).

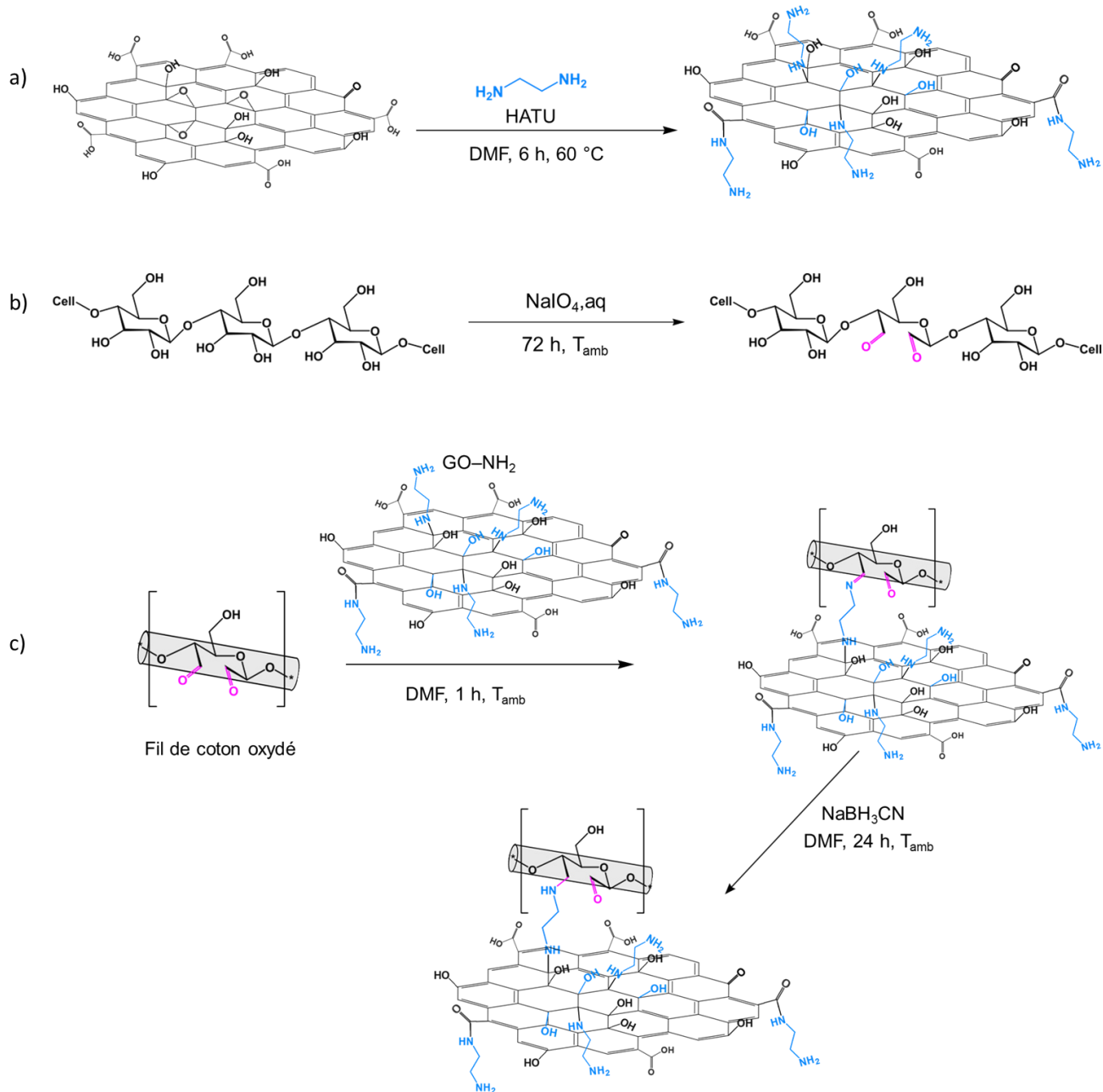


Figure IV-23 : a) Substitution nucléophile de l'éthylène diamine sur le GO (GO-NH₂), b) Oxydation de la cellulose du fil de coton par le periodate de sodium et c) Amination réductrice du GO-NH₂ sur le fil de coton oxydé par le periodate

2.2.1. Substitution nucléophile de l'éthylène diamine sur le GO (GO-NH₂)

L'éthylène diamine a réagi par substitution nucléophile sur les fonctions époxy ou acide carboxylique pour obtenir le « graphène aminé » (GO-NH₂)^[209] sous forme d'une poudre noire et électrostatique. La poudre a été caractérisée par microscopie électronique à balayage à des grossissements de 300, 1000 et 10 000 (Figure IV-24).

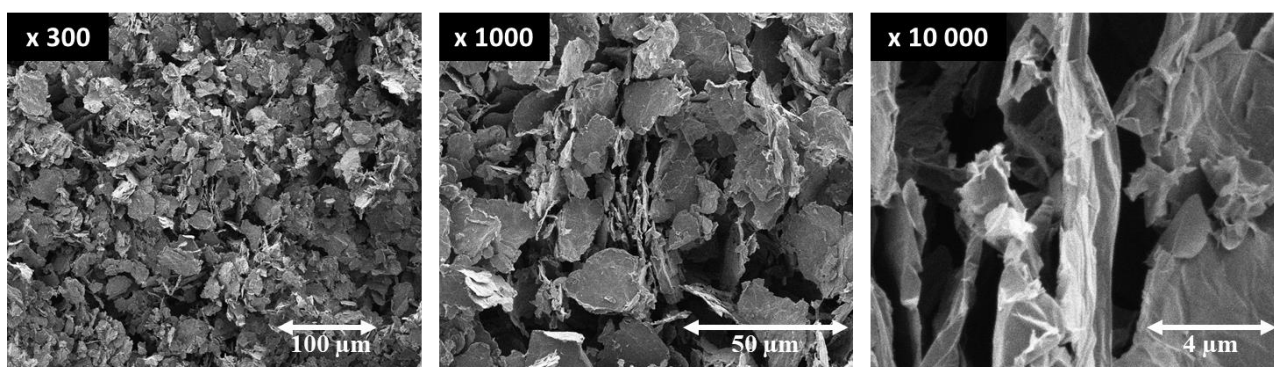


Figure IV-24 : Images MEB du GO-NH₂ à des grossissements de × 300, × 1000 et × 10 000

La taille des feuillets est d'environ 10 µm de largeur avec une épaisseur de l'ordre du µm ce qui explique les propriétés électrostatiques de la poudre.

Le GO-NH₂ a été réduit par le sodium hydrosulfite pour obtenir le rGO-NH₂ et les poudres ont été caractérisées par ATG (Figure IV-25).

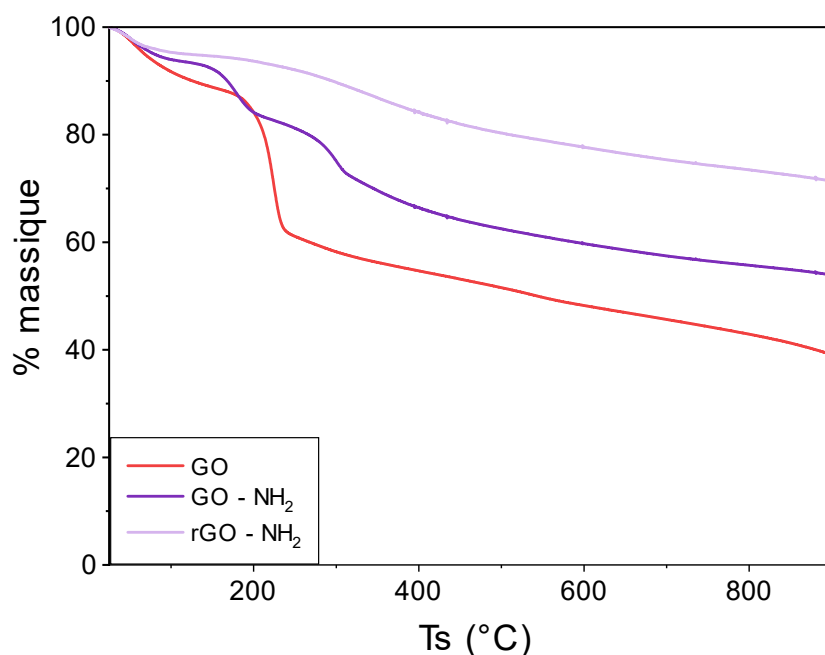


Figure IV-25 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du GO, GO-NH₂ et rGO-NH₂

La perte de masse correspondant à la pyrolyse des fonctions oxydées à 200 °C est présente sur le GO et GO-NH₂. Un deuxième saut de perte de masse d'environ 17 % massique est présent à 300 °C sur le thermogramme du GO-NH₂ correspondant à l'éthylène diamine liée ou non. Sur le thermogramme du rGO-NH₂, la perte de masse caractéristique de la pyrolyse n'est plus identifiée et la perte de masse vers 300°C correspondant à l'éthylène diamine est moins prononcée (~ 10 %). Il est possible que de l'éthylène diamine non liée soit désorbée lors de la réduction malgré des lavages réalisés au préalable, ou la réduction n'est efficace que sur une partie de l'éthylène diamine lié sur le GO. Pour confirmer ces observations, les poudres de GO-NH₂ et rGO-NH₂ ont été analysées par FTIR (Figure IV-26).

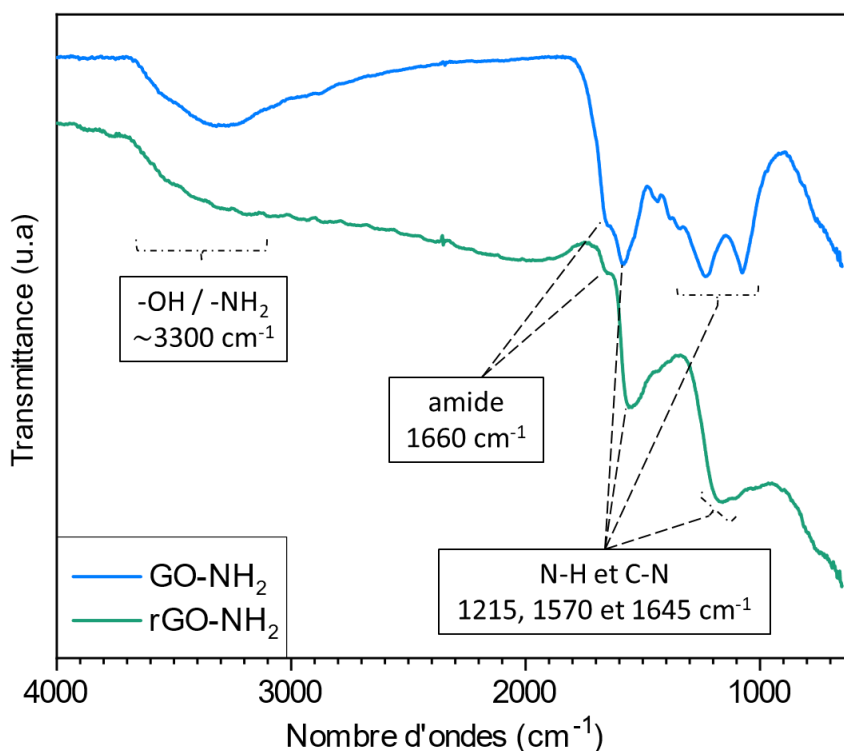


Figure IV-26 : Spectre FTIR du GO-NH₂ et rGO-NH₂

Les bandes caractéristiques des vibrations des liaisons N-H à 1570 et 1645 cm⁻¹ et des liaisons C-N à 1215 cm⁻¹ sont observées sur le GO-NH₂ ainsi que la bande caractéristique de la vibration de la liaison amide à 1660 cm⁻¹. L'éthylène diamine est donc bien greffée par substitution nucléophile sur le graphène oxydé. Ces bandes sont aussi observées sur le spectre du rGO-NH₂. La ligne de base du spectre du rGO-NH₂, caractéristique de la structure graphitique, ne permet pas de comparer l'intensité des bandes amide et donc la possible réduction des fonctions amide.

Les poudres de GO-NH₂ et rGO-NH₂ ont été analysées par XPS pour obtenir leur composition élémentaire (Tableau IV-14).

Echantillon	C	O	N
GO	66	31,8	0,4
GO-NH ₂	69,9	17,5	11,4
rGO-NH ₂	80,3	11	8

Tableau IV-14 : Compositions élémentaires (% atomique) du GO et GO – NH₂ obtenu par analyse XPS

La proportion d'atomes d'oxygène de l'échantillon de GO-NH₂ diminue et la proportion d'atomes d'azote augmente par rapport au GO ce qui est cohérent avec la réaction des fonctions époxy ou acide carboxylique du GO avec l'éthylène diamine. Après réduction, la proportion d'atomes de carbone augmente et la proportion d'atomes d'oxygène et d'atomes d'azote diminue par rapport au GO-NH₂. La réduction a lieu majoritairement sur les fonctions oxydées présentes sur le GO-NH₂ et sur quelques fonctions amide provenant du greffage de l'éthylène diamine.

La déconvolution du pic C 1s du carbone permet d'obtenir la proportion des liaisons sur les échantillons de GO et GO-NH₂ (Tableau IV-15). Il n'a pas été possible d'obtenir les formes chimiques de l'échantillon rGO-NH₂ car la neutralisation des charges de surface n'était pas suffisante.

Echantillon	C-C / C-H	C-O / C-N	C=O / O-C-O / O-C-N	O-C=O
GO	49	47	4	/
GO-NH ₂	53	32	11	1

Tableau IV-15 : Déconvolution du pic C 1s du GO et GO-COOH

La proportion des liaisons C=O, O-C-O ou O-C-N augmente dans le GO-NH₂ ce qui s'explique par la réaction de l'éthylène diamine sur les acides carboxyliques du GO (création d'une liaison O-C-N). Cette réaction est aussi observée en FTIR avec l'apparition de la bande caractéristique des fonctions amide. La réaction de l'éthylène diamine sur les fonctions époxy n'est pas observable car les liaisons C-O et C-N ne sont pas différenciables par XPS.

La conductivité des deux échantillons a été mesurée (Tableau IV-16).

Echantillon	σ (S/cm)
GO-NH ₂	4×10^{-7}
rGO-NH ₂	6×10^{-2}

Tableau IV-16 : Conductivité des poudres de GO-NH₂ et du rGO-NH₂

La conductivité du GO-NH₂ est très faible (10⁻⁷ S/cm) mais la réduction permet de revenir à une conductivité plus élevée (10⁻² S/cm). L'ordre de grandeur de la conductivité est similaire à celle du rGO-COOH.

2.2.2. Greffage du GO-NH₂ sur le fil de coton

2.2.2.1. Oxydation du fil de coton par le periodate

Afin de pouvoir greffer le GO-NH₂ par amination réductrice, le fil de coton est oxydé par le periodate de sodium afin d'ouvrir un cycle de cellulose et former des fonctions aldéhyde^[271,306].

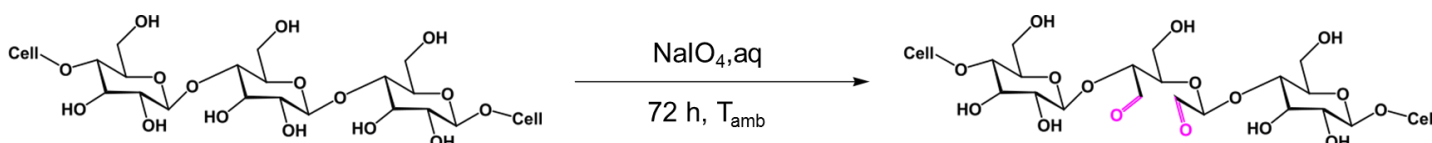


Figure IV-27 : Oxydation du fil de coton par le periodate de sodium

Deux équivalents molaires de periodate ont été étudiés menant à des degrés d'oxydation de 0,08 et 0,2 et les fils oxydés ont été analysés par FTIR (Figure IV-28).

