

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1**

**FACULTÉ DE TECHNOLOGIE**

**THÈSE**

**Présentée au Département de génie des procédés**

**Pour l'obtention du diplôme de**

**DOCTORAT**

**Domaine : Sciences et Technologie**

**Filière: Génie des Procédés**

**Option: Matériaux polymères**

**Par**

**OTMANI Lhadi**

**THÈME**

**DEVELOPPEMENT DE NOUVELLES APPROCHES DE FONCTIONNALISATION  
CHIMIQUE D'UN MINERAL DE STRUCTURE LAMELLAIRE : VERS LA  
REALISATION DE NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES.**

**Soutenue le ...../...../..... devant le Jury:**

<b>BENACHOUR. D</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFAS1</b>	<b>Président</b>
<b>DOUFNOUNE. R</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFAS1</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>HADDAOUI. N</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFAS1</b>	<b>Co-Rapporteur</b>
<b>MERZOUKI. A</b>	<b>Professeur</b>	<b>UFAS1</b>	<b>Examineur</b>
<b>DJIDJELLI. H</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A. Mira Bejaia</b>	<b>Examineur</b>
<b>REZGUI. F</b>	<b>Professeur</b>	<b>Univ. A. Mira Bejaia</b>	<b>Examineur</b>

## DEDICATES

This dissertation is dedicated to:

My parents

My Brothers and My Sisters

"Be water" Lhadi Otmani

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work have been realized at research unite of emergent materials (URME) of Ferhat ABBAS Sétif -1 university.

I would like to express my deepest appreciation to my supervisor, professor "DOUFNOUNE", who guided and supported me; I have benefited a lot from her wealth of knowledge and from being exposed to her excellent professionalism in the past years, thank you for everything.

I would like to thank professor "HADDADOU" for spending their precious time being my co-rapporteur and his help for my internship in France.

A particular acknowledgement to professor "Hamidouche" for his advices. I have greatly benefited a lot from his wisdom discussions.

I would like also to thank all members of URME and all colleagues in (valorization of polymers) laboratory for their friendship.

I am also grateful to all co-authors who revising my research papers.

Finally, I would like to thank all my friends.

---

# SOMMAIRE GÉNÉRAL

---

---

## I- PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

I.1	Introduction.....	6
I.2	Synthèse et fonctionnalisation du graphène et de ses dérivés.....	6
I.3	Les nanohybrides.....	28
I.4	Les nanocomposites polymères/oxyde de graphène et ses dérivés hybrides.....	32
I.5	Conclusions.....	38
I.6	Les objectifs du travail.....	38

## II-MATÉRIAUX ET MÉTHODES

II.1	Introduction.....	51
II.2	Matériaux utilisés.....	52
II.3	Préparation des substrats et des nanohybrides.....	55
II.4	Préparation des nanocomposites par le mélange en solution.....	62
II.5	Techniques de caractérisation expérimentale.....	63
II.6	Conclusions.....	69

## III- NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET NANOHYBRIDES

III.1	Introduction.....	73
III.2	Caractérisation des nanofeuillets d'OG et d'OG fonctionnalisé.....	73
III.3	Caractérisation des nanohybrides.....	87
III.4	La réduction chimique de l'OGSAg.....	90
III.5	Etat de dispersion des nanocharges.....	94
III.6	Conclusions.....	96

## IV- LES FILMS MINCES NANOCOMPOSITES

IV.1	Introduction.....	101
IV.2	Caractérisation du film PVAL/PSS.....	102
IV.3	Effet de la fonctionnalisation covalente des nanocharges sur la structure et la morphologie des nanocomposites.....	107
IV.4	Etude de la stabilité thermique du PVA/PSS/OG et de PVA/PSS/OGS.....	112
IV.5	Propriétés thermique du PVA/PSS/OGSAg et PVA/PSS/OGSrAg.....	114
IV.6	Propriétés morphologiques des nanocomposites.....	116
IV.7	Propriétés surfacique des films en nanocomposites.....	117
IV.8	Conclusions.....	119

## V- MODELISATION ET SIMULATION MOLÉCULAIRE DES MATÉRIAUX

V.1	Introduction.....	125
V.2	Définition de la dynamique moléculaire classique (DM).....	126

---

---

---

V.3	Simulation par la dynamique moléculaire: vers une meilleure compréhension de la physique dans les nanocomposites polymères/graphène.....	127
V.4	Méthodologie et principe de la dynamique moléculaire.....	127
V.5	Les conditions aux limites périodiques.....	128
V.6	Logiciel de calcul Matériaux Studio (module Discover).....	127
V.7	Protocole de génération des configurations initiales.....	127
V.8	Description du module Amorphous Cell.....	130
V.9	Minimisation d'énergies et optimisation de géométrie.....	131
V.10	Techniques numériques de dynamique moléculaire.....	131
V.11	Analyse des résultats théoriques obtenus.....	132
V.12	Conclusions.....	139

## **CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES**

---

---

# TABLE DES FIGURES

CHAPITRE I		
PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES		
Figure I.1.	a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite [3].....	7
Figure I.2.	Du graphite au graphène [7].....	7
Figure I.3.	Différentes voies d'obtention du graphène [17] .....	9
Figure I.4.	Exfoliation du graphite en solution [25] .....	11
Figure I.5.	Schéma d'obtention d'oxyde de graphène à partir du graphite [34].....	14
Figure I.6.	Différentes structures de l'OG proposé dans la littérature [33].....	16
Figure I.7.	Modèle structural proposé pour l'OG mettant en avant la présence de fonctions lactones (bleues), ester (rose); hydroxyles (noires), époxydes (rouges) et cétone (verte) [44].....	17
Figure I.8.	Images MET obtenues pour le graphène (à gauche) et l'OG (à droite). Les trous sont indiqués en bleu, les zones de carbones sp <sup>2</sup> en vert et les zones contenant des groupements oxygénés en rouge [45].....	17
Figure I.9.	Réduction chimique d'oxyde de graphène en graphène [54].....	19
Figure I.10.	Mécanisme de la réaction de réduction proposé pour la réduction d'époxyde par l'hydrazine [60].....	20
Figure I.11.	Réduction de l'oxyde de graphène OG avec différents réducteurs [56,57].....	20
Figure I.12.	Réduction d'OG en présences des défauts de trous sur la surface [61].....	21
Figure I.13.	Schéma général du greffage à partir d'un sel de diazonium avec un groupe fonctionnel R et de son contre-ion sur le graphène [68].....	22
Figure I.14.	Représentation schématique de la cycloaddition 1,3 dipolaire d'ylure d'azométhine sur le graphène [71].....	23
Figure I.15.	Représentation schématique de la cycloaddition d'aryne [78].....	24
Figure I.16.	Schéma récapitulatives montrant les méthodes usuelles des modifications chimiques du graphène par une fonctionnalisation covalente [85,86].....	24
Figure I.17.	Représentation schématique de la réaction de Diels-Alder entre un dérivé dihydronaphtalène (D1) et le graphène [87].....	25
Figure I.18.	Illustration de la polymérisation radicalaire in situ de styrène et d'acrylamide en présence de graphène [94].....	26
Figure I.19.	Représentation schématique de la synthèse OG-IONP-Au-PEG par une fonctionnalisation noncovalente. PEG polyéthylène glycol, IONP, AuNP [128].....	28
Figure I.20.	Schéma illustre la modification d'OGr-S par des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> [139]	30
Figure I.21.	Schéma illustration la préparation d'hybride OGS/Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> [140].....	31
Figure I.22.	A gauche l'image AFM de substrat de graphène sulfoné, à droite une illustration schématique de l'hybride Ag-AgBr/SG [142] .....	32

## CHAPITRE II

### MATÉRIÉLS ET MÉTHODES

Figure II.1.	Obtention du poly(alcool vinylique) par hydrolyse du poly(acétate de vinyle)[1].....	53
Figure II.2.	Polymérisation du styrène sulfonate en polystyrène sulfonate de sodium [2]...	54
Figure II.3.	Schématisation de la procédure de préparation de l'oxyde de graphite.....	57
Figure II.4.	Schématisation de la procédure d'exfoliation de l'oxyde de graphite en monocouches d'OG par ultrasonication.....	58
Figure II.5.	Représentation de mécanisme de décomposition d'un diazonium [6] .....	59
Figure II.6.	Représentation de mécanisme de jonction de l'acide 4-Amino-1-naphthalène sulfonique sur la surface de l'OG.....	60
Figure II.7.	Schéma des étapes de préparation des nanohybrides.....	61

## CHAPITRE III

### NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHENE ET NANOHYBRIDES

Figure III.1.	Spectres IRTF de (a) graphite et (b) l'oxyde de graphène.....	76
Figure III.2.	Spectres DRX de (a) graphite brut et (b) l'oxyde de graphène .....	77
Figure III.3.	Courbes ATG de (a) graphite et (b) l'oxyde de graphène.....	78
Figure III.4.	Spectres Infrarouges du (a) OG et (b) OGS.....	79
Figure III.5.	Spectres de diffraction des rayons-X de l'OG et de l'OGS.....	80
Figure III.6.	Courbes ATG et DTG de l'OGS.....	82
Figure III.7.	Courbes d'ATG de (a) l'OG et (b) l'OGS (OGS) .....	82
Figure III.8.	Spectres fluorescence de diffraction des rayons-X de (a) l'OG et (b) l'OGS.....	83
Figure III.9.	Spectres Raman de (a) l'OG et (b) l'OGS .....	84
Figure III.10.	Images MET obtenus pour (a) l'OG et (b) l'OGS avec les résultats EDS.....	86
Figure III.11.	Spectres de diffraction des rayons-X de (a) l'OGS et (b) l'OGSAg .....	88
Figure III.12.	(a) Analyse EDS de nanohybride OGSAg. (b) Image du MET obtenu de nanohybride (c) Histogrammes de la distribution des nanoparticules d'Ag sur le substrat SOG. ....	89
Figure III.13.	Thermogrammes d'ATG et ATD d'OGSAg .....	90
Figure III.14.	Spectres Infrarouge de (a) l'OGS et (b) l'OGS <sub>Ag</sub> .....	91
Figure III.15.	Spectres XRF de l'OGS, l'OGS <sub>Ag</sub> et l'OGS <sub>SrAg</sub> .....	92
Figure III.16.	Thermogrammes d'ATG de (a) OGS <sub>Ag</sub> et (b) OGS <sub>SrAg</sub> .....	93
Figure III.17.	Images AFM de (a) OGS <sub>Ag</sub> , (b) OGS <sub>SrAg</sub> et des images en 3D des nanohybrides.	94
Figure III.18.	Illustrations des états de dispersions des nanomatériaux (a) OG, (b) OGS, (c) OGS <sub>Ag</sub> et (d) OGS <sub>SrAg</sub> .....	95
Figure III.19.	Potentiel zêta de l'OG, l'OGS, l'OGS <sub>Ag</sub> et OGS <sub>SrAg</sub> .....	96

**CHAPITRE IV**  
**DES FILMS MINCES EN NANOCOMPOSITES**

Figure IV.1.	Spectre IRTF du PVA pur.....	102
Figure IV.2.	Spectre IRTF du PSS pur.....	103
Figure IV.3.	Spectres IRTF des films (a) PVA/PSS et (b) PVA/PSS/GLA.....	104
Figure IV.4.	Image MEB du film PVA/PSS/GLA, (b) Illustration schématique de mécanisme réticulation du mélange PVA/PSS/GLA .....	105
Figure IV.5.	Courbe DSC du mélange PVA/PSS/GLA.....	106
Figure IV.6.	Thermogrammes TG et DTG du mélange PVA/PSS/GLA.....	107
Figure IV.7.	Spectres infrarouges de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS.....	109
Figure IV.8.	Spectres UV-Visible de (a) PVA/PSS (b) PVA/PSS/OG et (c) PVA/PSS/OGS.....	110
Figure IV.9.	Images MEB des films (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS.....	111
Figure IV.10.	Courbes de DSC de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS.....	112
Figure IV.11.	Thermogrammes TG et DTG de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS.....	113
Figure IV.12.	Courbes de fusion des nanocomposites (a) PVA/PSS/OGSAg (b)PVA/PSS/OGSrAg.....	115
Figure IV.13.	Thermogrammes TG et DTG du (a) PVA/PSS/OGSAg et (b) PVA/PSS/OGSrAg...	116
Figure IV.14.	Images MEB des films (a) PVA/PSS/OGSAg et (b) PVA/PSS/OGSrAg.....	117
Figure IV.15.	Images des gouttes d'eau sur la surface des différents films.....	119

**CHAPITRE V**  
**MODELISATION ET ESSAYE DE SIMULATION**

Figure V.1.	Structures moléculaires des chaînes de polymères et de feuillet.....	130
Figure V.2.	Modèles théoriques de différents systèmes après l'équilibration structurelle et la stabilité de la densité à la fin de la simulation .....	133
Figure V.3.	Spectres de l'évolution de la densité et de la stabilité de la température du PVA/PSS après la simulation.....	134
Figure V.4.	Stabilité des différentes énergies du système PVA/PSS.....	134
Figure V.5.	Spectres de l'évolution de la stabilité de la densité (a)PVA/OG et (b) PVA/OGS	135
Figure V.6.	Différentes énergies des systèmes nanocomposites (a) PVA/OG et (b) PVA/SGO en fonction du temps de simulation DM.....	136
Figure V.7.	Energie des liaisons hydrogène des différents systèmes étudiés.....	139

---

## TABLE DES TABLEAUX

---

---

<b>CHAPITRE I</b>	
<b>PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	
Tableau I.1.	Résumé des différentes propriétés physico-chimiques du graphène..... 8
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>MATÉRIÉLS ET MÉTHODES</b>	
Tableau II.1.	Caractéristiques physiques du poly(alcool vinylique) [2]..... 53
Tableau II.2.	Caractéristiques physiques du polystyrène sulfonate de sodium [2]..... 54
Tableau II.3.	Caractéristiques physiques du graphite [2]..... 55
Tableau II.4.	Nomenclature et la composition des films nanocomposites élaborés par la méthode de mélange en solution..... 63
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHENE ET NANOHYBRIDES</b>	
Tableau III.1.	Résultats obtenus par DRX d'OG et d'OGS..... 81
Tableau III.2.	Analyse élémentaire d'OG et OGS..... 84
Tableau III.3.	Résultats de la spectroscopie Raman d'OG et d'OGS..... 84
Tableau III.4.	Analyse élémentaire d'OGS et d'OGSag..... 87
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>DES FILMS MINCES EN NANOCOMPOSITES</b>	
Tableau IV.1.	Tg et Tf de film nanocomposites..... 112
Tableau IV.2.	Les valeurs de l'angle de contact des différents films en fonction du temps..... 119
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>MODELISATION ET ESSAYE DE SIMULATION</b>	
Tableau V.1.	Systèmes construits avec leurs propriétés physiques..... 130
Tableau V.2.	Energies d'interactions de différents systèmes..... 137
Tableau V.3.	Différents types d'énergies des modèles simulés..... 139

---

## TABLE DES ABREVIATIONS

<b>GPa</b>	: Giga pascal	<b>3D</b>	: Tridimensionnel
<b>nm</b>	: Nanomètre	<b>2D</b>	: Bidimensionnelle
<b>TPa</b>	: Téra pascal	<b>V</b>	: Le vanadium
<b>CVD</b>	: Dépôt chimique en phase vapeur	<b>Ti</b>	: Le titane
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	: Permanganate de potassium	<b>Zn</b>	: Le zinc
<b>KClO<sub>3</sub></b>	: Chlorate de potassium	<b>OGS</b>	: Oxyde de graphène sulfoné
<b>OG</b>	: Oxyde de graphène	<b>OGr-S</b>	: Oxyde de graphène réduit et sulfoné
<b>HNO<sub>3</sub></b>	: Acide nitrique	<b>SnO<sub>2</sub></b>	: Le dioxyde d'étain,
<b>NaClO<sub>3</sub></b>	: Chlorate de sodium	<b>Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub></b>	: Nanoparticules de titanate de fer
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	: Peroxyde d'hydrogène	<b>SO<sub>3</sub>H</b>	: Groupe sulfonique
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Acide sulfurique	<b>ZnO</b>	: L'oxyde de zinc
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	: L'acide phosphorique	<b>AgNO<sub>3</sub></b>	: Nitrate d'argent
<b>NO<sub>2</sub></b>	: Le dioxyde d'azote	<b>MO</b>	: Methyl orange
<b>ClO<sub>2</sub></b>	: Le dioxyde de chlore	<b>PVA</b>	: Polyvinyl alcohol
<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	: Tétraoxyde de diazote	<b>PVAc</b>	: Poly (acétate de vinyle)
<b>EG</b>	: T'éthylène glycol	<b>PSS</b>	: Poly (4-styrène sulfonate de sodium)
<b>Å</b>	: Angstrom	<b>OH</b>	: Groupe hydroxlique
<b>NMP</b>	: N-méthylpyrrolidone	<b>COOH</b>	: Groupe carboxylique
<b>DMF</b>	: N, N-diméthylformamide	<b>IRTF</b>	: Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier
<b>THF</b>	: Tétrahydrofurane	<b>DRX</b>	: Diffraction des rayons-X
<b>DMSO</b>	: Diméthylsulfoxyde	<b>MET</b>	: Microscope électronique à transmission
<b>IRTF</b>	: Infrarouge a transformé de fourrier	<b>ATG</b>	: Analyse thermogravimétrique
<b>RMN</b>	: Résonance magnétique nucléaire	<b>DTG</b>	: Dérivés d'Analyse thermogravimétrique
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Eau distillé	<b>FRX</b>	: Spectroscopie de fluorescence des rayons X
<b>OGr</b>	: L'oxyde de graphène réduit	<b>AFM</b>	: Microscope à Force Atomique
<b>H<sub>2</sub>S</b>	: Sulfure d'hydrogène	<b>UV/VIS</b>	: Spectrométrie ultraviolet-visible
<b>LiAlH<sub>4</sub></b>	: L'hydrure de lithium et d'aluminium	<b>MEB</b>	: Microscope électronique à balayage
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	: Le tétrahydroborate de sodium	<b>DSC</b>	: Calorimétrie différentielle à balayage
<b>λ</b>	: Lamda (Longueur d'onde)	<b>OGSAg</b>	: Oxyde de graphène sulfoné décoré par Ag
<b>SOCl<sub>2</sub></b>	: Le chlorure de thionyle	<b>OGSrAg</b>	: Oxyde de graphène sulfoné réduit et décoré par Ag
<b>ODA</b>	: Octadécylamine	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	: Nitrate de sodium
<b>HCl</b>	: Acide chlorhydrique	<b>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	: Hydrazine
<b>PEG</b>	: Polyéthylène glycol	<b>H<sub>2</sub>NC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>SO<sub>3</sub>H</b>	: Acide 4-Amino-1-naphthalenesulfonic
<b>PAA</b>	: Polyallylamine	<b>NaOH</b>	: Hydroxyde de sodium
<b>PP</b>	: Polypropylène	<b>GLA</b>	: Glutaraldehyde

<b>PS</b>	: Polystyrène	<b>PVP</b>	: Polyvinylpyrrolidone
<b>AuNp</b>	: Nanoparticule d'or	<b>Tg</b>	: Température de transition Vitreuse
<b>NpsM</b>	: Nanoparticules de métal	<b>T<sub>f</sub></b>	: Température de fusion
<b>NpsOM</b>	: Nanoparticules d'oxyde de métal	<b>CO</b>	: Oxyde de carbone
<b>Ag</b>	: L'argent	<b>CO<sub>2</sub></b>	: Dioxyde de carbone
<b>Cu</b>	: Le cuivre	<b>DM</b>	: Dynamique moléculaire classique
<b>Co</b>	: Le cobalt	<b>UR</b>	: Unité de répétition
<b>Sn</b>	: L'étain	<b>NPT</b>	: Le nombre d'atomes, la pression et température
<b>Fe</b>	: Le fer	<b>NVT</b>	: Le nombre d'atomes, le volume et température
<b>Mg</b>	: Le magnésium	<b>NVE</b>	: Le nombre d'atomes, le volume et énergie
<b>Mn</b>	: Le manganèse	<b>Ps</b>	: Picoseconde
<b>Nb</b>	: Le niobium	<b>C</b>	: Carbone
<b>Au</b>	: L'or	<b>C=O</b>	: Groupe carbonyle
<b>Pd</b>	: Le palladium	<b>°C</b>	: Degré Celsius
<b>Pt</b>	: Le platine	<b>°C/min</b>	: Degré Celsius/min
<b>Ru</b>	: Le ruthénium	<b>g/ml</b>	: Gramme par millilitre
<b>Se</b>	: Le sélénium	<b>Cm</b>	: Centimètres
<b>Ba</b>	: Le baryum	<b>cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>S<sup>-1</sup></b>	: Centimètres carrés par voltseconde
<b>W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup></b>	: Watt par mètre-kelvin	<b>Tg</b>	: Transition vitreuse
<b>m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup></b>	: Mètre carré par gramme	<b>T<sub>f</sub></b>	: Température de fusion

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux nanocomposites ont suscité un intérêt remarquable aussi bien de la communauté scientifique qu'industrielle, il y a plusieurs années et a considérablement évolué pendant cette période tant dans sa composition que dans son application. Après avoir essentiellement servi au départ dans plusieurs domaines comme composite, les nanocomposites ont été de plus en plus intégrés dans les domaines d'applications hautement techniques. Face à cet accroissement de la diversité de ces matériaux avancés on exige beaucoup de ces nanocomposites notamment sur les propriétés, celles-ci changent de façon notable suivant les types d'interactions interfaciales entre les constituants. En effet, l'incorporation des nano-objets dans des structures polymères permet de modifier profondément les propriétés des matériaux, ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications [1].

Des nanocharges comme le carbone ou ses dérivés ont été largement utilisées comme renforts pour la fabrication des nanocomposites de hautes performances. Le graphène est souvent utilisé comme nanocharge pour les polymères, cependant, l'obtention en grande quantité de ce dernier reste difficile. Très récemment quelques méthodes efficaces ont été développées pour la production des nanofeuillets de graphène sous forme de poudre agglomérée. Grâce à ces méthodes, les nanofeuillets de graphène sont produits par une exfoliation directe du graphite naturel ou bien une exfoliation/réduction d'oxyde de graphite. L'oxyde de graphite est couramment utilisé comme un matériau de départ pour la production des nanofeuillets d'oxyde de graphène ou de graphène. En effet, les nanofeuillets d'oxyde de graphène peuvent être préparés en exfoliant l'oxyde de graphite dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique à l'aide d'une dispersion par sonication. L'oxyde de graphène obtenu est électriquement isolant et thermiquement instable en raison de la présence de groupes oxygénés sur les deux faces du feuillet formés au cours du procédé d'oxydation [2].

Les phénomènes physico-chimiques mis en jeu à la surface du graphène et/ou ses dérivés sont relativement importants pour l'élaboration des nanocomposites de qualité élevée. Des recherches sont en cours de développement pour résoudre les problèmes liés à la dispersion et la distribution de ces nanocharges à la fois dans les solvants organiques et les matrices polymères. En effet, la fonctionnalisation, en utilisant des alternatives nouvelles, peuvent être la solution la plus adéquate pour élargir leurs champs d'applications comme des nanocharges de renforcement pour les polymères thermoplastiques [3].

En raison de leur texture en poudre avec une grande surface spécifique l'idée est très vite apparue d'associer des fonctions organiques/inorganiques avec le graphène et/ou ses dérivés, à travers des

liaisons covalentes ou non-covalentes [4]. Dans le même ordre d'idée une première partie de ce projet de thèse a été réalisée en développant des substrats de graphène fonctionnalisés. Ainsi, les réactions de substitution et d'addition misent en jeu dans ce volet de travail vont jouer un rôle non négligeable sur le comportement global des nanocomposites élaborés.

D'autre part, la possibilité de traiter certains polymères thermoplastiques dans des solvants organiques, ainsi que la potentialité d'exfolier l'oxyde de graphène et ses dérivés dans les mêmes solvants organiques, ouvrent la voie vers l'utilisation des mélanges en solution, en utilisant des solvants appropriés, pour la fabrication des nanocomposites [5]. De ce fait, une partie de ce travail a été orientée vers l'utilisation de la technique de mélange en solution suivie par l'approche coulée-évaporation pour l'élaboration des films nanocomposites de qualités.

L'étude s'appuie sur des mélanges binaires constitués d'une phase majoritaire de poly(alcool vinylique) (PVA) et d'une phase minoritaire de polystyrène sulfonate de sodium (PSS). Des films nanocomposites ont été alors élaborés par la dispersion des nanohybrides d'oxyde de graphène (OG) dans le mélange PVA/PSS. Il faut bien comprendre que, malgré un aspect souvent semblable, chaque produit, de part sa composition, est fondamentalement différent de l'autre et ne peuvent pas être utilisés aux mêmes fins, de la même façon qu'il ne viendrait à personne l'idée d'employer les dérivés d'oxyde de graphène pour le même objectif, quoique la combinaison de ces derniers avec le mélange de polymère ouvre un volet intéressant dans l'application notamment en tant que des systèmes membranaires.

La thèse comporte deux parties essentielles, une partie dédiée à la préparation de l'oxyde de graphène et ses dérivés et une deuxième partie qui aborde les nanocomposites. Pour ce qui concerne la répartition des chapitres nous avons essayé de montrer que chaque chapitre traite un seul phénomène relatif à une étude menée dans ce projet de thèse :

Dans le **premier chapitre** une synthèse bibliographique portant sur le développement des nanoobjets en particuliers l'OG et ses dérivés, ces derniers ont été l'enjeu majeur de la communauté scientifique. Les types de fonctionnalisation ont été abordés aussi dans cette synthèse bibliographique. Ensuite nous avons mis le point sur le domaine des nanocomposites à base de polymères et d'oxyde de graphène et ses dérivés. La synthèse bibliographique porte aussi essentiellement sur des articles récents afin que le lecteur puisse s'informer de chacun de ces notions de base en termes d'interactions et de compatibilisation d'une manière à acquérir une très bonne maîtrise du domaine des nanocomposites avancés.

Le **second chapitre** traite de façon très claire les méthodes de synthèse et de préparation des matériaux étudiés. Dans ce chapitre nous avons exposés les modes opératoires suivis pour réaliser

l'ensemble de l'expérimental de ce travail de thèse. Aussi dans ce deuxième chapitre nous nous sommes focalisés de présenter les méthodes d'oxydation et de dispersion de l'oxyde de graphène, ensuite nous avons mis le point sur la fonctionnalisation covalente par la sulfonation. La méthode solvothermale est aussi utilisée dans cette étude afin de réaliser le dépôt des nanoparticules d'argent sur l'OG. Pour ce qui concerne l'élaboration des films nanocomposites nous avons utilisés la technique de mélange en solution suivie par l'approche coulée-évaporation sur un substrat en verre. Dans ce chapitre et afin de rendre compte de l'efficacité de ces modes opératoires suivis, nous avons détaillés les différentes méthodes de caractérisation réalisées.

Dans le **troisième chapitre** nous avons fait le point sur l'objectif principal qui est donc l'exploration de nouvelles stratégies de fonctionnalisation covalente et non-covalente par des molécules organiques et des nanoparticules métalliques sur les feuillets d'OG. L'objectif premier étant d'améliorer la dispersion et la distribution de ces nanocharges au sein des polymères et de même la compatibilité avec le mélange PVA/PSS. Cependant, nous sommes allés à élucider l'idée de greffer des fonctions sulfoniques sur la surface de l'OG puis d'y adsorber des nanoparticules d'Ag sur l'OGS.

Dans le **quatrième chapitre** seront exposés et discutés les principaux résultats relatives aux nanocomposites, notre objectif dans ce chapitre n'est pas de réaliser un résumé exhaustif de mode de préparation de ces nanocomposites, mais de montrer l'étendue du chemin parcouru pour assurer de meilleures adhésions interfaciales au niveau de l'interface matrices/nanocharges en nous appuyant toujours sur les types de fonctionnalisation réalisées bien sûr en gardant dans l'esprit les propriétés finales de ces nanocomposites.

Dans le **cinquième chapitre** seront abordés l'étude des interactions entre les constituants des nanocomposites par le biais de la dynamique moléculaire. Notons que nous avons enregistré un manque énorme de travaux et d'ouvrages qui font le point sur des connaissances à ce jour des mécanismes d'interactions dans des structures aussi complexes que les systèmes étudiés. A cet effet nous avons essayé de mener une étude numérique par la dynamique moléculaire classique afin de dévoiler les phénomènes d'interactions entre les constituants des nanocomposites. Enfin, il faut signaler qu'aucune étude semblable n'a été menée sur la question. Dans ce chapitre sera discutée l'influence des interactions entre les différents composants des systèmes nanocomposites sur les états de dispersion et de distribution.

A l'issue de ces cinq chapitres, seront exposées les conclusions et les perspectives d'éventuels futurs projets.

## Références de l'introduction

- [1] M. Sandrine, Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites, *Thèse de doctorat*, Université de Savoie de Lyon, France, 2003.
- [2] V. Alexandre, Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules, *Habilitation à Diriger les Recherches*, Université de Caen Basse-Normandie, France, 2012.
- [3] E. A. Mounir, Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, *Thèse de doctorat*, Université Mohammed V-AGDAL Faculté des Sciences de Rabat, Maroc, 2012.
- [4] D. Abdelwaheb, Synthèse et caractérisation de nanocomposites conducteurs à base de “graphène” et de polysaccharides, *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard de Lyon, France et l'Université de Monastir, Tunisie, 2017.
- [5] G. Anaëlle, Matériaux hybrides organique-inorganique à base de résine et de particules d'oxydes : application dans les panneaux photovoltaïques, *Thèse de doctorat*, Université de Bordeaux, France, 2014.