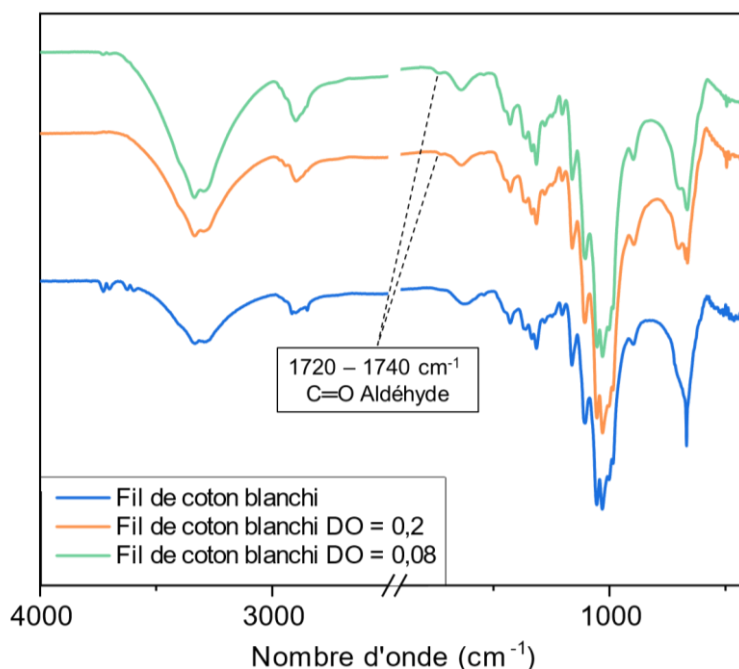


Figure IV-28 : Spectre FTIR du fil de coton blanchi et des fils de coton blanchis oxydés à des DO de 0,2 et 0,08

Une bande de vibration entre 1720 et 1740 cm⁻¹ est observée sur les spectres des fils oxydés à des DO de 0,08 et de 0,2 correspondant à la formation de fonctions aldéhyde à la surface des fils. Les thermogrammes des fils oxydés obtenus par ATG (Annexe 9) sont similaires à celui du fil de coton lavé et blanchi initial cependant la masse résiduelle à 900 °C du fil de

coton oxydé à un DO de 0,2 est plus importante que celui oxydé à un DO de 0,8 (respectivement 14 et 11 % massique). Deux répétitions des analyses ATG ont été effectuées pour chaque échantillon et les thermogrammes des échantillons à chaque DO se superposaient. Lors de l'oxydation, un cycle d'unité cellulosique est rompu pour former deux fonctions aldéhyde. La plus grande proportion de fonction aldéhyde formée lors de l'oxydation du fil a un DO de 0,2 et donc la diminution du nombre de cycles d'unité cellulosique peut générer une graphitisation sous azote à 900 °C légèrement plus importante^[307].

2.2.2.2. Réaction d'amination réductrice du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydé

Les fonctions amine du GO-NH₂ vont réagir sur les fonctions aldéhydes des fils de coton oxydés par réaction d'amination réductrice.^[308-311]

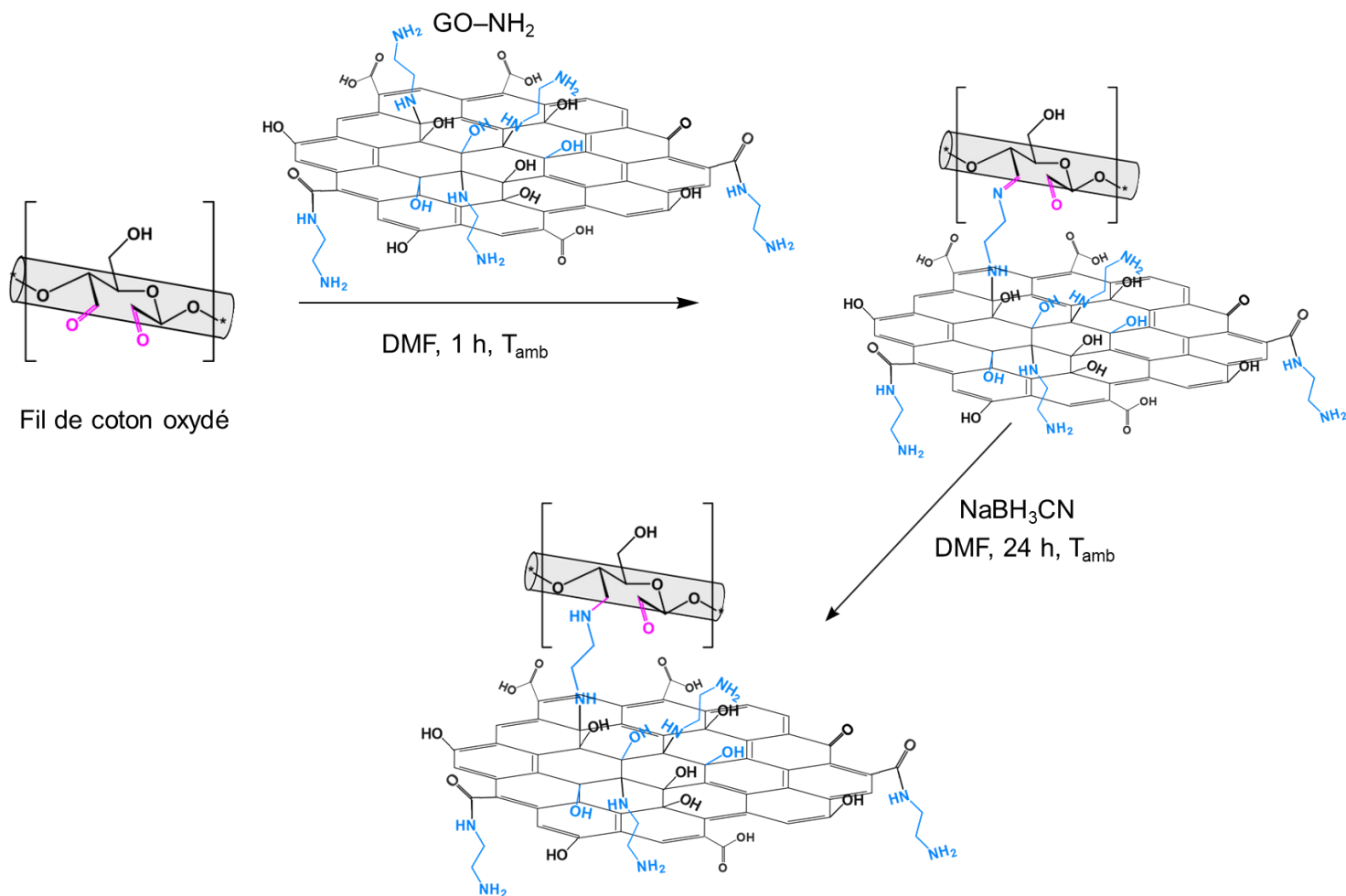


Figure IV-29 : Réaction d'amination réductrice du GO-NH₂ sur le fil de coton oxydé par le periodate de sodium

2.2.2.2.1. Influence du solvant sur la réaction d'amination réductrice

La réaction a été réalisée dans deux solvants pour chaque degré d'oxydation : dans l'eau et dans le N,N-diméthylformamide (DMF). Les quatre échantillons ont été analysés par ATG entre 25 et 900 °C (Annexe 10) et la quantité greffée a été déterminée à 700 °C (Tableau IV-17).

DO	Solvant	Quantité greffée à 700 °C (% massique)
0,08	eau	4,2
	DMF	11,8
0,2	eau	1
	DMF	8,8

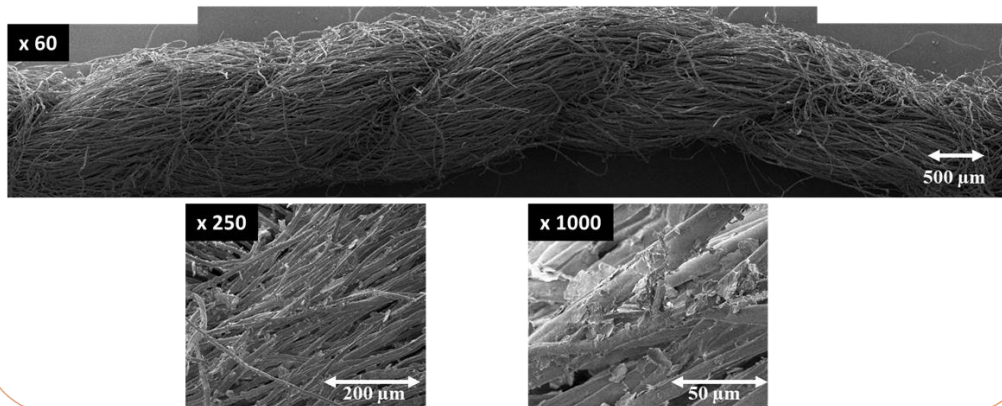
Tableau IV-17 : Quantité de GO-NH₂ déposée sur le fil à 700 °C en % massique

La quantité de GO-NH₂ greffée sur le fil est plus élevée lorsque la synthèse est réalisée dans le DMF plutôt que dans l'eau. Si l'on compare les deux fils oxydés, le dépôt est supérieur sur le fil avec un DO de 0,08. Pourtant, les thermogrammes des fils oxydés greffés par le GO-NH₂ se superposent mais la masse résiduelle du fil oxydé à un DO 0,2 étant plus importante, la quantité de GO-NH₂ greffé calculée par soustraction est moins importante. Il est possible que la graphitisation des fils après greffage soit similaire contrairement aux fils oxydés seuls. Dans ce cas-là, la quantité de GO-NH₂ greffée sur les fils serait similaire pour les deux degrés d'oxydation étudiés. Des analyses complémentaires sont réalisées sur les fils pour vérifier cette hypothèse.

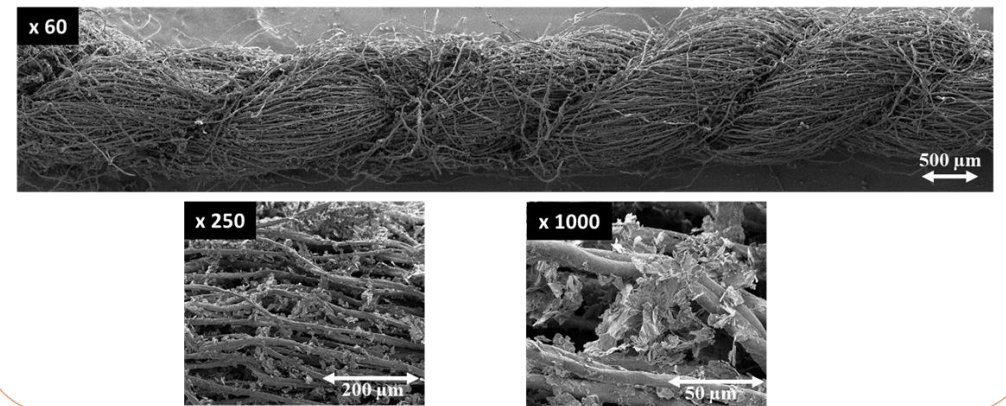
Les 4 échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Figure IV-30).

Chapitre IV : Greffage de « graphène » et de graphène oxydé sur les fils de coton

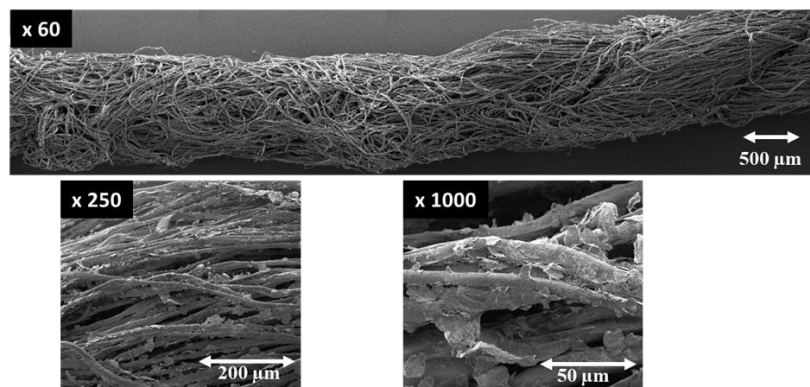
GO-NH₂ greffé sur fil DO 0,2 dans l'eau



GO-NH₂ greffé sur fil DO 0,2 dans le DMF



GO-NH₂ greffé sur fil DO 0,08 dans l'eau



GO-NH₂ greffé sur fil DO 0,08 dans le DMF

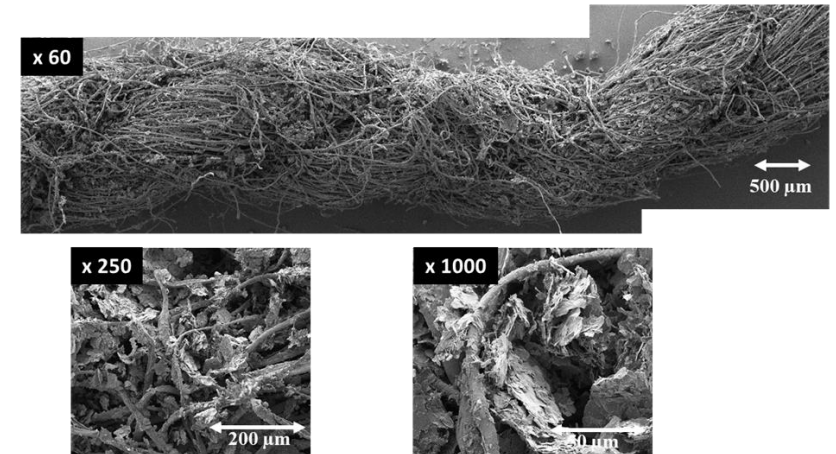


Figure IV-30 : Images MEB des fils blanchis à des degrés d'oxydation 0,2 et 0,08 greffés par le GO-NH₂ dans l'eau et le DMF

Les clichés MEB confirment les résultats obtenus par ATG. Lorsque la réaction a lieu dans l'eau, très peu de feuillets de GO-NH₂ sont observés sur le fil à un DO de 0,2 et légèrement plus pour un DO de 0,08. Sur les fils greffés par le GO-NH₂ dans le DMF, la quantité de GO-NH₂ observée est beaucoup plus importante mais la surface des fils est plus abîmée.

Les fils oxydés (DO 0,02 ou 0,8) greffés par le GO-NH₂ dans l'eau ou le DMF ont été analysés par XPS (Tableau IV-18).

Echantillons	C	O	N
Fil DO 0,08	67,7	30,2	0,6
Fil DO 0,08 + GO-NH ₂ dans l'eau	67,7	26,6	4,3
Fil DO 0,08 + GO-NH ₂ dans le DMF	67,5	22,9	7,2
Fil DO 0,2	68,5	29,9	0,3
Fil DO 0,2 + GO-NH ₂ dans l'eau	71,8	22,3	4,3
Fil DO 0,2 + GO-NH ₂ dans le DMF	68,5	23,9	5,1

Tableau IV-18 : Compositions élémentaires (% atomique) du fil de coton oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 greffé par le GO-NH₂ dans l'eau ou le DMF

La proportion d'atomes d'azote augmente sur les quatre échantillons greffés par le GO-NH₂. Comme observé au MEB et quantifié par ATG, cette quantité est plus importante lorsque la réaction est réalisée dans le DMF. La proportion d'atome d'azote est légèrement plus importante sur le fil avec un degré d'oxydation de 0,08 (7,2 %). Les fils ont été analysés par FTIR (Figure IV-31).

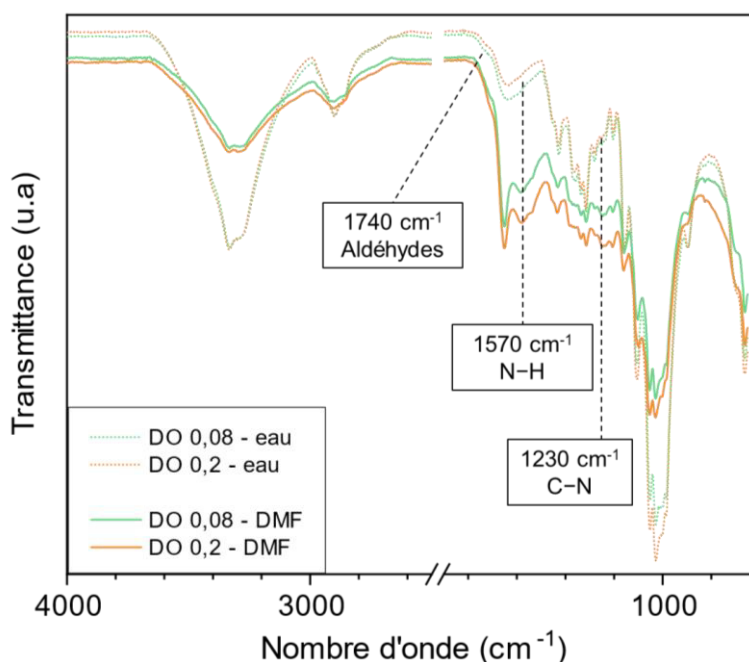


Figure IV-31 : Spectres FTIR des fils de coton blanchis oxydés à des DO de 0,08 et 0,2 et greffés par le GO-NH₂ dans le DMF et dans l'eau

La réaction d'amination réductrice des fonctions amine du GO-NH₂ sur les fonctions aldéhyde du fil de coton oxydé est observée dans le DMF et pas ou peu dans l'eau. La bande de vibration de la liaison C=O des aldéhydes à 1740 cm⁻¹ n'est plus observée sur les spectres dans le DMF et l'intensité des bandes à 1570 cm⁻¹ et 1230 cm⁻¹ caractéristiques respectivement de la vibration de la liaison N-H et de la vibration d'une liaison C-N augmente. Les aldéhydes ont réagi avec le GO-NH₂ dans le DMF pour former une amine secondaire.