# CHAPITRE I

---

## PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

---

---

# CHAPITRE I

## PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

---

I.1	Introduction.....	6
I.2	Synthèse et fonctionnalisation du graphène et de ses dérivés.....	6
I.2.1	<b>Du graphite au graphène un avenir prometteur.....</b>	<b>6</b>
I.2.1.1	<i>Le graphène.....</i>	<i>7</i>
I.2.1.2	<i>Propriétés physico-chimiques du graphène.....</i>	<i>8</i>
I.2.1.3	<i>Le graphite est un matériau isotrope.....</i>	<i>8</i>
I.2.1.4	<i>Le graphite en suspension.....</i>	<i>10</i>
I.2.2	<b>L'oxyde de graphène.....</b>	<b>10</b>
I.2.2.1	<i>Exfoliation du graphite par l'oxydation (du graphite à l'oxyde de graphène) .....</i>	<i>10</i>
I.2.2.2	<i>Structure et modèle d'une forme idéale d'OG.....</i>	<i>15</i>
I.2.2.3	<i>Propriétés physiques et réactivité de la surface d'OG.....</i>	<i>18</i>
I.2.3	<b>La réduction chimique de l'oxyde de graphène.....</b>	<b>18</b>
I.2.4	<b>Fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène.....</b>	<b>21</b>
I.2.4.1	Fonctionnalisation covalente.....	21
I.2.4.1.A	<i>Addition des radicaux libres au graphène.....</i>	<i>22</i>
I.2.4.1.B	<i>Addition des diénophiles au graphène (cycloaddition).....</i>	<i>22</i>
I.2.4.1.C	<i>Attachement covalent avec les fonctionnalités de l'oxyde de graphène. ....</i>	<i>25</i>
I.2.4.1.D	<i>Les réactions d'amidation.....</i>	<i>25</i>
I.2.4.1.E	<i>Les réactions d'estérification et de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes.....</i>	<i>26</i>
I.2.4.2	Fonctionnalisation non-covalente de l'oxyde de graphène.....	26
I.2.4.2.A	<i>Les interactions <math>\pi</math>-<math>\pi</math>.....</i>	<i>27</i>
I.2.4.2.B	<i>Les interactions cation-<math>\pi</math>.....</i>	<i>27</i>
I.2.4.2.C	<i>Les interactions <math>\pi_{\text{cation}}</math>-<math>\pi</math>.....</i>	<i>27</i>
I.2.4.2.D	<i>Les interactions anion-<math>\pi</math>.....</i>	<i>28</i>
I.3	<b>Les nanohybrides.....</b>	<b>28</b>
I.3.1	<b>Stratégie de préparation des nanohybrides.....</b>	<b>29</b>
I.3.2	<b>Les nanohybrides à base d'OG sulfoné et d'oxydes métalliques).....</b>	<b>29</b>
I.4	<b>Les nanocomposites polymères/oxyde de graphène et ses dérivés hybrides.....</b>	<b>32</b>
I.4.1	<b>Le poly (alcool vinylique) (PVA).....</b>	<b>33</b>
I.4.2	<b>Modification du PVA par réticulation.....</b>	<b>34</b>
I.4.2.A	<i>Réticulation par rayonnement.....</i>	<i>34</i>
I.4.2.B	<i>Réticulation physique.....</i>	<i>34</i>
I.4.2.C	<i>Réticulation chimique.....</i>	<i>34</i>
I.4.3	<b>Les mélanges PVA/polymères sulfonés.....</b>	<b>35</b>
I.4.4	<b>Les nanocomposites à base de PVA et d'OG.....</b>	<b>36</b>
I.5	<b>Conclusions.....</b>	<b>38</b>
I.6	<b>Les objectifs du travail.....</b>	<b>38</b>
	<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>40</b>

---

## CHAPITRE I

### PRÉSENTATION GÉNÉRALE ET DONNÉES BIBLIOGRAPHIQUES

#### I.1. Introduction

Cette revue bibliographique présente dans un premier temps un résumé sur la recherche menée jusqu'à ce jour sur le graphène et ses dérivés, leurs propriétés ainsi que les méthodes les plus communs de préparation. La réactivité chimique du graphène et de l'oxyde de graphène (OG) en passant par les réactions sur les dérivés d'OG sont aussi discutées, la fonctionnalisation covalente d'OG (incluant l'addition des radicaux libres, la cycloaddition, l'amidation et l'estérification) et la fonctionnalisation non-covalente (basé sur les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques). L'effet de la fonctionnalisation sur la stabilité et la dispersion du graphène et ses dérivés dans les solvants organiques et les matrices polymères a été aussi examiné.

D'autant plus, la synthèse des nanohybrides organiques-inorganiques a été également présentée, une attention particulière a été accordée aux hybrides basés sur les fonctions sulfonées et les particules métalliques. Dans un deuxième temps, une revue générale a été dédiée à l'utilisation d'OG et ses dérivés comme nanocharges de renforcement pour la préparation des nanocomposites. Enfin, les techniques d'élaboration des nanocomposites en particulier ceux à matrice polyvinyle alcool (PVA), via l'approche de mélange en solution a été décrites. Cette méthode est considérée comme l'approche fondamentale de cette deuxième partie en vue de son intérêt pour ce travail de thèse.

#### I.2. Synthèse et fonctionnalisation du graphène et de ses dérivés

##### I.2.1. Du graphite au graphène un avenir prometteur

A l'œil nu le graphite se présente sous forme d'une poudre noire très fine, il est considéré comme un matériau minéral [1]. Il a été utilisé depuis l'époque préhistorique comme colorant décorative, ensuite depuis des siècles comme outil d'écriture et de dessin. Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression atmosphérique et à température ambiante, sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [2]. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35 Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles [Figure I.1]. Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons inter-planaires sont de type van der Waals (liaisons faibles) ce qui rend le graphite facile à effeuiller [3].

Le carbone a une structure tétravalente où, dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Le quatrième électron de valence forme des liaisons  $\pi$  faiblement localisées avec ses voisins du même plan, ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite mais essentiellement à l'intérieur d'un plan. La configuration en flocon de graphite est constituée de l'agencement des plans hexagonal sous forme d'anneaux un feuillet isolé du graphite est appelé « graphène », ces feuillets ont une configuration d'une hybridation  $sp^2$  de carbone ainsi une délocalisation des électrons  $\pi$ .

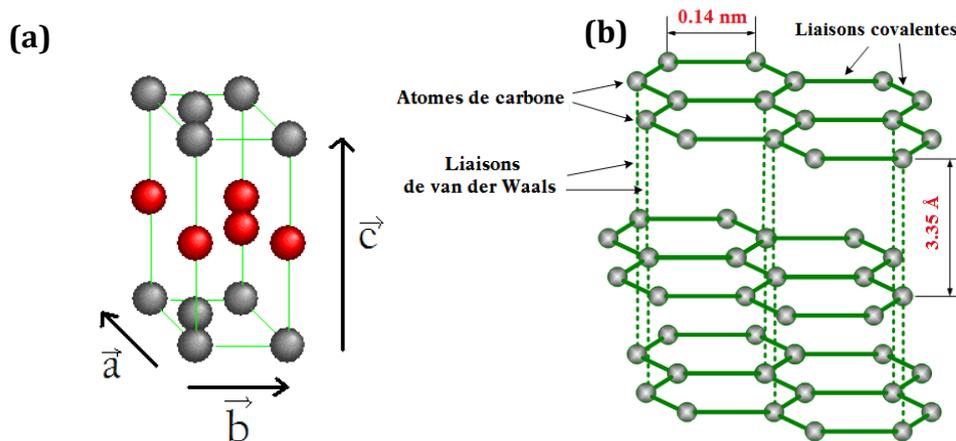


Figure I.1. a) Maille hexagonale et b) Structure lamellaire du graphite [3]

#### I.2.1.1. Le graphène

Le graphène nanofeuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Geim et Konstantin [4–6], aussi ils ont réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite et aussi par méthode du « scotch ». Le graphène se présente comme un matériau 2D parfait et suscite un grand intérêt dans le monde scientifique depuis plusieurs années [Figure I.2]. Cependant, le graphène pur est insoluble dans les solvants organiques et a tendance à s'agglomérer en graphite dans des solutions aqueuses. La modification des feuillets de graphène semble donc nécessaire non seulement pour ajuster ses propriétés, mais aussi pour faciliter sa dispersion dans les polymères.

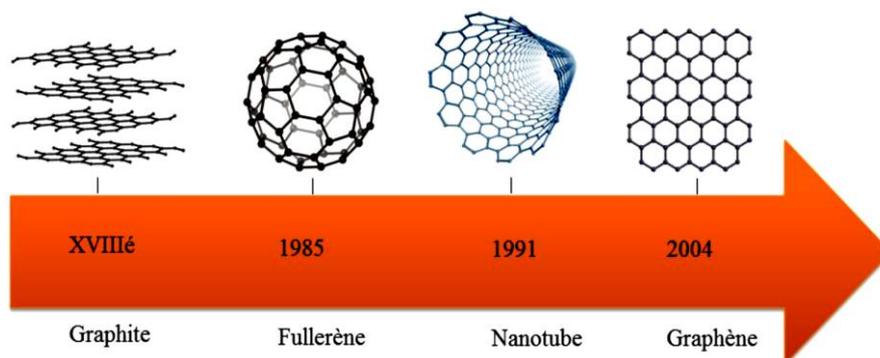


Figure I.2. Du graphite au graphène [7]

### I.2.1.2. Propriétés physico-chimiques du graphène

Depuis sa découverte le graphène a joué un rôle très important dans le développement de plusieurs domaines, avec ses propriétés exceptionnelles il a attiré l'attention de la communauté scientifique. Les attentes autour de ce matériau ont été focalisées beaucoup plus sur les propriétés physico-chimiques comme la réactivité surfacique, la conductivité électronique et la résistance mécanique [Tableau I.1].

Avec ses remarquables propriétés le graphène est aussi considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré). Cependant ceci ne peut pas exclure le fait que la qualité du graphène varie en fonction de sa méthode de préparation ainsi que de la présence de défauts résiduels dans sa structure, qui peuvent également modifier ses propriétés intrinsèques [8].

Tableau I.1. Résumé des différentes propriétés physico-chimiques du graphène

Propriétés du graphène	Référence
Une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres	[9]
Il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module de Young voisin de $\sim 1000$ GPa et une limite à la rupture de 130 GPa	[10]
Son module d'élasticité est élevé de l'ordre de $\sim 0,25$ TPa	[11]
Une grande conductivité thermique $\sim 5\,000$ W.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> par rapport au cuivre qui a pour valeur 400 W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	[12]
Une surface spécifique théorique de $\sim 2\,630$ m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>	[13]
Une conductivité électrique supérieure à 2.10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	[14,15]
Une stabilité thermique remarquable et un point de fusion supérieur à 3000 °C	[16]

### I.2.1.3. Le graphite est un matériau isotrope

En fonction du domaine d'application et/ou des disciplines des chercheurs, la conception et l'élaboration de dispositifs ou matériaux à l'échelle nanométrique ont suivi historiquement deux voies diamétralement opposées qui sont :

- ✚ La démarche, dite « **Top-down** » ou descendante issue de la microélectronique, consiste à miniaturiser les systèmes actuels en optimisant les outils d'investigation,

d'analyse et les technologies existantes, afin de passer de l'objet centimétrique, millimétrique ou bien micrométrique à un objet de dimensions nanométriques;

- ✚ La démarche inverse, qualifiée de « **Bottom-up** » ou ascendante issue couramment des disciplines de la chimie, consiste à construire des nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat. L'assemblage ou le positionnement de ces « briques » s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure doit être complètement maîtrisée.

Actuellement, ces deux méthodes principales ont été utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : cependant la méthode « **Bottom-up** » c'est la croissance du feuillet supportée sur un substrat et la méthode « **Top-Down** » c'est la formation d'une poudre de graphène à partir d'un précurseur noté le graphite [17].

Dans le même ordre d'idées il a été reporté que les techniques d'obtention du graphène les plus utilisées sont le clivage micromécanique [18], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [19,20], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [21], l'ouverture de nanotubes de carbone [22], et plus récemment la pyrolyse à partir de la biomasse [23] et la technique la réduction des feuillets de graphite oxydé [Figure I.3] [24].

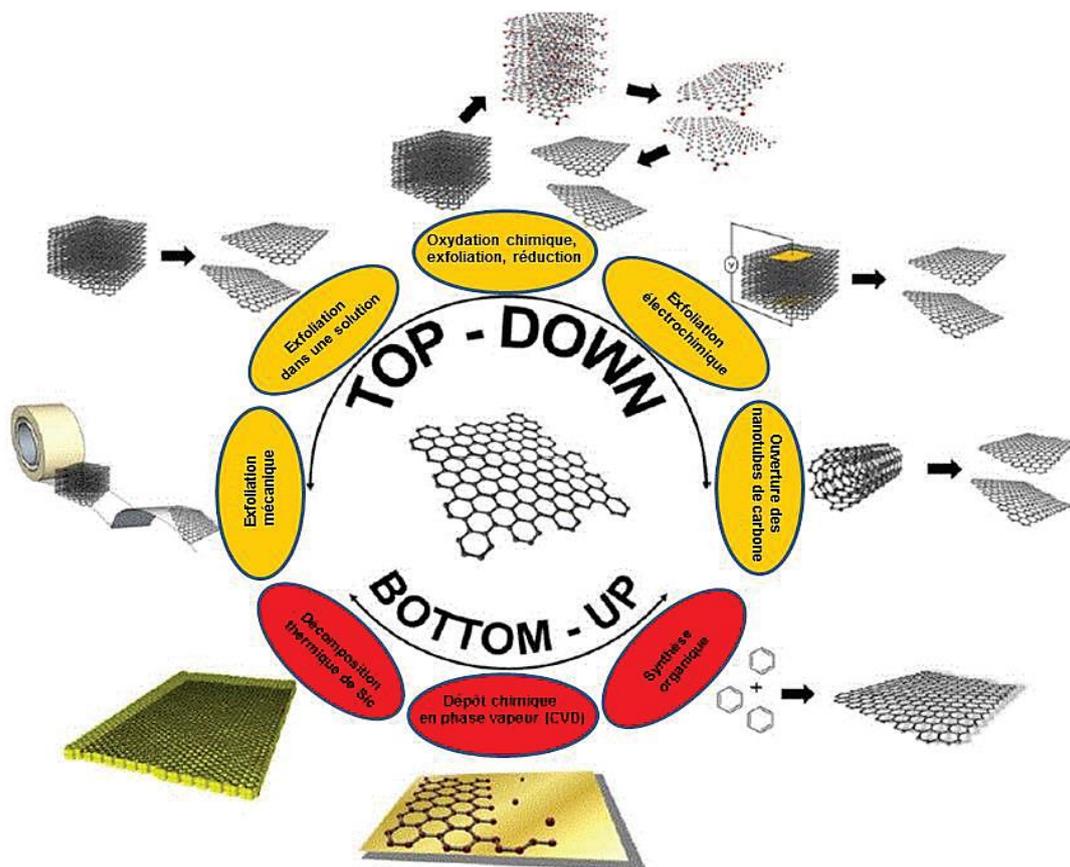


Figure I.3 : Différentes voies d'obtention du graphène [17]

Dans le cadre de la dernière technique nous nous intéressons plus particulièrement à la méthode chimique, en pratique l'oxydation et la réduction autrement dit l'exfoliation du graphite en solution. Nous décrirons dans la partie qui suit les méthodes et les étapes qui ont été adoptées pour préparer de l'oxyde de graphène et le graphène. Nous citerons quelques travaux de recherches anciens et plus récents afin d'avoir un aperçu sur les modifications et les améliorations qui ont été apportées au développement de ces méthodes chimiques.

#### *1.2.1.4. Le graphite en suspension*

La forme 3D de graphite engendrée par la superposition des feuillets de graphène liées par des interactions de type van der Waals peut être détruite par un traitement physique ou bien chimique. Les faibles forces existantes sont à l'origine de la tendance des feuillets à glisser les uns sur les autres, ce qui facilite son exfoliation dans un solvant approprié. Cependant, ces feuillets sont inertes et insolubles dans les solvants organiques car ils se réagrègent par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , ce qui rendent la dispersion de ces derniers quasiment impossible (nulle). A cet effet l'oxydation est un moyen pour remédier à cette difficulté.

Le traitement de la poudre de graphite par des réactifs chimiques notamment des oxydants forts tels que le  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ , est une étape importante pour perturber la structure ordonnée cristallographique du graphite, ce dernier subi un endommagement par la création des défauts structurelles suite à l'insertion de groupements hydroxyle, aldéhyde, cétone, dans la surface basale et des groupements carbonyles et carboxyle sur la surface latérale. La fonctionnalisation des feuillets de graphène est fortement liée aux processus de production. Mais à ce jour, la plupart des travaux de recherches ont porté sur l'oxyde de graphène (OG), qui est la forme la plus simple du graphène modifié chimiquement de manière covalente dont il pouvait être utilisé pour produire le graphène fonctionnalisé. Les fonctions ancrées sur la surface du graphène le rend dispersible à la fois dans des solvants organiques et inorganiques mais aussi dans les polymères [25].

### **1.2.2. L'oxyde de graphène (OG)**

#### *1.2.2.1. Exfoliation du graphite par l'oxydation (du graphite à l'oxyde de graphène)*

La préparation de l'oxyde de graphite par les méthodes chimiques en solution implique fréquemment l'utilisation des solvants polaire dans le but d'avoir une solution homogène [Figure I.4]. Le processus de dispersion de la poudre dans un acide fort permet aussi aux substances oxydantes de s'insérer entre les empilements de feuillets du graphite. L'action de traitement du graphite par des agents oxydants forts génère en pratique des fonctions oxygénées, le mécanisme de réaction consiste à affaiblir les liaisons van der Waals en

intercalant des espèces chimiques dans l'espace intercouche du graphite, cependant, la présence de celles-ci perturbe la conjugaison  $\pi$ , faisant en sorte que l'oxyde de graphite devient un isolant, en contrepartie sa dispersion en solvant est réalisable étant donné que les espèces oxygénées sont négativement chargées et présentent une répulsion électrostatique, résultant en une grande solvation [25].

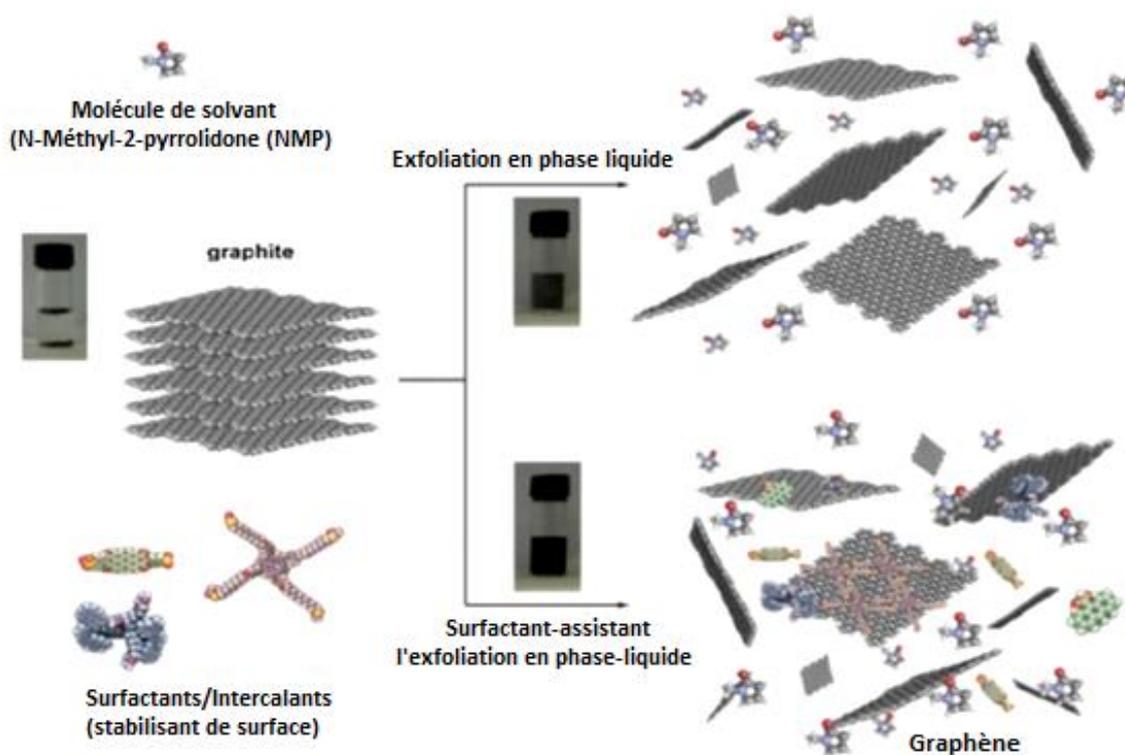
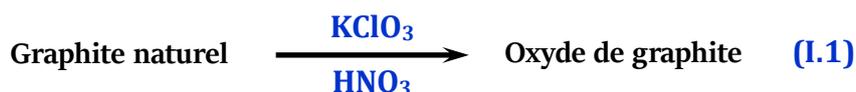


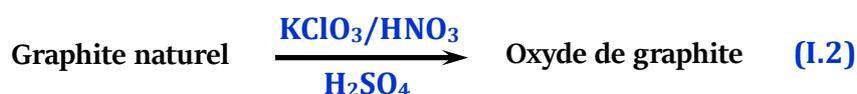
Figure I.4. Exfoliation du graphite en solution [25]

Le traitement chimique du graphite a vu le jour pour la première fois par Schafhaeutl en 1840 [26] et Brodie en 1859 [27]. Typiquement, l'oxydation de graphite a été réalisée en présence d'un mélange de chlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ) dans l'acide nitrique fumant ( $\text{HNO}_3$ ), le traitement a duré quatre jours sous une température de  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Aussi, Brodie a remarqué que le produit était soluble dans l'eau pure et en milieu basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son produit.



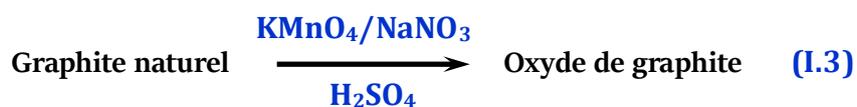
En 1898 Staudenmaier [28] a amélioré la procédure de Brodie en modifiant la façon d'ajouter les réactifs pour rendre le processus moins dangereux. Contrairement à la procédure de Brodie, Staudenmaier a ajouté le chlorate de potassium ( $\text{KClO}_3$ ) ou le chlorate de sodium ( $\text{NaClO}_3$ ) par petites doses tout au long de la réaction pour éviter les dangers liés à

l'exothermie de la réaction. Aussi, il a additionné l'acide sulfurique pour garder le milieu à pH très acide. Cette simple modification lui a permis d'obtenir de l'oxyde de graphite ayant des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie.



Les méthodes de Brodie et de Staudenmaier utilisent toutes deux le chlorate de potassium  $\text{KClO}_3$  et l'acide nitrique fumant  $\text{HNO}_3$  comme réactifs. L'acide nitrique est un agent oxydant commun et est connu pour réagir fortement avec les molécules aromatiques. L'oxydation par  $\text{HNO}_3$  résulte en la libération gazeuse de plusieurs oxydes d'azote :  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  et/ou  $\text{N}_2\text{O}_4$  (vapeurs jaunâtres). Le chlorate de potassium est aussi un agent oxydant très puissant utilisé typiquement comme source in situ d'oxygène moléculaire qui réagit comme espèce active. Ces réactifs étaient parmi les agents oxydants connus les plus forts de l'époque, et ces conditions sont toujours utilisées pour synthétiser l'OG à l'échelle préparative [27,28].

La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphite a été réalisée en 1958, presque cent ans après la découverte initiale de Brodie, par les chimistes Hummers et Offeman [29]. Les auteurs ont mis le point une méthode d'oxydation alternative en utilisant un excès de permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ ) et d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et une faible quantité de nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) pour  $\text{HNO}_3$  de façon in-situ. La réaction est réalisée à une température inférieure à  $45^\circ\text{C}$  pendant un temps de 2 heures. Le gel obtenu est par la suite diluer et stabilisé par une solution d'eau oxygénée ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ce dernier a aussi pour rôle d'éliminer les traces de  $\text{KMnO}_4$  résiduels. L'apparition d'une couleur jaune-brun est une confirmation de l'obtention d'un résidu d'oxyde de graphite.



Dans les réactions qui se déroulent, l'entité qui semble jouer le rôle fondamental d'agent oxydant est l'heptoxyde de dimanganèse ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) formé suite aux interactions développées entre deux espèces présentes dans le milieu réactionnel, les ions tétraoxyde de manganèse ( $\text{MnO}_4^-$ ) et le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ):

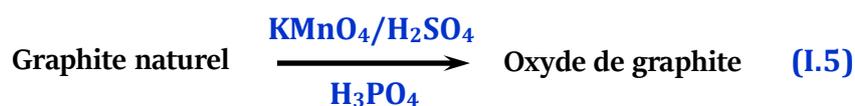


La réaction est très violente et doit se dérouler dans des conditions soigneusement contrôlées, faute de quoi de violente explosion pourraient survenir. Le  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  formé est très réactif et peut devenir dangereux s'il est chauffé à des températures supérieures à  $55^\circ\text{C}$  ou bien s'il est mis en contact d'une molécule organique. Aussi, lorsque le  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  est mis en présence de

l'oxygène contenu dans l'humidité de l'air ambiant et de rayons ultraviolets (UV), il peut se décomposer en oxyde de manganèse ( $MnO_2$  et  $MnO_3$ ) et libère de l'ozone ( $O_3$ ).

Les méthodes mentionnées ci-dessus différaient peu les unes des autres mais englobaient les principales voies fondamentales de production d'OG, depuis lors, il a été essentiellement confirmé que les produits de ces trois réactions présentaient de fortes disparités en fonction de l'agent oxydant spécifique utilisé, de la source de graphite et des conditions de réaction. Par ailleurs en 1962, Boehm et *al.* [30] ont fait la première observation concernant les structures analogues du graphène. Ils ont ainsi synthétisé l'OG, qui par la suite a été réduit dans une solution alcaline. Ces chercheurs ont conclu que cette méthode produisait des lamelles de carbone mince avec une très faible teneur en oxygène et en hydrogène.

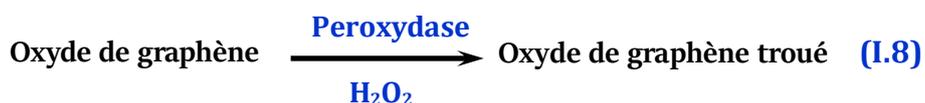
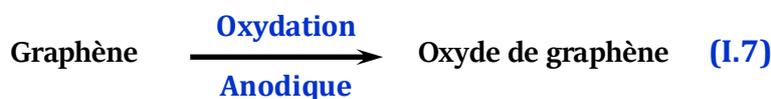
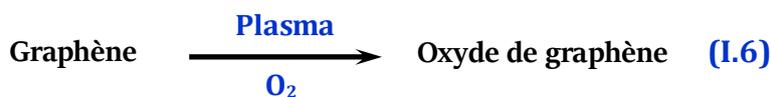
Au cours des dernières années l'oxydation de graphite a été une voie favorable pour obtenir des plaquettes de graphène modifié chimiquement produites en masse. Cependant, la structure compliquée du graphite et les défauts inhérents ont rendu l'amélioration de la méthode de modification plus que nécessaire. D'autres combinaisons du mélange réactionnel et d'autres substances ont également été testées. Un mélange d'acide sulfurique et d'acide phosphorique ( $H_2SO_4/H_3PO_4$ ) est fréquemment utilisé pour la fabrication du graphite expansé, dont la structure intercalée est partiellement oxydée [31]. Marcano et *al.* [32] ont introduit une nouvelle formule et ajuster la composition pour préparer l'OG. Ils ont plutôt utilisé  $H_3PO_4$  plus sécuritaire, qui, en présence de forte quantité de  $KMnO_4$  et de  $H_2SO_4$  permet de favoriser d'avantage l'exfoliation chimique du graphite. Cette méthode permet aussi de contrôler le niveau d'oxydation de l'OG en faisant varier la concentration du  $KMnO_4$  et la durée de la réaction.



L'élimination du nitrate de sodium dans le bilan réactionnel est d'un très grand avantage, car il y a l'absence des gaz toxiques tels que  $NO_2$ ,  $ClO_2$  et  $N_2O_4$ . Dans leur travail, les auteurs ont remarqué que la réaction du graphite avec le  $KMnO_4$  dans un mélange de  $H_2SO_4/H_3PO_4$  (9:1) a produit un OG avec un degré d'oxydation très élevé. De plus, ils ont supposé que l'acide phosphorique n'endommage pas les plans graphitiques et que le produit final était bien meilleur que celui obtenu par le procédé de Hummers.

De nouvelles méthodes plus raffinées ont été élaborées pour fabriquer de l'OG avec un plus grand contrôle des atomes à l'échelle nanométrique. En effet, il est possible d'oxyder le graphène à l'aide de traitements au plasma d'oxygène (Eq. I.6) ou de créer des défauts avec précision sur le graphène via l'oxydation anodique effectuée à l'aide d'une pointe de

microscope à force atomique (AFM) (Eq. I.7). Finalement, il est possible d'oxyder davantage le OG avec des méthodes enzymatiques pour créer avec un haut degré de précision (Eq. I.8).



Actuellement, la production d'OG à l'échelle laboratoire est bien maîtrisée, cependant, la compréhension détaillée des processus d'oxydation et de leurs mécanismes reste difficile à expliquer ainsi que la structure modèle d'OG reste ambiguë. Cependant, il est possible de contrôler la taille des feuillets d'OG en contrôlant les paramètres cinétiques de l'oxydation du graphite. L'oxyde de graphite obtenu par oxydation du graphite est généralement constitué de plusieurs feuillets qui doivent être séparés en monocouches par exfoliation en milieu aqueux à l'aide d'agitation mécanique ou de sonication [33]. La Figure I.5 résume le processus d'oxydation du graphite et d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène [34].

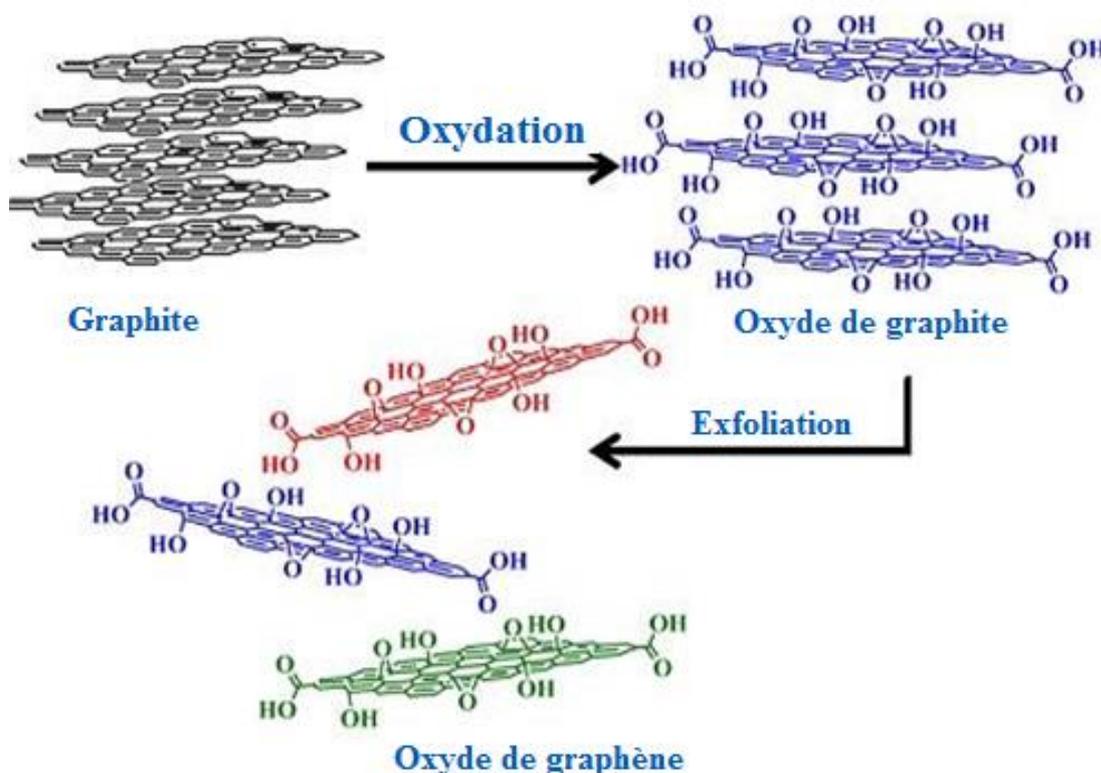


Figure I.5. Schéma d'obtention d'oxyde de graphène à partir du graphite [34]

### *1.2.2.2. Structure et modèle d'une forme idéale d'OG*

Malgré les énormes efforts fournis jusqu'à présent par les chimistes, aucun modèle ne parvient à expliquer la structure chimique exacte de l'OG dont principalement la nature des doubles liaisons (C=C) et la présence de défauts de type hydrogène et carbone vacant (C-H). La complexité de sa structure peut être due aux différentes raisons à savoir : la composition atomique non stœchiométrique, la complexité du matériau, l'insuffisance de techniques analytiques précises pour caractériser la panoplie de fonctions présentes dans la structure de l'OG. Bien que les propriétés de ce dernier rendent sa structure aussi difficile à comprendre, des efforts raisonnables ont été déployés pour la concevoir avec succès. Les premiers modèles structurels qui ont été illustrés ont tous une idée rationnelle qui implique la présence d'un réseau régulier comportant des unités de répétitions distinctes dans le squelette d'OG [35-37].

Dans leur modèle initial Hofmann et Holst [38] ont proposé que les groupements époxyde (1,2-éther) distribués aléatoirement sur le plan basal parallèle à l'axe horizontal de l'OG. Ensuite la présence de l'hydrogène dans la structure d'OG a été justifiée par l'existence des groupements hydroxyle. Dans ce modèle, le squelette de carbone est d'hybridation  $sp^2$ . Plus tard, pour expliquer l'acidité de l'OG, le modèle incorporait la présence d'énols et de cétones dans la structure, ainsi que des éthers cycliques en position 1,3.

En 1946, Ruess [39] suggérait que la structure de carbone était composée d'unités répétitives de type cyclohexane d'hybridation  $sp^3$ . Le modèle incluait la présence d'éthers en position 1,3 uniquement sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure régulière aux unités répétitives.

En 1969, Scholz et Boehm [40,30] ont proposé un autre modèle dans lequel les groupements époxyde et les éthers étaient complètement absents de la structure de l'OG. Pour expliquer la nature des espèces oxygénées, ils ont suggéré, plutôt, une structure composée plutôt de fonctions cétone et de groupements hydroxyle.

En 1994, Nakajima et Matsuo [41] ont proposé un modèle remarquable dans lequel deux (2) couches d'oxyde de graphène étaient liées ensemble par des liens covalents de type C-C d'hybridation  $sp^3$ . Ces liens C-C étaient perpendiculaires à la surface de la bicouche de l'OG.

En 1998, Dekany et Lorf-Klinowski [42,43] ont suggéré des modèles alternatives en se basant sur la nature amorphe et non stœchiométrique de l'OG. Ces auteurs, en se basant sur des études structurales par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide ( $^{13}\text{C}$ -RMN) et du proton ( $^1\text{H}$ -RMN), ainsi que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) éliminent complètement l'hypothèse que l'OG est formé d'unités répétitives. Le

modèle de Lerf-Klinowski reste jusqu'à présent le meilleur modèle et le plus proche de la réalité.

Le modèle proposé initialement par Lerf-Klinowski est basé sur une structure de carbone d'hybridation  $sp^3$  sur laquelle est distribué, de façon non uniforme, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisés par des groupements hydroxyle et époxyde, sur la surface et les bordures des feuillets de l'OG. Ces auteurs ont par la suite perfectionné le modèle par l'introduction des fonctions acides carboxyliques et de cétones sur les bordures de l'OG. Néanmoins, malgré l'énorme popularité du modèle, ce dernier ne parvient pas à expliquer la nature des doubles liaisons C=C dans la structure de l'OG. En particulier, il ne parvient pas à identifier la présence d'alcènes isolés ou à différencier les structures aromatiques de celles conjuguées.

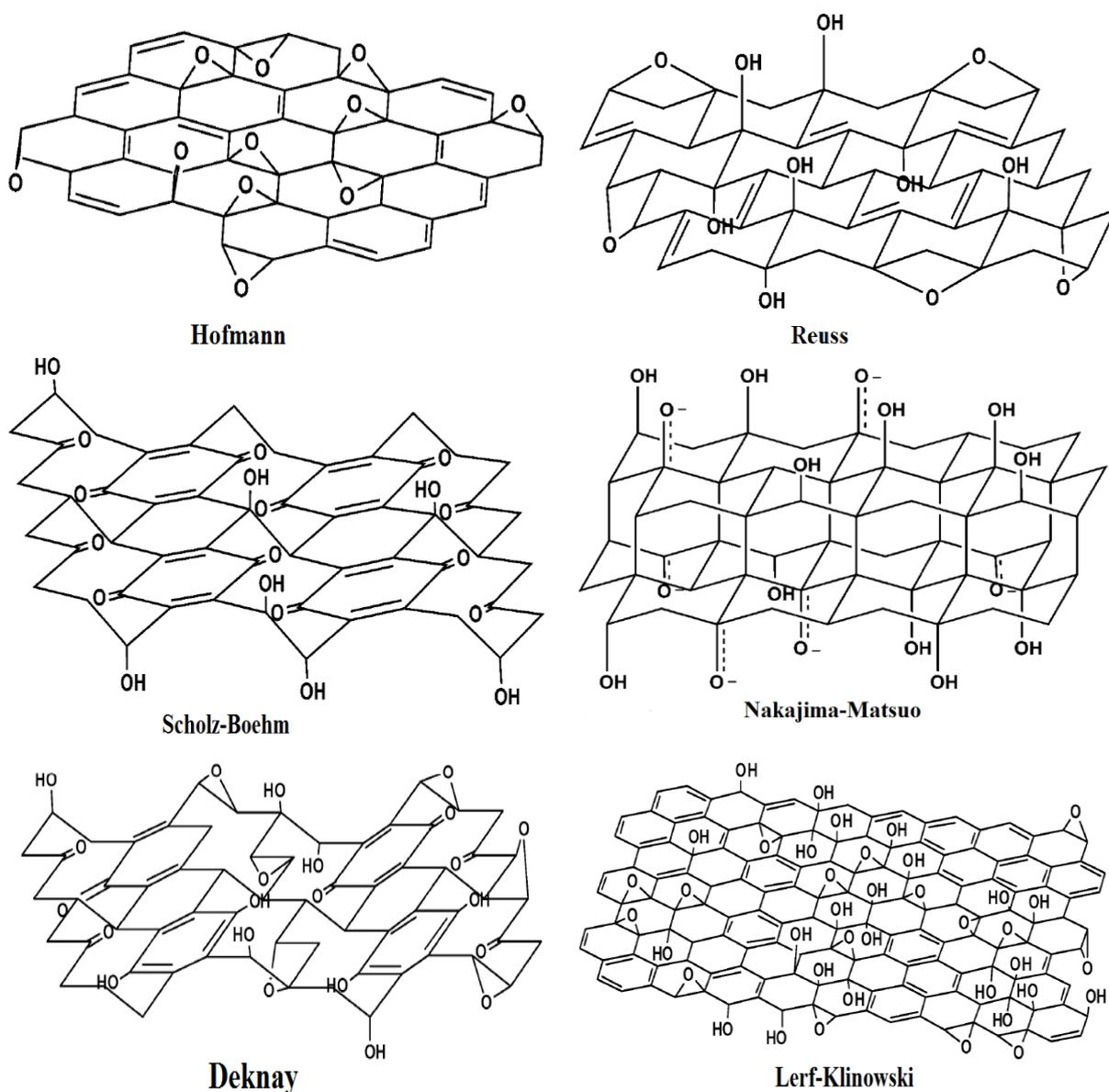


Figure I.6. Différentes structures de l'OG proposé dans la littérature [33]

Le modèle de Lerf-Klinowski ne cesse d'évoluer, des études plus récentes [44] mettent en évidence la présence de groupements lactones en périphérie des feuillets ou encore de fonctions esters (Figure I.7). Cependant, de nouvelles études effectuées récemment en microscopie électronique à transmission (MET) vont vers une structure d'OG plus proche de la structure de Lerf-Klinowski, mettant en avant la présence de zones intactes d'atomes de carbone  $sp^2$  côtoyant de vastes zones oxydées (Figure I.7). Cette étude met également en évidence la présence de nano-trous à la surface des feuillets.

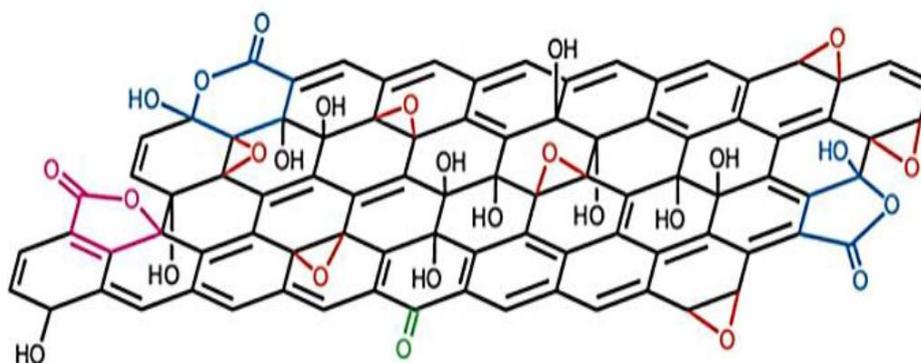


Figure I.7. Modèle structural proposé pour l'OG mettant en avant la présence de fonctions lactones (bleues), ester (rose); hydroxyles (noires), époxydes (rouges) et cétone (verte) [44]

Cependant, de nouvelles études effectuées très récemment en microscopie électronique à transmission (MET) vont vers une structure d'OG plus proche de la structure de Lerf-Klinowski, mettant en avant la présence de zones intactes d'atomes de carbone  $sp^2$  côtoyant de vastes zones oxydées (Figure I.8). Cette étude met également en évidence la présence de nano-trous à la surface des feuillets.

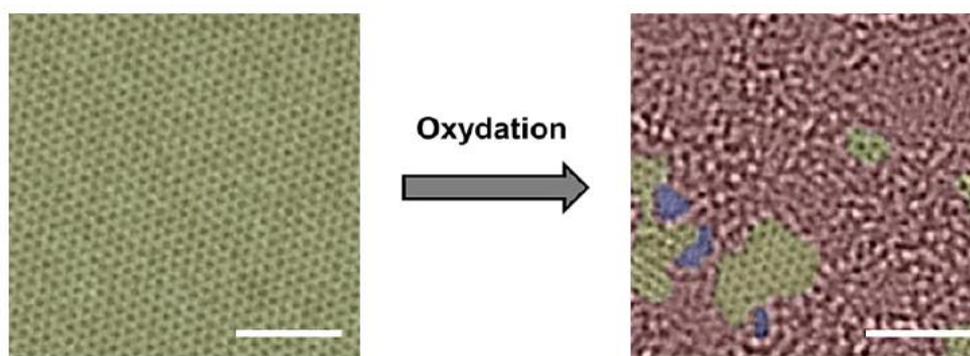


Figure I.8. Images MET obtenues pour le graphène (à gauche) et l'OG (à droite). Les trous sont indiqués en bleu, les zones de carbones  $sp^2$  en vert et les zones contenant des groupements oxygénés en rouge [45]

### *1.2.2.3. Propriétés physiques et réactivité de la surface d'OG*

L'oxyde de graphite est un matériau en couches hautement hydrophile, fortement oxygéné, en termes de dispersibilité l'OG est facile à exfolier dans l'eau par une agitation mécanique ou bien une sonication magnétique pour former une solution colloïdale stable [45]. La dispersion de l'OG peut également avoir lieu dans de nombreux solvants tels que l'éthylène glycol (EG), la N-méthylpyrrolidone (NMP), le N,N-diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane (THF) [46]. Il a été aussi reporté que l'OG pouvait être dispersé dans presque tous les solvants, à l'exception de quelques-uns comme le n-hexane, le dichlorométhane et dans une moindre mesure dans le xylène et le méthanol. Cependant les solvants tels que l'éthanol, l'acétone, le 1-propanol, la pyridine et le DMSO présentent une dispersibilité limitée et toutes les particules d'OG se déposent en quelques heures. En revanche, la dispersion des particules d'OG dans les solvants organiques a montré une stabilité à long terme [47,48].

Cette bonne dispersion est due à la panoplie des fonctions présentes dans la structure de l'OG. En se basant sur les modèles décrit précédemment reposant principalement sur des études de composition élémentaire, de FT-IR, de diffraction des rayons X (DRX), et d'autres techniques de caractérisation en particulier la RMN du carbone-13 ( $^{13}\text{C}$ -RMN), la structure de l'OG a pu être affinée. De plus, l'évidence de cette structure a été confirmée par la réactivité de l'OG vis-à-vis des solvants. Il a été rapporté que l'eau développe un réseau de liaisons d'hydrogène entre les oxygènes fonctionnels présentes sur l'OG et les molécules d'eau [49,50].

### **1.2.3. La réduction chimique de l'oxyde de graphène**

À ce jour le processus de la réduction d'OG est l'une des réactions les plus importantes, en raison des similitudes entre l'oxyde de graphène réduit (OGr) et le graphène vierge (G). Les scientifiques et les industriels s'efforçant d'utiliser le graphène dans des applications à grande échelle donc la conversion chimique de l'oxyde de graphène est la méthode la plus évidente et la plus souhaitable pour avoir de matériaux de type graphène à grandes quantités [51].

La réduction peut être réalisée chimiquement, thermiquement ou électro-chimiquement. Dans cette partie nous allons nous attacher à décrire l'approche chimique. Cependant, lorsqu'on discute de la réduction d'OG, il faut toutefois distinguer l'oxyde de graphène de l'oxyde de graphite, sur le plan chimique, l'oxyde de graphène est similaire même identique à l'oxyde de graphite, mais il est très différent du point de vue structure. Plutôt que de conserver une structure empilée, l'oxyde de graphite est exfolié en monocouches ou en piles à plusieurs couches d'oxyde de graphène [52].

Dans les techniques de la réduction chimique, une dispersion stable de l'oxyde de graphène est produite suivi par une réduction des nanofeuillets d'oxyde de graphène par une espèce chimique. Cependant, des dispersions stables de l'oxyde de graphène peuvent être obtenues en utilisant l'eau ou des solvants organiques à l'aide d'un traitement de sonication ou agitation mécanique [53]. La réduction chimique consiste principalement à éliminer les fonctions oxygénées présents sur la surface et les bordures de l'oxyde de graphène et la restitution de la conjugaison du réseau structurel. La méthode de réduction chimique résulte en général dans la production des nanofeuillets de graphène individuels sans ou avec des défauts structuraux; un exemple est montré sur la Figure I.9.

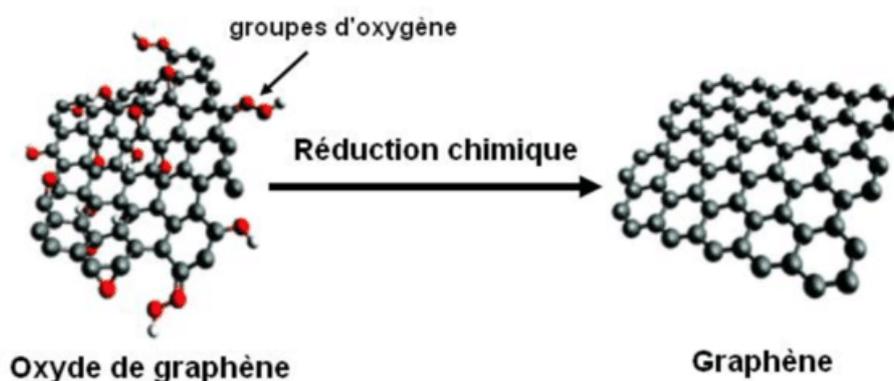


Figure I.9. Réduction chimique d'oxyde de graphène en graphène [54]

D'un point de vue historique citons en premier lieu la réduction au sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ). L'hydrazine est bien acceptée comme agent réducteur pour son efficacité de réduction de l'OG [54]. Les premiers travaux significatifs combinant l'OG et l'hydrazine sont ceux effectués par Stankovich et *al.* [51] lorsque l'hydrazine est ajoutée à une suspension colloïdale, la réduction entraîne une agglomération des feuillets de l'OGr. Cependant, l'hydrazine est très toxique et explosive, et il devrait être évité pour une production à une échelle industrielle [55-57].

Les dérivés de l'hydrazine sont également entre dans la grande famille des composés pour réduire les dispersions aqueuses de l'OG [58]. Bien que la façon dont l'hydrazine réagisse avec l'OG reste encore moins définie, un mécanisme de réduction a été proposé sur la Figure I.10. Il peut être ajouté que le processus de réduction chimique en présence des agents réducteurs reste un défi en raison des réactions secondaires avec les solvants couramment utilisés pour disperser l'OG [59].

Le borohydrure de sodium ( $NaBH_4$ ) a montré une excellente capacité de la réduction de l'OG. Néanmoins, ses propriétés d'hydrolyses peuvent générer la difficulté d'obtenir une solution aqueuse stable de  $NaBH_4$ , conduisant à une faible efficacité de réduction [54].

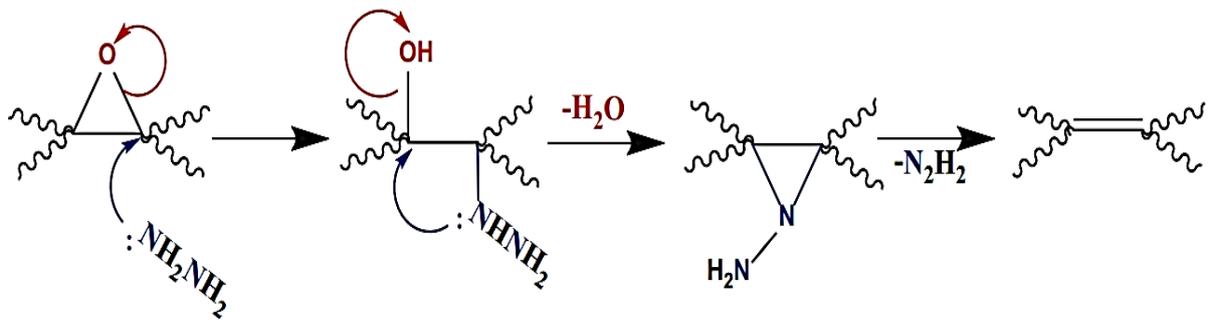


Figure I.10. Mécanisme de la réaction de réduction proposé pour la réduction d'époxyde par l'hydrazine [60]

D'autres méthodes de réduction ont été explorées. La première que l'on peut citer consiste en réduction d'OG par de l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH). L'efficacité de la désoxygénation de l'OG a été démontrée dans les travaux réalisés par Fan *et al.* [56] en milieu aqueux et à température modérée (50-90 °C). Certaines études ont d'ailleurs combiné les réductions au KOH et à l'hydrazine afin d'obtenir des suspensions stables d'OGr.

Actuellement, la réduction chimique la plus efficace en termes de propriétés de l'OGr consiste à utiliser l'acide iodhydrique (HI). L'intérêt de cette approche s'étend de la réduction en phase liquide à la réduction en phase vapeur de l'OG par l'utilisation d'un mélange de HI et d'acide acétique. En effet, la réaction de réduction de l'OG dans une solution de HI est nettement moins violente et rapide que celle observée pour les réductions par  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{N}_2\text{H}_4$  (Figure I.11). D'autres agents réducteurs ont été utilisés pour la réduction chimique de l'OG citons entre autres : l'hydroquinone, l'hydroxylamine, les métaux, l'hydrogène gazeux (après expansion thermique de l'OG), ou en ayant recours aux procédés solvothermique ou encore à l'électrochimie [53-57].

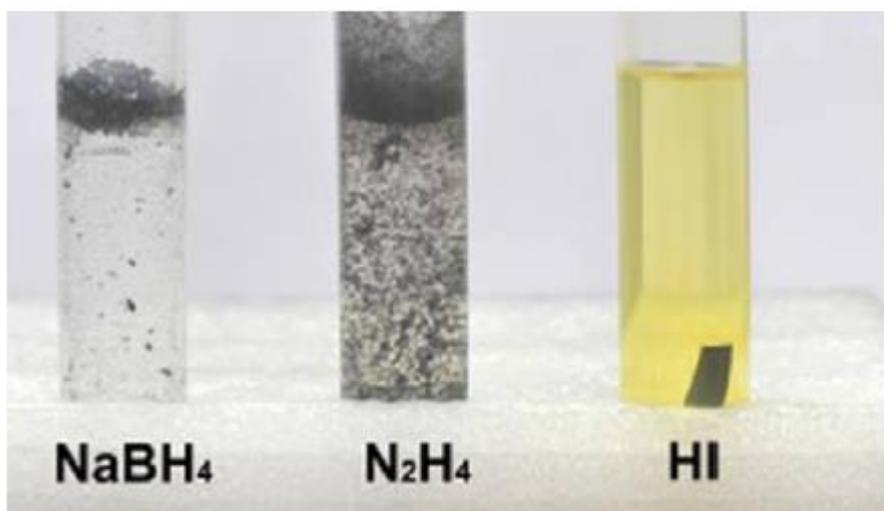


Figure I.11. Réduction de l'oxyde de graphène OG avec différents réducteurs [56,57]

Malgré la variété des réductions considérées, l'élimination totale des groupements oxygénés après une étape de réduction chimique n'est pas possible. Les feuillets réduits présentent toujours des défauts ou des trous de structure qui peuvent nuire à leurs propriétés finales (Figure I.12). Une solution alternative pour éliminer toutes les fonctions oxygénées et de restituer l'aromaticité de la structure est la réduction par la technique du recuit.

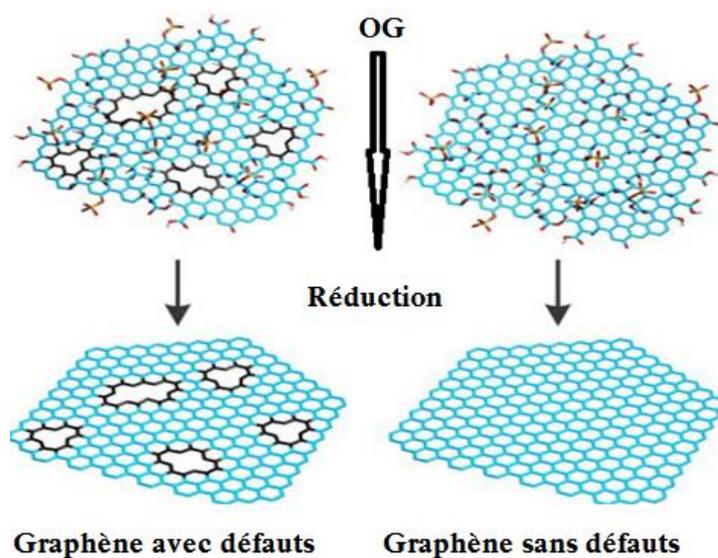


Figure I.12. Réduction d'OG en présence des défauts de trous sur la surface [61]

#### I.2.4. Fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène

Plusieurs procédés chimiques ont été mis au point pour obtenir du graphène dispersible. En principe, ils sont basés sur l'exfoliation chimique du graphite, et la fonctionnalisation chimique par d'autres espèces que celles qui existaient déjà dans la structure du substrat comme les fonctions oxygénées produites par l'oxydation.

Dans cette section, nous discuterons de la réactivité chimique de la surface des feuillets de graphène et de l'oxyde de graphène vis-à-vis d'autres molécules. Les réactions de fonctionnalisation permettent une fixation covalente ou non-covalente des espèces organiques ou organométalliques, céramiques ou métalliques. La fonctionnalisation de la surface (en particulier dans les milieux basiques) affaiblit considérablement les interactions entre les feuillets d'OG. De telles approches, qui ajoutent des fonctionnalités nouvelles, font de ces deux matériaux des précurseurs plus polyvalents pour une large gamme d'applications [62].

##### I.2.4.1. Fonctionnalisation covalente

La modification chimique de la surface du graphène est liée à la réhybridation d'atomes de carbone  $sp^2$  en atomes de carbone  $sp^3$ . Cependant, les réactions de fonctionnalisation covalente par des molécules organiques impliquent deux voies principales : La première voie est

la formation des liaisons covalentes entre des radicaux libres ou diénophiles et les liaisons C-C/C=C du graphène. En pratique, les réactions de fonctionnalisation de ce genre utilisent des intermédiaires radicalaires très réactifs, comme les arynes, les nitrènes, et les carbènes. La deuxième voie est la formation des liaisons purement covalentes entre les groupes fonctionnels des molécules organiques et les fonctions oxygénées de l'OG comme les réactions d'amidation et d'estérification [63].

#### I.2.4.1.A. Addition des radicaux libres au graphène

Une approche prometteuse de fonctionnalisation du graphène est la chimie du diazonium, largement utilisée pour modifier les propriétés d'une variété de matériaux par greffage. Le greffage par réduction des sels de diazonium a été rapporté dans la littérature pour la modification des feuillets de graphène. L'intérêt de la méthode repose sur la réduction rapide des sels de diazonium qui conduit à la formation des radicaux aryles hautement réactifs qui corrobore par la suite à la formation d'une liaison covalente entre le composé aryle et l'atome de surface du graphène.

Lors de la décomposition thermique du sel diazonium, il y a génération d'un radical libre hautement réactif qui attaque le carbone  $sp^2$  du graphène en formant une liaison covalente, comme le décrit la Figure I.13. En pratique, le sel diazonium sert d'agent de transfert d'électrons qui donne un électron à l'ion aryle diazonium pour former un radical aryle après élimination de l'azote gazeux ( $N_2$ ) [64-67].

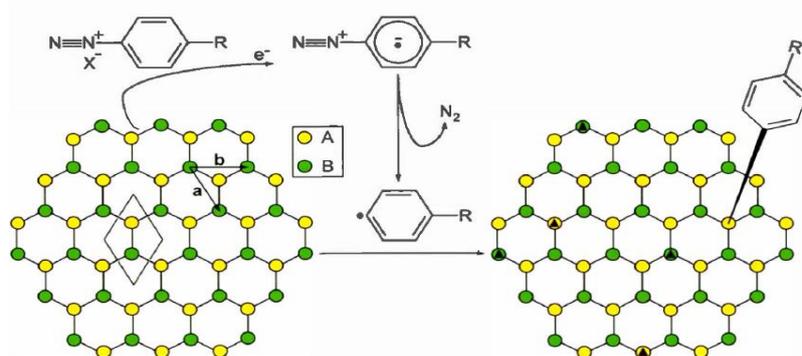


Figure I.13. Schéma général du greffage à partir d'un sel de diazonium avec un groupe fonctionnel R et de son contre-ion sur le graphène [68]

#### I.2.4.1.B. Addition des diénophiles au graphène (cycloaddition)

L'ylure d'azométhine est un dipole-1,3 très polaires à base d'azote. Ces composés sont générés in situ après décarboxylation des sels d'iminium, formés par condensation des acides aminés sur des aldéhydes. La diversité dans le choix de l'aldéhyde et de l'acide aminé permet alors la préparation d'un grand nombre de graphène-pyrrolidines.

L'ylure d'azométhine réagit avec la surface du graphène par cycloaddition 1,3-dipolaire, il est l'un des diénophiles les plus courants et les plus utilisés. Ce type de réaction offre une variété de dérivés organiques, qui présentent des applications intéressantes dans plusieurs domaines [69,70]. La Figure I.14 est un exemple typique d'une cycloaddition-1.3 dipolaire réalisée entre le 3,4-dihydroxybenzaldéhyde et la sarcosine ( $C_3H_7NO_2$ ) sur la graphène [71].

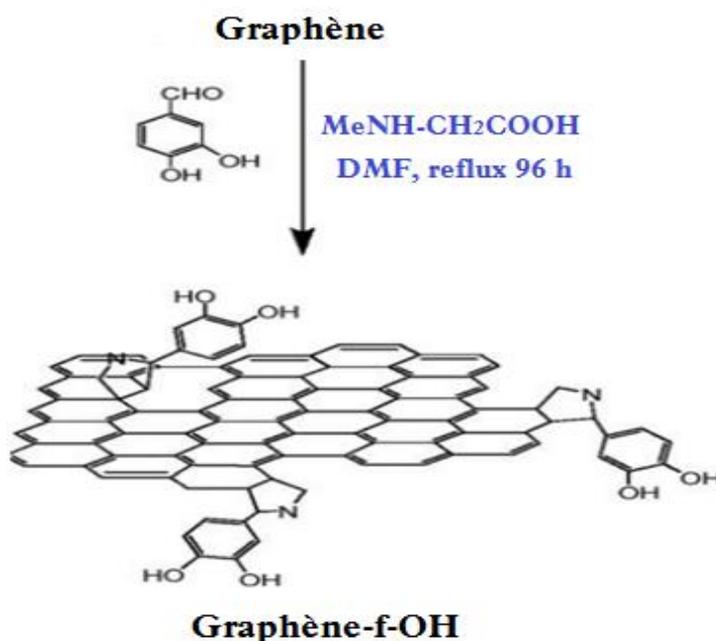


Figure I.14. Représentation schématique de la cycloaddition 1,3 dipolaire d'ylure d'azométhine sur le graphène [71]

Quintana et *al.* [72] ont utilisé la cycloaddition d'un 1,3-dipolaire sur les feuillets de graphène en présence d'un précurseur de para-formaldéhyde de type acide aminé avec une terminaison aminée ( $NH_2$ ). La fonctionnalisation par la cycloaddition est aussi remarquable pour les azotures d'alkyles et les phényles qui réagissent avec les liaisons C-C du graphène ceci est connu par la formation d'un composé intermédiaire réactif nommé nitrène, le mécanisme de la fonctionnalité d'azoture est résumé par une dissociation en azote moléculaire qui est une espèce hautement réactive [73-76].

Récemment, la cycloaddition d'aryne a attiré une attention particulière des chercheurs, en raison de l'importance des matériaux obtenus. Un des exemples de cette réaction est la cycloaddition du 2-triméthylsilylaryle, connu pour son aptitude à générer un intermédiaire très réactif, capable d'attaquer la liaison double du graphène. Globalement, la réaction s'articule autour de la formation d'un cycle à quatre chaînons qui relie les cycles d'arène aromatiques à la surface du graphène ( $C=C$ ). De plus, les aryènes peuvent servir de diénophiles dans une réaction de type Diels-Alder avec le graphène [77].

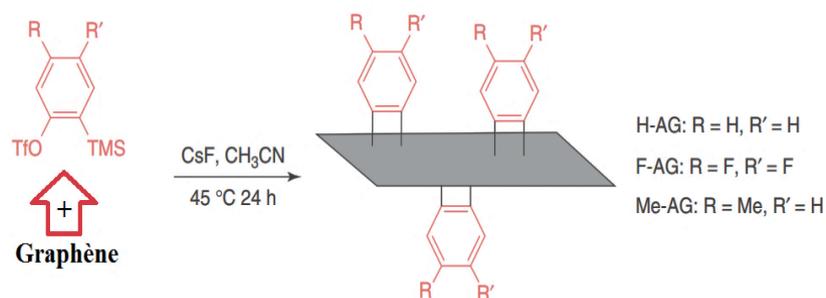


Figure I.15. Représentation schématique de la cycloaddition d'aryne [78]

Il est aussi possible d'effectuer des cycloadditions avec les carbènes. Ces derniers sont moins utilisés que les nitrènes, mais ils subissent des réactions d'insertion de C-H et de cycloaddition [1+2] avec la liaison C=C du graphène [79]. Le chloroforme et les 3-Aryl-3-(trifluorométhyl) diazirines sont les plus utilisés dans ce type de fonctionnalisation. Cependant, le chloroforme après un traitement avec une base, il forme du dichlorocarbène qui peut être transféré à la couche de graphène par un catalyseur de transfert de phase. Contrairement au diazirine, il se présente comme des noyaux hétérocycliques à trois chaînons, ces derniers ont un atome de carbone hybridé  $sp^3$  lié à un groupe azo ( $-N=N-$ ). Les diazirines libèrent de l'azote moléculaire et donne l'espèce carbène déficiente en électrons, ces derniers réagissent avec la surface de graphène [80-84]. La Figure I.12 est une illustrative de différentes modifications chimiques du graphène par une fonctionnalisation covalente.