La proportion d'aldéhydes est plus importante sur le fil oxydé à un DO de 0,2 et la réactivité avec le GO-NH₂ devrait donc être meilleure qu'avec le fil oxydé à un DO de 0,8. Or, les quantités greffées obtenues par analyse ATG et la composition élémentaire obtenue par analyse XPS indiquent l'inverse. La différence entre les échantillons reste minime et il est possible que la réactivité sur les fils soit similaire. Les degrés d'oxydation obtenus sur les fils sont faibles et la différence observée entre les fils est sûrement intrinsèque à la manipulation. Il aurait fallu répéter plusieurs fois chaque essai afin d'obtenir une valeur moyenne et de confirmer ces hypothèses.

La poudre de GO-NH₂ n'étant pas conductrice, les fils greffés ne le sont pas non plus. Afin d'éviter une étape de réduction sur le fil, le greffage a été réalisé directement avec le rGO-NH₂ sur les fils de coton oxydés.

2.2.2.2.2. Influence de la réduction du GO-NH₂ sur la réaction d'amination réductrice

La réaction a été réalisée avec le rGO-NH₂ dans le DMF pour chaque degré d'oxydation. Les deux échantillons ont été analysés par ATG entre 25 et 900 °C (Annexe 11) et la quantité greffée a été déterminée à 700 °C (Tableau IV-18).

DO	Quantité greffée à 700 °C (% massique)
0,08	18,8
0,2	8,8

Tableau IV-19 : Quantité de rGO-NH₂ en % massique présente sur le fil à 700 °C

Comme précédemment le greffage est plus important sur le fil avec un degré d'oxydation de 0,08. Sur ce fil, le greffage de rGO-NH₂ est aussi plus important que celui de GO-NH₂ dans les mêmes conditions. Les deux échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (Figure IV-32).

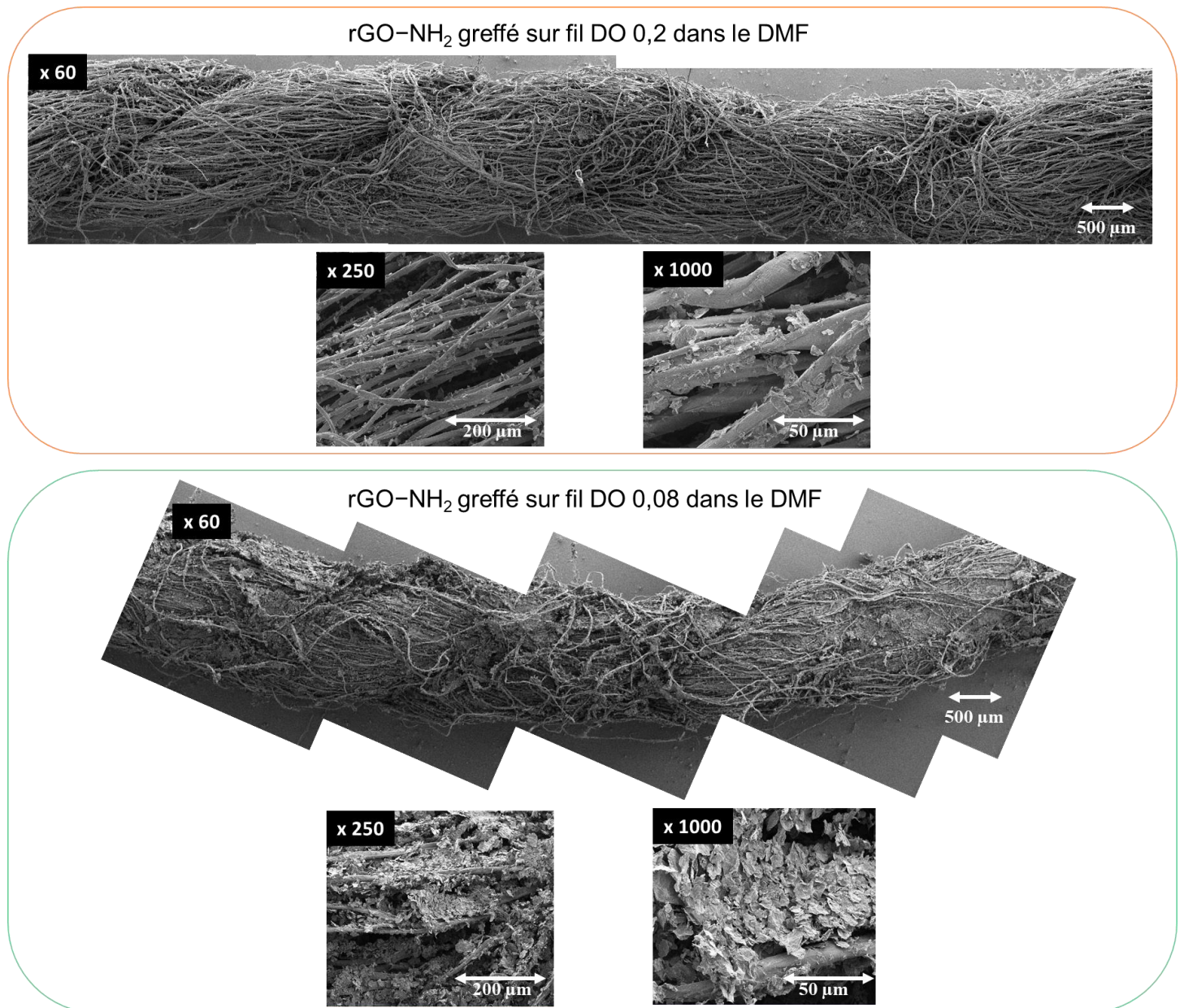


Figure IV-32 : Images MEB des fils oxydés à des DO de 0,2 et 0,08 greffé par le rGO-NH₂ dans le DMF

Les clichés MEB confirment les résultats obtenus par ATG. Le dépôt de rGO-NH₂ est visuellement plus important sur le fil de DO 0,08 et le fil a un aspect enduit. A un grossissement $\times 1000$, les feuillets sont déposés sous la forme de couches à la surface du fil.

Les deux échantillons de fils oxydés greffés par le rGO-NH₂ ont été analysés par XPS (Tableau IV-20).

Echantillons	C	O	N
Fil DO 0,08	67,7	30,2	0,6
Fil DO 0,08 + rGO-NH ₂ dans le DMF	77,7	13,5	7,3
Fil DO 0,2	68,5	29,9	0,3
Fil DO 0,2 + rGO-NH ₂ dans le DMF	75,5	17,7	5,7

Tableau IV-20 : Compositions élémentaires (% atomique) des fils de coton blanchi oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 et greffé par le rGO-NH₂ dans le DMF

La proportion d'atomes d'azote et d'atomes de carbone augmente sur les deux échantillons ce qui confirme le greffage de rGO-NH₂ sur la surface du fil. La proportion d'atomes d'azote est légèrement plus importante sur le fil à un DO de 0,08 ce qui est cohérent avec les observations faites précédemment par ATG et sur les clichés MEB.

Les fils oxydés greffés par le rGO-NH₂ dans le DMF ont été analysés par FTIR (Figure IV-33).

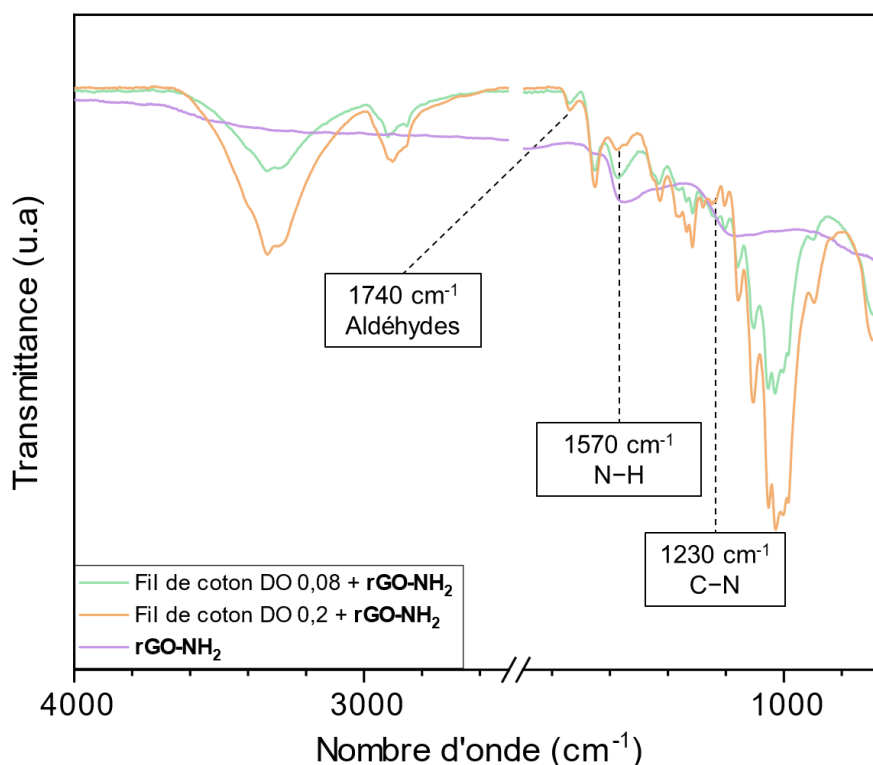


Figure IV-33 : Spectre FTIR des fils de coton blanchi oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 greffé par le rGO-NH₂ dans le DMF entre 25 et 900 °C

Les bandes caractéristiques du rGO-NH₂ sont observées à 1570 et vers 1200 cm⁻¹ sur les deux échantillons. Cependant, la bande caractéristique des aldéhydes est toujours présente à 1740 cm⁻¹ et aucune diminution d'intensité n'est observée contrairement aux spectres des fils greffés avec le GO-NH₂. Le rGO-NH₂ semble être uniquement déposé sur la surface des fils oxydés sans que les fonctions amine présentes sur le GO n'aient réagi avec

les fonctions aldéhyde des fils. Lors de l'étape de réduction, la proportion d'amine greffée à la surface du fil diminue et la quantité restante doit être trop faible pour que le greffage des fonctions amine sur les aldéhydes du fil de coton soit observé. Cependant, les fonctions polaires résiduelles (hydroxyle, amine, acide carboxylique) après l'étape de réduction suffisent pour avoir des interactions de type liaisons hydrogène avec les fonctions hydroxyle du fil de coton.

Un essai d'enduction avec le rGO-NH₂ a été réalisé sur le fil de coton lavé et blanchi non oxydé et l'échantillon a été analysé par ATG entre 25 et 900 °C (Annexe 12). Le thermogramme du fil de coton lavé et blanchi enduit par le rGO-NH₂ et celui du fil de coton à un DO de 0,08 aussi enduit par le rGO-NH₂ sont similaires et la même masse résiduelle de rGO-NH₂ est mesurée par ATG. Il est possible que l'échantillon de fil de DO 0,2 enduit par le rGO-NH₂ ne soit pas représentatif de l'expérience réalisée. Il serait nécessaire de répéter cette expérience. Une étude est en cours pour vérifier le comportement du fil oxydé à un DO 0,2 par enduction avec le rGO-NH₂.

La conductivité des deux fils de DO 0,08 et 0,2 enduits par le rGO-NH₂ dans le DMF a été mesurée (Tableau IV-21).

Echantillons	σ (S/cm)
Fil DO 0,08 + rGO-NH ₂ dans le DMF	6×10^{-4}
Fil DO 0,2 + rGO-NH ₂ dans le DMF	3×10^{-4}

Tableau IV-21 : Conductivité des fils de coton lavés et blanchis oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 et greffé par le rGO-NH₂ dans le DMF

La conductivité mesurée pour les deux fils est de l'ordre de 10⁻⁴ S/cm. Le fil de DO 0,08 a une conductivité légèrement plus élevée que celui de 0,2 ce qui est cohérent avec la quantité plus élevée déposée sur le fil. Bien que le rGO-NH₂ ne soit pas greffé sur les fils, ils sont quand même conducteurs et la conductivité obtenue est du même ordre de grandeur que celle des fils estérifiés par le GO-COOH puis réduit.

Conclusion

L'objectif du chapitre était de modifier chimiquement le graphène et le graphène oxydé afin d'ajouter de nouvelles fonction réactives sur la surface des feuillets pour ensuite greffer les feuillets de façon covalente sur le fil de coton.

Des molécules fonctionnelles tel que le 3-azidopropyltriéthoxysilane et le 11-azidoundécyltriméthoxysilane mais aussi l'acide acétique 4-benzénediazonium ont été greffées avec succès sur le graphène. La quantité greffée est de l'ordre de 0,1 mmol/g pour la cycloaddition du 11-azidoundécyltriméthoxysilane et de 0,4 mmol/g pour l'addition radicalaire du l'acide acétique 4-benzénediazonium ce qui reste très faible. De plus, les faibles quantités synthétisées n'ont pas permis de mesurer la conductivité des poudres greffées.

Dans le cas du greffage du 11-azidoundécyltriméthoxysilane sur le graphène, la quantité de silanes présentes à la surface du feuillet n'était pas suffisante pour former une couche de polysiloxane à la surface du fil comme montré avec le 3-chloropropyltriéthoxysilane. l'acide acétique 4-benzénediazonium, le greffage semble avoir dégradé la fonction acide carboxylique devant réagir sur le fil empêchant l'estérification avec les fonctions hydroxyle du fil de coton.

La réactivité avec le graphène n'est pas suffisante pour pouvoir espérer avoir assez de groupes fonctionnels pour réagir avec les fonctions hydroxyle du fil de coton. Dans un deuxième temps, des essais de fonctionnalisation ont été réalisés sur le graphène oxydé.

L'acide chloroacétique et l'éthylène diamine ont été greffés sur le graphène oxydé afin d'augmenter respectivement la proportion d'acide carboxylique et d'amine à la surface des feuillets.

L'utilisation d'agents de couplage tel que l'EDC.HCl et le DMAP est nécessaire pour greffer le GO-COOH par estérification sur le fil de coton. Après réduction chimique, la conductivité du fil de coton greffé par le GO-COOH est de l'ordre de $10^{-4} S/cm$.

Pour greffer le GO-NH₂ sur le fil de coton, il est nécessaire d'oxyder au préalable le fil de coton par le periodate de sodium pour former des fonctions aldéhyde qui réagissent ensuite avec les fonctions amine du GO-NH₂. Le greffage des fonctions amine du GO-NH₂ sur les fonctions aldéhyde par amination réductrice se fait dans le DMF mais les fils ne sont pas conducteurs sans une étape de réduction. Les essais de greffage des fonctions amine du rGO-NH₂ ne permettent pas d'observer la formation de liaisons covalentes avec les aldéhydes du fil de coton oxydé, les feuillets semblent seulement être adsorbés à la surface du fil par des interactions de type liaisons hydrogène entre les fonctions oxydés ou greffés du rGO-NH₂

(hydroxyle, acide carboxylique amine) et les fonctions hydroxyle du fil de coton. La conductivité des fils enduits avec le rGO-NH₂ est de l'ordre de $\sim 10^{-4} S/cm$.

Le greffage de graphène oxydé fonctionnalisé sur les fils de coton réduit permet d'obtenir des conductivités de l'ordre de $\sim 10^{-4} S/cm$ avec le rGO-COOH ou le rGO-NH₂. Malgré l'étape de réduction, la conductivité des fils greffés est faible et l'objectif de conductivité du projet FUI FILOGRAPH n'est pas atteint (0,5 *S/cm*). La formation d'une liaison covalente entre les feuillets et le fil de coton permet cependant de s'affranchir de la désorption lors des lavages.



CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusions et perspectives

Le travail réalisé pendant cette thèse porte sur la fonctionnalisation d'un fil de coton par du graphène dans le but d'obtenir des fils textiles conducteurs électriques qui pourront ensuite être tissés ou tricotés. L'objectif à long terme du projet est de produire des textiles intelligents à des coûts compétitifs. Pour cela, deux approches ont été étudiées. Dans un premier temps, le graphène a été dispersé dans l'eau à l'aide de tensioactifs puis le fil de coton a été enduit par cette suspension. Dans un deuxième temps, le graphène et le graphène oxydé ont été modifiés chimiquement afin d'ajouter de nouvelles fonctionnalités sur la surface des feuillets pour ensuite réagir avec le fil de coton (fonctionnalisé ou non).