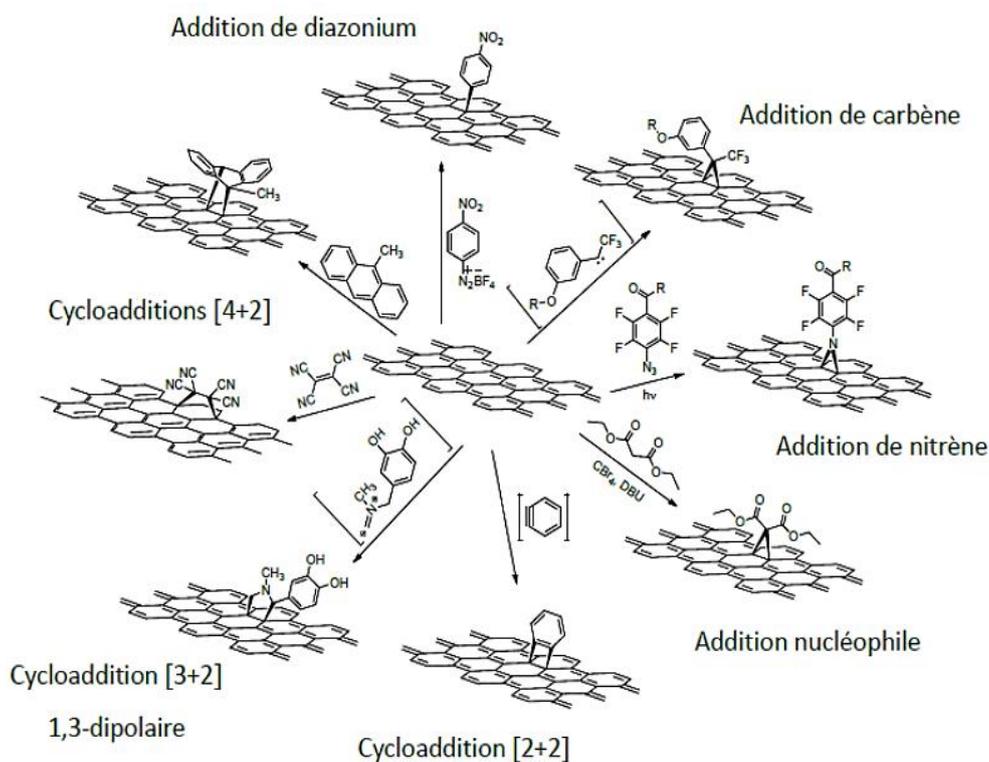


Figure I.16. Schéma récapitulative montrant les méthodes usuelles des modifications chimiques du graphène par une fonctionnalisation covalente [85,86]

Plusieurs autres stratégies ont été adaptées au graphène et à l'oxyde de graphène dans le but de les fonctionnaliser. Les travaux réalisés par Li et *al* [86] ont montré qu'il est possible de modifier le OG à partir des sites oxygénés à la surface en formant des liens covalents entre la molécule cible et les groupements hydroxyles. La Figure 1.17 résume le processus de décoration de la surface du graphène par des dérivés dihydronaphtalène via la réaction de Diels-Alder [87].

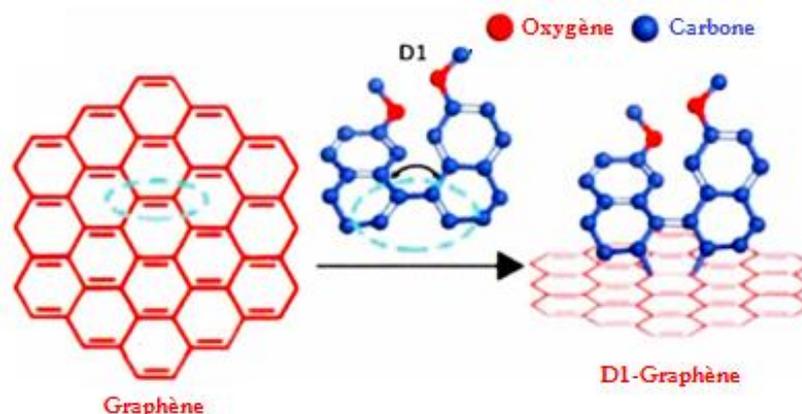


Figure I.17. Représentation schématique de la réaction de Diels-Alder entre un dérivé dihydronaphtalène (D1) et le graphène [87]

#### I.2.4.1.C. Attachement covalent avec les fonctionnalités de l'oxyde de graphène

Les feuillets d'OG ont des sites oxygénés chimiquement réactifs, l'approche idéale de la modification chimique de ces fonctions utiliserait des réactions orthogonales sur ces groupements pour fonctionnaliser sélectivement un site par rapport à un autre. Ces sites peuvent être occupés à travers différentes réactions. Celles-ci impliquent les réactions d'amidation entre les groupements amines portés par les molécules organiques et les fonctions acides carboxyliques ou bien les réactions de substitution nucléophile entre les fonctions amines et époxy. D'autre part, les sites oxygénés peuvent aussi conduire à des réactions de condensation entre les groupements hydroxyles de la partie organique et les fonctions carboxyliques de l'OG [88,89].

#### I.2.4.1.D. Les réactions d'amidation

Le traitement de l'OG avec le chlorure de thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) convertit les acides carboxyliques en fonctions  $-\text{COCl}$ . Cette étape de chloration permet probablement d'éviter les réactions réversibles une fois cette fonction réagit avec les groupements amino ( $-\text{NH}_2$ ) de l'alkylamine. Le sous-produit de la réaction d'amidation est le  $\text{HCl}$  au lieu de  $\text{H}_2\text{O}$  [90,91]. D'autre part, plusieurs molécules d'amines aliphatiques ont été utilisées pour fonctionnaliser l'OG telles que : l'hexamine, la dodécylamine, l'hexadécylamine et l'octadécylamine. En effet, les amines

citées présentent une queue hydrophobe et une tête hydrophile et ils sont greffés chimiquement sur l'OG par une réaction nucléophile avec les groupements époxy [92].

L'amidation a été aussi abordé dans le cas des polymères qui se terminent par une fonction amine, comme les oligothiophènes à fonction silane [93], le PEG à terminaison amine [94] et le polyallylamine (PAA). Il est admis que dans cette réaction, les nombreux groupements aminés réagissent avec les groupes époxy, en formant un système réticulé [95].

#### 1.2.4.1.E. Les réactions d'estérification et de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes

La présence d'un nombre abondant de groupes hydroxyle dans les polymères tels que le polyéthylène glycol (PEG) et le polyvinyle alcool (PVA) et lui permet de réagir avec les carboxyles de l'OG par une réaction d'estérification. Yu et *al.* [92] ont rapporté la fonctionnalisation de l'OG avec le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (P3HT), cette espèce moléculaire à terminaison  $-CH_2OH$  forme des liaisons esters avec les groupements carboxyliques des feuillets.

D'autre part, la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes a été aussi investie pour fonctionnaliser l'OG (Figure I.18). Différents monomères ont été utilisés comme le styrène, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle. Dans cette technique de fonctionnalisation par polymérisation radicalaire vivante, la chaîne de polymère prend naissance à la surface du feuillet d'OG, puis se multiplie jusqu'à atteindre des masses moléculaires élevées. D'autres composés comme l'isocyanate peuvent réagir avec les groupes hydroxyles et carboxyles de l'OG via la formation des fonctions carbamate et amide, respectivement [96-99].

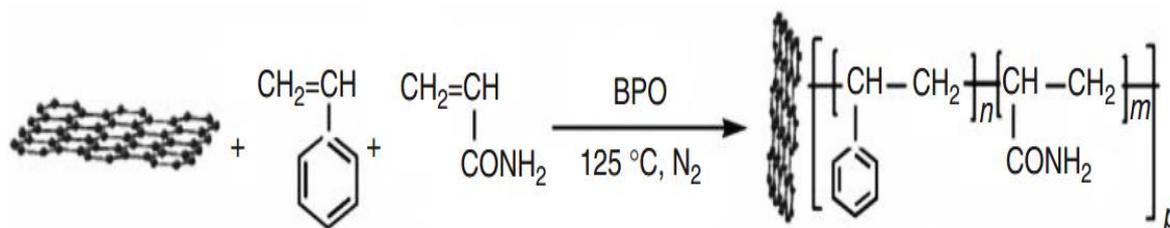


Figure I.18. Illustration de la polymérisation radicalaire in situ de styrène et d'acrylamide en présence de graphène [94]

#### 1.2.4.2. Fonctionnalisation non-covalente de l'oxyde de graphène

D'autres modifications chimiques de la surface du graphène pourront être réalisées à travers une fonctionnalisation non-covalente. Cependant, ce type d'interaction impliquant des systèmes  $\pi$  qui sont particulièrement pertinent dans le contexte de la conception et de la fabrication de nanodispositifs décoré par des nanoparticules. Les subtils changements dans les

caractéristiques électroniques des systèmes  $\pi$  peuvent avoir des effets dramatiques sur la structure et les propriétés finales du nanosystème développé.

Au cours des deux dernières décennies, des études approfondies ont été menées pour comprendre la nature de cette adsorption en particulier le type d'interaction entre le graphène et les particules métalliques, les composés aromatiques et les polymères conjugués. Les chercheurs ont parvenu à déduire que les forces d'interactions  $\pi$  sont déterminées par l'effet combiné de différentes forces d'attraction (interactions électrostatiques, dispersives et inductives) et des forces de répulsion (répulsion d'échange) [100,101].

#### *I.2.4.2.A. Les interactions $\pi$ - $\pi$*

Les interactions  $\pi$ - $\pi$  font partie des types de liaisons non-covalentes les plus intrigantes, en ce sens les nuages d'électrons diffus et chargés négativement, généralement les systèmes  $\pi$  exhibent des interactions attractives. Lorsque les deux systèmes  $\pi$  substrat et adsorbant possèdent des densités électroniques très proches, les interactions sont prédominantes par des interactions de dispersion, d'autre part, lorsque l'un des systèmes est riche en électrons et l'autre déficient en électrons, les complexes résultants sont liés par des interactions d'induction [102-105].

#### *I.2.4.2.B. Les interactions cation- $\pi$*

Ce type d'interaction a été remarqué lorsque la contre-molécule est un cation métallique, dans ce cas une combinaison d'énergies électrostatiques et d'induction domine; il peut être ajouté que les caractéristiques des complexes de métaux de transition avec des complexes  $\pi$  sont différents aux interactions typiques cation- $\pi$  qui impliquent des cations de métaux alcalins. [106-109].

#### *I.2.4.2.C. Les interactions $\pi_{\text{cation}}$ - $\pi$*

Ce type d'interaction a été observé dans le cas des cations organiques qui réagit avec la surface du graphène, dans ce cas les complexes de ces systèmes  $\pi$  sont beaucoup plus petits que ceux observés dans le cas des complexes de cations de métaux  $\pi$ -alcalins, tandis que la contribution des énergies de dispersion devient importante. Dans ce cas le contre-ion organique est un cation aromatique, la contribution de l'énergie de dispersion devient vitale. Ces interactions sont plus importantes que celle de  $\pi$ - $\pi$  et plus faible que l'interaction cation- $\pi$  [110-112].

#### I.2.4.2.D. Les interactions anion- $\pi$

Ce type d'interaction n'a été étudié que très récemment, car les cycles aromatiques sont considérés comme des sources d'électrons ( $-$ ), ces derniers induits des interactions répulsives avec les anions ( $-$ ) [113-117]. Les chercheurs ont confirmé que l'énergie totale d'interaction du complexe anion- $\pi$  est comparable à celle du complexe cation- $\pi$ . Admettant que ces anions peuvent interagir avec les noyaux  $\pi$  sous deux formes de complexation possible à savoir: **i)** liaison covalente, **ii)** liaison anion- $\pi$  [118,119].

D'autres molécules peuvent être adsorbées sur le réseau cyclique du graphène selon d'autres types d'interactions comme la liaison H- $\pi$  dans le cas des molécules  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ , qui agissent via une énergie électrostatique et de dispersion [120-125] et les interactions de types gaz- $\pi$  non polaire comme dans le cas des gaz rares [126,127].

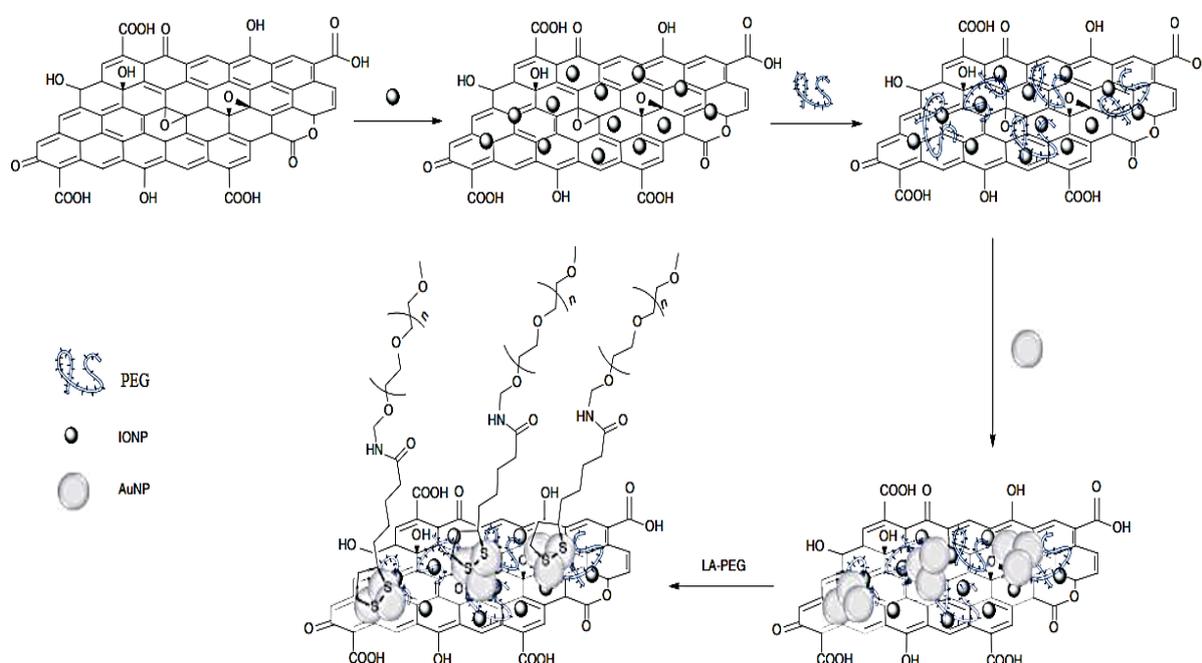


Figure I.19. Représentation schématique de la synthèse OG-IONP-Au-PEG par une fonctionnalisation noncovalente. PEG polyéthylène glycol, IONP, AuNP [128]

### I.3. Les nanohybrides

Les composés hybrides organiques-inorganiques représentent une des classes de matériaux susceptible de combiner les propriétés de leurs deux sous-réseaux au sein d'un même édifice. L'assemblage contrôlé de deux composants à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels, au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés physico-chimiques et par là conduire éventuellement à de nouvelles applications [129]. Les nanohybrides,

composés d'une matrice inorganique à la surface de laquelle sont greffées des molécules organiques, au bien un substrat organique dopée par des particules inorganiques. Cette approche est très prometteuse pour élaborer des nanomatériaux innovants.

L'oxyde de graphène avec sa grande surface spécifique et la présence abondante des fonctions oxygénées est un substrat exemplaire et un très bon choix pour l'obtention de tels nanomatériaux. En suivant l'ingénierie avancée de ces nanomatériaux, il est possible d'améliorer les différents comportements en redéfinissant un nanomatériau à base effectivement d'oxyde de graphène.

### **I.3.1. Stratégie de préparation des nanohybrides**

La préparation de matériaux nanohybrides peut être réalisée suivant différentes stratégies, les plus importantes sont les méthodes sol-gel, solvothermales, hydrothermales et l'auto-assemblage [130,131]. Le procédé sol-gel est une méthode développée depuis les années 90 elle consiste à hydrolyser une solution d'alkoxy métallique pour obtenir une solution colloïdale (appelée le « sol »), puis condensée et polymérisée pour donner un gel humide. Pour ce qui concerne la méthode dite hydrothermale elle est basée sur la précipitation de nanoparticules à partir des précurseurs ferreux et ferriques par l'élévation du pH, ces méthodes permettent de préparer les Nps (M/OM) en une seule étape [132].

La coprécipitation de l'OG avec un sel (ion) métallique en solution, en combinaison avec des conditions réductrices pour réduire simultanément l'OG et l'ion, demeure l'approche la plus utilisée pour préparer ce type de matériaux. Cette méthode permet d'ancrer des Nps métalliques directement sur l'OG et d'obtenir des matériaux hydrides à base d'oxyde de graphène réduit (rOG) dont le degré d'oxydation varie en fonction de la force des agents réducteurs utilisés [133-135].

### **I.3.2. Les nanohybrides à base d'OG sulfoné et d'oxydes métalliques**

Les matériaux nanohybrides à base d'OG combinent à la fois les propriétés propres de la partie d'OG et la partie de la fonction organique et/ou des nanoparticules métalliques. Le cœur (substrat) apporte une morphologie et une structure définie et présente une surface caractéristique très réactive permettant une interaction avec d'autres composés organiques et/ou des nanoparticules qui ont la capacité de l'ancrage comme les (Nps) de métal (M) et d'oxyde de métal (OM). Une variété de Nps (M/OM) ayant des propriétés antibactériennes, conductrices, semi-conductrices ou magnétiques ont été déposées avec succès sur la surface de l'OG [135]. Parmi ces métaux, on retrouve, entre autres, l'argent (Ag), le cuivre (Cu), le cobalt (Co), l'étain (Sn), le fer (Fe), le magnésium (Mg), le manganèse (Mn), le niobium (Nb),

l'or (Au), le palladium (Pd), le platine (Pt), le ruthénium (Ru), le sélénium (Se), le titane (Ti), le vanadium (V) et le zinc (Zn) [136].

Comme il a été montré dans la partie dédiée à la fonctionnalisation covalente que l'OGS surmonte les limites structurelles et l'agrégation de l'OG dans les solvants, en plus les groupements sulfoniques garantissent largement les processus d'adsorption. Pour cela l'OGS est devenu aussi un très bon substrat pour l'ancrage des nanoparticules [137].

Jinlin Lu et *al.* [138] ont montré la distribution symétrique et uniforme des nanoparticules de platine auto-assemblé avec la surface du graphène sulfoné. Les effets synergiques entre les feuillets d'OGS et les NPs de Pt engendrent une activité électrocatalytique significativement importante. Les améliorations catalytiques obtenues sont attribuées à la présence d'un grand nombre de groupes fonctionnels d'acide sulfonique et un dépôt uniforme des nanoparticules de platine. Ce système a une capacité de transfert de charge accrue en raison de la présence de la fonction sulfonique.

Tout en tirant parti des excellentes performances des oxydes métalliques conventionnels, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de différents dispositifs d'hybrides à base de l'oxyde de graphène sulfoné et de nanoparticules métalliques. Ces matériaux avancés ont une très grande sensibilité, dont ils ont été utilisés pour la détection comme dans les capteurs. Sen Liu et *al.* [139] ont préparé des hybrides à base d'OGr-S par le dépôt de nanoparticules d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) sur la surface du substrat par la méthode hydrothermale.



Figure I.20. Schéma illustre la modification d'OGr-S par des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  [139]

L'utilisation de l'oxyde de graphène phénylesulfoné (OGS) comme support pour la dispersion des Nps de titanate de fer (III) ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ) présente une nouvelle approche pour préparer des matériaux nanocomposites avancés pour les membranes en polymères à échange de protons.

Cependant, les nanoparticules de  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  ont été déposées sur des nanofeuillets d'OGS au moyen de la méthode solvothermale. Il a été reporté que pour 5 % en masse du nanohybride, la membrane en polyvinyle alcool montre une conductivité protonique élevée, une faible perméabilité au méthanol et de bonnes propriétés mécaniques et thermiques [140].

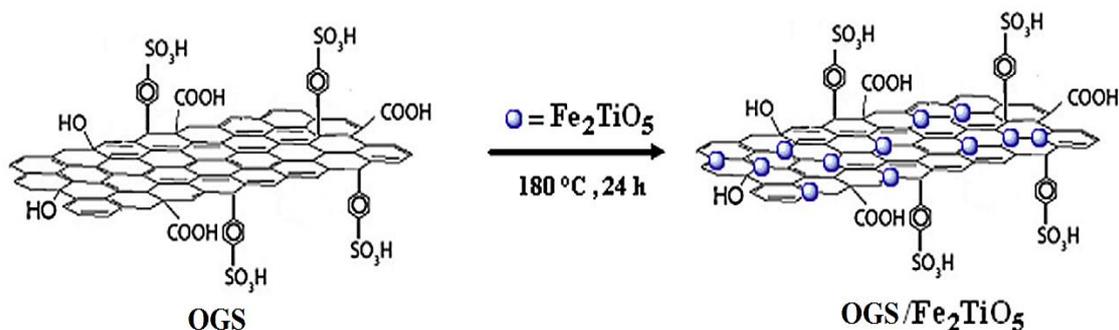


Figure I.21. Schéma illustration, la préparation d'hybride OGS/ $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  [140]

La préparation des nanohybrides par le dépôt des nanoparticules d'argent sur la surface d'un substrat d'OGS a été aussi mise en évidence dans la littérature. Peng Gao et *al.* [141] ont préparé pour la première fois un hybride hiérarchique à base d'oxyde de graphène sulfoné (OGS-ZnO-Ag), en utilisant la méthode hydrothermale, combinée avec le processus de réduction des polyols. Le 2-chloroethanesulfonate ( $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) a été utilisé pour la sulfonation et le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) a été utilisé pour la décoration du substrat OGS-ZnO. Les auteurs ont confirmé l'existence des groupements sulfonique dans le système hybride par FT-IR et AFM. La présence d'une nouvelle bande à  $1167\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations des groupes S=O de l'acide sulfonique. Aussi, il a été noté que l'épaisseur des feuillets d'OGS a été augmentée à 1,0 nm par rapport à l'oxyde de graphène. La microstructure de l'OGS-ZnO-Ag a également été étudiée par analyse microscopique (MET), dont la décoration par les nanoparticules d'argent a été clarifiée. Ces nanoparticules d'Ag se déposent à la surface du réseau OGS-ZnO-Ag avec une taille moyenne entre 30 à 80 nm. D'autre part l'évaluation de l'activité photocatalytique de la dégradation du méthylorange (MO) induite par l'hybride (Ag-AgBr/SG) a été rationalisée par Cai et *al.* [142]. Dans leur travail, les auteurs ont développé un hybride par une simple approche de décoration d'un substrat de graphène sulfoné par des particules d'argent. La sulfonation a été réalisée en présence de l'acide p-aminobenzène sulfonique et des Nps d'argent. En effet, l'argent nanométrique a été formé in-situ en mélangeant une solution aqueuse d' $\text{AgNO}_3$  et une solution de bromure d'hexadécyltriméthylammonium dans le chloroforme.

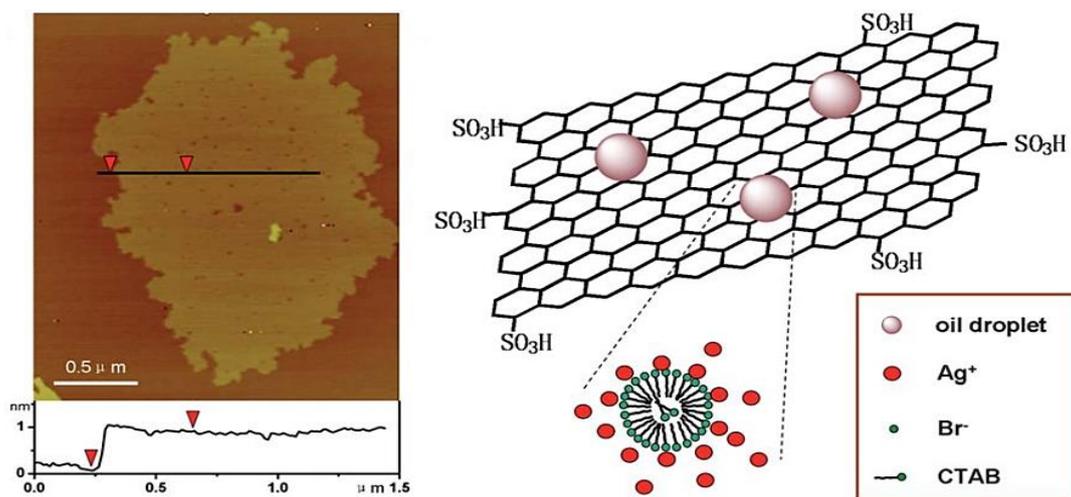


Figure I.22. A gauche l'image AFM de substrat de graphène sulfoné, à droite une illustration schématique de l'hybride Ag-AgBr/SG [142]

Cependant, il a été reporté que le phénomène photocatalytique induit par le nanohybride dont le substrat SG sert de réservoir d'électrons améliore considérablement le transfert et la séparation des porteurs de charge. En outre, la stabilité et l'adsorption d'Ag-AgBr/SG sont également améliorées grâce aux groupes d'acide sulfonique liés avec le réseau de carbone  $sp^2$  conjugué du graphène. Comme il a été démontré que le SG favorise la cristallisation des nanoparticules d'AgBr et la génération d'espèces  $Ag^0$ , qui accélère le transfert de charge et améliore l'absorption des molécules du colorant sur la surface d'hybride [142].

D'autre part, la combinaison unique d'excellentes propriétés des différents constituants rend les nanohybrides à base de graphène des renforts multifonctionnels pour les polymères, quoique les méthodes de préparation de ces nanohybrides en quantité restent un défi aussi bien pour les scientifiques que les industriels. En effet, le développement des techniques efficaces, avec un faible coût, pour la production des nanohybrides en grande quantité est un challenge à l'heure actuelle.

Il est admis que la préparation des nanocomposites en utilisant les nanohybrides comme des nanocharges de renforcement ou bien comme des agents de nucléation peut permettre la production de matériaux aux propriétés spécifiques très améliorées.

#### I.4. Les nanocomposites polymères/oxyde de graphène et ses dérivés hybrides

Un nanocomposite est défini comme un composite dont l'un des constituant aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. L'élaboration d'un nanocomposite a pour but d'obtenir un matériau qui combine à la fois les propriétés de la matrice polymère avec celles de la nanocharge. Le développement des nanocomposites permet de viser le marché des

nanotechnologies et ainsi d'étendre le domaine d'application des matériaux composites. Ces dernières années, l'utilisation du graphène ou de ses dérivés comme renforts nanométriques pour les polymères a gagné en intérêt.

Actuellement, l'élaboration de matériaux nanocomposites à partir de l'oxyde de graphène ou de ses hybrides est largement étudiée, Ces nanocharges se distinguent par une très grande surface spécifique, un rapport d'aspect très important et d'excellentes propriétés mécaniques qui permettent de renforcer significativement différentes matrices polymères. De plus, de par leurs dimensions nanométriques, elles se dispersent facilement dans l'eau et les solvants polaires, conduisant à des matériaux composites plus homogènes [143].

Dans la suite de cette revue bibliographique nous allons nous intéresser aux nanocomposites de hautes performances et plus particulièrement aux systèmes nanocomposites poly (alcool vinylique)/nanohybrides d'oxyde de graphène et ses dérivés hybrides.

#### **I.4.1. Le poly (alcool vinylique) (PVA)**

Le PVA est un polymère semi-cristallin, synthétique, biodégradable d'origine pétrolière, il est soluble dans certains solvants tels que l'eau [144], le N,N-diméthylformamide (DMF) [145], le sulfoxyde de diméthyle (DMSO) [146,147] et dans le mélange DMSO/DMF [148]. Du fait de leur linéarité remarquable, les molécules de PVA peuvent s'organiser et s'aligner à travers des liaisons hydrogène qui lui confère d'excellentes propriétés filmogènes et adhésives. Il résiste aux flexions et peut servir de barrière aux arômes et même aux gaz tels l'oxygène [149]. Cependant, les propriétés physiques du PVA dépendent globalement de la méthode de préparation [150].

Le PVA est obtenu à partir de son polyester, à la différence des autres polymères vinyliques, qui se forment à partir de leur monomère correspondant. Ceci étant dû au fait que son monomère, l'alcool vinylique est moins stable que sa forme tautomère. La transformation du polyester en polyalcool est réalisée par :

1. Transestérification/saponification : la présence d'une fonction alcool dans un milieu acide ou basique est indispensable, la réaction engendre un ester comme sous-produit.
2. Hydrolyse : l'eau et le milieu acide ou basique sont favorable pour la réaction, l'acide carboxylique est le sous-produit de la réaction.
3. Aminolyse : cette réaction est réalisable dans l'eau en présence d'une amine secondaire, la réaction engendre un amide comme sous-produit.

Le PVA est un polymère polyhydroxylique obtenu par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) (PVAc). Le degré d'hydrolyse des groupements acétate n'est pas réalisable à 100 %, quelques

fragments sont liés à la chaîne principale du polymère. Comme la plupart des polymères, la synthèse radicalaire de PVA présente une conformation structurale atactique dont les groupements hydroxyle sont orientés aléatoirement, avec cette variété de répartition des fonctions. Le PVA est capable de faire des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires et il peut réagir avec des fonctions polaires comme les acides carboxyliques (-COOH) et sulfoniques (-SO<sub>3</sub>H) [151,152].

#### **I.4.2. Modification du PVA par réticulation**

##### *I.4.2.A. Réticulation par rayonnement*

La réticulation du PVA à l'état sec par des rayonnements transforme son réseau linéaire de chaînes en un réseau tridimensionnel par le pontage direct des atomes entre eux, ceci engendre une augmentation de taux de ramification et une dégradation de chaînes qui influent de façon globale sur le poids moléculaire moyen du PVA. Cependant, la réticulation par l'irradiation peut être effectuée en utilisant les rayons gamma produits par la décomposition du cobalt (<sup>60</sup>Co). Cette méthode est couramment employée pour préparer des hydrogels à partir de collodions aqueux. Les produits obtenus sont souvent destinés à un usage médical comme, par exemple, les lentilles de contact ou les supports chargés de médicaments reléguables [153, 154].

##### *I.4.2.B. Réticulation physique*

La congélation et la décongélation est une méthode efficace utilisée pour la réticulation physique, la répétition du cycle gelé-dégelé de la solution du PVA forme des zones cristallines [155].

##### *I.4.2.C. Réticulation chimique*

Polyvinyle alcool peut être considéré comme un polymère linéaire muni de groupes hydroxyles pendants qui se comportent comme des alcools secondaires. Parmi les nombreuses réactions chimiques envisageables sur ces fonctions, l'éthérisation, l'estérification et l'acétylation, ces derniers sont des réactions fréquemment employées pour réaliser la réticulation du PVA [156]. Les composés réagissant facilement avec les alcools, comme les aldéhydes et les acides [157] s'ils possèdent au moins une double fonctionnalité et s'ils sont solubles dans l'eau, peuvent donc servir de réticulant [158,159]. L'estérification est possible en présence des acides dicarboxyliques et les dianhydrides. D'autre part l'acétylation est réalisable avec les dialdéhydes et les uréthanes. Cependant, ces réactions intramoléculaires qui se produisent simultanément à celles de réticulation, peuvent devenir, dans certains cas, très importantes pour obtenir des systèmes du PVA avec des propriétés améliorées [160].

Dans le cadre de cette thèse, des films mince ont été réticulés à la fois par la méthode chimique au moyen du glutaraldehyde et physique par congélation/décongélation.