La suspension aqueuse de graphène à 0,5 % massique a été stabilisée à l'aide d'un tensioactif cationique (le CTAB) et d'un tensioactif non ionique (le Brij L23). Le graphène et le fil de coton ont tous les deux un potentiel zêta négatif, c'est pourquoi l'utilisation de CTAB a permis d'avoir des interactions électrostatiques favorables entre le fil de coton et les feuillets de graphène. Le Brij L23 a aussi permis la dispersion des feuillets de graphène dans l'eau. Les interactions entre le fil de coton et le graphène sont optimales avec les deux tensioactifs concentrés à 1,5 fois leur concentration micellaire critique (CMC) dans la suspension aqueuse. Après enduction sous ultrasons pendant 1 h, le graphène a été déposé sur le fil à hauteur de 14 % massique ce qui correspond à une conductivité électrique voisine de $10^{-1} S/cm$. La conductivité du fil enduit de graphène a ensuite été mesurée en fonction de l'allongement longitudinal du fil. La valeur maximale de conductivité a été obtenue à la rupture du fil vers 14 % d'allongement après une augmentation de la conductivité de deux à quatre décades par rapport à la valeur initiale. Les valeurs de conductivité mesurées à la rupture sont répétables avec une moyenne (sur dix fils) de $1,11 S/cm$ et un écart type de $0,39 S/cm$. Ensuite, le fil de coton enduit de graphène a été soumis à des cycles de déformation à 4, 8, 10 et 12 %. Pour chaque déformation fixée, la conductivité a augmenté de façon irréversible d'au minimum une décade lors du premier cycle ce qui a permis d'améliorer les propriétés de conduction électrique du fil sans aller jusqu'à la rupture. La variation des valeurs de conductivité et de contrainte obtenues au chargement et au déchargement sont identiques pour chacun des cycles compris entre le 2^{ème} et 30^{ème} cycle. Ces résultats montrent que le fil enduit de graphène est résistant aux efforts répétés et à la fatigue.

Les paramètres d'enduction et de stockage ont ensuite été optimisés. Il est nécessaire de stocker le fil de coton dans un environnement à faible humidité après enduction afin d'éviter une diminution de la conductivité par dépercolation des feuillets de graphène due à l'absorption de molécules d'eau. La température du bain à ultrasons doit être maintenue à 3

°C car des températures plus élevées favorisent une diminution de la conduction électrique du fil de coton enduit (inférieure à $10^{-2} S/cm$). A cette température, un temps d'enduction de 30 min sur le fil de coton lavé et blanchi est suffisant pour obtenir une conductivité de 0,5 S/cm ce qui répond au cahier des charges du projet FUI FILOGRAPH.

Une autre stratégie a mis en jeu la fonctionnalisation du graphène par des molécules bifonctionnelles contenant des groupes fonctionnels pouvant réagir sur les doubles liaisons du graphène et sur la chaîne cellulosique du fil de coton. La fonctionnalisation des feuillets de graphène a été réalisée par cycloaddition de nitrènes générés à partir du 3-azidopropyltriéthoxysilane ou du 11-azidoundecyltriméthoxysilane ou par addition radicalaire d'un sel diazonium synthétisé in situ à partir de l'acide acétique 4-aminophenyl. La quantité greffée par cycloaddition du 11-azidoundecyltriméthoxysilane est de l'ordre de 0,1 mmol/g et de 0,4 mmol/g pour l'addition radicalaire de l'acide acétique 4-benzenediazonium. Ces quantités sont faibles et insuffisantes pour que les fonctions alcoxy du silane greffé puissent réagir avec les groupes hydroxyle du fil de coton.

Une autre voie consistant à modifier le graphène oxydé en utilisant l'acide chloroacétique et l'éthylène diamine a été étudiée pour lier de façon covalente le graphène oxydé et le fil de coton. Le greffage de l'acide chloroacétique a permis d'augmenter la proportion de fonctions acide carboxylique à la surface des feuillets de graphène oxydé (GO-COOH). La réaction d'estérification entre les fonctions acide carboxylique à la surface des feuillets de GO-COOH et les fonctions hydroxyles du fil de coton a nécessité l'utilisation de l'EDC.HCl ((1-Éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide), hydrochloride) et du DMAP (4-diméthylaminopyridine) comme agents de couplage. Après une étape de réduction chimique, la conductivité du fil de coton greffé avec le GO-COOH est de l'ordre de $10^{-4} S/cm$. Le greffage de l'éthylène diamine par substitution nucléophile a permis de fonctionnaliser la surface des feuillets de graphène oxydé avec des fonctions amine (GO-NH₂). Celles-ci ont pu réagir avec les fonctions aldéhyde générées sur le fil de coton par oxydation au periodate de sodium. La réaction d'amination réductrice du GO-NH₂ sur les fils de coton oxydé a été réalisée dans le DMF mais les fils ne sont pas conducteurs si le graphène oxydé n'est pas réduit. Avec le rGO-NH₂, une conductivité de $10^{-4} S/cm$ a été obtenue sur les fils de coton oxydé, mais les feuillets de graphène ont été déposés seulement à la surface du fil et la réaction de greffage n'a pas pu être observée. Le greffage de graphène oxydé fonctionnalisé -COOH et -NH₂ sur les fils de coton permet d'obtenir après réduction du graphène oxydé des conductivités de l'ordre de $\sim 10^{-4} S/cm$. Malgré l'étape de réduction, la conductivité des fils greffés est faible et ne répond pas aux objectifs du projet FUI FILOGRAPH ($\geq 0,5 S/cm$). La création de liaisons covalentes entre les feuillets de graphène fonctionnalisés et le fil de coton permet cependant de s'affranchir de la désorption lors des lavages.

Le greffage de molécules organiques permettant la formation de liaisons covalentes entre le graphène oxydé et le fil de coton a été démontré mais les conductivités obtenues sont faibles. L'optimisation du greffage de molécules bifonctionnelles sur le graphène pourrait permettre de fonctionnaliser le fil de coton en s'affranchissant d'une étape de réduction.

Les valeurs de conductivité électrique obtenues par enduction du fil de coton avec la suspension de graphène dispersé en présence du CTAB et du Brij L23 sont prometteuses, il est donc envisageable de poursuivre l'étude avec cette suspension pour des essais industriels sur la ligne d'enduction de l'entreprise partenaire Moulinage du Solier. La formulation est cependant à optimiser car le temps de passage du fil dans la suspension sur une ligne industrielle est de quelques secondes. Une couche protectrice de polymère pourrait être ajoutée sur le fil afin de s'affranchir de problèmes de désorption, mais il ne faut pas que celle-ci empêche la percolation des feuillets de graphène et nuise à la bonne conductivité électrique du fil de coton enduit.

Il serait aussi intéressant de regarder la conductivité d'un tissu tissé ou tricoté à partir des fils de coton enduits de graphène ou greffé pour le rGO modifiés. En effet, le motif de tissage ou de tricotage peut améliorer le contact entre les feuillets déposés à la surface des fils et permettre au tissu d'avoir une conductivité plus élevée que le fil isolé.



ANNEXES

Annexes

1. Tableau récapitulatif des conditions de préparation et des conductivités obtenues pour les textiles conducteur présentés

Fibres synthétiques					
Textile	Préparation	Nombre de cycles	σ (S/cm)	Quantité déposée	Référence
Métaux					
Tissus					
Polyester	Placage métallique de cuivre et nickel (tissu achetés commercialement) et scotch protecteur de PU	/	2400	2 μ m d'épaisseur	Cho et al ^[46]
Polyester tricoté	Impression d'une encre d'argent commerciale (10 à 30 % volumique) par Liquid X Printed Metal	6	100	/	Shahariar et al ^[49]
Polyester tissé	Impression d'une suspension aqueuse de nitrate d'argent à 76 % massique et réduction par l'acide ascorbique	3	280	85 à 500 nm d'épaisseur	Ghahremani et al ^[51]
Polyester	Prétraitement des tissus par l'Appretan N95 puis impression d'une suspension d'argent à 22 % massique	8	390	/	Stempien et al ^[52]
Mélange polyester et coton tissé			24		
Fils					
Nylon	Immersion dans une suspension commerciale de nanofils d'argent dans l'éthanol (Blue Nano Inc)	1	81	1,07 mg/m	Atwa et al ^[47]
Polyester			94	/	
Polymères conducteurs					
Tissus					
Tricotage de polyamide et Lycra	Enduction avec une suspension commerciale de PEDOT:PSS par immersion	1	14	/	Tadesse et al ^[65]
	Enduction avec une suspension commerciale de PEDOT:PSS par foulardage		3,8		
Noir de carbone et nanotubes de carbone (NTC)					
Fils					
Laine/Nylon	Enduction par une suspension aqueuse de NTC et d'alcool polyvinylique hydrolysé à 88 % ($M_n=88\ 000$ g/mol) pendant 2h sous ultrasons		0,004	56,3 % massique	
Polyester			3,6	250 % massique	

Graphène oxydé (GO)

Tissus

Nylon	Immersion dans une suspension aqueuse de GO à 0,37 mg/mol puis séchage sur une surface hydrophobe en Teflon. Réduction par l'iodure d'hydrogène	1	4,5	/	Yapici et al ^[238] et Samad et al ^[239]
Kevlar			10		
Polyester			0,11		

Fils

Nylon 6	Immersion dans une solution de BSA puis une suspension de GO et réduction l'acide iodhydrique	1	10,4	/	Yun et al ^[244]
---------	-----------------------------------------------------------------------------------------------	---	------	---	----------------------------

Graphène (G)

Tissus

Polyester tissé	Enduction au couteau d'une résine polyuréthane avec 33 % de graphène	8	10 ⁻²	/	Schäl et al ^[253]
Polyamide 12	Immersion dans une suspension de graphène à 0,01 % massique dans un mélange 40/60 eau et acétone pendant 5h et séché sous vide à 100 °C pendant 1h	1	10 ⁻⁴	/	Barjasteh et al ^[256]

Fils

Nylon	Pré traitement du fil par l'alcool polyvinylique et immersion dans une suspension à 0,1 % massique de graphène et 0,1 % massique de PSS	/	/	/	Park et al ^[257]
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	---	---	-----------------------------

Fibres naturelles

Textile	Préparation	Nombre de cycles	σ (S/cm)	Quantité déposée	Référence
Métaux					
Tissus					
Coton	Enduction au pinceau d'une suspension de sulfate de cuivre (II) et réduction sur le tissu par NaBH ₄	5	300	1,5 μ m d'épaisseur	Zhang et al ^[48]
Coton tissé	Pré traitement avec des nano fibrilles de cellulose puis impression d'une encre d'argent aqueuse commerciale à 15 % massique (NBSIL-MU01)	1	15,7	8,1 g/m ²	Nechyporchuk et al ^[54]

Annexes

Coton	Prétraitement avec des nanoparticules de poly(styrene-co-divinylbenzene) fonctionnalisé avec des fonctions hydroxyles puis impression d'un mélange d'une suspension commerciale de graphène à 8 % massique et de nanoparticules d'argent à 30-35 % massique (ratio massique 10-90)	6	17	/	Karim et al ^[53]
Coton	Prétraitement des tissus par l'Appretan N95 puis impression d'une suspension d'argent à 22 % massique	8	46	/	Stempien et al ^[52]
Mélange laine et coton tissé			34		
Coton	Enduction de MOFs (Ni ₃ HHTP ₂ et Ni ₃ HITP ₂)	/	10 ⁻⁵	/	Smith et al ^[59]

Fils

Coton	Immersion dans une suspension commerciale de nanofils d'argent dans l'éthanol (Blue Nano Inc)	1	289	/	Atwa et al ^[47]
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------	---	-----	---	----------------------------

Polymères conducteurs

Tissus

Coton	Enduction dans un mélange à 5 % massique de PEDOT:PSS et 1% volumique de PEG pendant 7-10 sec puis séchage à 70 °C à l'étuve	25	83	9,1 mg pour 0,45 mm d'épaisseur	Ghosh et al ^[66]
Coton	Enduction au couteau par une suspension commerciale de PEDOT:PSS	1	10 ⁻³	0,14 mm d'épaisseur	Tseghai et al ^[64]
Coton	Polymérisation de PPy sur le tissu par réaction de chlorure de fer (III) et de pyrrole pendant 2h dans un bain de glace	/	6,15	46,2 % massique	Xu et al ^[69]

Fils

Soie	Enduction avec une suspension aqueuse commerciale de PEDOT:PSS à 1,3 % massique avec 0,2 % volumique de tensioactif Zonyl FS-300 et 5 % volumique de DMSO pendant 1h sous ultrasons et séchage à 130 °C à l'étuve	2	70	8 à 12 % massique	Ryan et al ^[62,63]
------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	----	-------------------	-------------------------------

Noir de carbone et nanotubes de carbone (NTC)

Tissus

Coton tissé	Immersion dans une suspension à 0,5 % massique en noir de carbone et 10 % massique en tensioactif anionique (DELTA DC 4242) pendant 5 min	5	10 ⁻⁸	8 g/m ²	Gültekin et al ^[73]
-------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---	------------------	--------------------	--------------------------------

Annexes

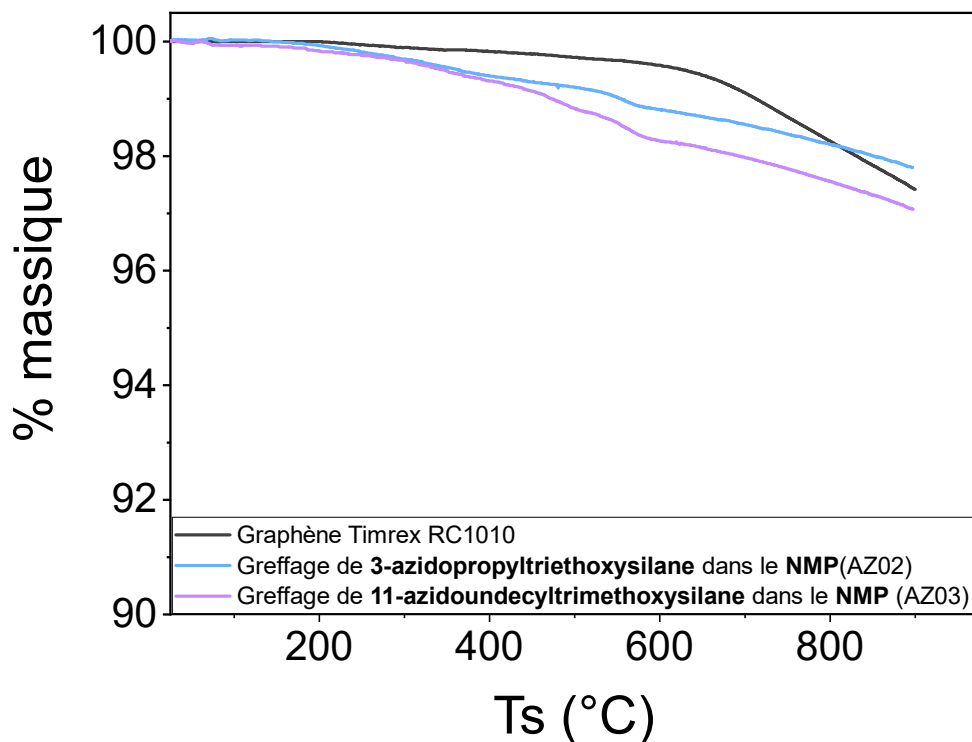
Coton	Immersion dans une suspension aqueuse à 0,5 % massique en NTC et ratio 1:0,8 pour le tensioactif siliconé TsiPD ⁺	15	0,36	1,3 mg/cm ²	Cui et al ^[82]
Fils					
Coton	Enduction par une suspension aqueuse de NTC et d'alcool polyvinylique hydrolysé à 88 % (M _n =88 000 g/mol) pendant 2h sous ultrasons	1	0,1	72,9 % massique	Xue et al ^[81]
Soie			0,63	158 % massique	
Soie	Mélange composite de fibres de soie et de NTC dans l'HFIP pendant 2 jours à 60 °C puis filage	/	160	/	Ye et al ^[83]
Coton	Enduction par une suspension à 10 % massique en NTCs et Nafion dans l'éthanol	10	2,8	/	Shim et al ^[80]
Graphène oxydé (GO)					
Tissus					
Coton	Enduction au pinceau par une suspension aqueuse à 0,2 % massique en GO à pH 4,5 et réduction sous UV	5	10 ⁻⁴	/	Javed et al ^[235]
Laine					
Coton tissé	Immersion dans une suspension aqueuse à 2,25 % massique pendant 30 min et réduction par le sodium dithionate	15	10 ⁻⁴	3,3 % massique	Chatterjee et al ^[236]
Coton tricoté				3,96 % massique	
Soie non tissé	Immersion dans une suspension aqueuse à 0,2 % massique à pH 4,1 pendant 1h à 30 °C puis réduction par le sodium hydrosulfite	8	10 ⁻³	/	Cao et al ^[237]
Coton	Immersion dans une suspension aqueuse de GO à 0,37 mg/mol puis séchage sur une surface hydrophobe en Teflon. Réduction par l'iodure d'hydrogène		0,03	/	Yapici et al ^[238] et Samad et al ^[239]
Laine			0,008		
Coton tissé	Immersion dans une solution de BSA à 0,15 g/L pendant 5 min puis dans une suspension de GO à 0,1 % massique et pH 2 pendant 30 min à 80 °C. Réduction par l'hydrate d'hydrazine	10	0,5	> 3,1 mg/g	Sahito et al ^[245]
	Immersion dans une solution de BSA à 0,15 g/L pendant 5 min puis dans une suspension de GO à 1 % massique et pH 2 pendant 30 min à 80 °C. Réduction par l'hydrate d'hydrazine	10	3	/	Sahito et al ^[246]
Soie	Immersion dans une solution de BSA puis une suspension de GO et réduction l'hydrate d'hydrazine	7	10 ⁻²	/	Lu et al ^[247]
Graphène oxydé réduit (rGO)					
Tissus					
Coton	Enduction par foulardage avec une suspension aqueuse de rGO et PSS à 0,32 % massique	6	10 ⁻³	/	Karim et al ^[248]

Annexes

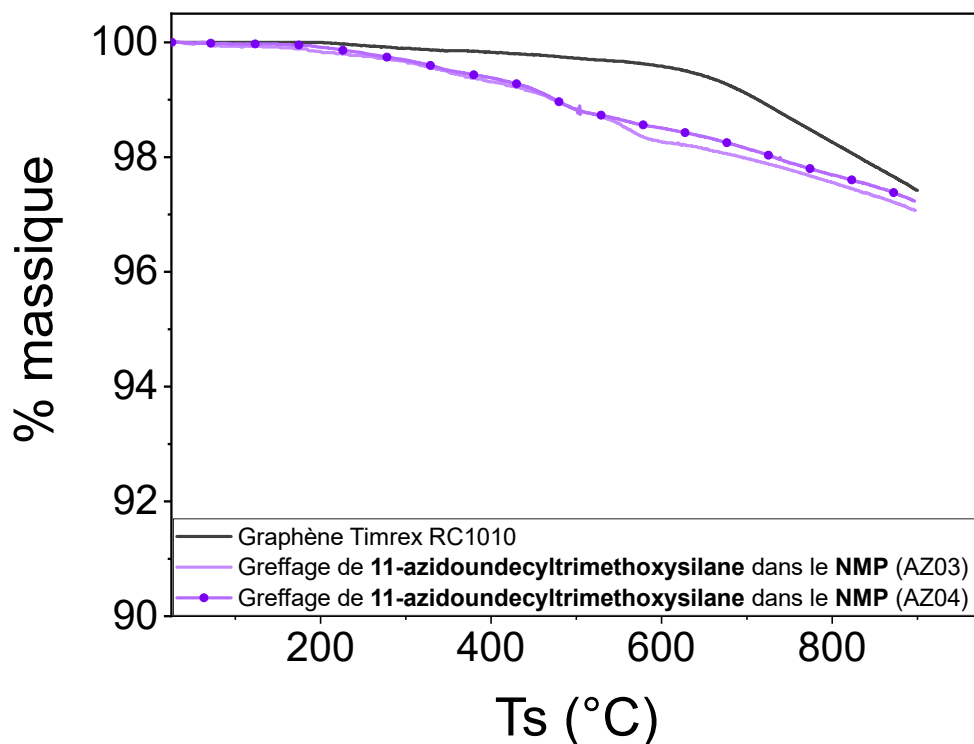
Coton	Enduction par une suspension aqueuse de rGO à 1,75 % massique et SDS à 5 % massique en présence d'une solution d'organosilane à 10 % massique par foulardage	4	10 ⁻¹⁰	7 % (rGO + organosilane)	Kowalczyk et al ^[250]
Fils					
Echevette de coton	Enduction avec une suspension aqueuse de rGO et PSS à 0,2 % massique avec de l'alcool polyvinylique pendant 30 min à 60 °C	6	10 ⁻³	/	Afroj et al ^[249]
Graphène (G)					
Tissus					
Coton tissé	Immersion dans une suspension à 0,5 % massique en G et 0,1 % massique en gomme Karaya puis séchage à 130 °C	10	69	6 % massique	Ba et al ^[251]
	Immersion dans une suspension à 0,5 % massique en G et 0,1 % massique en gomme Karaya puis séchage à 200 °C		124		
Soie	Suspension aqueuse de graphène (0,2 % massique), alcool polyvinylique (0,5 % massique) et de fibres de soie pour formation d'un film par séchage sur un support PDMS	/	2,8	/	Zhang et al ^[255]
Coton tissé	Enduction au couteau d'une résine polyuréthane avec 33 % de graphène	8	10 ⁻²	/	Schäl et al ^[253]
Coton	Enduction par foulardage avec une suspension de graphène et de SDC puis passage entre des rouleaux de compression après séchage (espacé de 100 µm)	5	2,4	/	Afroj et al ^[252]
Fils					
Laine	Pré traitement du fil par l'alcool polyvinylique et immersion dans une suspension à 0,1 % massique de graphène et 0,1 % massique de PSS	/	/	/	Park et al ^[257]

Annexe 1 : tableau récapitulatif des textiles conducteurs présentés dans le chapitre I

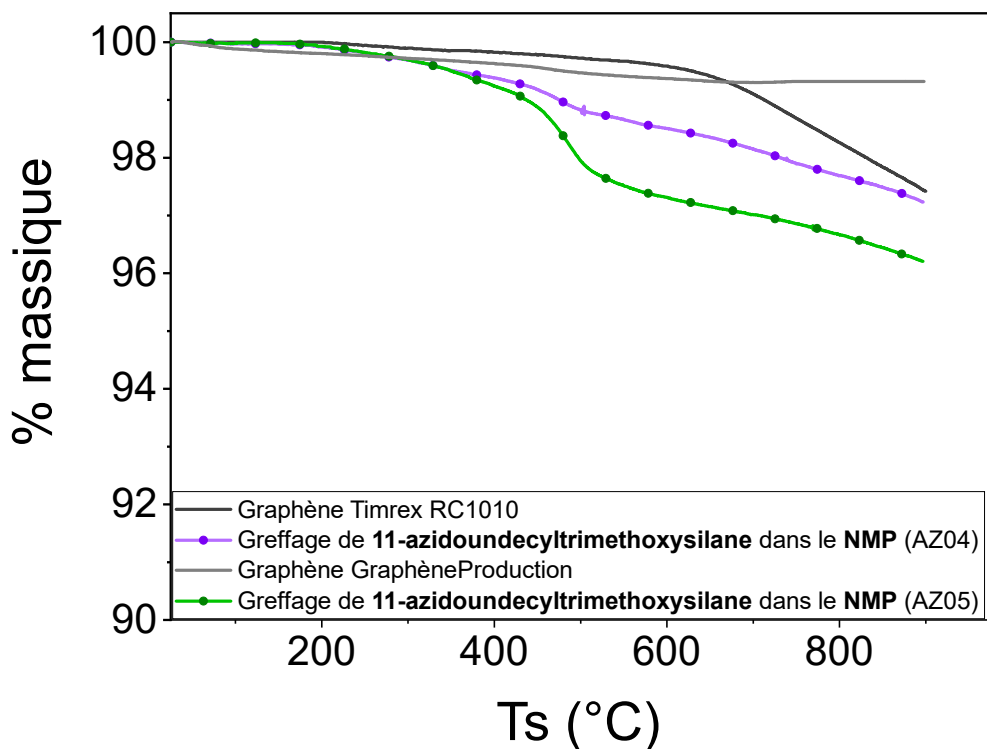
2. Thermogrammes ATG du chapitre IV



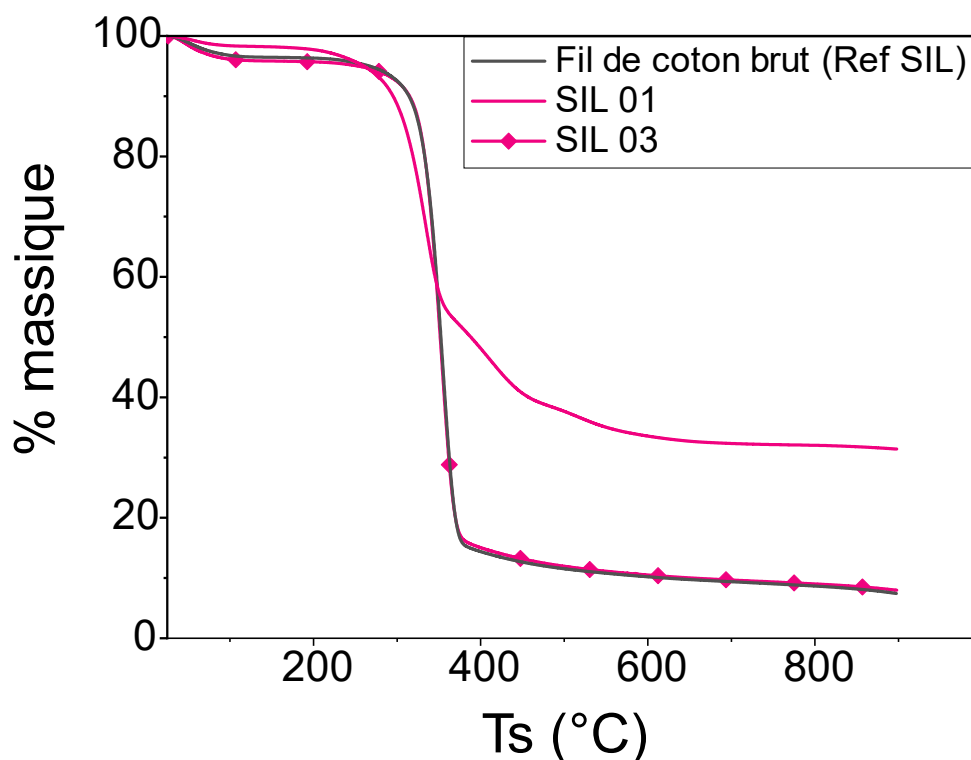
Annexe 2: Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C du graphène et des graphènes greffés par le 3-azidopropyltriéthoxysilane et le 11-azidoundecyltriméthoxysilane dans le NMP



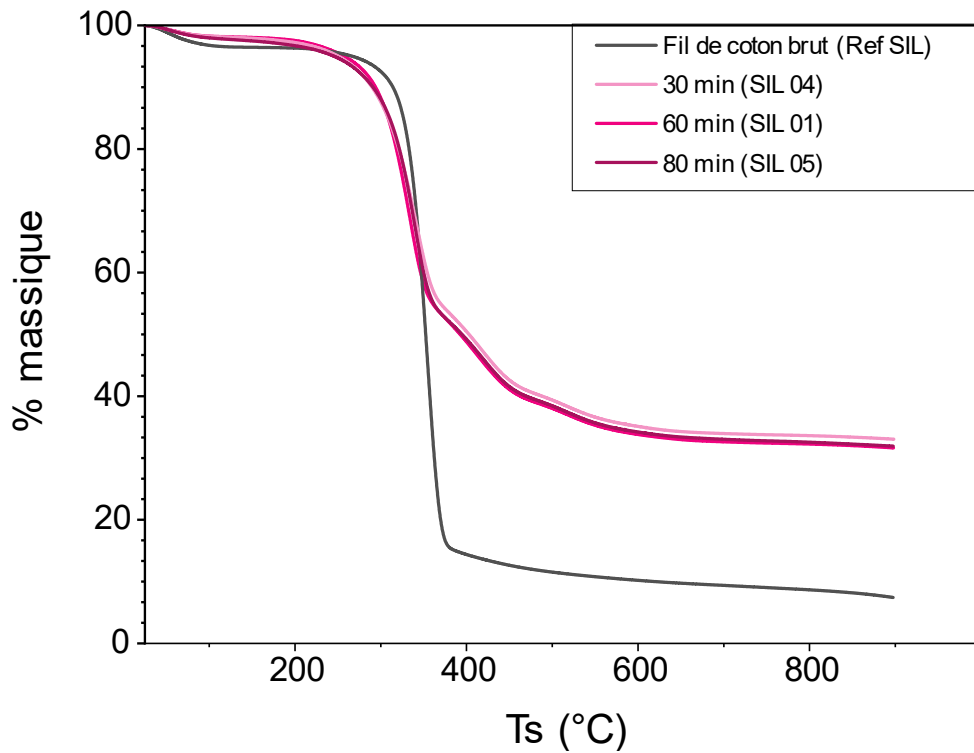
Annexe 3: Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du graphène et du graphène greffé par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane dans la NMP à des ratios de 2 (AZ 03) et 4 (AZ 04)



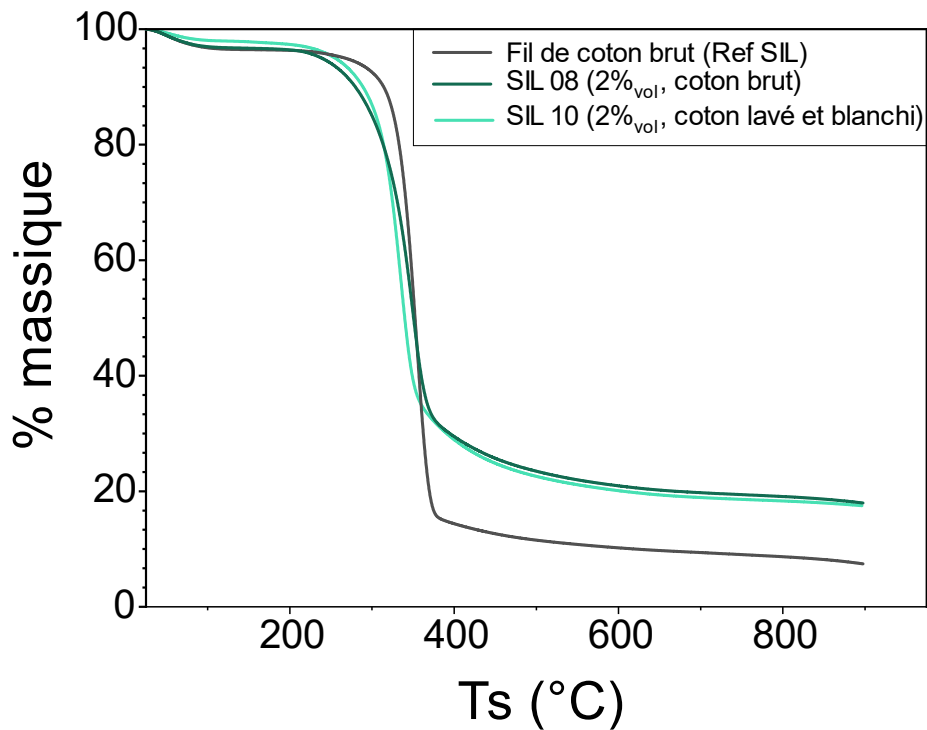
Annexe 4: Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C des graphènes (TIMREX RC1010 et GraphèneProduction) et des graphènes greffés par le 11-azidoundecyltriméthoxysilane dans le NMP