#### **I.4.3. Les mélanges PVA/polymères sulfonés**

La miscibilité polymère-polymère continue de susciter l'intérêt de nombreux chercheurs. Un mélange de polymères avec de fortes interactions est considéré comme un mélange miscible [161,162]. Cependant, la structure chimique sur mesure des polymères de base est importante en particulier pour les mélanges dont les performances de séparation sont basées sur la non-affinité physico-chimique des espèces moléculaires interne. Cette hypothèse d'interaction est très pratique pour répondre aux nouvelles exigences en matière de propriétés [163,164]. Il est admis que les mélanges polymériques sont des solutions à l'état solide dans lesquelles les composants peuvent être complètement miscibles, partiellement miscibles ou non miscibles. Différents critères ont été utilisés pour évaluer la miscibilité, en raison de sa simplicité, l'homogénéité du mélange remarquée par l'œil nu est un moyen souvent utilisé en pratique comme premier critère, d'autre part la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du mélange est un autre critère. En ce qui concerne un système non miscible, chaque composant du mélange présente sa propre  $T_g$ , alors que pour le mélange miscible, une seule  $T_g$  est obtenue. Dans le même ordre d'idée de la miscibilité des polymères, le PVA peut être miscible avec d'autre polymères ayant des groupements capables de générer des interactions suffisamment fortes avec les groupements hydroxyles afin d'inhiber la formation d'un réseau cristallites du PVA, le poly (4-styrène sulfonate de sodium) (PSS) est l'un des polymères hydrophiles [165,166], avec des groupements sulfoniques sont susceptibles de développer des interactions avec les hydroxyles du PVA en créant un réseau de polymère semi-interpénétrés [167].

Mbareckles *et al.* [168] ont étudié la compatibilité du mélange PVA/PSS pour différentes fractions massiques. Différentes techniques de caractérisation ont été investie à savoir la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats montrent que la compatibilité du mélange est principalement favorisée par les liaisons d'hydrogène et les interactions de type dipôle-ion. La morphologie obtenue par la technique de microscopie électronique à balayage montre que le PVA et le PSS forment une phase homogène et aucune phase de séparation n'a été observée entre les polymères. Le matériau montre une très bonne transparence. D'autre part il a été reporté dans la littérature que cette très bonne miscibilité est investie dans des différents domaines d'application, comme les membranes électrolytes a échange de protons pour les piles à combustible [169,170], les membranes échangeuses d'ions [171], les

membranes catalytiques pour la production de biodiesel [172], les membranes de nanofiltration [173] et les membranes en composites ou nanocomposites pour d'autres applications [174-176].

#### **I.4.4. Les nanocomposites à base de PVA et d'OG**

Les nanocomposites à base de polymères en particulier le PVA et l'OG et/ou ses dérivés ont un très grand intérêt à cause de leurs affinités et la synergie remarquable entre les deux constituants. Bien que la cohésion entre la charge et le polymère engendre une amélioration significative des propriétés physico-chimiques, y compris la stabilité structurale et thermique. La préparation de ces nanocomposites est pratiquement simple car le PVA est un polymère hydrosoluble, donc le mélange se réalise en solution aqueuse.

Le PVA en tant que matrice polymérique assure la dispersion de l'OG d'une manière homogène. De plus, les interactions dans les systèmes PVA/OG sont très favorables entre les groupes hydroxyles pendants sur les chaînes du PVA et les groupes fonctionnels oxygénés situés à la surface des feuillets d'OG [177,178]. En outre, la morphologie à l'échelle nanométrique permet de développer des systèmes modèles, qui prennent en compte l'interface, la structure et la dynamique des chaînes confinées, ces derniers paramètres corroborent au développement des interactions dans les nanocomposites.

Liu et al. [179] ont étudié l'effet du degré d'oxydation du graphène sur la structure, la morphologie et les propriétés des films PVA/OG. En effet, les auteurs ont pu montrer que le fait de varier la teneur en agent oxydant lors du processus d'oxydation améliore considérablement les propriétés du composite, en particulier les propriétés barrières. En revanche, le coefficient de perméabilité à l'oxygène s'est révélé plus faible que celle du film PVA vierge. L'influence de l'addition des nanoparticules d'OG a été remarquée clairement sur la structure du PVA. Le volume libre de ce dernier est diminué après l'addition de l'OG du fait des interactions interfaciales importantes entre le polymère et la nanocharge. Il a été déduit aussi que le mouvement des chaînes PVA est limité et la température de transition vitreuse est aussi fortement influencée par la présence de l'OG dans la matrice. Les conclusions corroborent littéralement avec l'hypothèse de l'augmentation presque linéaire de la conductivité thermique avec la teneur en OG dans le polymère. De plus les études ont montré que les propriétés thermiques des composites à base d'OG présentent un intérêt majeur en tant que retardateur de flamme [180-182].

Le renforcement du PVA par l'OG et/ou ses dérivés permet d'améliorer significativement les propriétés mécaniques de composite. D'une manière générale, il ressort que le module de

Young, la résistance à la traction et la ductilité dépendent intimement du degré d'adhésion à l'interface polymère/nanorenforts et à la dispersion des nanorenforts au sein de la matrice [183,184]. Afin d'optimiser l'adhésion interfaciale, une fonctionnalisation de la surface de l'OG par des protocoles physiques (adsorption) et chimiques (greffage) s'est révélée être un moyen réalisable et efficace. En modifiant les propriétés de surface, ces traitements vont améliorer la dispersion de l'OG fonctionnalisé aussi bien dans les milieux organiques et/ou aqueux, mais aussi dans les matrices en polymères [185,186].

L'oxyde de graphène et/ou ses dérivés ont été aussi l'enjeu de développement des systèmes multiphasiques en particulier des systèmes à plusieurs matrices renforcées par des nanoparticules tels que les composites PVA/chitosane/OG [187] et PVA/cellulose/OGr [188], PVA/amidon/OG [189].

Rudra *et al.* [190] ainsi que Deshmukh *et al.* [191] ont préparé des composites à base de PVA et de PSS chargé par le OG par deux techniques différentes à savoir la polymérisation in situ et le mélangeage en solutions, respectivement. Les deux groupes de chercheurs ont confirmé la bonne adhésion entre les constituants des systèmes étudiés. La caractérisation expérimentale par l'analyse spectroscopique a indiqué les fortes interactions interfaciales entre l'OG et le mélange PVA/PSS. De plus, il a été reporté que les liaisons hydrogène formées suite aux chevauchement développés entre les groupes hydroxyles du PVA et l'OG et également entre les groupes sulfoniques du PSS ont entraîné un déplacement spectral des bandes d'absorption des spectres infrarouge des composites étudiés. Cependant, il s'avère que les méthodes de caractérisation expérimentale notamment celles spectroscopiques ne sont pas fiables pour mesurer les énergies liées aux interactions développées entre les groupes fonctionnels présent dans le système nanocomposite. Il est admis que les interfaces nanoparticules/polymères sont importantes dans le renforcement des nanocomposites, il devient donc important de connaître les types d'interactions qui pouvant se développer au niveau de la zone interfaciale renfort/matrice.

Au cours de ce travail de thèse nous avons développé une étude expérimentale portant sur les systèmes composites PVA/PSS/OG et PVA/PSS/dérivés d'OG, ensuite cette étude a été justifiée par un travail théorie suivant la modélisation moléculaire classique. Toutefois, à notre connaissance aucune étude théorique n'a portée jusqu'à présent sur l'évaluation des énergies de liaisons pour ces systèmes, afin d'expliquer les types d'interactions particulièrement développées dans les matériaux composites mentionnés plus haut.

## I.5. Conclusions

Ce premier chapitre a été consacré à une description concernant le graphène et ses dérivés notamment l'oxyde de graphène et leurs nanohybrides, la préparation et l'utilisation de ces matériaux pour l'élaboration des nanocomposites en polymères a été aussi mise en évidence. Ainsi l'historique, les propriétés et les techniques de préparation et de caractérisation d'oxyde de graphène ont été présentés. D'autant plus, l'utilisation d'oxyde de graphène et ses dérivés comme des nanocharges de renforcement pour les polymères a été également présentée, en incluant les techniques de préparation des nanocomposites en solution et les propriétés de ces systèmes. Vue son importance sur les propriétés et l'interface, des problématiques liées à la description des types d'interactions engendrés par les nanocharges et la matrice en particulier l'interface nanoparticules/polymères a été soulevé dans ce chapitre. Enfin ce chapitre a fait l'objet de recueil de résultats publiés et les problématiques qui en sont liées et qui nous semblent les plus intéressants au vu du travail présenté dans ce manuscrit.

## I.6. Les objectifs du travail

Après avoir fait l'objet d'un recueil des résultats publiés et des problématiques qui en sont liées et qui nous semblent les plus intéressants au vu du notre travail de thèse. Nous nous sommes convaincus de notre stratégie de synthèse des hybrides à base d'oxyde de graphène. La sulfonation et la méthode solvothermale sont utilisées pour synthétiser ces hybrides. Dans l'objectif premier est de profiter de la facilité avec laquelle les propriétés des matériaux hybrides sont a priori modulables en changeant les molécules organiques-inorganiques. L'assemblage des sous-réseaux à l'échelle nanométrique est adapté pour créer de nouveaux systèmes plurifonctionnels au sein desquels les propriétés de chaque sous-réseau peuvent coexister ou interagir en donnant de nouvelles propriétés. L'objectif deuxième est de profiter de la coexistence de ces propriétés pour renforcer une matrice en polymères. Comme les interactions polymère-charge peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waals) ou chimique (liaison covalente), le déploiement d'interactions entre polymère et charge a une influence constitutive sur les propriétés finales de matériau.

En s'appuyant sur la capacité de PVA d'être solubilisé dans l'eau et la possibilité de formation de films minces. Nous avons essayé d'expérimenter de nouvelles recettes de préparations de films en nanocomposites. Cette démarche nous a menée à réaliser un nouveau produit qui met en valeur un prototype membranaire.

L'existence des fonctions sulfoniques notamment celles de PSS et d'OGS avec des fonctions hydroxyles de PVA et les fonctions oxygénées de nanocharges nous a motivé a pensé à une étude théorique par la simulation numérique en utilisant la dynamique moléculaire classique.

## Références du chapitre

- [1] C.L. Mantell, carbon and graphite, *handbook*, 1968.
- [2] J. D. Bernal, The structure of graphite, *Proc. R. Soc. A.* 1924, 106, pp749-773.
- [3] E. Garrido, Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques, *thèse de doctorat*, Université Bordeaux, France, 2010.
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Sci.* 306, 2004, pp 666-669.
- [5] R. J. Smith, M. Lotya, J.N. Coleman, The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants *New.J.Phys.* 2010,12, 125008.
- [6] A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin, surface area of compressed expanded graphite, *Carbon*, 2002,40, pp 2713-2718.
- [7] M. Bourourou, Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs, *thèse de doctorat*, Université Grenoble, France, 2015.
- [8] B. Huard, J.A. Sulpizio, N. Stander, K. Todd, B. Yang, D. G. Goldhaber, transport measurements across a tunable potential barrier in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, p 236803.
- [9] A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 2007, 6, pp 183-191.
- [10] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Sci.* 2008, 321, pp 385-388.
- [11] C. Gomez, Navarro, M. Burghard, K. Kern, elastic properties of chemically derived single graphene sheets, *Nano. Lett.* 2008, 8, pp 2045-2049.
- [12] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene , *Nano. Lett.* 2008, 8, pp 902-907.
- [13] M. D. Stoller, S. J. Park, Y. W. Zhu, J. H. An, R. S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors *Nano.Lett.* 2008, 8, pp 3498-3502.
- [14] S. V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A. K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 2008,100, p 16602.
- [15] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid. State. Commun.* 2008, 146, pp 351-355.
- [16] U. Kh. Zaheen, K. Ayesha, U. Hidayat, B. Amin and U.Kh. Wasid, A review of graphene oxide, graphene buckypaper, and polymer/graphene composites: Properties and fabrication techniques, *J. Plast. Film. Sheet.* 2016, 32, pp 336-379.
- [17] A. Ambrosi, S.K. Chua, A. Bananni, M. Pumera, Electrochemistry of graphene and related materials, *Chem. Rev.* 2014, 144, pp 7150-7188.
- [18] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Optimization of micromechanical cleavage technique of natural graphite by chemical treatment, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 102, 2005, pp 10451-10453.
- [19] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Layer area few layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano. Lett.* 2009, 9, p3087.
- [20] X. Wang, H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, Z. Yu, Large scale synthesis of few layered graphene using CVD, *Chem.Vap.Depos.* 2009, 15, pp 53-56.
- [21] E. Rollings, G. H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. Chesney, B.S. Hussain, A. V Fedorov, P.N. First, W.A. Heer, A. Lanzara, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *J. Phys. Chem. Solids.* 2006, 67, pp 2172-2177.

- [22] D. V Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nat.* 2009, 458, pp 872–876.
- [23] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Carbocatalysis by graphene based materials, *Chem. Rev.* 2014, 114, pp 6179–6212.
- [24] C.D. Kim, B.K. Min, W.S. Jung, preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide, *Carbon.* 2009, 47, pp 1610–1612.
- [25] A. Ciesielski, P. Samori, Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, pp 381–398.
- [26] C. Schafheutl, lxxvi, On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals forming the different species of cast iron steel and malleable iron. *Philos. Mag.* 1840, 16, pp 570–590.
- [27] B. C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc.* 1859, 149, pp 249–259.
- [28] L. Staudenmaier, The preparation process of the graphitic acid. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898, 31, pp 1481–1487.
- [29] J.W. Hummers and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, pp 1339–1339.
- [30] H.P. Boehm, A. Clauss, G. Fischer, Surface properties of extremely thin graphite lamellae, *Z. Anorg. Allg. Chem. ZAAC.* 1962, 316, pp 119–127.
- [31] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, L. Xuesong, S.W. Ji, P.R. Jeffrey, R.S. Rodney, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.* 2010, 22, pp 3906–3924.
- [32] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, S. Alexander, S. A. Slesarev, B.A. Lawrence, L. Wei, M.T James, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS. Nano.* 2010, 4, pp 4806–4814.
- [33] S. Jianguo, W. Xinzhi, and Ch. Ch. Tang, Preparation and Characterization of Graphene Oxide, *Nano.* 2014, 276143, p 6.
- [34] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E.V.D. Heide, The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems, *Lubricants.* 2014, 2, pp 137–161.
- [35] C. Botas, P. Alvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaria, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M.A. L. Machado and R. Menéndez, Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *carbon.* 2013, 65, pp 156–164.
- [36] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, A. K. Kevin, K. Alfred, J. Yuanyuan, W. Yue, T. N. SonBinh, S. R. Rodney, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon.* 2007, 45, 1558–1565.
- [37] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Roussea, FTIR and <sup>13</sup>C NMR study of graphite oxide, *Carbon.* 1991, 29, pp 469–474.
- [38] U. Hofmann and R.U. Holst, Acidity and methylation of graphite oxide, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B.* 1939, 72, pp 754–771.
- [39] G. Ruess, About the graphite and graphite oxide. *Monatsh. Chem.* 1946, 76, pp 381–417.
- [40] W. Scholz and H. P. Boehm, Z. Anorg, Untersuchungen am Graphit oxid. VI. Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids, *Allg. Chem.* 1969, 369, pp 327–340.
- [41] T. Nakajima, A. Mabuchi and R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide. *Carbon.* 1988, 26, pp 357–361.
- [42] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, and R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano. Lett.* 2008, 8, pp 36–41.

- [43] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, J. Katalin, S. Yiannis, P. Dimitris, D. Imre, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 2006, 18, pp 2740–2749.
- [44] A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, pp 4477–4482.
- [45] B. Cristina, A. Patricia, B. Clara, M. D. Gutierrez, A. Pablo, Z. Reza, A. Jordi, J. R. Morante and R. Menendez, tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure, *RSC. Advances*. 2012, 2, pp 9643–9650.
- [46] H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, M. S. Randall, B. Zhenan, C. Yongsheng, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS. Nano*. 2008, 2, pp 463–470.
- [47] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, and J. M. D. Tasco, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*. 2008, 24, pp 10560-10564.
- [48] L. J. Cote, J. Kim, V.C. Tung, J. F. Luo, Kim, J. Huang, Graphene oxide as surfactant sheets, *Pure. Appl. Chem.* 2010, 83, pp 95–110.
- [49] G. Wang, X. Shen, B. Wang, Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *Carbon*. 2009, 47, pp 1359–1364.
- [50] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster, J. Klinowski, <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives, *Solid. State Ionics*. 1997, 103, pp 857-862.
- [51] H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski, Solid-state NMR studies of the structure of graphite oxide, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 19954–19958.
- [52] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Binh, T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 2006, 442, pp 282–286.
- [53] D.R. Dreyer, S. Park, Ch.W. Bielawski and R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem.Soc.Rev.* 2010, 39, pp 228–240.
- [54] U. Hofmann and A. Frenzel, The reduction of graphite oxide with hydrogen sulphide, *Kolloid-Zeitschrift*. 1934, 68, pp 149–151.
- [55] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu and J. Yao, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, pp 8192–8195.
- [56] Z.S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang and H.M. Cheng, Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers, *Carbon*, 2009, 47, pp 493–499.
- [57] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang and F. Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation, *Adv. Mater.* 2008, 20, pp 4490–4493.
- [58] H.P. Boehm, A. Clauss, G.O. Fischer and U. Hofmann, Z. Anorg, The adsorption behavior of very thin carbon films, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1962, 316, pp 119–127.
- [59] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, Y. Peng and M. Yanwei, Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: A new approach to creating colloids of graphene monolayers, *Chem. Commun*, 2009, 30, pp 4527–4529.
- [60] H.J. Shin, K.K. Kim, A. Benayad, Y. Seon-Mi, K.P. Hyeon, J. In-Sun, H.J. Mei, J. Hae-Kyung, M.K. Jong, Ch. Jae-Young, H.L. Young, Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.* 2009, 19, pp 1987–1992.
- [61] T. Soltani and B. K. Lee, A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite, *J. Colloid. Interface. Sci.* 2017, 486, 337-343.
- [62] R. Rozada, J.I. Paredes, S.V. Rodil, A.M. Alonso, J.M.D. Tascon, Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization, *Nano. Res.* 2013, 6, pp 216-233.
- [63] S. Niyogi, E. Bekyarova, M.E. Itkis, J.L. McWilliams, M.A. Hamon, and R.C. Haddon, Solution properties of graphite and graphene, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 7720–7721.

- [64] J. Park, M. Yan, Covalent functionalization of graphene with reactive intermediates, *Acc. Chem. Res.* 2013, 46, pp 181–189.
- [65] J. Pinson, F. Podvorica, Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts, *Chem. Soc. Rev.* 2005, 34, pp 429–439.
- [66] J. Park, W.H. Lee, S. Huh, S.H. Sim, S.B. Kim, K. Cho, B.H. Hong, K.S. Kim, Work-function engineering of graphene electrodes by self-assembled monolayers for high-performance organic field-effect transistors, *J. Phys. Chem. Lett.* 2011, 2, pp 841–845.
- [67] A. Sinitskii, A. Dimiev, D.A. Corley, A.A. Fursina, D.V. Kosynkin, J.M. Tour, J. M. Kineticsof, Diazonium functionalization of chemically converted graphene Nanoribbons, *ACS. Nano.* 2010, 4, pp 1949–1954.
- [68] M.C. Hsiao, S.H. Liao, M.Y. Yen, P.I. Liu, N.W. Pu, C.A. Wang, C.C.M. Ma, Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups, *Acs. App. Mater. Interfaces.* 2010, 2, pp 3092–3099.
- [69] H. Liu, S. Ryu, Z. Chen, M.L. Steigerwald, C. Nuckolls, L.E. Brus, Photochemical Reactivity of graphene, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, pp 17099–17101.
- [70] V. Georgakilas, A.B. Bourlinos, D. Gournis, T. Tsoufis, C. Trapalis, A.M. Alonso, M. Prato, Multipurpose organically modified carbon nanotubes: from functionalization to nanotube composites, *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, pp 8733–8740.
- [71] K. Kostarelos, L. Lacerda, G. Pastorin, W. Wu, S. Wieckowski, L. Luangsilivay, S. Godefroy, D. Pantarotto, J.P. Briand, S. Muller, M. Prato, A. Bianco, Cellular uptake of functionalized carbon nanotubes is independent of functional group and cell type, *Nat. Nano. technol.* 2007, 2, p 108.
- [72] V. Georgakilas, A.B. Bourlinos, R. Zboril, T.A. Steriotis, P. Dallas, A.K. Stubos, C. Trapalis, Organic functionalisation of graphenes, *Chem. Commun.* 2010, 46, pp 1766–1768.
- [73] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W.R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, Functionalization of graphene via 1, 3-dipolar cycloaddition, *ACS. Nano.* 2010, 4, pp 3527–3533.
- [74] M. S. Platz, Comparison of Phenylcarbene and Phenylnitrene, *Acc. Chem. Res.* 1995, 28, pp 487–492.
- [75] W.T. Borden, N.P. Gritsan, C.M. Hadad, W.L. Karney, C.R. Kemnitz, M.S. Platz, The interplay of theory and experiment in the study of phenylnitrene, *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, pp 765–771.
- [76] C. Wentrup, Nitrènes carbenes diradicals and ylides interconversions of reactive intermediates, *Acc. Chem. Res.* 2011, 44, pp 393–404.
- [77] N. Gritsan, P. Platz, M.S. Kinetics, Spectroscopy and computational chemistry of arylnitrenes, *Chem. Rev.* 2006, 106, pp 3844–3867.
- [78] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. L. Ma, Aryne cycloaddition: highly efficient chemical modification of graphene, *J. Chem. Commun.* 2010, 46, pp 7340–7342.
- [79] V. Georgakilas, M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, H. Pavel, Z. Radek, K. S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* 2012, 112, pp 6156–6214.
- [80] C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, Introducing dichlorocarbene in graphene, *Chem. Commun.* 2012, 48, pp 5376–5378.
- [81] H. Ismaili, D. Geng, A.X. Sun, T.T. Kantzas, M.S. Workentin, Light activated covalent formation of gold nanoparticle graphene and gold nanoparticle glass composites, *Langmuir*, 2011, 27, pp 13261–13268.
- [82] J. Hine, Carbon Dichloride as an intermediate in the basic hydrolysis of chloroform. A mechanism for substitution reactions at a saturated carbon atom, *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, pp 2438–2445.
- [83] J. Brunner, H. Senn, F. M. Richards, 3-Trifluoromethyl-3-phenyldiazirine a new carbène generating group for photolabeling reagents, *J. Biol. Chem.* 1980, 255, pp 3313–3318.

- [84] G. A. Korshunova, N. V. Sumbatyan, A. N. Topin, M. T. Mtchedlidze, Photoactivatable reagents based on aryl(trifluoromethyl)diazirines: synthesis and application for studying Nucleic Acid protein interactions, *Mol. Biol.* 2000, 34, pp 823–839.
- [85] Z. Sun, D. Guo, S. Wang, C. Wang, Y. Yu, M. Dongge, Z. Rongrong and Y. Pengfei, Efficient covalent modification of graphene by diazo chemistry, *RSC. Adv.* 2016, 6, pp 65422–65425.
- [86] H. Bares, Fonctionnalisation chimique du graphène vers des matériaux bidimensionnels photo-actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire, *thèse de doctorat* Université Bordeaux, France, 2015.
- [87] Z. Lin, Y. Liu, Z. Li, C.P. Wong, Novel preparation of functionalized graphene oxide for large scale low cost and self-cleaning coatings of electronic devices, *IEEE. ECTC.* 2011, 61, pp 358–362.
- [88] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, L. Dai, Organic photovoltaic devices using highly flexible reduced graphene oxide films as transparent electrodes, *ACS. Nano.* 2010, 4, pp 5263–5268.
- [89] K. S. Subrahmanyam, SRC Vivekchand, A. Govindaraj, C.N.R. Rao, A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization, *J. Mat. Chem.* 2008, 18, pp 1517–1523.
- [90] K.A. Worsley, P. Ramesh, S.K. Mandal, S. Niyogi, M.E. Itkis, R.C. Haddon, Soluble graphene derived from graphite fluoride, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 445, pp 51–56.
- [91] Y. Hu, J. Shen, N. Li, M. Shi, H. Ma, Y.Bo, W. Wenbin, H. Weishi, Y. Mingxin, Amino-functionalization of graphene sheets and the fabrication of their nanocomposites, *Poly. Comp.* 2010, 31, pp 1987–1994.
- [92] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, L. Dai, Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-Heterojunction photovoltaic devices, *ACS. Nano.* 2010, 4, pp 5633–5640.
- [93] M. Melucci, E. Treossi, L. Ortolani, G. Giambastiani, V. Morandi, P. Klar, C. Casiraghi, P. Samori, V. Palermo, Facile covalent functionalization of graphene oxide using microwaves: bottom-up development of functional graphitic materials, *J. Mater.Chem.* 2010, 20, pp 9052–9060.
- [94] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H.J. Dai, PEG ylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs, *Am. Chem. Soc.* 2008, 130, pp 10876–10877.
- [95] S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine, *J. Phys. Chem. C.* 2009, 113, pp 15801–15804.
- [96] L. S. Schadler, S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, Sarah L. Lewis and S. E. Harton, Designed interfaces in polymer nanocomposites: a fundamental viewpoint, *MRS. Bull.* 2007, 32, pp 335–340.
- [97] H. Kong, C. Gao, D. Yan, Constructing amphiphilic polymer brushes on the convex surfaces of multi-walled carbon nanotubes by *in situ* atom transfer radical polymerization *J. Mater. Chem.* 2004, 14, pp 1401–1405.
- [98] J. Shen, Y. Hu, C. Li, C. Qin, and M. Ye, Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets, *Chem. Mater.* 2009, 21, pp 3514–3520.
- [99] D.D. Zhang, S.Z. Zua, B.H. Hana, inorganic-organic hybrid porous materials based on graphite oxide sheets. *Carbon* 2009, 47, pp 2993–3000.
- [100] K. E. Riley, M. Pitonak, P. Jurecka, P. Hobza, Stabilization and structure calculations for noncovalent interactions in extended molecular systems based on wave function and density functional theories, *Chem. Rev.* 2010, 110, pp 5023–5063.
- [101] B. H. Hong, J. P. Small, M. S. Purewal, A. Mullokandov, M. Y. Sfeir, F. Wang, J.Y. Lee, T. F. Heinz, L. E. Brus, P. Kim, K. S. Kim, Extracting subnanometer single shells from ultralong multiwalled carbon nanotubes, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2005, 102, p 14155.
- [102] C. A. Hunter, The role of aromatic interactions in molecular recognition, *Chem. Soc. Rev.*, 1994, 23, pp 101–109.

- [103] P. Hobza, H. L. Selzle, E. W. Schlag, Structure and properties of benzene-containing molecular clusters: nonempirical ab initio calculations and experiments, *Chem. Rev.* 1994, 94, pp 1767–1785.
- [104] M. O. Sinnokrot, C. D. Sherrill, High-accuracy quantum mechanical studies of  $\pi$ - $\pi$  interactions in benzene dimers, *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, pp 10656–10668.
- [105] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, Understanding of assembly phenomena by aromatic–aromatic interactions: benzene dimer and the substituted systems, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, pp 3446–3457.
- [106] D. A. Dougherty, D. Stauffer, Acetylcholine binding by a synthetic receptor: implications for biological recognition, *Sci.* 1990, 250, pp 1558–1560.
- [107] D. Kim, S. Hu, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, J. M. Lisy, Cation- $\pi$  interactions: a theoretical investigation of the interaction of metallic and organic cations with alkenes, arenes, and heteroarenes, *J. Phys. Chem. A*, 2003, 107, pp 1228–1238.
- [108] K. S. Kim, J. Y. Lee, S. J. Lee, T. K. Ha, D. H. Kim, On binding forces between aromatic ring and quaternary ammonium compound, *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, pp 7399–7400.
- [109] J. Y. Lee, S. J. Lee, H. S. Choi, S. J. Cho, K. S. Kim, T. K. Ha, Ab initio study of the complexation of benzene with ammonium cations, *Chem. Phys. Lett.* 1995, 232, pp 67–71.
- [110] N. J. Singh, S. K. Min, D. Y. Kim, K. S. J. Kim, Comprehensive Energy Analysis for Various Types of  $\pi$ -Interaction, *J. Chem. Theory Comput.* 2009, 5, pp 515–529.
- [111] N. J. Singh, D. Shin, H. M. Lee, H. T. Kim, H. J. Chang, J. M. Cho, K. S. Kim, S. J. Ro, Molecular architecture using novel types of non-covalent  $\pi$ -interactions involving aromatic neutrals, aromatic cations and  $\pi$ -anions, *Cryst. Eng. Comm.* 2013, 15, pp 1285–1288.
- [112] K. Dongwook, P. Tarakeshwar, S. k. Kwang, S. Kim, Theoretical investigations of anion- $\pi$  interactions: the role of anions and the nature of  $\pi$  systems, *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108, pp 1250–1258.
- [113] D. Quinonero, C. Garau, C. Rotger, A. Frontera, P. Ballester, A. Costa, P. M. Deya, Anion- $\pi$  Interactions: do they exist? *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, p 3389.
- [114] I. Geronimo, N. J. Singh, K. S. Kim, How different are electron-rich and electron-deficient  $\pi$  interactions?, *J. Chem. Theory Comput.* 2011, 7, p 825.
- [115] D. Y. Kim, I. Geronimo, N. J. Singh, H. M. Lee, K. S. Kim, Anion binding by electron-deficient arenes based on complementary geometry and charge distribution, *J. Chem. Theory Comput.* 2012, 8, pp 274–280.
- [116] K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, How different are aromatic  $\pi$  interactions from aliphatic  $\pi$  interactions and non- $\pi$  stacking interactions?, *J. Chem. Theory. Comput.*, 2011, 7, pp 3471–3477.
- [117] S. K. Min, E. C. Lee, H. M. Lee, D. Y. Kim, D. Kim, K. S. Kim, Complete basis set limit of Ab initio binding energies and geometrical parameters for various typical types of complexes, *J. Comput. Chem.*, 2008, 29, p1208.
- [118] Z. Xu, N. J. Singh, S. K. Kim, D. R. Spring, K. S. Kim, J. Yoon, Induction-driven stabilization of the anion- $\pi$  interaction in electron-rich aromatics as the key to fluoride inclusion in imidazolium-cage receptors, *Chem. A. Eur. J.* 2011, 17, pp 1163–1170.
- [119] M. Mascal, I. Yakovlev, E. B. Nikitin, J. C. Fetting, Fluoride-selective host based on anion- $\pi$  interactions, ion pairing, and hydrogen bonding: synthesis and fluoride-ion sandwich complex, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 2007, 46, pp 8782–8784.
- [120] S. K. Burley, G. A. Petsko, Aromatic-aromatic interaction: a mechanism of protein structure stabilization, *Sci.* 1985, 229, pp 23–28.
- [121] E. C. Lee, B. H. Hong, J. Y. Lee, J. C. Kim, D. Kim, Y. Kim, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, Substituent effects on the edge-to-face aromatic interactions, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, pp 4530–4537.
- [122] P. Tarakeshwar, K. S. Kim, B. Brutschy,  $\sigma$  to  $\pi$  conformational transition: Interactions of the water trimer with  $\pi$  systems, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, p 1295.