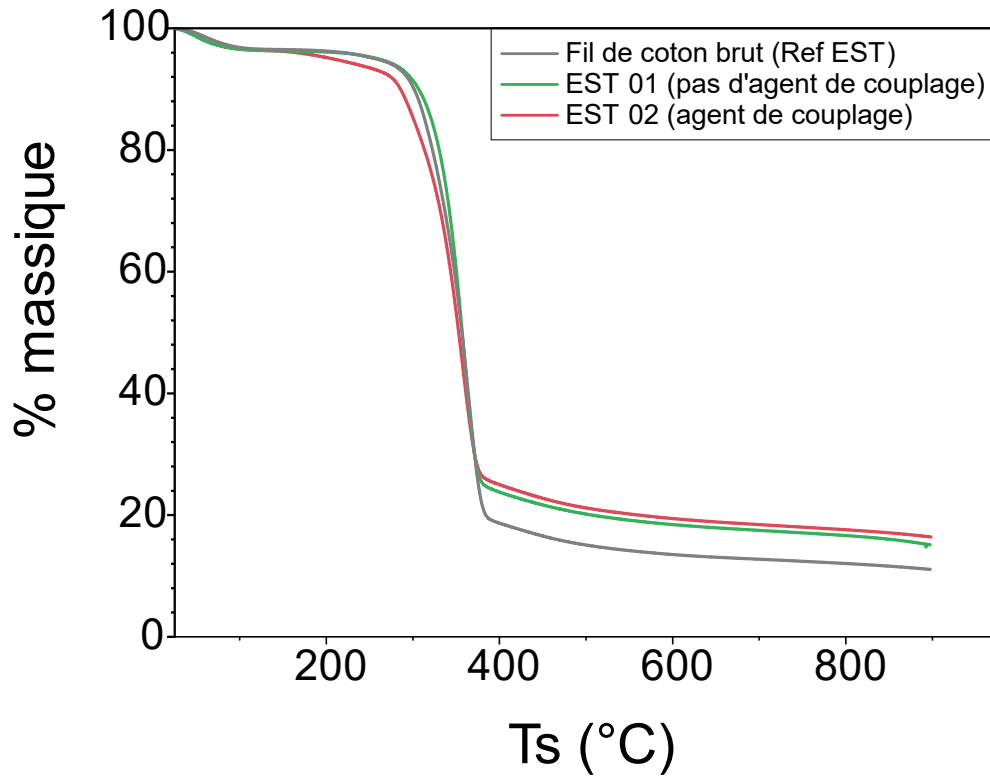
Annexe 5: Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C du fil de coton dans les conditions de greffage du silane (Ref SIL), du fil de coton greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane et séché (SIL 01) et du fil de coton greffé par le 3-chloropropyltriéthoxysilane et rincé avant séchage (SIL 03)



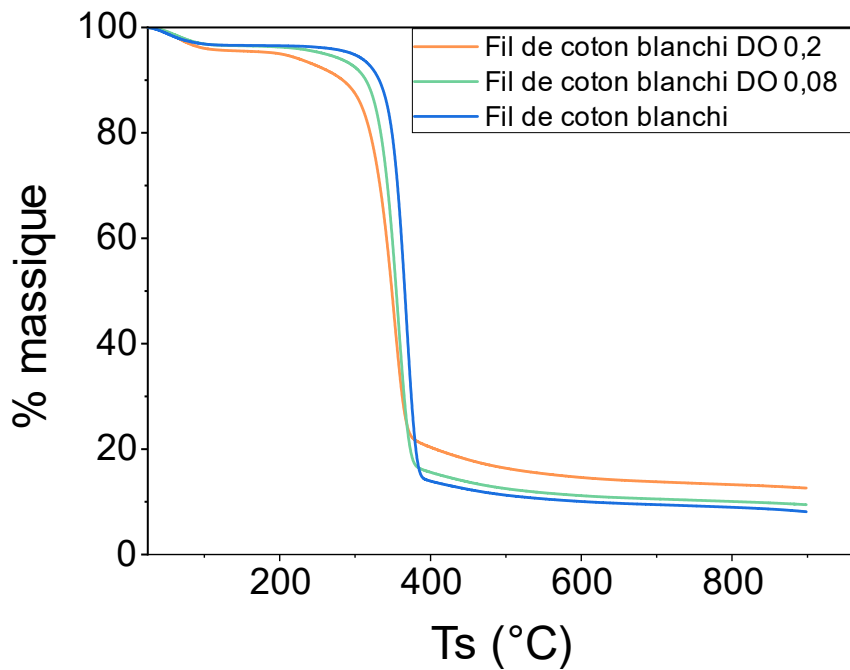
Annexe 6: Thermogrammes sous azote entre 25 et 900 °C du fil de coton dans les conditions de greffage du silane (Ref SIL) et influence du temps de réaction



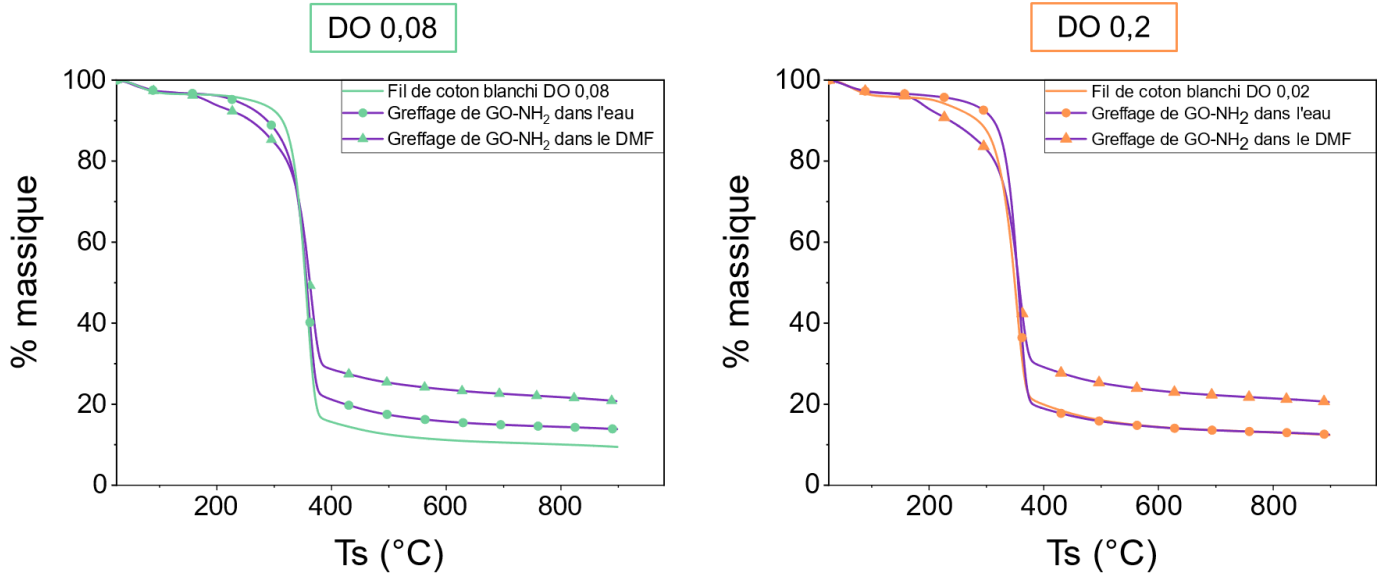
Annexe 7: Thermogramme entre 25 et 900 °C sous azote du fil de coton dans les conditions de greffage du silane (Ref SIL), SIL 08 et SIL 10 (influence de la nature du fil)



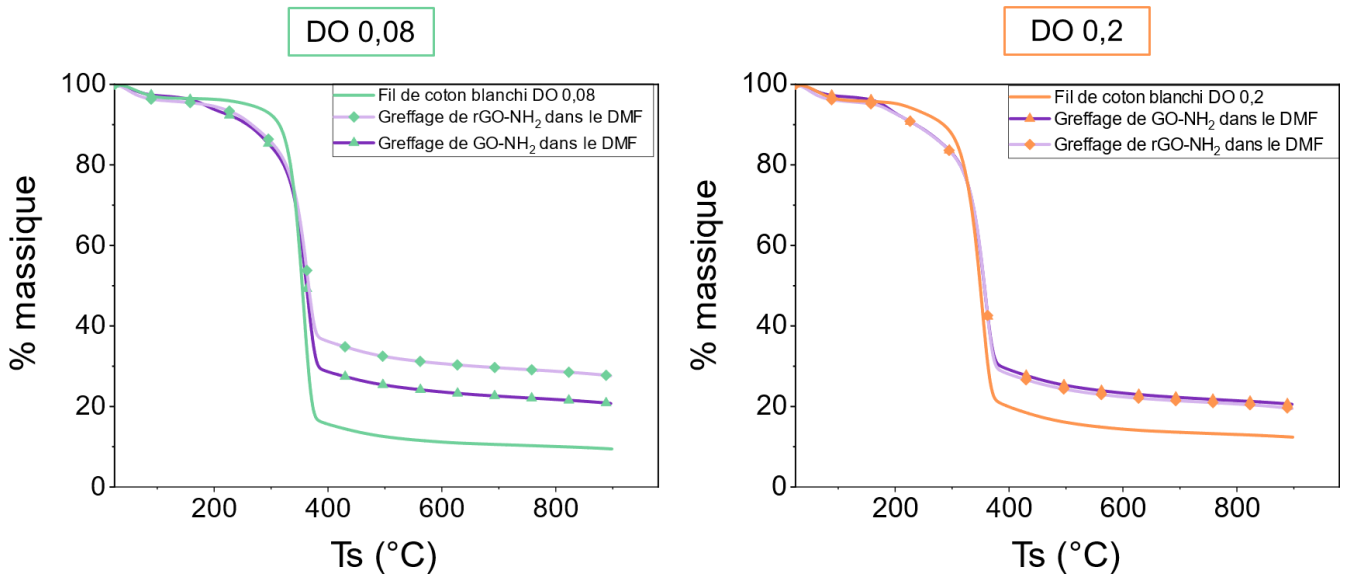
Annexe 8: Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C du fil de coton brut dans les conditions d'estérification (Ref EST) et greffé par le GO-COOH avec ou sous agents de couplage



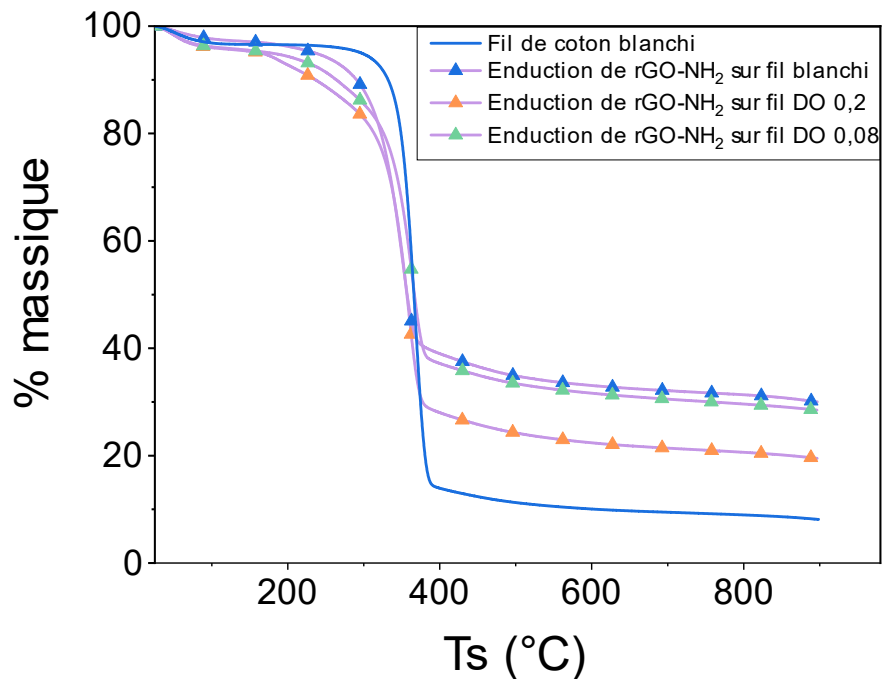
Annexe 9 : Thermogramme sous azote du fil de coton blanchi et des fils de coton blanchi oxydé à des DO de 0,2 et 0,08 entre 25 et 900 °C



Annexe 10: Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C des fils de coton blanchi oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 et greffé par le GO-NH₂ dans l'eau ou le DMF



Annexe 11 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C des fils de coton blanchi oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 et greffé par le GO-NH₂ ou le rGO-NH₂ dans le DMF



Annexe 12 : Thermogramme sous azote entre 25 et 900 °C des fils de coton blanchi et oxydé à des DO de 0,08 et 0,2 et enduit par le rGO-NH₂ dans le DMF

Références bibliographiques

- [1] D. Canan Çelikel, in *Adv. Funct. Mater.* (Ed.: N. Tasaltin), IntechOpen, **2020**, pp. 1–16.
- [2] “Smart Textile Market Size, Share | Industry Growth and Analysis by 2022,” can be found under <https://www.alliedmarketresearch.com/smart-textile-market>, **n.d.**
- [3] A. K. Geim, *Science (80-.)*. **2009**, *324*, 1530–1534.
- [4] A. Celzard, J. F. Marêché, G. Furdin, S. Puricelli, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2000**, *33*, 3094–3101.
- [5] V. Koncar, in *Smart Text. Their Appl.*, Elsevier Inc., **2016**, pp. 1–8.
- [6] R. R. Ruckdashel, D. Venkataraman, J. H. Park, *J. Appl. Phys.* **2021**, *129*, 130903.
- [7] A. R. Horrocks, B. K. Kandola, P. J. Davies, S. Zhang, S. A. Padbury, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 3–12.
- [8] S. Gaan, V. Salimova, P. Rupper, A. Ritter, H. Schmid, *Funct. Text. Improv. Performance, Prot. Heal.* **2011**, 98–130.
- [9] Y. Shin, D. Il Yoo, K. Son, *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96*, 2005–2010.
- [10] Yunsheng Fang, Guorui Chen, Michael Bick, Jun Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, DOI 10.1039/D1CS00003A.
- [11] Y. Gao, R. Cranston, *Text. Res. J.* **2008**, *78*, 60–72.
- [12] H. E. Emam, R. M. Abdelhameed, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 28034–28045.
- [13] O. K. Alebeid, T. Zhao, *J. Text. Inst.* **2017**, *108*, 2027–2039.
- [14] L. Karimi, M. E. Yazdanshenas, R. Khajavi, A. Rashidi, M. Mirjalili, *Cellulose* **2014**, *21*, 3813–3827.
- [15] S. R. Saad, N. Mahmed, M. M. A. B. Abdullah, A. V. Sandu, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *133*, 012028.
- [16] R. He, T. D. Day, M. Krishnamurthi, J. R. Sparks, P. J. A. Sazio, V. Gopalan, J. V. Badding, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1461–1467.
- [17] A. Satharasinghe, T. Hughes-Riley, T. Dias, *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1–39.
- [18] J.-W. Lee, T. Mayer-Gall, K. Opwis, C. E. Song, J. S. Gutmann, B. List, *Science (80-.)*. **2013**, *341*, 1225–1229.
- [19] M. Stoppa, A. Chiolerio, *Sensors* **2014**, *14*, 11957–11992.
- [20] J. GORDON COOK, *Handbook of Textile Fibres*, Woodhead Publishing, **1984**.
- [21] M. Shabbir, S. Ahmed, J. N. Sheikh, *Frontiers of Textile Materials*, Wiley, **2020**.
- [22] M. Ranjithkumar, R. Ravikumar, M. K. Sankar, M. N. Kumar, V. Thanabal, *Waste and Biomass Valorization* **2017**, *8*, 57–68.
- [23] M. P. Ansell, L. Y. Mwaikambo, *Handb. Text. Fibre Struct.* **2009**, *2*, 62–94.
- [24] J. W. S. Hearle, *Physical Structure and Properties of Cotton*, Woodhead Publishing Limited In Association With The Textile Institute, England, **2007**.
- [25] J. McKittrick, P. Y. Chen, S. G. Bodde, W. Yang, E. E. Novitskaya, M. A. Meyers, *JOM* **2012**, *64*, 449–468.
- [26] F. Allafi, M. S. Hossain, J. Lalung, M. Shaah, A. Salehabadi, M. I. Ahmad, A. Shadi, *J. Nat. Fibers* **2020**, DOI 10.1080/15440478.2020.1745128.
- [27] A. U. Ude, R. A. Eshkoo, R. Zulkifili, A. K. Ariffin, A. W. Dzuraidah, C. H. Azhari, *Mater. Des.* **2014**, *57*, 298–305.
- [28] Y. Xue, S. Lofland, X. Hu, *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, DOI 10.3390/POLYM11030456.

- [29] J. GORDON COOK, *Handbook of Textile Fibres*, Woodhead Publishing, **1984**.
- [30] N. Vasanthan, in *Handb. Text. Fibre Struct.*, Elsevier, **2009**, pp. 232–256.
- [31] A. J. East, in *Handb. Text. Fibre Struct.*, Elsevier Ltd, **2009**, pp. 181–231.
- [32] S. C. Anand, in *Handb. Tech. Text.*, Elsevier, **2000**, pp. 95–129.
- [33] W. S. Sondhelm, in *Handb. Tech. Text.*, Elsevier, **2000**, pp. 62–94.
- [34] P. A. Smith, in *Handb. Tech. Text.*, Elsevier, **2000**, pp. 130–151.
- [35] R. E. Meierowitz, in *Act. Coatings Smart Text.*, Elsevier Inc., **2016**, pp. 159–177.
- [36] E. Shim, in *Smart Text. Coatings Laminates*, Elsevier, **2018**, pp. 11–45.
- [37] J. Dembický, *Fibres Text. East. Eur.* **2010**, *78*, 79–83.
- [38] T. Carey, S. Cacovich, G. Divitini, J. Ren, A. Mansouri, J. M. Kim, C. Wang, C. Ducati, R. Sordan, F. Torrisi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, DOI 10.1038/S41467-017-01210-2.
- [39] Z. Hassan, F. Kalaoglu, O. Atalay, *Text. Res. J.* **2020**, DOI 10.1177/0040517519897113.
- [40] G. B. Tseghai, B. Malengier, K. A. Fante, A. B. Nigusse, L. Van Langenhove, *Sensors* **2020**, *20*, 6910.
- [41] M. Tokarska, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 4093–4103.
- [42] C. Isaia, D. S. McNally, S. A. McMaster, D. T. Branson, *Text. Res. J.* **2019**, *89*, 445–460.
- [43] A. Asghar, M. R. Ahmad, M. F. Yahya, M. T. Ali, A. A. Ab Aziz, N. H. Abd Rahman, S. Z. U. Hassan, M. Kashif, *J. Ind. Text.* **2018**, *48*, 38–57.
- [44] “TIBTECH innovations: Metal properties comparison: electric conductivity, thermal conductivity, density, melting temperature,” **2018**.
- [45] L. Rattfält, M. Lindén, P. Hult, L. Berglin, P. Ask, *Med. Biol. Eng. Comput.* **2007**, *45*, 1251–1257.
- [46] J. Cho, J. Moon, K. Jeong, G. Cho, *Fibers Polym.* **2007**, *8*, 330–334.
- [47] Y. Atwa, N. Maheshwari, I. A. Goldthorpe, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3908–3912.
- [48] S. Y. Zhang, G. Guan, S. Jiang, H. Guo, J. Xia, M. D. Regulacio, M. Wu, K. W. Shah, Z. Dong, J. Zhang, M. Y. Han, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 21545–21551.
- [49] H. Shahariar, I. Kim, H. Soewardiman, J. S. Jur, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, DOI 10.1021/acsami.8b18231.
- [50] M. Ghahremani, M. Latifi, M. Babaei, *J. Ind. Text.* **2017**, *47*, 173–196.
- [51] M. Ghahremani, M. Babaei, M. Latifi, *J. Ind. Text.* **2016**, *46*, 530–548.
- [52] Z. Stempien, E. Rybicki, T. Rybicki, J. Lesnikowski, *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *224*, 714–725.
- [53] N. Karim, S. Afroj, S. Tan, K. S. Novoselov, S. G. Yeates, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1–10.
- [54] O. Nechyporchuk, J. Yu, V. A. Nierstrasz, R. Bordes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4793–4801.
- [55] H. Nakajima, *Proc. Japan Acad. Ser. B Phys. Biol. Sci.* **2010**, *86*, 884–899.
- [56] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15016–15021.
- [57] D. K. Subbiah, S. Balasubramanian, A. J. Kulandaisamy, K. Jayanth Babu, A. Das, J. B. B. Rayappan, Springer, Singapore, **2020**, pp. 1–42.
- [58] W.-H. Li, W.-H. Deng, G.-E. Wang, G. Xu, *EnergyChem* **2020**, *2*, 100029.
- [59] M. K. Smith, K. A. Mirica, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16759–16767.
- [60] G. B. Tseghai, D. A. Mengistie, B. Malengier, K. A. Fante, L. Van Langenhove, *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1881.

- [61] S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2077–2088.
- [62] J. D. Ryan, D. A. Mengistie, R. Gabrielsson, A. Lund, C. Müller, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 9045–9050.
- [63] A. Lund, S. Darabi, S. Hultmark, J. D. Ryan, B. Andersson, A. Ström, C. Müller, *Adv. Mater. Technol.* **2018**, *3*, 1800251.
- [64] G. B. Tseghai, B. Malengier, K. A. Fante, A. B. Nigusse, L. Van Langenhove, *Sensors (Switzerland)* **2020**, *20*, 1742.
- [65] M. G. Tadesse, D. A. Mengistie, Y. Chen, L. Wang, C. Loghin, V. Nierstrasz, *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 9591–9602.
- [66] S. Ghosh, S. Ganguly, S. Remanan, N. C. Das, *Compos. Sci. Technol.* **2019**, *181*, 107682.
- [67] Y. Liu, X. Zhao, X. Tuo, *J. Text. Inst.* **2017**, *108*, 829–834.
- [68] S. Maity, A. Chatterjee, B. Singh, & Atinder, P. Singh, A. P. Singh, *J. Text. Inst.* **2014**, *105*, 887–893.
- [69] J. Xu, D. Wang, L. Fan, Y. Yuan, W. Wei, R. Liu, S. Gu, W. Xu, *Org. Electron.* **2015**, *26*, 292–299.
- [70] “Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) 3.0-4.0% in H₂O, high-conductivity grade,” can be found under <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr/product/aldrich/655201>, **n.d.**
- [71] W. R. J. Wesley A. Wampler, Thomas F. Carlson, in *Rubber Compd.*, CRC Press, **2004**, pp. 248–293.
- [72] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *217*, 181–193.
- [73] N. D. GÜLTEKİN, *MARMARA Univ. J. Sci.* **2015**, *27*, 91–94.
- [74] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [75] S. K. Soni, B. Thomas, V. R. Kar, *Mater. Today Commun.* **2020**, *25*, 101546.
- [76] N. Gupta, S. M. Gupta, S. K. Sharma, *Carbon Lett.* **2019**, *29*, 419–447.
- [77] A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, K. Koziol, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 3661–3682.
- [78] A. Kausar, I. Rafique, B. Muhammad, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2016**, *55*, 1167–1191.
- [79] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne, *J. Non. Cryst. Solids* **2012**, *358*, 1859–1862.
- [80] B. S. Shim, W. Chen, C. Doty, C. Xu, N. A. Kotov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4151–4157.
- [81] P. Xue, K. H. Park, X. M. Tao, W. Chen, X. Y. Cheng, *Compos. Struct.* **2007**, *78*, 271–277.
- [82] J. Cui, S. Zhou, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 12273–12282.
- [83] C. Ye, J. Ren, Y. Wang, W. Zhang, C. Qian, J. Han, C. Zhang, K. Jin, M. J. Buehler, D. L. Kaplan, S. Ling, *Matter* **2019**, *1*, 1411–1425.
- [84] R. Rajkhowa, E. S. Gil, J. Kluge, K. Numata, L. Wang, X. Wang, D. L. Kaplan, *Macromol. Biosci.* **2010**, *10*, 599–611.
- [85] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science (80-.)*. **2004**, *306*, 666–669.
- [86] A. K. Geim, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 6966–6985.
- [87] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, M. C. Ng, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2018**, *19*, DOI 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [88] N. Cui, L. Sun, L. Bagas, K. Xiao, J. Xia, *Ore Geol. Rev.* **2017**, *91*, 1119–1129.
- [89] P. R. Buseck, O. Beyssac, *Elements* **2014**, *10*, 421–426.
- [90] G. R. J. Robinson, J. M. Hammarstrom, D. W. Olson, in *Crit. Miner. Resour. United States—Economic Environ. Geol. Prospect. Futur. Supply U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **2017**, pp. J1–J24.

- [91] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 272–279.
- [92] J. Phiri, P. Gane, T. C. Maloney, *Mater. Sci. Eng. B* **2017**, *215*, 9–28.
- [93] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science (80-.)*. **2008**, *321*, 385–388.
- [94] C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2045–2049.
- [95] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 902–907.
- [96] M. D. Stoller, S. Park, Z. Yanwu, J. An, R. S. Ruoff, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498–3502.
- [97] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458–2462.
- [98] O. Leenaerts, B. Partoens, F. M. Peeters, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 193107.
- [99] N. Ahammed, L. G. Asirvatham, S. Wongwises, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2016**, *123*, 1399–1409.
- [100] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, J. N. Coleman, *Langmuir* **2010**, *26*, 3208–3213.
- [101] J. N. Coleman, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 14–22.
- [102] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **2008**, *146*, 351–355.
- [103] J. H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, M. S. Fuhrer, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 206–209.
- [104] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, G. de With, *Powder Technol.* **2012**, *221*, 351–358.
- [105] X. Wan, Y. Huang, Y. Chen, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 598–607.
- [106] L. A. Falkovsky, *J. Phys. Conf. Ser.* **2008**, *129*, 012004.
- [107] A. Ambrosi, C. K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7150–7188.
- [108] C. Berger, *Science (80-.)*. **2006**, *312*, 1191–1196.
- [109] M. Sprinkle, M. Ruan, Y. Hu, J. Hankinson, M. Rubio-Roy, B. Zhang, X. Wu, C. Berger, W. A. De Heer, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 727–731.
- [110] H. Tan, D. Wang, Y. Guo, *Coatings* **2018**, *8*, 40.
- [111] A. Dathbun, S. Chaisitsak, *8th Annu. IEEE Int. Conf. Nano/Micro Eng. Mol. Syst. IEEE NEMS 2013* **2013**, 1018–1021.
- [112] M. Reinke, Y. Kuzminykh, P. Hoffmann, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 1604–1611.
- [113] M.-Y. Lin, W.-C. Guo, M.-H. Wu, P.-Y. Wang, T.-H. Liu, C.-W. Pao, C.-C. Chang, S.-C. Lee, S.-Y. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 221911.
- [114] E. S. Agudosi, C. Abdullah, A. Numan, N. M. Mubarak, M. Khalid, N. Omar, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2020**, *45*, 339–377.
- [115] N. Kurra, A. A. Sagade, G. U. Kulkarni, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3836–3842.
- [116] M. Saeed, Y. Alshammari, S. A. Majeed, E. Al-Nasrallah, *Mol. 2020, Vol. 25, Page 3856* **2020**, *25*, 3856.
- [117] J. Bin Wang, Z. Ren, Y. Hou, X. L. Yan, P. Z. Liu, H. Zhang, H. X. Zhang, J. J. Guo, *New Carbon Mater.* **2020**, *35*, 193–208.
- [118] R. Van Noorden, *Nature* **2012**, *483*, DOI 10.1038/483S32a.
- [119] Y. Lv, L. Yu, C. Jiang, S. Chen, Z. Nie, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13350–13354.
- [120] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R. N. K. Taylor, J. Röhrli, W. Peukert, *Carbon N. Y.* **2010**, *11*, 3196–3204.
- [121] V. León, M. Quintana, M. A. Herrero, J. L. G. Fierro, A. de la Hoz, M. Prato, E. Vázquez, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10936–10938.

- [122] M. Izhar Kairi, Sebastian Dayou, N. Izni Kairi, S. Abu Bakar, Brigitte Vigolo, A. Rahman Mohamed, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 15010–15026.
- [123] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature* **2009**, *458*, 872–876.
- [124] L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai, *Nature* **2009**, *458*, 877–880.
- [125] M. Alanyalıoğlu, J. J. Segura, J. Oró-Solè, N. Casañ-Pastor, *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 142–152.
- [126] A. M. Abdelkader, A. J. Cooper, R. A. W. Dryfe, I. A. Kinloch, *Nanoscale* **2015**, *7*, 6944–6956.
- [127] M. Choucair, P. Thordarson, J. A. Stride, *Nat. Nanotechnol.* **2009** *41* **2008**, *4*, 30–33.
- [128] X. Xin, G. Xu, T. Zhao, Y. Zhu, X. Shi, H. Gong, Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16377–16384.
- [129] J. N. Coleman, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3680–3695.
- [130] S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z.-T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1876–1881.
- [131] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 864–871.
- [132] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotechnol.* **2008** *39* **2008**, *3*, 563–568.
- [133] X. Zhang, A. C. Coleman, N. Katsonis, W. R. Browne, B. J. van Wees, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7539.
- [134] A. O'Neill, U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. Boland, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5422–5428.
- [135] B. Flick, C. E. Talsness, R. Jäckh, R. Buesen, S. Klug, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2009**, *237*, 154–167.
- [136] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, J. N. Coleman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3611–3620.
- [137] C. Yeon, S. J. Yun, K. S. Lee, J. W. Lim, *Carbon N. Y.* **2015**, *83*, 136–143.
- [138] B. Sohrabi, N. Poorgholami-Bejarpasi, N. Nayeri, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 3094–3103.
- [139] M. Poorsargol, M. Alimohammadian, B. Sohrabi, M. Dehestani, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *464*, 440–450.
- [140] A. M. Díez-Pascual, C. Vallés, R. Mateos, S. Vera-López, I. A. Kinloch, M. P. S. Andrés, *Soft Matter* **2018**, *14*, 6013–6023.
- [141] N. R. Tummala, A. Striolo, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1987–2000.
- [142] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K. S. Kim, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156–6214.
- [143] J. Liu, J. Tang, J. J. Gooding, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12435–12452.
- [144] V. Georgakilas, J. N. Tiwari, K. C. Kemp, J. A. Perman, A. B. Bourlinos, K. S. Kim, R. Zboril, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 5464–5519.
- [145] F. Farjadian, S. Abbaspour, M. A. A. Sadatlu, S. Mirkiani, A. Ghasemi, M. Hoseini-Ghahfarokhi, N. Mozaffari, M. Karimi, M. R. Hamblin, *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 10200–10219.
- [146] S. P. Economopoulos, G. Rotas, Y. Miyata, H. Shinohara, N. Tagmatarchis, *ACS Nano* **2010**, *4*, 7499–7507.
- [147] C. Kiang Chua, Martin Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3222–3233.
- [148] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340–7342.

- [149] M. Prato, Q. C. Li, F. Wudl, V. Lucchini, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *115*, 1148–1150.
- [150] J. Han, C. Gao, *Nano-Micro Lett* **2010**, *2*, 213–226.
- [151] C. Gao, H. He, L. Zhou, X. Zheng, Y. Zhang, *Chem. Mater* **2009**, *21*, 360–370.
- [152] *,† Dimitrios Tasis, ‡ Nikos Tagmatarchis, § and Alberto Bianco, || Maurizio Prato*, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- [153] S. Vadukumpully, J. Gupta, Y. Zhang, G. Q. Xu, S. Valiyaveetil, *Nanoscale* **2011**, *3*, 303–308.
- [154] J. Choi, K. Kim, B. Kim, H. Lee, S. Kim, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 9433–9435.
- [155] T. Amanda Strom, E. P. Dillon, C. E. Hamilton, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4097–4099.
- [156] L.-H. Liu, G. Zorn, D. G. Castner, R. Solanki, M. M. Lerner, M. Yan., *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5041–5046.
- [157] L.-H. Liu, M. M. Lerner, M. Yan, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3754–3756.
- [158] A. Cernat, S. J. Györfi, M.-B. Irimes, M. Tertiş, A. Bodoki, I.-E. Pralea, M. Suciuc, C. Cristea, *Electrochem. commun.* **2019**, *98*, 23–27.
- [159] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3324–3327.
- [160] S. Sarkar, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 673–682.
- [161] P. P. Brisebois, C. Kuss, S. B. Schougaard, R. Izquierdo, M. Siaj, *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 5849–5852.
- [162] X. Zhang, Y. Cong, B. Zhang, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 96721–96728.
- [163] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527–3533.
- [164] M. Quintana, A. Montellano, A. E. del R. Castillo, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt, M. Prato, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9330–9332.
- [165] X. Zhang, L. Hou, A. Crossen, A. C. Coleman, O. Ivashenko, P. Rudolf, B. J. van Wees, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17*, 8957–8964.
- [166] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17099–17101.
- [167] J. L. Bahr, J. Yang, D. V Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536–6542.
- [168] G. J. Wang, S. Z. Huang, Y. Wang, L. Liu, J. Qiu, Y. Li, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 728–733.
- [169] Z. Jin, T. P. McNicholas, C. J. Shih, Q. H. Wang, G. L. C. Paulus, A. J. Hilmer, S. Shimizu, M. S. Strano, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3362–3370.
- [170] W. Wu, N. V. Tsarevsky, J. L. Hudson, J. M. Tour, K. Matyjaszewski, T. Kowalewski, *Small* **2007**, *3*, 1803–1810.
- [171] H. Li, F. Cheng, A. M. Duft, A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14518–14524.
- [172] J. R. Lomeda, C. D. Doyle, D. V. Kosynkin, W.-F. Hwang, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206.
- [173] F. M. Koehler, A. Jacobsen, K. Ensslin, C. Stampfer, W. J. Stark, *Small* **2010**, *6*, 1125–1130.
- [174] Z. Sun, S. Kohama, Z. Zhang, J. R. Lomeda, J. M. Tour, *Nano Res.* **2010**, *32* **2010**, *3*, 117–125.
- [175] B. D. Ossofon, D. Bélanger, *Carbon N. Y.* **2017**, *111*, 83–93.
- [176] M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, S. Nutt, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 7098–7105.
- [177] T. Sainsbury, M. Passarelli, M. Naftaly, S. Gnaniyah, S. J. Spencer, A. J. Pollard, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4870–4877.
- [178] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339–1339.
- [179] Camille Petit, Mykola Seredych, T. J. Bandosz, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9176–9185.