- [123] S. J. Grabowski,  $\pi$ -H $\cdots$ O Hydrogen Bonds: Multicenter Covalent  $\pi$ -H Interaction Acts as the Proton-Donating System, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111, pp 13537-13543.
- [124] J.Y. Kwon, N. J. Singh, H. A. Kim, S. K. Kim, K. S. Kim, J. Yoon, Fluorescent GTP-Sensing in Aqueous Solution of Physiological pH, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, pp 8892-8893.
- [125] S. Vaupel, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, Characterization of weak NH- $\pi$  intermolecular interactions of ammonia with various substituted  $\pi$ -systems, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, p 5415.
- [126] P. Hobza, O. Bludský, H. L. Selzle, E. W. Schlag, Ab initio second- and fourth-order Møller-Plesset study on structure, stabilization energy, and stretching vibration of benzene $\cdots$ X (X=He,Ne,Ar,Kr,Xe) van der Waals molecules, *J. Chem. Phys.* 1992, 97, p335.
- [127] P. Tarakeshwar, K. S. Kim, E. Kraka, D. Cremer, Structure and stability of fluorine-substituted benzene-argon complexes: The decisive role of exchange-repulsion and dispersion interactions, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, p 6018.
- [128] X. Shi, H. Gong, Y. Li, C. Wang, L. Cheng, Z. Liu, Graphene-based magnetic plasmonic nanocomposite for dual bioimaging and photothermal therapy, *Biom.* 2013, 34, pp 4786-4793.
- [129] R. Bourzami, Propriétés magnétiques de matériaux hybrides lamellaires incluant des phthalocyanines métallées : essais en vue d'un couplage entre le magnétisme et la conductivité, *thèse de doctorat*, Université Strasbourg, France, 2014.
- [130] Q. HongZhang, Y. Biao, L. ChengKui, L. Wei, Synthesis and characterization of watersoluble magnetite nanocrystals via one-step sol-gel pathway, *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 2011, 54, pp 1239-1243.
- [131] K. Raja, M. M. Jaculine, M. Jose, S. Verma, A. a. M. Prince, K. Ilangovan, K. Sethusankar, S. J. Das, Sol-gel synthesis and characterization of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, *Super. Lattices. Microstruct.* 2015, 86, pp 306-312.
- [132] P. Venturini, Synthèse et caractérisation de nanomatériaux hybrides innovants pour le biomédical, *thèse de doctorat*, Université Lorraine, France, 2017.
- [133] S. Ge, X. Shi, K. Sun, C. Li, C. Uher, J. R. Baker, M. M. B. Holl, B. G. O. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties, *J. Phys. Chem. C*. 2009113, pp 13593-13599.
- [134] T. J. Daou, G. Pourroy, S. Begin-Colin, J. M. Greneche, C. Ulhaq-Bouillet, P. Legare, P. Bernhardt, C. Leuvrey, G. Rogez, Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles, *Chem. Mater.* 2006, 18, pp 4399-4404.
- [135] G. Thomas, F. Demoisson, J. Boudon, N. Millot, Efficient functionalization of magnetite nanoparticles with phosphonate using a one-step continuous hydrothermal process. *Dalton Trans. Camb. Engl.* 2003, 45, pp 10821-10829.
- [136] P. Brisebois, Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: préparation de matériaux hybrides à base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques, *thèse de doctorat*, Université Québec Montréal, Canada, 2017.
- [137] Sh. Yi and Ch. Baoliang, Sulfonated Graphene Nanosheets as a Superb Adsorbent for Various Environmental Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49, pp 7364-7372.
- [138] J. Lu, L. Yanhong, L. Shengli, P.J. San, Self-assembled platinum nanoparticles on sulfonic acid grafted graphene as effective electrocatalysts for methanol oxidation in direct methanol fuel cells, *Sci. Rep.* 2016, 6, p 21530.
- [139] L. Sen, W. Ziyang, Z. Yong, L. Jiacheng, Z. Tong, Sulfonated graphene anchored with tin oxide nanoparticles for detection of nitrogen dioxide at room temperature with enhanced sensing performances, *Sens. Actuator B-Chem.* 2016, 228, pp 134-143.
- [140] B. Hossein, J. Mehran, K. Elaheh, Preparation and physicochemical performance study of proton exchange membranes based on phenyl sulfonated graphene oxide nanosheets decorated with iron titanate nanoparticles, *Poly.* 2016, 87, pp 26-37.
- [141] G Peng, N. Kokseng, D. Darren, Sulfonated graphene oxide-ZnO-Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible, *J. Haza. Mater.* 2013, 62, pp 826-835.

- [142] C. Bin, L. Xiangyu, G. Shiyu, Z. Min, M. Weiguang, W. Tongshun, L. Fenghua, H. Dongxue and N. Li, Advanced visible-light-driven photocatalyst upon the incorporation of sulfonated graphene, *Nanoscale*. 2013, 5, p 1910.
- [143] S. Marceau, Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites, *thèse de doctorat*, Université Savoie Lyon, France, 2003.
- [144] A. Hasimi, A. Stavropoulou, K. G. Papadokostaki, M. Sanopoulou, Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking, *Eur. Poly. J.* 2008, 44, pp 4098–4107.
- [145] J. R. Du, S. Peldszus, P. M. Huck, X. Feng, Modification of poly (vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly (vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment, *Wat. Res.* 2009, 43, pp 4559–4568.
- [146] M. Goldenberg, F. K. Mueller, Polyvinyl alcohol derivatives containing pendant (meth) acryloyl units bound through urethane groups and crosslinked hydrogel contact lenses made therefrom. *U.S. Patent No* 4,670,506, 1987.
- [147] Y. H. Cho, K. S. Dan, B. C. Kim, Effects of dissolution temperature on the rheological properties of polyvinyl alcohol solutions in dimethyl sulfoxide, *Korea-Aust. Rheol. J.* 2008, 20, pp 73–77.
- [148] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, J. M. Perena, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol), *Poly.* 2000. 41, pp 9265–9272.
- [149] P. HENTZSCHEL, Pigment Coating And Surface Sizing Of Paper-Polyvinyl Alcohol, Papermaking Science And Technology, *BOOK*, 2000, 11, PP 277–287.
- [150] T.P. BLOMSTROM, Vinyl Acetate Polymers, *Encyclopedia Of Polymers Science And Engineering*, 17, In: H.F. Mark, N. M. Bikales, C.G. Overberger And G. Menges, *Editors Wiley, New York*, 1989, PP 136–167.
- [151] B. Meghlaoui, Elaboration et caractérisation des mélanges à base de PVA et diisocyanate renforcer par la farine de bois, *mémoire de magister*, Université Mohamed Bougera Boumerdes, Algérie, 2012.
- [152] H. R. Ahn, T. M. Tak, Y. N. Kwon, Preparation and applications of poly vinyl alcohol (PVA) modified cellulose acetate (CA) membranes for forward osmosis (FO) processes, *Desalin. Water. Trea.* 2015, 53, pp 1–7.
- [153] J. M., Gohil, A. Bhattacharya, P. Ray, Studies on the crosslinking of poly (vinyl alcohol), *J. Poly. Res.* 2006, 13, pp 161–169.
- [154] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang, Z. Xie, Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes, *Prog. in Poly. Sci.* 2009, 34, pp 969–981.
- [155] M. J. Mc Gann, C. L. Higginbotham, L. M. Geever, M. J. Nugent, The synthesis of novel pH-sensitive poly (vinyl alcohol) composite hydrogels using a freeze/thaw process for biomedical applications, *Int. J. Pharm.* 2009, 372, pp 154–161.
- [156] E. Yang, X. Qin, S. Wang, Electrospun crosslinked polyvinyl alcohol membrane, *Mater. Lette.* 2008, 62, pp 3555–3557.
- [157] V. Gimenez, A. Mantecon, J. C. Ronda, V. Cadiz, Poly (vinyl alcohol) modified with carboxylic acid anhydrides: crosslinking through carboxylic groups. *Journal of applied polymer science*, 1997, 65, pp 1643–1651.
- [158] N. Jelinska, M. Kalnins, V. Tupureina, A. Dzene, Poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl acetate) blend films, *Sci. J. of Riga Techn. Univ. Mater. Sci. Appl. Chem.*, 2010, 1, pp 55–61.
- [159] S.R. Sudhamani, M.S. Prasad, K. Udaya Sankar, DSC and FTIR studies on Gellan and Polyvinyl alcohol (PVA) blend films, *Food. Hydrocoll.* 2003, 17, pp 245–250.
- [160] J.A. Moore, C. E. Carraher, Modification of Polymers. In: C.E., Carraher, J. A. Moore (eds) *Modification of Polymers*, *Poly. Sci. Tech.* 1983, 21, pp 1–12.
- [161] S. Kubo, J. F. Kadla, The formation of strong intermolecular interactions in immiscible blends of polyvinylalcohol PVA and lignin, *Biomacromolecules*. 2003, 4, pp 561–567.

- [162] D. Ray, P. Roy, S. Sengupta, S. P. Sengupta, A. K. Mohanty and M. Misra, A study of physicomechanical and morphological properties of starch/ pol vinyl alcohol based films, *J. Poly. Environ.* 2009,17, pp 56–63.
- [163] L. Lu, X. Shuai, W. Cuiming, W. Yonghui and W. Shuai, PVA-PSSS membranes for alkali recovery through diffusion dialysis: effect of alkoxy silanes, *Des. Water.Treat.* 2015,57, pp 1–9.
- [164] W. Cong, W. Cuiming, W. Yonghui, G. Jingjing, X. Tongwen, Polyelectrolyte complex/PVA membranes for diffusion dialysis, *J. Haz. Mater.* 2013, 261, pp 114 –122.
- [165] Ch. Ming, Sh. P. Karen, R. Stephen, P. Edward, Competitive association of cations with poly(sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) and heavy metal removal from water by PSS-assisted ultrafiltration, *Chem. Eng. J.* 2018, 344, pp 155–164.
- [166] E. Sheha, M. Nasr, M. K. El-Mansy, Characterization of poly (vinyl alcohol)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polymer blend: structure, optical absorption, electrical and dielectric properties, *Phys. Scr.* 2013, 88, p 035701.
- [167] B. Romklaw, S. Manus, N. Supinya, W. Lalida, M. Surangkhan, Semi-interpenetrating polymer networks of Poly (4-styrenesulfonic acid) and Poly(acrylic acid) for Fuel Cell Applications, *KKU. Res. J.* 2011, 16, pp 757–763.
- [168] M. Chamekh, Q. N. Trong, M. S. Jean, Poly(vinyl alcohol) and poly(sodium styrene sulfonate) compatibility by differential scanning calorimetry, Fourier Transform Infrared and Scanning Electron Microscopy, *J. Appl. Polym.* 2009, 114, pp 2261–2269.
- [169] A. K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, and N. Chandrakumar, PVA-PSSA membrane with interpenetrating networks and its methanol crossover mitigating effect in DMFCs, *J. Electrochem. Soc.* 2008,155,7, pp 686–695.
- [170] C.W. Lin, Y.F. Huang, A.M. Kannan, Cross-linked poly (vinyl alcohol) and poly (styrene sulfonic acid-co-maleic anhydride)-based semi-interpenetrating network as proton-conducting membranes for direct methanol fuel cells, *J. Power. Sources.* 2007, 171, pp 340–347.
- [171] D. S. K. Michael, D. Guiver, Y. N. Sang, I. Y. Tae, Y. S. Mu, J. K. Se, S. H. Ho, W. R. Ji, Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly (vinyl alcohol) with poly (styrene sulfonic acid-co-maleic acid), *Membrane. Sci.* 2006, 281, pp 156–162.
- [172] Zh. Mulan, H. Benqiao, Sh. Wenyong, F. Yaohui, D. Jincheng, L. Jianxin, Z. Fandi, Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production, *Fuel.* 2010, 89, pp 2299–2304.
- [173] U. Adil, H. Zakir, R. Asim, N. Kh. Ahmad, Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films, *Carboh. Poly.* 2016,153, pp 592–599.
- [174] P. Mayank, M. J. Girish and N. Gh. Narendra, Ionic conductivity and diffusion coefficient of barium-chloride-based polymer electrolyte with poly(vinyl alcohol)-poly(4-styrenesulphonic acid) polymer complex, *Bull. Mater. Sci.* 2017, 40, pp 655–666.
- [175] S. D. Bhat, A. K. Sahu, C. George, S. Pitchumani, P. Sridhar, N. Chandrakumar, K. K. Singh, N. Krishna, A. K. Shukla, Mordenite-incorporated PVA-PSSA membranes as electrolytes for DMFCs, *J. Membrane. Sci.* 2009, 340, pp 73–83.
- [176] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, M. Abdollahi, L. Naji, Preparation, characterization and properties of proton exchange nanocomposite membranes based on poly(vinyl alcohol) and poly(sulfonic acid)-grafted silica nanoparticles, international, *Hydrogen. Energy.* 2013, 38, pp 5473–5479.
- [177] G. Meryem, P. Christophe, R. Pierre, B. D. Bessem, W. Jany, B. Anass, B. Mimouna, Synthesis and characterization of nanocomposites films with graphene oxide and reduced graphene oxide, *Chin. J. Phys.* 2017, 55, pp 412–422.

- [178] T. N. Zhou, X. D. Qi, Q. Fu, The preparation of the poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites with low percolation threshold and high electrical conductivity by using the large-area reduced graphene oxide sheets, *EXPRESS. Poly. Lett.* 2013, 7, pp 747-755.
- [179] D. Liu, Q. Bian, L. Yan, W. Yaru, X. Aimin, T. Huafeng, Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films, *Compos. Sci. Technol.* 2016, 129, pp 146-152.
- [180] X. GUOBIN, ZH. JIANG, G. SHU, B. WANG, Correlation between the free volume and thermal conductivity of porous poly (vinyl alcohol)/reduced graphene oxide composites studied by positron spectroscopy, *Carbon*, 2016, 96, PP 871-878.
- [181] X. Jiayan, H. Yuan, S. Lei, W. Qingan, F Weicheng, L. Guangxuan, Ch. Zuyao, Thermal analysis of poly (vinyl alcohol)/graphite oxide intercalated composites, *Polym. Degrad. .Stabil.* 2001,73, pp 29-31.
- [182] L. Genlian, X. Bin-Huan, H. Juan, H. Xiao, and Zh. Guo-Jun, Aligned graphene oxide nanofillers: an approach to prepare highly thermally conductive and electrically insulative transparent, *Poly. Compos.* 2015, ID 957068, P 6.
- [183] S. Kashyap, S.K. Pratihar, S. K. Behera, strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites, *J. Alloys. Compd.* 2016, 684, pp 254-260.
- [184] L. Luqi, G. Yun, L. Qing, K. Jun, Zh. Ding, J. Siting, H. Baohang, and Zh. Zhong, high mechanical performance of layered graphene oxide/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films, *NCNST*.2013, 9, pp 2466-2472.
- [185] I. Tantis, G. C. Psarras, D. Tasis, Functionalized graphene-poly(vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties, *eXPRESS. Poly. Lett.* 2012, 6, pp 283-292.
- [186] S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, Z. khalesi, S. Borandeh, Surface functionalization of GO, preparation and characterization of PVA/TRIS-GO nanocomposites, *Poly.* 2015, 81, pp 140-150.
- [187] Y. Shuai, L. Peng, Sh. Yujuan, Zh. Dawei, Preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane, *App. Sur.Sci.* 2018, 435, pp 832-840.
- [188] X. Shuman, Y. Wenjin, Y. Xuelin, Zh. Qin, F. Qiang, Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing, *Compo. Sci. Tech.* 2016, 131, pp 67-76.
- [189] U. Adil, H. Zakir, R. Asim , A. Kh. Nawaz, Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films, *Carbohydrate .Poly.* 2016, 153, pp 592-599.
- [190] Ruchira Rudra, Vikash Kumar, Nilkamal Pramanik, Patit Paban Kundu, Graphite oxide incorporated crosslinked polyvinyl alcohol and sulfonated styrene nanocomposite membrane as separating barrier in single chambered microbial fuel cell, *J.Power. Sources* ,2017, 341, pp 285-293.
- [191] K. Deshmukh, M. B. Ahamed, K. S. Kishor, P. Deepalekshmi, A Mariam Al-Ali, S.K. Khadheer Pasha, R. D. Rajendra., K. Chidambaram, Graphene oxide reinforced poly (4-styrenesulfonic acid)/polyvinyl alcohol blend composites with enhanced dielectric properties for portable and flexible electronics, *Mater. Chem. Phy.* 2017, 186, pp 188-201.

## CHAPITRE II

---

### MATÉRIAUX ET MÉTHODES

---

---

## CHAPITRE II

### MATÉRIAUX ET MÉTHODES

---

II.1	Introduction.....	51
II.2	Matériaux utilisés.....	52
II.2.1	Le poly(alcool vinylique), PVA.....	52
II.2.2	Le polystyrène sulfonate de sodium, (PSS) .....	53
II.2.3	L'oxyde de graphène, (OG) .....	54
II.2.4	Les réactifs et solvants.....	55
II.3	Préparation des substrats et des nanohybrides.....	55
II.3.1	Oxydation de graphite par la méthode chimique.....	55
II.3.2	Oxydation de graphite par la méthode de Hummers modifiée.....	57
II.3.3	Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène.....	57
	II.3.3.1 Exfoliation de l'OG dans l'eau distillée.....	58
	II.3.3.2 Fonctionnalisation covalente par sulfonation.....	59
	II.3.3.3 Fonctionnalisation non-covalente par les nanoparticules d'argent.....	60
II.4	Préparation des nanocomposites par le mélange en solution.....	62
II.4.1	Techniques de mélange en solution et élimination du solvant.....	62
II.4.2	Mode opératoire de préparation des films par mélange en solution.....	63
II.5	Techniques de caractérisation expérimentale.....	63
II.5.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	63
II.5.2	Diffraction des rayons-X (DRX) .....	64
II.5.3	Spectroscopie Raman .....	64
II.5.4	Microscopie électronique à transmission (MET) .....	65
II.5.5	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	65
II.5.6	Spectroscopie de fluorescence X (XRF) .....	66
II.5.7	Potentiel zêta.....	66
II.5.8	Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	67
II.5.9	Spectroscopie UV/Vis.....	67
II.5.10	Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	68
II.5.11	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	68
II.5.12	Mesure de l'angle de contact.....	69
II.6	Conclusions.....	69
	Références Bibliographiques.....	71

---

## CHAPITRE II

### MATÉRIAUX ET MÉTHODES

#### II.1. Introduction

Ces dernières décennies le développement foudroyant de la chimie du carbone a mis le point sur le fameux graphène et ses dérivés. Ils sont en effet devenus un nouveau centre d'intérêt pour une large communauté scientifique et industrielle.

Le graphène est défini comme étant une couche bidimensionnelle (2D) composée uniquement d'atomes de carbone hybridé en  $sp^2$  et arrangé en hexagone, à la façon d'un motif de nid d'abeille. Cet agencement de carbone lui confère une diversité de propriétés uniques et intéressantes. Cependant, la stabilité chimique du graphène limite ses applications. En outre, sa faible dispersibilité dans les solvants organiques et inorganiques courants ne favorise pas son interaction avec d'autres matériaux. Or dans certains cas, une bonne dispersion du graphène dans les solvants communs est requise pour la formation de nanocomposites homogènes.

De plus, de nombreux défis, tels que la production en masse, la qualité du graphène produit sont à surmonter avant leur utilisation dans des procédés industriels à grande échelle. Alors, pour profiter pleinement des propriétés de ce matériau, il est important de développer des méthodes efficaces de modification de surface. La modification du graphène peut permettre soit d'ajouter une propriété conférée par la molécule greffée ou adsorbée, soit de modifier les propriétés électroniques du substrat graphéniques en changeant la structure cristalline des carbones  $sp^2$ .

La fonctionnalisation covalente ou non-covalente permet en générale, de moduler les propriétés de surface du graphène et ses dérivés afin de les rendre plus compétitifs en améliorant leurs capacités pour différents types d'applications. Le graphène, est aussi prédisposé à s'agréger rapidement lors de la préparation. Alors l'un des rôles, non le moindre de la modification est de prévenir efficacement ce phénomène d'agrégation.

Ce projet de thèse vise principalement à préparer des matériaux hybrides à base de l'oxyde de graphène, à partir de nouvelles méthodes ou celles préexistantes en variant certains paramètres de synthèse dans le but d'améliorer ou de modifier les propriétés du matériau élaboré. Dans un premier volet de ce travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de certains dérivés du graphène. L'oxyde de graphène communément nommé OG est obtenu par oxydation chimique. Au cours de cette étude, la méthode d'oxydation de Hummers a été

modifiée et améliorée afin d'optimiser la réaction. Ensuite, nous nous sommes attachés à la fonctionnalisation organique et covalente des feuillets d'OG. Cette approche doit permettre de greffer des groupements sulfoniques en utilisant le 4-amino-1-naphthalenesulfonique, le dérivé obtenu est désigné OGS. Ce dernier a été décoré par des nanoparticules d'argent de manière non-covalente en faisant appel à la méthode solvothermale, l'hybride obtenu est référencé OGSAg. Un autre hybride est produit par une réduction chimique de l'OGSAg au moyen de l'hydrazine, il est nommé dans la suite de cette étude OGSrAg. La synthèse est réalisée en une seule étape, dans un milieu contenant de précurseur et des réactifs.

Le deuxième volet de ce travail est dédié à la préparation des mélanges et des nanocomposites. L'investigation porte sur le système binaire constitué d'une phase majoritaire de poly (alcool vinylique) (PVA) (99 %) et d'une phase minoritaire de polystyrène sulfonate de sodium (PSS) (1%). Les matrices étudiées sont deux polymères solubles dans l'eau. Des solutions aqueuses ont été alors préparées suivie par une étape de coulée-évaporation de l'eau afin de fabriquer des films minces et flexibles en nanocomposites. Cependant, les nanocomposites sont élaborés avec un taux de nanorenfort de 0.4 %. Ensuite une méthodologie d'approche et des protocoles de caractérisations expérimentales sont mises en évidence pour étudiés aux mieux les matériaux élaborés.

## II.2. Matériaux utilisés

En général, le choix de la matrice a un grand impact sur les propriétés finales des nanocomposites. Par conséquent, notre choix s'est porté dans un premier temps sur le PVA en raison de sa capacité à être solubiliser dans l'eau et sa tendance à former des films minces. En outre, dans un deuxième temps, le PSS a été choisi comme un polymère électrolyte, ce choix est également motivé par sa capacité à être solubiliser dans l'eau mais aussi sa polarité distinguée due à la présence des groupements sulfonique. En effet, le choix de la combinaison PVA/PSS pour la production des films nanocomposites de hautes performances peut le rendre un matériau d'ingénierie; ce qui lui permet une utilisation dans une variété d'applications membranaires pour une technologie avancée.

### II.2.1. Le poly(alcool vinylique), PVA

Le PVA est un polymère vinylique, semi-cristallin à l'état solide. Il est obtenu par hydrolyse alcaline du poly(acétate de vinyle) (Figure II.1). Les utilisations du PVA dépendent à la fois de la masse molaire du polymère de départ, le poly(acétate de vinyle), et de son taux d'hydrolyse, c'est-à-dire du nombre de groupements « acétyle » contenus dans la molécule. La présence de groupements hydroxyles dans sa structure lui confère un caractère hydrophile

et lui assure une bonne solubilité dans l'eau, d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiante et une mise en forme facile

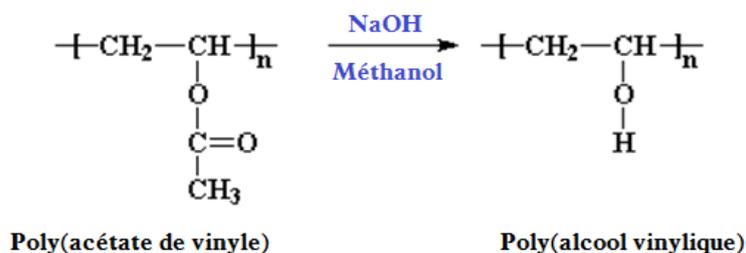


Figure II.1. Obtention du poly(alcool vinylique) par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) [1]

Le PVA utilisé dans ce travail est une résine blanche légèrement jaunâtre, insoluble dans les solvants organiques et soluble dans l'eau, surtout à chaud. Il est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS N° 9002-89-5. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le [Tableau II.1](#).

Tableau II.1 : Caractéristiques physiques du poly(alcool vinylique) [2]

Propriétés	Valeur	Unité
Poids moléculaire	130.000	/
Degré d'hydrolyse	99	%
Masse volumique	1.269	g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	200	°C

### II.2.2. Le polystyrène sulfonate de sodium, (PSS)

Le PSS est un polymère substitué du polystyrène dans lequel un groupe sulfonate  $-\text{SO}_3^-$  est fixé sur le carbone numéro 4 du groupe phényle des unités styrène, une fraction desquels porte un ion sodium  $\text{Na}^+$ . Il se présente sous l'aspect d'un solide ou d'une poudre jaunâtre, très soluble dans l'eau. Il est obtenu par polymérisation ou copolymérisation de styrène sulfonate ([Figure II.2](#)). Le PSS est utilisé pour accroître la solubilité de macromolécules apolaires dans certains procédés industriels requérant d'opérer en phase liquide et comme membrane d'échange de protons dans les piles à combustibles [3].

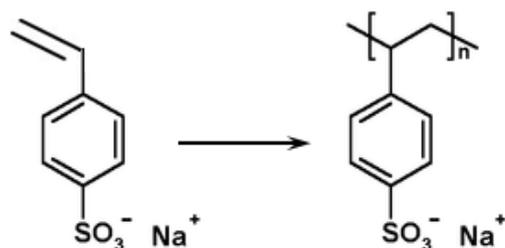


Figure II.2. Polymérisation du styrène sulfonate en polystyrène sulfonate de sodium [2]

Le PSS utilisé dans cette étude est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS N° 25704-18-1. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le [Tableau II.2](#).

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques du polystyrène sulfonate de sodium [2]

Propriétés	Valeur	Unité
Poids moléculaire	70.000	/
Densité	0.801 à 25 °C	g/cm <sup>3</sup>
Température de fusion	460	°C

### II.2.3. L'oxyde de graphène, (OG)

L'OG est un composé inorganique de carbone, d'oxygène et d'hydrogène dans des ratios atomiques variables. Il est obtenu en traitant le graphite avec des acides et des agents oxydants très puissants suivie d'une exfoliation. Ces traitements d'oxydation introduisent des groupements oxygénés à la surface et aux bordures des feuillets du graphite.

La présence abondante de groupements oxygénés sur l'OG, lui donne un caractère hydrophile et lui assure une bonne dispersion dans l'eau et les solvants polaires. Aussi, la présence de ces groupements polaires améliore la miscibilité, l'adhésion et la dispersion des particules de carbone dans des matrices organiques et inorganiques ou dans des solvants polaires, mais aussi de conférer de nouvelles propriétés pour une large gamme d'applications potentielles ou encore permettre des étapes de traitements ultérieurs.

Dans cette étude, le graphite synthétique avec des particules < 20 µm a été utilisé pour la synthèse de l'OG. Ce produit est vendu par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 7782-42-5. Les caractéristiques physiques du graphite sont regroupées dans le [Tableau II.3](#).

#### II.2.4. Les réactifs et solvants

Le permanganate de potassium ( $\text{KMnO}_4$ , 99.5 %), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 97 %), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30 %), l'acide hydrochlorique ( $\text{HCl}$ , 38 %), le nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ , 99 %), l'hydrazine hydraté ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), l'acide 4-amino-1-naphthalenesulfonique ( $\text{H}_2\text{NC}_{10}\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ , 97 %), le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ , 99.99 %), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ , 98 %), le glutaraldéhyde (GLA,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ , 25 % dans l'eau). Tous les produits sont fournis par Sigma-Aldrich et ils ont été utilisés tels que reçus sans purification.

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques du graphite [2]

Propriétés physiques	
Forme physique	poudre
Couleur	gris foncé-noir
Masse moléculaire, g/mol	12.01
Point de fusion, °C	3652
Solubilité dans l'eau	insoluble
Masse volumique (à 25 °C), g/cm <sup>3</sup>	2.09

### II.3. Préparation des substrats et des nanohybrides

#### II.3.1. Oxydation de graphite par la méthode chimique

Les méthodes d'obtention de graphite oxydé sont nombreuses, l'oxydation chimique semble la plus adaptée pour une synthèse à grande échelle industrielle. Néanmoins, l'oxydation chimique nécessite l'optimisation de différents paramètres à savoir la température, le pH du milieu, le type et la polarité du solvant, ces paramètres influent directement sur le rendement de la réaction. Le choix des agents oxydants est aussi un point clé pour le contrôle du degré d'oxydation du graphite.

Dans le cadre de ce travail de thèse nous avons fait un balayage des travaux déjà réalisés au sein de notre laboratoire afin d'optimiser les paramètres expérimentaux. Globalement les différentes stratégies d'oxydation proposées reposent sur le traitement du graphite avec des solutions d'acides forts et concentrés tels que,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ou bien leurs mélanges à savoir  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ . D'autres voies d'oxydation identifiées dans la littérature ont été également testées à savoir les méthodes élaborées par Brodie, Staudenmaier et Hummers.

Les traitements d'oxydation effectués ont conduit à la formation de nombreux groupes fonctionnels oxygénés à la surface. Parmi eux les fonctions à proton labile (OH et COOH) ou les cycles époxy, qui peuvent constituer des sites particulièrement réactifs pour fixer d'autres molécules via des réactions chimiques. Le greffage des molécules d'intérêts (alkylamines ou organométalliques) ont permis de disperser l'oxyde de graphène dans une large palette de solvants.

Dans le cadre de cette étude nous avons opté pour la méthode d'oxydation de Hummers. Le procédé d'oxydation est basé sur l'action combinée du  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et  $\text{NaNO}_3$ . Les réactions redox qui ont lieu entre le graphite et les agents oxydants sont extrêmement dangereuses. En pratique la réaction se déroule dans des conditions soigneusement contrôlées, faute de quoi de violente explosion pourraient survenir. Cependant les espèces oxydantes générées au cours de cette réaction peuvent devenir très dangereuses lorsqu'elles sont chauffées au-delà de  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

En tenant compte des réactifs en présence, la réaction s'écrit (Eq. II.1).



De cette réaction il en résulte la formation de l'ion trioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_3^+$ ), qui se transforme à son tour en heptoxyde de manganèse ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) (Eq. II.2)



Dans l'approche de Hummers, une étape importante de neutralisation des ions permanganate par le peroxyde d'hydrogène et l'eau est nécessaire afin d'arrêter la réaction. Il est ainsi possible de contrôler le degré d'oxydation en contrôlant les paramètres de la réaction.

Dans le cadre de cette étude, une autre stratégie d'oxydation a été développée en se basant sur l'approche de Hummers avec de légères modifications apportées sur les étapes de traitement, la température du milieu et le temps de la réaction. Nos modifications principales à la méthode générale ont été : l'utilisation de particules de graphite synthétique comme produit de départ et l'application des ultrasons au mélange réactionnel pour favoriser l'exfoliation du graphite et réduire la taille des grains. Aussi pour contrôler la réaction, il a été procédé à une modification dans les concentrations des réactifs utilisés et une augmentation de la température de la réaction à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  ainsi qu'une diminution dans le temps de la réaction à 2 h. La Figure I.3 représente le schéma général de l'oxydation du graphite.