- [180] J. P. Rourke, P. A. Pandey, J. J. Moore, M. Bates, I. A. Kinloch, R. J. Young, N. R. Wilson, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 3173–3177.
- [181] A. Dimiev, D. V. Kosynkin, L. B. Alemany, P. Chaguine, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2815–2822.
- [182] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, M. Chhowalla, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1058–1063.
- [183] A. Schedy, D. Quarthal, M. Oetken, *World J. Chem. Educ.* **2018**, *6*, 43–53.
- [184] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. B. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [185] S. Park, R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217–224.
- [186] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, M. Ohba, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 2929–2937.
- [187] † Athanasios B. Bourlinos, ‡ Dimitrios Gournis, *, † Dimitrios Petridis, § Tamás Szabó, § and Anna Szeri, § Imre Dékány*, *Langmuir* **2003**, *19*, 6050–6055.
- [188] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *Langmuir* **2008**, *24*, 10560–10564.
- [189] † Hannes C. Schniepp, ‡ Je-Luen Li, † Michael J. McAllister, † Hiroaki Sai, † Margarita Herrera-Alonso, § Douglas H. Adamson, † Robert K. Prud'homme, ‡ Roberto Car, † and Dudley A. Saville, † Ilhan A. Aksay*, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- [190] C. S. Griggs, V. F. Medina, *Access Sci.* **2016**, DOI 10.1036/1097-8542.YB150695.
- [191] S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 3019–3023.
- [192] S. Thakur, N. Karak, *Carbon N. Y.* **2015**, *94*, 224–242.
- [193] J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2213–2218.
- [194] Saswata Bose, Tapas Kuila, A. Kumar Mishra, N. Hoon Kim, J. Hee Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 9696–9703.
- [195] S. Nasimul Alam, N. Sharma, L. Kumar, S. N. Alam, **2017**, *6*, 1–18.
- [196] S. Pei, H.-M. Cheng, *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 3210–3228.
- [197] C. Kiang Chua, Martin Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43*, 291–312.
- [198] H. Wang, J. T. Robinson, X. Li, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9910–9911.
- [199] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang, R. B. Kaner, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3845–3852.
- [200] T. Zhou, F. Chen, K. Liu, H. Deng, Q. Zhang, J. Feng, Q. Fu, *Nanotechnology* **2011**, *22*, 045704.
- [201] O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson, S. T. Nguyen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 892–896.
- [202] Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1005–1012.
- [203] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4632–4638.
- [204] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, *Prog. Mater. Sci.* **2012**, *57*, 1061–1105.
- [205] W. Li, X. Z. Tang, H. Bin Zhang, Z. G. Jiang, Z. Z. Yu, X. S. Du, Y. W. Mai, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 4724–4730.
- [206] I. A. Vacchi, C. Spinato, J. Raya, A. Bianco, C. Ménard-Moyon, *Nanoscale* **2016**, *8*, 13714–13721.
- [207] N. Maslekar, P. B. Zetterlund, P. V. Kumar, V. Agarwal, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 3232–3240.

- [208] M. de Sousa, C. H. Z. Martins, L. S. Franqui, L. C. Fonseca, F. S. Delite, E. M. Lanzoni, D. S. T. Martinez, O. L. Alves, *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6*, 2803–2812.
- [209] A. Dhahri, E. Beyou, P. Alcouffe, A. Serghei, M. H. V. Baouab, *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *171*, 303–311.
- [210] S. Guo, J. Raya, D. Ji, Y. Nishina, C. Ménard-Moyon, A. Bianco, *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 4085–4092.
- [211] S. J. Saleem, M. Guler, *Electroanalysis* **2019**, *31*, 2187–2198.
- [212] F. Ma, J. Nian, C. Bi, M. Yang, C. Zhang, L. Liu, H. Dong, M. Zhu, B. Dong, *J. Solid State Chem.* **2019**, *277*, 9–16.
- [213] S. Guo, Y. Nishina, A. Bianco, C. Ménard-Moyon, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2020**, *59*, 1542–1547.
- [214] S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 3342–3347.
- [215] A. Ashori, H. Rahmani, R. Bahrami, *Polym. Test.* **2015**, *48*, 82–88.
- [216] I. A. Vacchi, J. Raya, A. Bianco, C. Ménard-Moyon, *2D Mater.* **2018**, *5*, 035037.
- [217] Q. Yang, X. Pan, K. Clarke, K. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 310–317.
- [218] C. Xu, X. Wang, J. Wang, H. Hu, L. Wan, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *498*, 162–167.
- [219] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7720–7721.
- [220] Y. Xu, Z. Liu, X. Zhang, Y. Wang, J. Tian, Y. Huang, Y. Ma, X. Zhang, Y. Chen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1275–1279.
- [221] H. J. Salavagione, M. A. Gómez, G. Martínez, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6331–6334.
- [222] Zhiqian Jia, Yan Wang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4405–4412.
- [223] J. Wu, G. Huang, H. Li, S. Wu, Y. Liu, J. Zheng, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 1930–1937.
- [224] Y. Zhang, Y. Zhu, G. Lin, R. S. Ruoff, N. Hu, D. W. Schaefer, J. E. Mark, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 3605–3611.
- [225] S. S. Abbas, G. J. Rees, N. L. Kelly, C. E. J. Dancer, J. V. Hanna, T. McNally, *Nanoscale* **2018**, *10*, 16231–16242.
- [226] Y. Matsuo, Y. Nishino, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1384–1390.
- [227] Y. Matsuo, T. Tabata, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 2875–2882.
- [228] Y. Matsuo, T. Fukunaga, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon N. Y.* **2004**, *42*, 2117–2119.
- [229] A. Guimont, E. Beyou, P. Alcouffe, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 4830–4837.
- [230] P. Eskandari, Z. Abousalman-Rezvani, H. Roghani-Mamaqani, M. Salami-Kalajahi, H. Mardani, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, *273*, 102021.
- [231] R. K. Layek, A. K. Nandi, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 5087–5103.
- [232] J. Han, Z. Dong, L. Hao, J. Gong, Q. Zhao, *Green Energy Environ.* **2021**, DOI 10.1016/j.gee.2021.03.010.
- [233] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228–240.
- [234] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 101–105.
- [235] K. Javed, C. M. A. Galib, F. Yang, C. M. Chen, C. Wang, *Synth. Met.* **2014**, *193*, 41–47.
- [236] A. Chatterjee, M. Nivas Kumar, S. Maity, *J. Text. Inst.* **2017**, *108*, 1910–1916.
- [237] J. Cao, C. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *405*, 380–388.
- [238] M. K. Yapici, T. Alkhidir, Y. A. Samad, K. Liao, *Sensors Actuators, B Chem.* **2015**, *221*, 1469–1474.

- [239] Y. A. Samad, Y. Li, S. M. Alhassan, K. Liao, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16935–16938.
- [240] M. Tas, Y. Altin, A. Bedeloglu, *J. Text. Inst.* **2019**, *110*, 67–73.
- [241] J. A. Moleon, A. Ontiveros-Ortega, E. Gimenez-Martin, I. Plaza, *Dye. Pigment.* **2015**, *122*, 310–316.
- [242] L. Ripoll, C. Bordes, P. Marote, S. Etheve, A. Elaissari, H. Fessi, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *397*, 24–32.
- [243] R. Li, Z. Wu, Y. Wangb, L. Ding, Y. Wang, *Biotechnol. Reports* **2016**, *9*, 46–52.
- [244] Y. J. Yun, W. G. Hong, W.-J. Kim, Y. Jun, B. H. Kim, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5701–5705.
- [245] I. A. Sahito, K. C. Sun, A. A. Arbab, M. B. Qadir, S. H. Jeong, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *130*, 299–306.
- [246] I. A. Sahito, K. C. Sun, A. A. Arbab, M. B. Qadir, Y. S. Choi, S. H. Jeong, *J. Power Sources* **2016**, *319*, 90–98.
- [247] Z. Lu, C. Mao, H. Zhang, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4265–4268.
- [248] N. Karim, S. Afroj, S. Tan, P. He, A. Fernando, C. Carr, K. S. Novoselov, *ACS Nano* **2017**, *11*, 12266–12275.
- [249] S. Afroj, N. Karim, Z. Wang, S. Tan, P. He, M. Holwill, D. Ghazaryan, A. Fernando, K. S. Novoselov, *ACS Nano* **2019**, *13*, 3847–3857.
- [250] D. Kowalczyk, W. Fortuniak, U. Mizerska, I. Kaminska, T. Makowski, S. Brzezinski, E. Piorkowska, *Cellulose* **2017**, *24*, 4057–4068.
- [251] H. Ba, G. Giambastiani, C. Pham-Huu, L. Truong-Phuoc, V. Papaefthimiou, C. Sutter, S. Pronkin, A. Bahouka, Y. Lafue, L. Nguyen-Dinh, *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 9771–9783.
- [252] S. Afroj, S. Tan, A. M. Abdelkader, K. S. Novoselov, N. Karim, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 2000293.
- [253] P. Schäl, I. Juhász Junger, N. Grimmelsmann, A. Ehrmann, *J. Coatings Technol. Res.* **2018**, *15*, 875–883.
- [254] N. Karim, M. Zhang, S. Afroj, V. Koncherry, P. Potluri, K. S. Novoselov, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 16815–16823.
- [255] H. Zhang, J. Zhao, T. Xing, S. Lu, G. Chen, *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, DOI 10.3390/polym11111774.
- [256] E. Barjasteh, C. Sutanto, D. Nepal, *Langmuir* **2019**, *35*, 2261–2269.
- [257] J. J. Park, W. J. Hyun, S. C. Mun, Y. T. Park, O. O. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 6317–6324.
- [258] X. Liu, Y. Zhou, W. Nie, L. Song, P. Chen, *J. Mater. Sci.* **2015**, *50*, 6113–6123.
- [259] K. K. Sadasivuni, A. Kafy, L. Zhai, H.-U. Ko, S. Mun, J. Kim, *Small* **2015**, *11*, 994–1002.
- [260] Abdullahil Kafy, K. Kumar Sadasivuni, Hyun-Chan Kim, Asma Akther, Jaehwan Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5923–5931.
- [261] R. Kabiri, H. Namazi, *J. Nanoparticle Res.* **2014**, *16*, 2474.
- [262] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51–87.
- [263] A. Pazat, Chemical Modification of Graphite-Based Derivates and Their Uses in Elastomer Nanocomposites, Université Claude Bernard Lyon 1, **2017**.
- [264] S. H. Huh, *Thermal Reduction of Graphene Oxide*, InTech New York, **2011**.
- [265] J. Bin Wu, M. L. Lin, X. Cong, H. N. Liu, P. H. Tan, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1822–1873.
- [266] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, M. A. Atieh, *Ceram. Int.* **2019**, *45*, 14439–14448.
- [267] F. Shafizadeh, A. G. W. Bradbury, *J. Appl. Polym. Sci.* **1979**, *23*, 1431–1442.

- [268] T. Haensel, A. Comouth, P. Lorenz, S. I.-U. Ahmed, S. Krischok, N. Zydziak, A. Kauffmann, J. A. Schaefer, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 8183–8189.
- [269] A. Pazat, E. Beyou, C. Barrès, F. Bruno, C. Janin, *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *396*, 902–911.
- [270] B. Roe, X. Zhang, *Text. Res. J.* **2009**, *79*, 1115–1122.
- [271] J. Leguy, A. Diallo, J. L. Putaux, Y. Nishiyama, L. Heux, B. Jean, *Langmuir* **2018**, *34*, 11066–11075.
- [272] H. Zhao, N. D. Heindel, *Pharm. Res.* **1991**, *8*, 400–402.
- [273] S. Vera-López, P. Martínez, M. P. San Andrés, A. M. Díez-Pascual, M. Valiente, *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *514*, 415–424.
- [274] S. Vadukumpully, J. Paul, S. Valiyaveetil, *Carbon N. Y.* **2009**, *47*, 3288–3294.
- [275] R. Cui, F. Zhu, *Trends Food Sci. Technol.* **2021**, *107*, 491–508.
- [276] M. Marx-Figini, *Angew. Makromol. Chemie* **1997**, *250*, 85–92.
- [277] S. Renouard, C. Hano, J. Doussot, J.-P. Blondeau, E. Lainé, *Mater. Lett.* **2014**, *129*, 137–141.
- [278] O. Harzallah, H. Benzina, J.-Y. Drean, *Text. Res. J.* **2010**, *80*, 1093–1102.
- [279] Z. Zupin, K. Dimitrovski, in *Woven Fabr. Eng.*, Sciyo, **2010**.
- [280] L. Xie, B. Shan, H. Xu, J. Li, Z. M. Li, Q. Zheng, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1*, 2406–2413.
- [281] P. Cataldi, L. Ceseracciu, A. Athanassiou, I. S. Bayer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 13825–13830.
- [282] S. Afroj, S. Tan, A. M. Abdelkader, K. S. Novoselov, N. Karim, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000293.
- [283] V. Desai, M. A. Shenoy, P. R. Gogate, *Chem. Eng. Process.* **2008**, *47*, 1451–1455.
- [284] M. T. Taghizadeh, H. Rad, R. Abdollahi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 1896–1904.
- [285] S. Trzciński, D. U. Staszewska, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *56*, 489–498.
- [286] R. H. Chen, J. R. Chang, J. S. Shyur, *Carbohydr. Res.* **1997**, *299*, 287–294.
- [287] M. R. Kasaai, J. Arul, G. Charlet, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, *15*, 1001–1008.
- [288] G. Rosace, V. Trovato, C. Colleoni, M. Caldara, V. Re, M. Brucale, E. Piperopoulos, E. Mastronardo, C. Milone, G. De Luca, M. R. Plutino, *Sensors Actuators, B Chem.* **2017**, *252*, 428–439.
- [289] G. Zhou, J. H. Byun, Y. Oh, B. M. Jung, H. J. Cha, D. G. Seong, M. K. Um, S. Hyun, T. W. Chou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 4788–4797.
- [290] V. Trovato, E. Teblum, Y. Kostikov, A. Pedrana, V. Re, G. D. Nessim, G. Rosace, *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *586*, 120–134.
- [291] F. Ke, F. Song, H. Zhang, J. Xu, H. Wang, Y. Chen, *Compos. Part B Eng.* **2020**, *200*, 108253.
- [292] Y. Wang, L. Zhang, Z. Zhang, P. Sun, H. Chen, *Langmuir* **2020**, *36*, 9443–9448.
- [293] L. Xu, H. Zhai, X. Chen, Y. Liu, M. Wang, Z. Liu, M. Umar, C. Ji, Z. Chen, L. Jin, Z. Liu, Q. Song, P. Yue, Y. Li, T. T. Ye, *Chem. Eng. J.* **2021**, *412*, DOI 10.1016/j.cej.2021.128639.
- [294] Wang Yu, Li Sisi, Yang Haiyan, Luo Jie, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 15328–15345.
- [295] Amélie Catheline, Cristina Vallés, Carlos Drummond, Luca Ortolani, Vittorio Morandi, Massimo Marcaccio, Matteo Iurlo, Francesco Paolucci, Alain Pénicaud, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5470–5472.
- [296] J. Chattopadhyay, A. Mukherjee, C. E. Hamilton, J. H. Kang, S. Chakraborty, W. Guo, K. F. Kelly, A. R. Barron, W. E. Billups, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5414–5415.
- [297] M. Abdelmouleh, S. Boufi, A. Ben Salah, M. N. Belgacem, A. Gandini, *Langmuir* **2002**, *18*, 3203–3208.
- [298] W. T. Grubb, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 3408–3414.

- [299] G. Pan, D. W. Schaefer, J. Ilavsky, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 287–293.
- [300] N. S. K. Gunda, M. Singh, L. Norman, K. Kaur, S. K. Mitra, *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 522–530.
- [301] H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 5051–5057.
- [302] R. A. Abramovitch, W. A. Hymers, J. B. Rajan, R. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1963**, *4*, 1507–1510.
- [303] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4490–4493.
- [304] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4467–4472.
- [305] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1978**, *17*, 522–524.
- [306] J. Leguy, Y. Nishiyama, B. Jean, L. Heux, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 412–420.
- [307] U. J. Kim, S. Kuga, *Thermochim. Acta* **2001**, *369*, 79–85.
- [308] A. F. Abdel-Magid, S. J. Mehrman, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 971–1031.
- [309] K. A. Schellenberg, *J. Org. Chem.* **2002**, *28*, 3259–3261.
- [310] L. H, S. T, S. J, H. O, N. J, *Carbohydr. Polym.* **2013**, *103*, 187–192.
- [311] F. Azzam, M. Galliot, J. L. Putaux, L. Heux, B. Jean, *Cellulose* **2015**, *22*, 3701–3714.