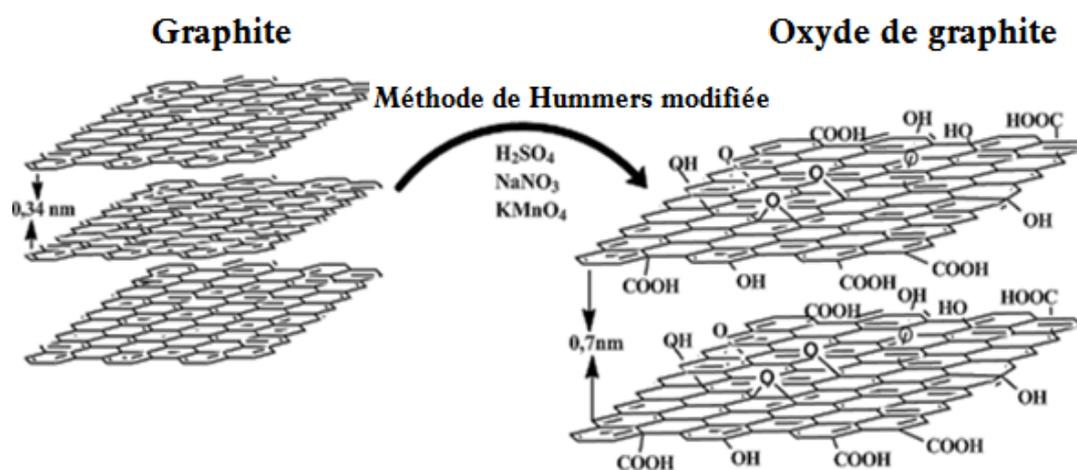


Figure II.3: Schématisation de la procédure de préparation de l'oxyde de graphite

### II.3.2. Oxydation de graphite par la méthode de Hummers modifiée

Le graphite (1 g) a été dispersé dans l'eau, puis soumis à une première étape d'exfoliation en présence des ultrasons afin de réduire la taille des grains. L'expérience a été réalisée à température ambiante pendant 30 min avec un ultrason de type Fichebrand FB15051 de 60 Hz. Le produit récupéré a été dispersé dans 50 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré et 2.5 g de nitrate de sodium et agité en continu pendant 2 h dans un bain de glace (0 °C). Puis, le  $\text{KMnO}_4$  (7 g) a été additionné lentement sur une période de 30 min tout en maintenant le mélange en dessous de 30 °C. Après une élévation légère de la température, le mélange réactionnel a été dilué lentement avec 150 ml d'eau distillée afin d'éviter les risques de dégagement des gaz. Une fois refroidi, le mélange a été neutralisé par 1 ml d'une solution de 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cette étape exothermique a été accompagnée d'une forte libération d'oxygène gazeux. Le  $\text{H}_2\text{O}_2$  a permis de convertir le permanganate de potassium résiduel et le  $\text{MnO}_2$  formé par la réaction en  $\text{MnSO}_4$ , espèce soluble en solution aqueuse. La solution a été diluée à 500 ml avec une solution de 5 % d' $\text{HCl}$ . Les impuretés métalliques contenues dans la poudre ont été éliminées par lavages successifs avec de l'eau distillée. Le produit est récupéré par la centrifugation jusqu'à élimination totale des traces d' $\text{HCl}$ . L'OG résultant a été séché pendant une nuit dans une étuve à 70 °C.

### II.3.3. Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène

Pour la synthèse des nanohybrides nous avons optés pour deux types de fonctionnalisation covalente et non-covalente. La fonctionnalisation covalente de la surface et des bordures de l'OG a été effectuée à l'aide de l'acide 4-Amino-1-naphthalène sulfonique. Les fonctions sulfoniques ancrés chimiquement sur les feuillets de l'OG permettent de déposer des

nanoparticules d'argent via une fonctionnalisation non-covalente. Dans ce qui suit, nous détaillons les méthodes, les étapes et les conditions d'élaboration des différents nanohybrides.

### II.3.3.1. Exfoliation de l'OG dans l'eau distillée

La fonctionnalisation covalente devrait permettre d'améliorer la solubilité de l'oxyde de graphène (OG) dans les solvants organiques et aqueux et de développer des interactions avec les macromolécules comme les polymères. Les groupements chimiques sont fixés sur la surface des feuillets par des liaisons chimiques. Le degré de solubilité et les interactions dépendent surtout de la nature des fonctions mais aussi du taux de greffage. Dans les applications, comme les composites polymères à usage technique, des taux de fonctionnalisation élevés sont fortement recommandés pour améliorer la dispersion et augmenter les interactions au niveau de l'interface matrice-charge.

D'une manière générale, les procédés d'exfoliation courants nécessitent l'utilisation de solvant lourds (N-méthylpyrrolidine, point d'ébullition 202°C), fortement halogénés (1,2-dichlorobenzène), l'éthylène glycol, le polyvinylpyrrolidone, diméthylformamide et l'eau. Par ailleurs, ils nécessitent souvent des doses d'ultrasons importantes et une agitation mécanique intense afin de favoriser la formation de monocouches d'OG. Dans une procédure typique, pour obtenir une suspension aqueuse colloïdale des feuillets d'OG exfoliée, une quantité d'oxyde de graphite sous forme de poudre obtenue précédemment par l'oxydation a été dispersée dans l'eau distillée avec une concentration de (1 mg/ml). L'exfoliation a été réalisée pendant 30 min à l'aide d'un bain ultrasonique de 1,3 L à une fréquence de 60 Hz et une puissance de 40 W. La Figure II.4 montre le schéma de l'exfoliation de l'oxyde de graphite en monocouches d'OG par ultrasonication.

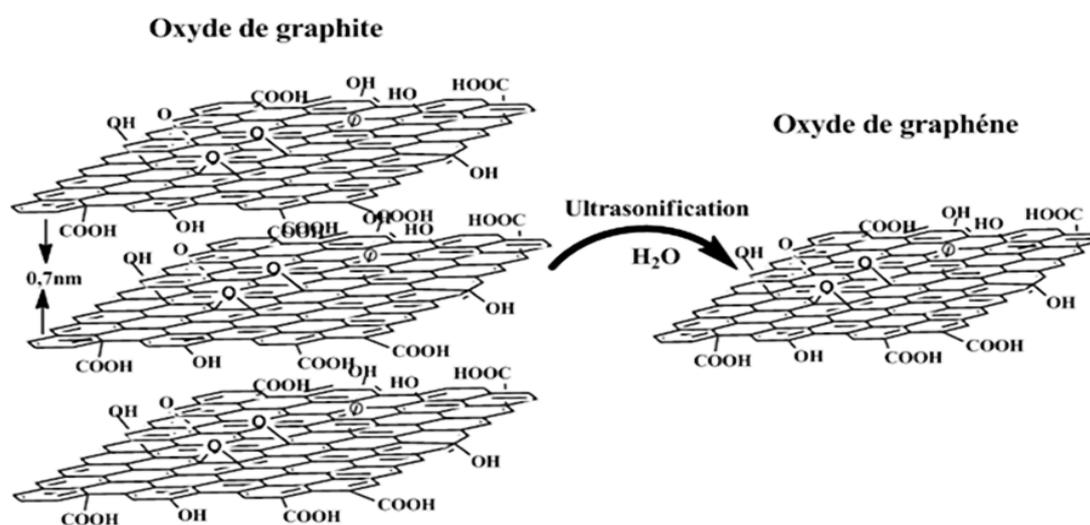
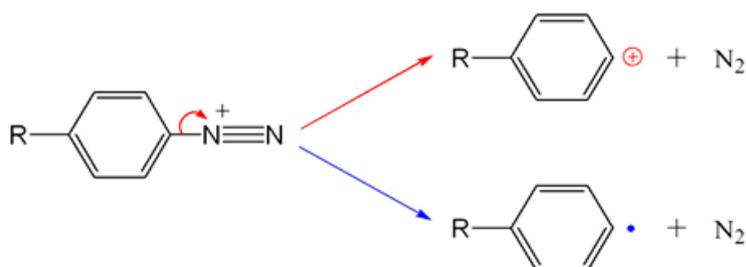


Figure II.4: Schématisation de la procédure d'exfoliation de l'oxyde de graphite en monocouches d'OG par ultrasonication

### II.3.3.2. Fonctionnalisation covalente par sulfonation

La chimie de l'oxyde de graphène implique des réactions chimiques qui sont utilisées pour modifier les propriétés du matériau. L'OG peut être fonctionnalisé d'une manière covalente pour obtenir des propriétés particulières, lui donnant un large éventail d'applications. La modification par des sels d'aryle de diazonium a été longtemps étudiée pour les nanotubes de carbone [4]. À cause de l'instabilité des composés diazonium, la production in situ a été explorée.

Les sels diazonium sont obtenus à partir des amines primaires et un agent nitrosant. Le principe de la réaction est basé sur une attaque nucléophile de la fonction amine (base de Lewis) sur le groupe nitro électrophile (acide de Lewis) avec formation d'une N-nitrosamine. Celle-ci subit une protonation en milieu acide pour produire le sel diazonium. L'ion nitrosonium peut être formé in-situ par réaction entre le nitrite ou le nitrate de sodium et l'acide chlorhydrique à 0 °C [5]. L'OG fonctionnalisé par le sel diazonium (l'acide 4-amino-1-naphthalenesulfonique) sera utilisé par la suite comme précurseur pour la modification non-covalente par les nanoparticules d'argent. Le greffage proprement dit de l'OG implique la génération d'un radical alkyle ou encore d'un carbocation par réduction du diazonium, suivie de la formation d'une liaison OG-alkyle. Le mécanisme de décomposition du sel diazonium est montré dans la [Figure II.5](#).



[Figure II.5](#): Représentation de mécanisme de décomposition d'un diazonium [6]

Notre approche consiste à synthétiser in-situ un sel d'aryle diazonium en faisant réagir l'acide 4-amino-1-naphthalenesulfonique (ANS) avec le nitrate de sodium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 0.1 M. Pour la réalisation de cette réaction, la solution OG/eau distillée précédente a été mélangée à une solution de 1 mg/ml de l'ANS. Ensuite 50 mg de nitrate de sodium ont été ajoutés. Le mélange réactionnel OG/ANS/NaNO<sub>3</sub> a été agité vigoureusement dans un bain de glace pendant 30 min. Puis, 10 ml d'HCl ont été additionnés lentement sur une période de 2 h. La poudre obtenue a été séchée dans une étuve pendant 24 h à 60 °C afin de récupérer de l'oxyde de graphène sulfoné (OGS).

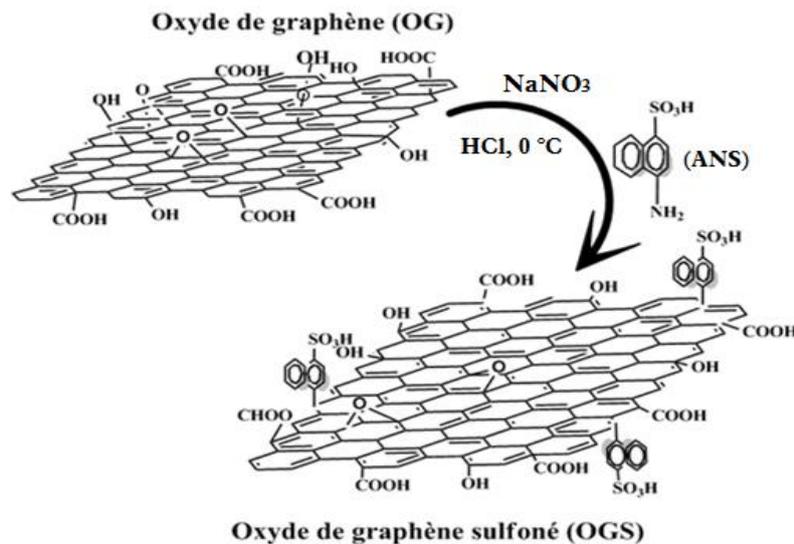


Figure II.6: Représentation de mécanisme de jonction de l'acide 4-Amino-1-naphthalène sulfonique sur la surface de l'OG

### II.3.3.3. Fonctionnalisation non-covalente par des nanoparticules d'argent

Il est bien connu que les atomes de carbone d'OG sont hybridés en  $sp^2$  et ils sont liés ensemble par des liens  $\sigma$  via les orbitales S,  $P_x$  et  $P_y$  et des liens  $\pi$  via les orbitales  $P_z$ . Cette nature aromatique de l'oxyde de graphène fait en sorte que le matériau possède un très dense nuage électronique qui lui permet de subir des interactions types électrostatiques. Cette combinaison peut produire des matériaux composites fonctionnels à base de l'oxyde de graphène. Il est nécessaire qu'un chevauchement puisse exister entre les deux composants pour avoir une interaction notable. Généralement, la structure planaire de l'OG et de la molécule cible est fortement favorisée. Les molécules aromatiques principalement peuvent s'adsorber à la surface du graphène sans trop perturber sa conjugaison électronique  $sp^2$ .

L'inclusion des nana-matériaux métalliques tels que, Au, Ag, Pt, Pd et Cu produit des matériaux nanocomposites hybrides OG-NPs et peut améliorer certaines limitations de l'OG tout en fournissant des propriétés supplémentaires et nouvelles pour plusieurs types applications dans deux principales méthodologies sont utilisées pour l'inclusion des nanoparticules. L'adsorption de ces composés à la surface des feuillets d'OG devrait créer une distribution de charges négatives en raison de la présence des interactions types van der Waals, hydrophobiques ou surtout électrostatiques [7].

Dans le cadre de ce travail, la méthode solvothermale a été employée pour décorer l'OGS par des nanoparticules d'argent. Le choix de l'argent est gouverné par la synergie de propriétés induites par le système dans son ensemble. En effet, il est connu que les nanoparticules d'argent exhibent des propriétés photocatalytiques et antibactériennes remarquables.

La fonctionnalisation non-covalente a été effectuée dans une solution aqueuse via un traitement de sonication en présence de l'OGS et du nitrate d'argent. Dans un premier temps, 50 mg de l'OGS ont été dispersés dans 100 ml d'eau distillée en utilisant un traitement d'ultrasonication pendant 30 min. De même, 100 mg d'AgNO<sub>3</sub> ont été dispersés dans 50 ml d'eau distillée via une ultrasonication pendant 30 min. Ensuite les deux solutions ont été mélangées et agitées à 80 °C, le pH de la solution est maintenu constant le long de la manipulation en ajoutant goutte à goutte de 10 ml d'une solution de 2 % de NaOH. La suspension a été agitée pendant une nuit, puis soumise à une centrifugation à haute vitesse afin de récupérer les feuillets de petites tailles du matériau. La poudre récupérée a été lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH proche de la neutralité, ensuite séchée dans une étuve pendant 24 h à 80 °C. L'oxyde de graphène sulfoné décoré avec des nanoparticules d'argent sera noté dans la suite de ce travail OGSAg.

Une autre stratégie a été développée dans ce travail afin de former un hybride d'oxyde de graphène sulfoné réduit et décoré avec des nanoparticules d'argent. La procédure se résume à l'ajout de 2 ml d'hydrazine dans la suspension de l'OGSAg. Le mélange a été agité pendant une semaine à température ambiante. La poudre obtenue est recueillie par filtration après un lavage répété avec l'eau distillée. Le produit obtenu a été soumis à un étuvage pendant 24 h à 80 °C pour finalement récupérer de l'oxyde de graphène sulfoné réduit et décoré avec des nanoparticules d'argent (OGSrAg). La Figure II.7 décrit les étapes de préparation des nanohybrides.

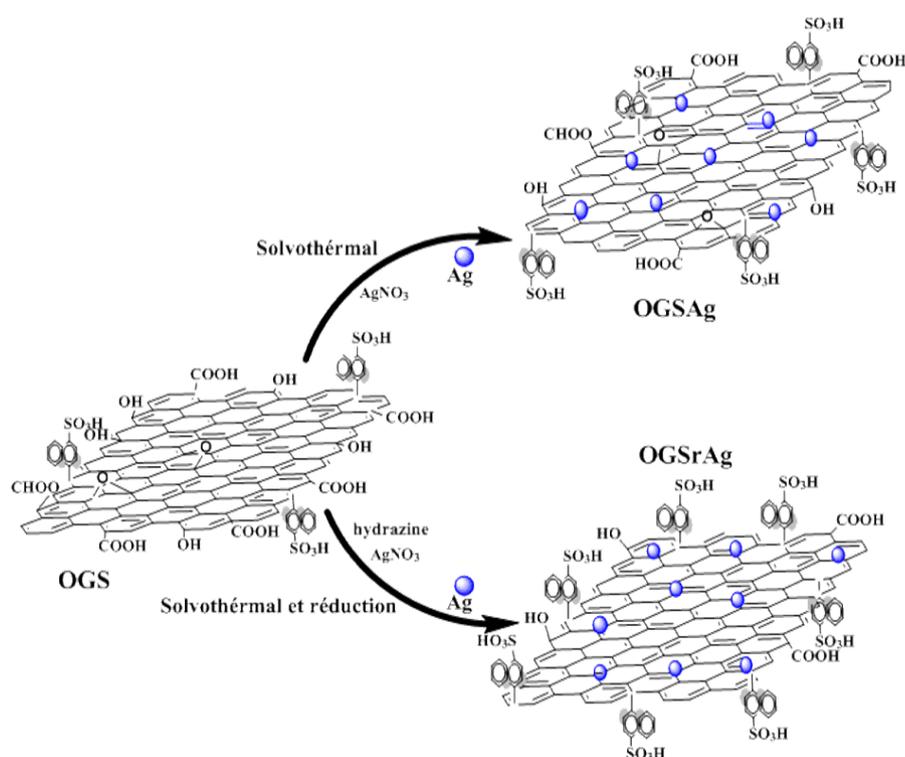


Figure II.7: Schéma des étapes de préparation des nanohybrides

## II.4. Préparation des nanocomposites par le mélange en solution

L'élaboration des nanocomposites a été effectuée par voie solvant selon trois étapes fondamentales à savoir :

- i/ Dispersion des nanocharges dans un solvant adéquat sous l'action combinée de l'agitation mécanique et une exfoliation par l'ultrasons.
- ii/ Ajout de la solution du polymère avec une nouvelle étape d'agitation.
- iii/ Evaporation et élimination du solvant après l'étalement sur un substrat.

Dans la suite de ce deuxième volet de travail nous nous sommes intéressés à la méthode d'élaboration des matériaux nanocomposites et les techniques de caractérisation de différents matériaux étudiés. Plusieurs techniques de pointes ont été sélectionnées à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la spectroscopie Raman, la spectroscopie de fluorescence des rayons-X (XRF), la spectroscopie UV-VIS, la microscopie électronique à transmission (MET), la microscopie à force atomique (AFM), la diffraction des rayons-X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la microscopie électronique à balayage (MEB) le potentiel zêta et l'angle de contact.

### II.4.1. Techniques de mélange en solution et élimination du solvant

La technique de mélange en solution est une approche qui utilise un solvant dans lequel le polymère et la charge se dispersent séparément. Ensuite, ils sont mélangés ensemble, à la fin le solvant est éliminé soit à la température ambiante au bien par un chauffage à la température d'évaporation de solvant. Le solvant du mélange est choisi de telle sorte que son point d'ébullition ne soit ni trop bas, pour que l'évaporation du solvant ne soit pas trop rapide, ni trop haut, pour que son élimination ne sera pas difficile à la pression atmosphérique. De plus, il a été montré que le choix du solvant et les conditions d'évaporation conditionnent la qualité de la dispersion finale des nanocharges dans la matrice [8]. Ces techniques de mélange en solution et d'élimination du solvant sont largement utilisées pour la fabrication des films minces et flexibles ; en pratique elles consistent à couler la solution sur un support non adhésif et à faire évaporer le solvant. La solution doit devenir peu visqueuse (par une pré-évaporation au cours des étapes de mélange) pour faciliter son coulage, qui se fait sous l'effet de la gravité. Le support non adhésif est généralement une surface de verre. Cette technique est souvent appelée la méthode de coulée en solution, généralement c'est une méthode facilement utilisable au laboratoire.

#### II.4.2. Mode opératoire de préparation des films par mélange en solution

Une série de films nanocomposites a été élaborée dans les mêmes conditions opératoires en utilisant différentes fractions massiques de chaque type de nanocharges. Typiquement le PVA a été solubilisé dans un volume d'eau sous une agitation à une température de 80 °C, le PSS a été aussi dissous dans l'eau distillée à l'aide d'une agitation magnétique. En parallèle, une quantité désirée de la nanocharge a été dispersée dans l'eau. Les trois solutions obtenues ont été mélangées sous agitation à la température ambiante. Des films nanocomposites ont été également réticulés à l'aide d'une solution de glutaraldéhyde (GLA) en présence d'HCl. Expérimentalement, un volume de 10 ml de GLA a été versé au-dessus des solutions colloïdales déjà préparées. Les mélanges ont par la suite été coulés sur une surface de verre, et étalés pour avoir une épaisseur uniforme. Les films ont été ensuite soumis à des cycles de congélation et de décongélation pour une période bien déterminée, cette étape est une étape clé pour éliminer l'excès de solvant et donner aux films de la souplesse et de la flexibilité. Enfin, un séchage à la température ambiante a été effectué afin d'assurer l'évaporation totale du solvant. Un film de PVA/PSS vierge a été aussi préparé dans les mêmes conditions que les films nanocomposites afin d'avoir une base de comparaison. Le [Tableau II.5](#) montre la nomenclature et la composition des films nanocomposites élaborés par la méthode de mélange en solution.

[Tableau II.4 : Nomenclature et la composition des films nanocomposites élaborés par la méthode de mélange en solution](#)

Nomenclature des films nanocomposites	Taux du PVA (%)	Taux du PSS (%)	Taux de nanocharge (%)
PVA/PSS	99	1	0
PVA/PSS/OG	99	0.6	0.4
PVA/PSS/OGS	99	0.6	0.4
PVA/PSS/OGSAg	99	0.6	0.4
PVA/PSS/OGSrAg	99	0.6	0.4

#### II.5. Techniques de caractérisation expérimentale

##### II.5.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'infrarouge (IR) permet de déterminer les liaisons chimiques dans les matériaux. Cette analyse est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges (2,5 à 50  $\mu\text{m}$ ) de fréquences comprises entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Des absorptions

spécifiques situées dans cette gamme de fréquence permettent d'obtenir des informations riches sur la structure des composés. Lorsque la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées, toute ou une partie de l'énergie de la radiation émise sera transmise à la liaison. Les bandes de transmission sont alors caractéristiques des vibrations d'élongation (symétrique ou asymétrique) et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane (rocking), cisaillement (scissoring), balancement (wagging) et torsion (twisting). Dans cette étude, les analyses FT-IR ont été réalisées sur un spectromètre de type JASCO-IR 4200-type A. Les analyses ont été effectuées avec 32 scans et une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  en mode transmittance. Toutes les analyses ont été effectuées à la température ambiante sur des poudres fines pour les nanohybrides et leurs précurseurs de départ, et sur des films minces ou encore granulés pour les nanocomposites polymères. L'objectif, étant d'étudier la composition chimique des différents matériaux préparés, mais aussi d'évaluer l'influence des nanocharges sur les propriétés des nanocomposites.

### **II.5.2. Diffraction des rayons-X (DRX)**

La diffraction des rayons-X est une analyse classique qui permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques. Dans cette étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Phillips System XPERT-PRO avec une source de radiation  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ nm}$ ), un voltage d'accélération et un courant d'intensité de 40 kV et de 30 mA, respectivement. Les mesures ont été réalisées avec une vitesse de  $2.99 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$  et une plage angulaire ( $2\theta$ ) allant de  $5^\circ$  à  $60^\circ$ . Cette technique a été employée dans le but d'étudier la structure cristalline et la distance interplanaire dans le graphite et ses dérivés et de confirmer l'oxydation du graphite et son exfoliation en monofeuillets d'OG. L'utilisation de cette technique permet aussi de confirmer la présence des nanoparticules d'argent sur le réseau cristallin des nanohybrides OGSAg et OGSrAg.

### **II.5.3. Spectroscopie Raman**

La spectrométrie Raman est une analyse basée sur l'irradiation puissante et lumineuse de type laser très intense, cette longueur d'onde d'excitations peut être assurée dans un domaine assez large. Le Raman peut rendre quelques informations accessibles comme par exemple l'identification des phases ou des composés chimiques. Dans ce travail, les analyses Raman ont été effectuées sur un appareil de marque HORIBA type Lab RAM HR Evolution en utilisant un objectif 100X avec une excitation laser de 532 nm. La spectroscopie Raman a été utilisée pour détecter d'éventuels fonctions ou défauts structurels dans les nanocharges.

#### **II.5.4. Microscopie électronique à transmission (MET)**

La microscopie électronique à transmission (MET) est une technique avancée et indispensable pour la caractérisation structurale des nanoobjets, en particulier les nanostructures de carbone (le graphite et ses dérivées). Elle permet l'observation à l'échelle atomique de ces nanostructures et la caractérisation de leur morphologie. Dans un microscope électronique à transmission (MET), un faisceau d'électron accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un échantillon de faibles épaisseurs (à l'échelle nm). L'interaction électron matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et ses dimensions structurales. Dans cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un MET de type (JEOL, JEM 2100 HR) à une tension de fonctionnement de 200 kV. Ce microscope combine de hautes performances de résolution en mode transmission avec une option de balayage et des possibilités analytiques optimisées en spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDS).

Pour la caractérisation des échantillons par MET les poudres ont été dispersées dans l'éthanol par ultrasonication. La désagrégation a été réalisée dans un ultrason de type Fichebrand FB15051 de 60 Hz pendant 5 min, ensuite quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille de cuivre. Après séchage, ces grilles ont été scannées par le MET. Cette technique a été utilisée pour investiguer la morphologie et les dimensions structurales des nanopoudres et aussi pour confirmer la déposition de l'argent dans le cas de l'OGS et de l'OGSrAg.

#### **II.5.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'une augmentation de température et de temps, dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet la caractérisation de la décomposition et la stabilité thermique et permet aussi la détermination des cinétiques des processus physico-chimiques de matériaux. Dans le cadre de cette étude, les analyses ATG ont été réalisées à l'aide d'un analyseur thermique de type TA-SDT Q 600. Des échantillons de 5 à 10 mg ont été pesés et déposés dans des creusets en aluminium puis chauffés progressivement de 25 à 700 °C à une vitesse de chauffe de 10 °C min<sup>-1</sup>. Cette analyse a été effectuée pour quantifier les pertes de masse des poudres, et finalement d'étudier la stabilité thermique des échantillons.

### **II.5.6. Spectroscopie de fluorescence X (XRF)**

La spectroscopie de fluorescence des rayons-X est une technique d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X. Lorsque l'on bombarde de la matière avec des rayons X, la matière réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments. L'analyse XRF permet une investigation spectrométrique détaillée et facile sur des échantillons fournissant des informations analytiques difficiles à obtenir par d'autres méthodes d'analyse. L'analyse multipoint disponible sur la spectroscopie fluorescence-X spatialement de type ZSX Primus IV sophistiqué permet d'éliminer les erreurs d'échantillonnage dans des matériaux non homogènes. Le ZSX Primus IV est combiné d'un logiciel de cartographie le plus avancé pour détecter l'homogénéité et les inclusions. De plus, par ses longueurs d'onde la spectrométrie de fluorescence-X permet l'identification des différents éléments constituant les échantillons. Dans le cadre de cette étude, une analyse en mode semi-quantitatif est proposée pour une détermination multiélémentaire des ultra-traces des échantillons analysés. Il convient de mentionner que les intensités des raies de fluorescence-X sont proportionnelles à la concentration de chaque élément, ce qui permet d'estimer qualitativement et quantitativement le contenu des échantillons. Nous avons procédé pour une analyse élémentaire des poudres afin de confirmer le traitement d'oxydation du graphite, la fonctionnalisation covalente et non-covalente de l'OG ainsi que la quantification des éléments présents dans les différentes structures élaborées.

### **II.5.7. Potentiel zêta**

Le potentiel zêta est un bon indicateur des interactions entre particules et donc de la stabilité des colloïdes tels que les émulsions. Cette stabilité des particules en suspension dépend d'un potentiel d'interaction total. La mesure du potentiel zêta permet donc de prévoir le comportement des émulsions et des suspensions. Cette méthode permet aussi d'avoir une idée supplémentaire sur la capacité d'un solvant donné à disperser des nanoparticules, comme elle permet aussi de déterminer la distribution des nanoparticules et l'homogénéité de la solution colloïdale des nanoparticules.

L'analyseur Nano Partica développées par HORIBA modèle SZ-100 a été utilisé dans cette étude pour mesurer le potentiel zêta des solutions colloïdales des nanocharges. Cet appareil

implique le principe de diffusion de la lumière laser dynamique pour l'analyse. La mesure du potentiel zêta est assurée dans la gamme de -200 à + 200 mV avec un volume d'échantillon aussi petit que 100  $\mu$ L à l'aide de cellules de microélectrophorèse. L'analyse du potentiel zêta est assurée aussi grâce à la conception spéciale des optiques de mesure de l'appareil, même pour les concentrations d'échantillons extrêmement faibles. L'analyseur est équipé d'un logiciel intuitif qui garantit une caractérisation rapide et fournit de meilleurs résultats de mesure pour les nanomatériaux. Des solutions colloïdales ont été préparées par une simple dispersion des nanocharges dans l'eau distillée à l'aide des ultrasons. Cette caractérisation a été réalisée afin d'étudier l'état de dispersion des nanoparticules dans une solution aqueuse.

#### **II.5.8. Microscopie à Force Atomique (AFM)**

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique indispensable pour visualiser la topographie au bien l'épaisseur des nanofeuillets de graphène. Elle permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique et de mesurer la taille et les dimensions latérales des nanoparticules. La caractérisation par la technique AFM est basée sur la mesure des différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Les mesures ont été réalisées sur un équipement de type « MultiTask AutoProbe CP/MT Scanning Probe Microscope (Veeco Instruments, Woodbury, NY) » en utilisant le mode « Tapping ». Les échantillons ont été préparés par des dépôts simples (par goutte) des suspensions colloïdales aqueuses de nanofeuillets d'OGS<sub>Ag</sub> et d'OGS<sub>SrAg</sub> sur des surfaces de verre, le solvant a été ensuite évaporé sous air. Dans le cadre de cette étude la technique AFM a été utilisée pour visualiser la topographie et la rugosité de la surface des dépôts.

#### **II.5.9. Spectroscopie UV/Vis**

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique de spectroscopie, très commune dans les laboratoires, mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolets (200-400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750-1400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique. Dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère cette technique peut être utilisée pour déterminer les caractéristiques locales de la dispersion des charges dans la matrice. La formation d'agglomérats au sein de la matrice est généralement dispersée et absorbe la lumière et donc réduit la transmission de la lumière et la clarté optique des films. L'UV-Vis présente une approche rapide et facile à travers des spectres afin de comprendre les décalages des pics

d'absorption vers les valeurs les plus élevées, dans le cas des nanocomposites cette transition électronique est due aux interactions des chaînes de polymères avec le composé inorganique. Dans cette étude, les analyses par la spectroscopie UV-Vis ont été réalisées sur les films nanocomposites. Les mesures UV-Vis ont été effectuées dans la gamme 200 à 800 nm sur un spectrophotomètre de type Shimadzu UV-2401PC UV-Visible. Dans ce travail les mesures UV-Vis sur les films nanocomposites ont été réalisées afin de déterminer les interactions entre le PVA et le PSS, mais aussi d'éventuelles interactions entre les constituants des films nanocomposites.

#### **II.5.10. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

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

Dans notre travail, les observations par MEB ont été utilisées pour analyser la morphologie et les caractéristiques structurales des échantillons nanocomposites. Tous les films nanocomposites ont été caractérisés à différents grossissements. Dans cette investigation, les analyses ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage type (JEOL, JSM 6510LV) à une tension de 30 kV. Les mesures ont été réalisées sur des films minces couverts par une couche très fine d'or en utilisant une appareil de métallisation sous vide de type JEOL (platine : JFC-1300, carbone : JEC-530). Le but de cette préparation est d'éviter l'effet de charge des échantillons non conducteurs, qui conduit inévitablement à une mauvaise qualité d'image ou même à la dégradation de l'échantillon. Cette technique par MEB a été utilisée pour visualiser la morphologie et les caractéristiques structurales du mélange et des nanocomposites ainsi que l'état de dispersion/distribution des nanocharges dans la matrice polymère.

#### **II.5.11. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)**

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique déterminant les transitions thermiques, lorsqu'ils sont chauffés ou refroidis. Elle permet de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent le changement de l'état physique d'un matériau. Dans le domaine des matériaux polymères, la DSC permet de déterminer les transitions de phase : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), les

températures de fusion ( $T_f$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) et les enthalpies de réaction ( $H_c$  et  $\Delta H_f$ ) et aussi le taux de cristallinité pour les polymères semi-cristallins.

Dans cette étude les mesures ont été effectuées à l'aide d'une DSC de marque NETZSCH, type STA 449 *FI Jupiter*<sup>®</sup>. Le chauffage a été réalisé de 25 à 350°C à une vitesse de 10 °C min<sup>-1</sup>. Cette technique a été utilisée pour étudier la miscibilité du mélange PVA/PSS et l'influence de l'ajout des nanocharges sur le comportement thermique des nanocomposites.

#### **II.5.12. Mesure de l'angle de contact**

Les valeurs de l'angle de contact ont été obtenues par l'appareil Ramé-hart Model 290 (p/n 290-U1), le modèle 290 est un Goniomètre/Tensiomètre automatisé. Avec un système comprend une platine standard à 3 axes, d'une base basculante automatisée et un système de dépôts de la goutte automatique ce modèle est l'un des systèmes les plus automatisés disponibles. Il est aussi équipé d'une caméra à dispositif à couplage de charge et un programme de capture d'image avec un logiciel de mesure. En outre, le logiciel DROP image est inclus pour la gestion d'un large éventail d'outils d'analyse interfaciale basés sur des méthodes, utilisant des gouttes de bulles pendantes, pendantes inversées, sessiles et captives. La base basculante automatisée est idéale pour mesurer l'angle de contact en avance et en recul. Le système de dosage automatisé est bien adapté aux études dynamiques, il ajoute de la précision à la formation de gouttes pendantes et sessiles. La mesure de l'angle de contact ( $\theta$ ) rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formée entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le film étalé sur un substrat. Elle permet aussi la distinction entre la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. Il est ainsi possible déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Dans ce travail une étude qualitative a été effectuée pour évaluer le caractère hydrophile /hydrophobe des films nanocomposites élaborés. Le liquide utilisé pour réaliser le contact avec le solide est l'eau distillée. Des images ont été prises lors du dépôt de la goutte d'eau pour des temps variables à savoir 30 s, 2 min et 4 min.

## **II.6. Conclusions**

Le deuxième chapitre de cette thèse a été consacré à la description des matériaux utilisés et de leurs principales caractéristiques. Une attention particulière a été accordée à la préparation et la modification de l'oxyde de graphène par des approches chimiques, en se basant sur des méthodes préexistantes avec amélioration ou modification de certains paramètres. Deux principales voies de synthèse ont été explorées : la fonctionnalisation covalente et avec une

molécule organique un sel diazonium afin d'introduire des groupements sulfoniques sur la surface de l'oxyde de graphène et la modification non-covalente par des nanoparticules d'argent. Globalement, les techniques utilisées pour la préparation de nanofeuillets d'oxyde de graphène, ainsi que celles utilisées pour la modification de substrat d'OG sont présentées.

D'autant plus, les méthodes et les conditions de mise en œuvre des films nanocomposites sont aussi décrites. Finalement, les différentes techniques et les outils utilisés pour caractériser les matériaux élaborés sont exposés d'une manière détaillée dans ce chapitre.

## Références du chapitre

- [1] H. Chirowodza, Synthesis and characterization of cationically and anionically modified poly(vinyl alcohol) microfibrils , *these de doctorat*. Université Stellenbosch, Afrique du Sud, 2009.
- [2] <https://www.sigmaaldrich.com> . Consulté le 20-11-2019.
- [3] Y. Tran and P. Auroy, Synthesis of poly(styrene sulfonate) brushes, *J. Am. Chem. Soc.* 20011, 23, pp163644–3654.
- [4] M. S. Kongsfelt, M. Cecato, L. Nilsson, B. Jørgensen, L. Hornekær , S.U. Pedersen, and K. Daasbjerg, Chemical modifications of graphene using diazonium chemistry, *The Annual World Conference on Carbon*. 2010.
- [5] S. Yongchao and E. T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, *Nano. Lett.* 2008, 86, pp1679–1682.
- [6] G. Schmidt, G. Salomidt, E. Sthpane, B. Jean-Philippe, and Ch. Pascale, Mechanism of the coupling of diazonium to single-walled carbon nanotubes and its consequences, *Chem. Eur. J.* 2009, 15, pp 2101–2110.
- [7] B. Cai, X. Lv, Sh. Gan, M. Zhou, W. Ma, T. Wu, F. Li, D. Han, and Li Niu, Advanced visible-light-driven photocatalyst upon the incorporation of sulfonated graphene, *Nanoscale*. 2013, 5, p 1910.
- [8] M. El Achaby, Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques, *thèse de doctorat*, Université Mohammed V–AGDAL, Maroc, 2012.

# CHAPITRE III

---

## NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET NANOHYBRIDES

---

---

## CHAPITRE III

### NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET NANOHYBRIDES

---

III.1	Introduction.....	73
III.2	Caractérisation des nanofeuillets d'OG et d'OG fonctionnalisés.....	73
III.2.1	L'oxydation de graphite: préparation du substrat d'OG.....	75
III.2.1.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	75
III.2.1.2	Diffraction des rayons-X.....	76
III.2.1.3	Analyse thermogravimétrique.....	77
III.2.2	Fonctionnalisation sélective d'OG par la fonction sulfonique.....	78
III.2.2.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	79
III.2.2.2	Diffraction des Rayons-X.....	80
III.2.2.3	Analyse thermogravimétrique.....	81
III.2.2.4	La Spectroscopie de fluorescence des Rayons-X (FRX).....	83
III.2.2.5	La Spectroscopie Raman.....	84
III.2.2.6	Microscope électronique à transmission (MET) et EDS.....	85
III.3	Caractérisation des nanohybrides.....	87
III.3.1	Analyse élémentaire par la fluorescence des Rayons-x (FRX).....	87
III.3.2	Diffraction des Rayons-X.....	88
III.3.3	Microscope électronique à transmission (MET) et EDS.....	88
III.3.4	Analyse thermogravimétrique de nanohybrides.....	90
III.4	Réduction chimique du nanohybride.....	90
III.4.1	Analyse infrarouge de l'OGSrAg.....	91
III.4.2	Analyse élémentaire XRF.....	92
III.4.3	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	92
III.4.4	Analyse microscope à Force Atomique (AFM).....	93
III.5	Etat de dispersion des nanocharges.....	94
III.5.1	Le potentiel zéta.....	95
III.6	Conclusions.....	96
	Références Bibliographiques.....	97

---

## CHAPITRE III

### NANOFEUILLETS D'OXYDE DE GRAPHÈNE ET NANOHYBRIDES

#### III.1. Introduction

Comme présenté dans la partie bibliographique, plusieurs techniques ont été utilisées pour produire des feuillets de graphène en quantité [1-5]. En particulier, l'oxydation chimique de graphite produisant l'OG, qui peut être converti en graphène par des méthodes de réduction chimique ou thermique. En bref, l'obtention du graphène par la méthode chimique est résumée en trois étapes principales : **1)** l'oxydation du graphite naturel en oxyde de graphite en utilisant des acides forts et des agents oxydants; ce qui conduit à une intercalation des groupements oxygénés entre les plans du graphite [6], **2)** l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonication dans l'eau ou bien dans des solvants organiques appropriés et **3)** les feuillets d'OG, peuvent être convertis en feuillets de graphène, via une réduction chimique des groupements fonctionnels oxygénés. D'autre part, la fonctionnalisation du graphène ayant une surface spécifique importante, avec une large gamme de fonctions présente la voie la plus efficace pour produire des solutions colloïdales homogènes en termes de dispersion. Cette modification rend le graphène fonctionnalisé un meilleur candidat pour les applications dans le domaine de fabrication des nanocomposites polymères. Dans le même ordre d'idée et dans le cadre de ce travail de thèse une variété de techniques expérimentales a été utilisée pour confirmer d'une part, l'oxydation et l'exfoliation de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène et d'autre part, la fonctionnalisation chimique des nanofeuillets par les groupements sulfoniques. Dans une deuxième partie de ce chapitre l'OG sulfoné (OGS) a été décoré par des nanoparticules d'argent. Cette addition a permis de développer un matériau hybride combinant à la fois les propriétés des deux sous-réseaux au sein d'un même édifice. Ils évaluent que l'assemblage contrôlé de deux composants à l'échelle nanométrique est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels. Pour pouvoir doser l'OGS par des nanoparticules, une approche solvothermale a été suivie. Cependant et afin de justifier cette approche différents essais en termes de caractérisation ont été réalisés.

#### III.2. Caractérisation des nanofeuillets d'OG et d'OG fonctionnalisé

La préparation de l'oxyde de graphite via la méthode de Hummers engendre l'insertion de fonctions oxygénées dans le réseau graphitique. L'intercalation des groupements oxygénés entre les plans réticulaires du graphite est assurée par l'utilisation des acides forts et des agents oxydants. La méthode d'oxydation, en particulier celle de Hummers est l'approche la

plus usitée par les chercheurs afin de développer et de contrôler la structure de l'oxyde de graphite et de pouvoir rendre le processus d'oxydation de faibles coûts. Cependant, par l'utilisation de la voie d'oxydation, l'OG peut être obtenu par une simple dispersion de l'oxyde de graphite dans l'eau ou bien dans des solvants organiques appropriés. La stabilité de la suspension colloïdale d'oxyde de graphite dans un solvant est assurée par la présence des fonctions chimiques dans sa structure, ce qui facilite son exfoliation en monofeuillet d'OG. Cependant, il faut distinguer entre l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène, sur le plan chimique l'oxyde de graphite et l'OG sont similaires, mais structurellement, ils sont totalement différents. L'hypothèse de la formation des fonctions variées sur la couche bidimensionnelle d'OG est expliquée par des modèles proposés par plusieurs chercheurs ([voir le chapitre I](#)). Le modèle le plus cité est celui de Lerf et Klinnowski, présenté par une structure modèle d'une surface basale décorée par des fonctions hydroxyles et époxydes et d'une surface latérale riche en fonction acides carboxyliques. Cette panoplie de fonctions localisées dans la structure d'OG peut conduire à une variété de propriétés, en pratique l'OG est exploité comme un substrat pour diverses transformations chimiques. La plus importante transformation appliquée sur l'OG est la réduction, celle-ci implique la reconstitution du plan de carbone hexagonal. En effet, la réduction chimique de l'OG présente la voie la plus efficace pour produire des nanofeuillets de graphène en grande quantité avec une forte stabilité thermique, un large rapport d'aspect et une grande surface spécifique.

D'autre part et lors d'une dispersion colloïdale de l'oxyde de graphite, une variété de substances chimiques peuvent être utilisées pour réduire l'OG. L'hydrazine hydratée est certainement l'une des premières substances à avoir été signalée, cette approche de réduction est classée dans la gamme d'une réduction chimique totale. Concernant la volonté de convertir l'OG en OG réduit (OGr), nous nous sommes intéressés uniquement à la stratégie de la réduction chimique par l'hydrazine. En effet, l'OGr est un précurseur polyvalent pour une large gamme d'applications et une fonctionnalisation additionnelle est fortement désirable.

En pratique et après le traitement chimique du graphite par oxydation, les fonctions oxygénées introduites sur la surface des feuillets sont utilisées pour greffer d'autres molécules organiques. Le greffage des molécules porteuses de fonctions sulfoniques est l'une des réactions les plus intéressantes, tout de même les mécanismes de greffage de ces molécules à l'échelle nanométrique ne sont toujours pas bien maîtrisés et leur interprétation reste controversée. Bien qu'il a été supposé que le couplage entre ces molécules en particulier les sels d'aryle diazonium est radicalaire, cette fonctionnalisation de type covalente est favorisée par la rupture homolytique de la liaison C-N porté par le sel de diazonium. Il est également possible que l'OG génère des radicaux libres du fait de ses propriétés électroniques au

moment du processus de fonctionnalisation. Dans la suite de ce chapitre nous allons discuter le mécanisme de greffage de l'aryle diazonium (acide 4-amino-1-naphthalène sulfonique).

### III.2.1. L'oxydation de graphite : préparation de l'OG

Le graphite brut est pauvre en fonctions, il est donc très résistant à la formation des liaisons chimiques, cette stabilité est dû à la présence de plusieurs types de liaisons. Les interactions de van der Waals par exemple assurent la superposition des plans de graphène les uns sur les autres. L'oxydation est un moyen clé pour endommager cet agencement idéal des plans de graphène, de plus l'oxydation engendre des fonctions oxygénées dans la structure graphitique. L'endommagement de la structure du graphite donne naissance à l'oxyde de graphite, logiquement l'oxyde de graphite possède une structure lamellaire similaire au graphite naturel, étant donné que les feuillets d'OG sont composés de plans d'atomes de carbone en présence de groupements issue de l'oxydation. Néanmoins, la présence de fonctions oxygénées entraîne l'écartement de la distance interlamellaire de l'oxyde de graphite par rapport à celle de graphite. A la suite de ce paragraphe, nous allons discuter la présence des fonctions oxygénées dans la structure d'OG préparé en se basant sur les analyses IRTF et ATG. En plus, nous allons démontrer le changement dans la structure cristallographique de l'OG en s'appuyant sur les résultats du DRX et par le calcul des valeurs de l'espace intercalaire et la taille des cristallites des nanomatériaux obtenus.

#### III.2.1.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'étude comparative entre le graphène et l'oxyde de graphite par IRTF nous a permis essentiellement de confirmer l'efficacité de notre protocole d'oxydation et de déterminer la nature chimique des groupements fonctionnels contenant l'oxygène existant dans la structure de l'oxyde du graphite, la [Figure III.1](#) montre que le graphite ne présente qu'une seule bande à  $1580\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison C=C du noyau aromatique. Toutefois, l'analyse a révélé que le mélange du permanganate de potassium, l'acide sulfurique et le nitrate de sodium, utilisé durant l'oxydation chimique du graphite, résulte dans la formation des groupes d'époxyde, carboxyle, carbonyle, hydroxyde, peroxyde mais aussi la présence des molécules d'eau. Le spectre d'OG montre l'existence de plusieurs bandes d'absorption, qui confirme la présence d'une variété de groupement oxygénés sur les surfaces et les bords de chaque plan graphitique. Particulièrement, le spectre IRTF d'OG présente des bandes attribuées aux vibrations d'élongation des groupements oxygénés suivants ( $1735\text{ cm}^{-1}$ , C=O carboxylique), ( $1459\text{-}1387\text{ cm}^{-1}$ , C-O, groupes hydroxyles alcool, au bien époxyde), ( $1076\text{ cm}^{-1}$ , C-O époxyde et les hydroxyles C-OH), ( $1172\text{ cm}^{-1}$ , C-O-C éther) [7]. La bande à  $1625\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison C=C de plan du squelette carboné d'OG. La bande large située entre

3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle OH de la molécule d'eau adsorbée dans la structure d'OG.

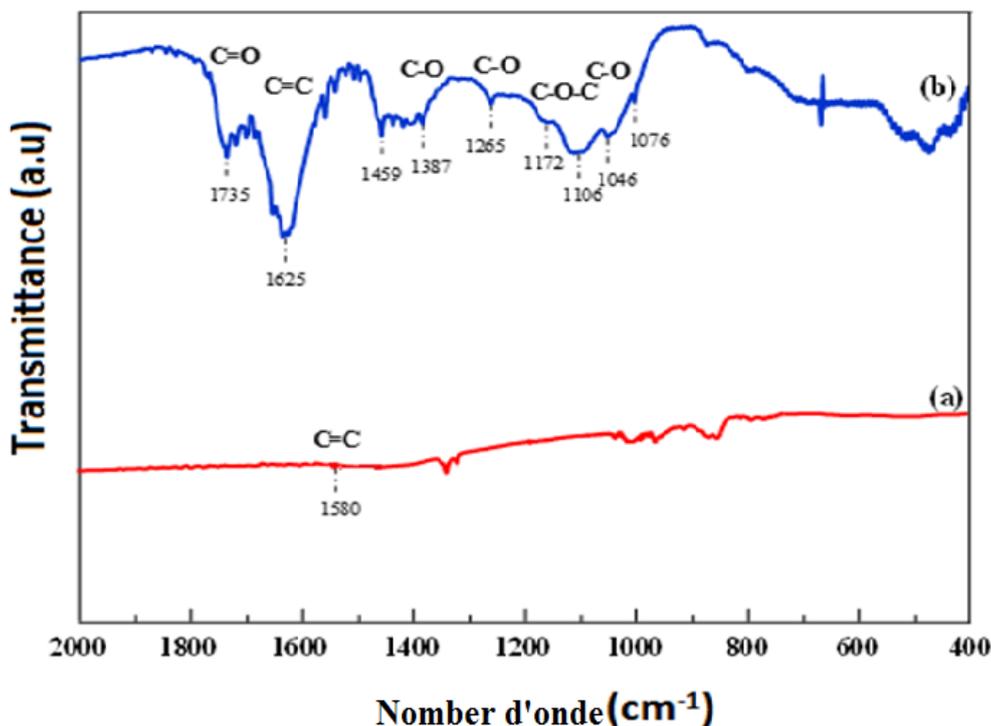


Figure III.1: Spectres IRTF de (a) graphite et (b) l'oxyde de graphène

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

L'étude de l'endommagement du réseau cristallographique du graphite a été réalisée par la diffraction des rayons-X (DRX). Le procédé de préparation de l'oxyde de graphite est assuré chimiquement dans un milieu acide en présence d'un agent oxydant. Au cours de ce processus d'oxydation du graphite, l'espace entre les plans graphéniques peuvent être intercalés par des groupes fonctionnels ou espèces moléculaires, causant un changement significatif de l'espacement intercalaire. En conséquence, l'intercalation du graphite par ses groupements oxygénés et des molécules d'eau peut induire une diminution de la taille des particules de l'oxyde du graphite. Le spectre DRX du graphite présenté sur la [Figure III.2](#) a montré un pic intense à  $26.50^\circ$  du plan cristallographique ( $d_{002}$ ) de la maille hexagonale des feuillets du graphite. Après oxydation le pic caractéristique du plan ( $d_{002}$ ) a subi un déplacement vers une valeur inférieure. Dans la majorité des cas le déplacement indique qualitativement le degré d'oxydation. Il est à noter que le déplacement du plan ( $d_{002}$ ) coïncide avec le plan ( $d_{001}$ ) de la maille hexagonale, par ailleurs ce modèle de plan ( $d_{001}$ ) correspond aux atomes de carbone situés au sien d'un feuillet unitaire du graphène. D'autre part, il est bien connu dans la littérature [8,9] qu'au niveau du plan cristallographique ( $d_{002}$ ) il est possible de déduire la distance entre les feuillets du graphite, ceci est aussi valable pour l'OG au niveau du plan

cristallographique ( $d_{001}$ ). En utilisant l'équation de Bragg (III.1). L'insertion des fonctions et des molécules d'eau dans la structure de graphite via le processus d'oxydation met en évidence l'augmentation de l'espace interlamellaire à des valeurs supérieures. Le spectre DRX de l'OG révèle la présence un seul pic caractéristique de la structure hexagonale selon l'orientation ( $d_{001}$ ), sa valeur est estimée à  $2\theta = 11.14^\circ$  et qui correspond à un espacement de  $\sim 0.713$  nm entre les plans. Les résultats de DRX nous ont permis aussi de déduire la taille des cristallites des nanopoudres en se basant sur la loi de Cherrer (III.2).

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (\text{III.1})$$

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{III.2})$$

avec :

$d$  = la distance interlamellaire,  $n$  = l'ordre de diffraction,  $\lambda$  = la longueur d'onde des rayons-X ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) et  $\theta$  = l'angle de Bragg en degré,  $D$  = Taille des cristallites et  $\beta$  = largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic caractéristique [10-12].

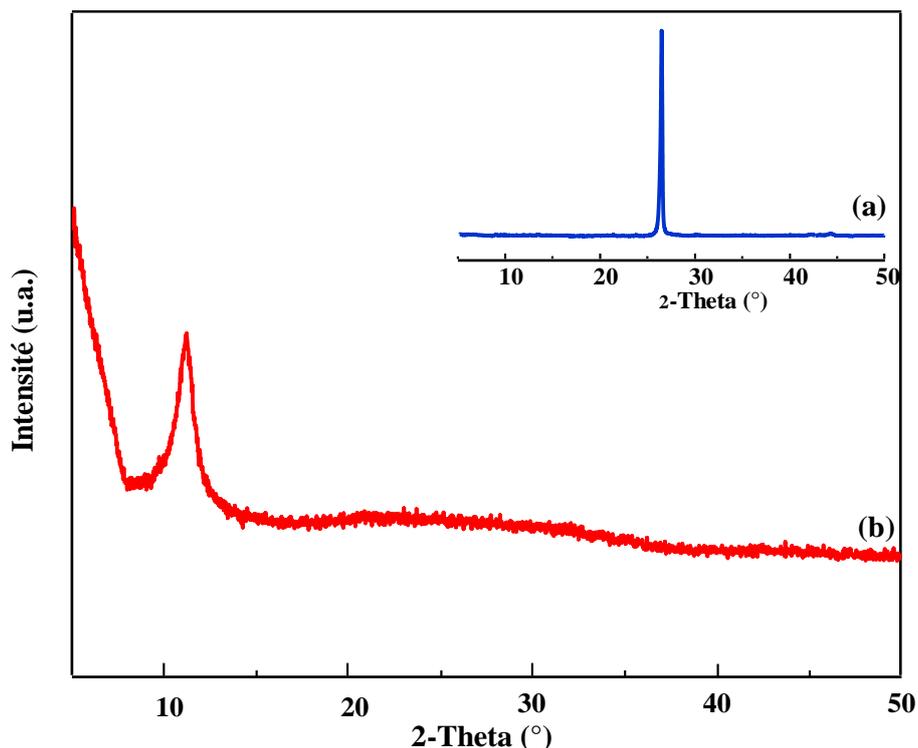


Figure III.2: Spectres DRX de (a) graphite brut et (b) l'oxyde de graphène

### III.2.1.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour voir la stabilité thermique et la perte de masse du graphite et de l'OG. En raison de sa nature stable, le graphite ne montre aucune

perte de masse dans la gamme de 25 à 700 °C (Figure III.3a). Il est bien clair que la présence de différentes interactions dans la structure du graphite notamment les forces de van der Waals, des interactions  $\pi$ - $\pi$  ou CH- $\pi$  et d'autres types d'interactions lui confère un agencement cristallographique thermiquement bien stable. Cependant, l'OG (Figure III.3b) montre une première perte de masse à une température de 65 °C attribuée à l'eau adsorbée dans la structure du réseau cristallin. Le thermogramme ATG de l'OG montre un deuxième palier de dégradation à environ 210 °C, cette perte correspond à la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés. Une dernière perte de masse est apparue à 570 °C correspondant à l'oxydation du carbone, ces résultats sont en parfait accord avec la littérature [13].

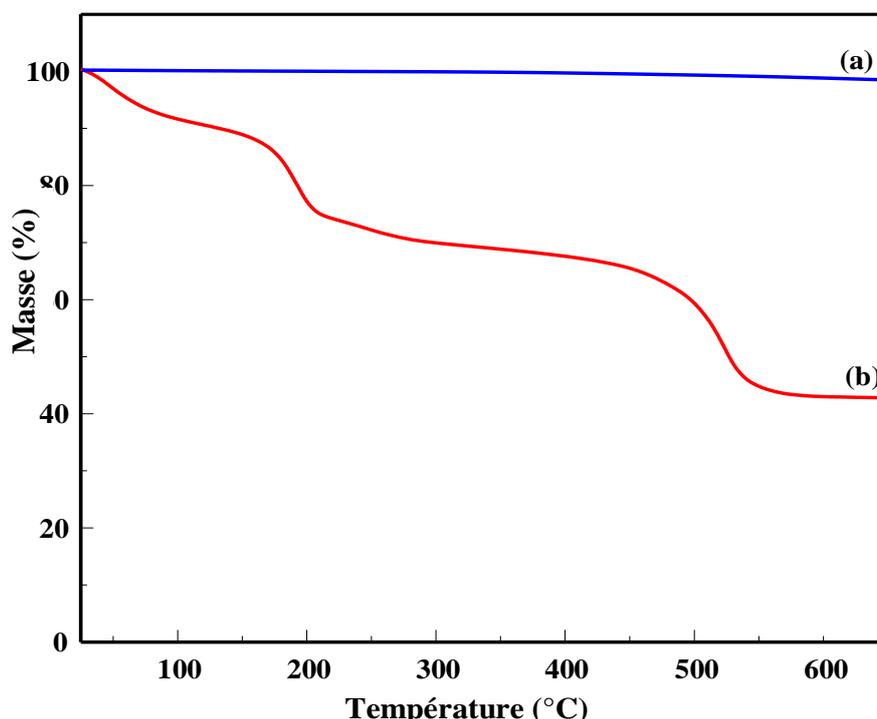


Figure III.3: Thermogrammes ATG de (a) graphite et (b) l'oxyde de graphène

### III.2.2. Fonctionnalisation sélective d'OG par l'addition d'une fonction sulfonique

L'OG avec une large surface spécifique et des fonctions oxygénées en abondant, peut devenir un excellent substrat pour d'autres fonctions additionnelles. L'addition de la fonction acide  $\text{SO}_3\text{H}$  portée par un sel d'aryle diazonium pourra augmenter la stabilité et la mouillabilité d'OGS dans les composés organiques. La présence de cette fonction dans des mélanges en polymères favorise considérablement les interactions à l'interface de ces derniers. Cependant, l'existence de la fonction sulfonique sur la surface de l'oxyde de graphène est classée dans la gamme des interactions de types covalentes, étant donné que dans les composés covalents de l'OG se développe des liaisons purement covalentes entre les atomes de carbone des feuillets d'OG et l'espèce chimique intercalée.

En effet, l'OG a été modifié en utilisant l'acide 4-amino-1-naphthalène sulfonique par une réaction de sulfonation afin d'augmenter la compatibilité des nanoparticules d'OGS avec les matrices polymères et de faciliter leurs dispersions. La fonction sulfonique est sensée stabiliser le mélange de PVA/PSS due aux interactions possibles pouvant être développer à l'interface entre les différents constituants. Une partie détaillée sur les nanocomposites à base de PVA/PSS renforcés par les différents dérivés de l'OG sera abordée dans la deuxième partie de ce travail.

Dans la deuxième section de ce chapitre, les différentes techniques de caractérisation d'OGS à savoir les spectroscopies IRTF, DRX et Raman ainsi que l'ATG et l'XRF sont rapportées et discutées. Pour l'objectif de rationaliser les résultats qui justifient la présence de la fonction sulfonique dans la structure d'OGS, les résultats des caractérisations obtenues ont été comparés avec ceux obtenus pour l'OG.

### III.2.2.1. Analyse IRTF

L'étude d'OGS par IRTF a révélé la présence de la fonction sulfonique dans sa structure. Comme il a été montré dans la première partie, l'oxydation a été justifiée en termes d'existence de fonctions oxygénées dans la structure de l'OG. Autrement dit, la technique IRTF nous a aussi permis d'évaluer la coexistence d'autres fonctions dans la structure de l'OGS. La [Figure III.4](#) donne à titre comparative les spectres IRTF de l'OG et l'OGS.

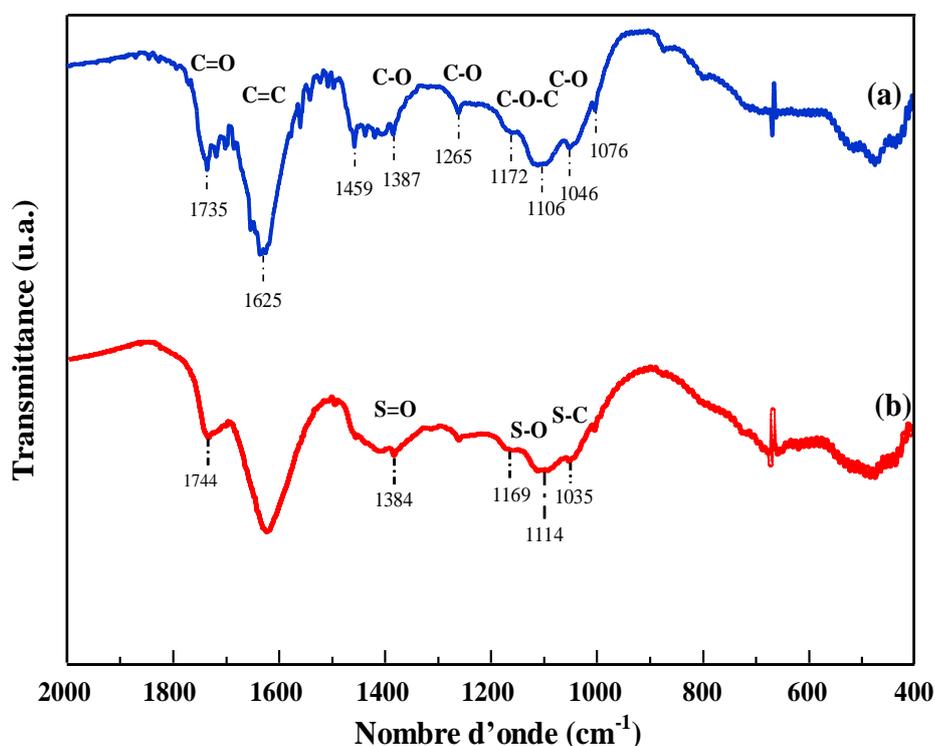


Figure III.4: Spectres Infrarouge de (a) l'OG et (b) l'OGS

Le spectre de l'OGS montre trois bandes additionnelles vers 1384, 1169 et 1035  $\text{cm}^{-1}$ . La bande à 1384  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison S=O, la bande à 1169  $\text{cm}^{-1}$  indique la liaison S-O et la liaison C-S est confirmée par la bande localisée à 1035  $\text{cm}^{-1}$  [15]. Il est fort possible que la molécule sulfonique a été introduite dans la structure de l'OG par une substitution des fonctions époxyde, hydroxyles et carboxyles existant dans la surface latérale [14,16,17].

### III.2.2.2. Diffraction des rayons-X

L'oxyde de graphène sulfoné a été synthétisé en introduisant la fonction sulfonique dans la structure d'OG par une réaction de sulfonation. La Figure III.5 présente les spectres DRX de l'OG et de l'OGS. L'étude du spectre DRX de l'OG montre un seul pic caractéristique, d'autant plus, l'absence de tous pics secondaires indique que le graphite a été complètement oxydé. Le spectre DRX relative à l'OGS peut conduire à une indication sur le changement du réseau cristallographique.

Les résultats résumés dans le Tableau III.1 révèlent que l'angle  $2\theta$  de l'OGS n'a pas montrée de changement par rapport à celui de l'OG. En plus, la valeur de la distance intercalaire de l'OGS a été aussi légèrement augmentée comparativement à celle de l'OG. D'autre part, la valeur de FWHM d'OGS est calculée afin de déduire la valeur de la taille des cristallites (D).

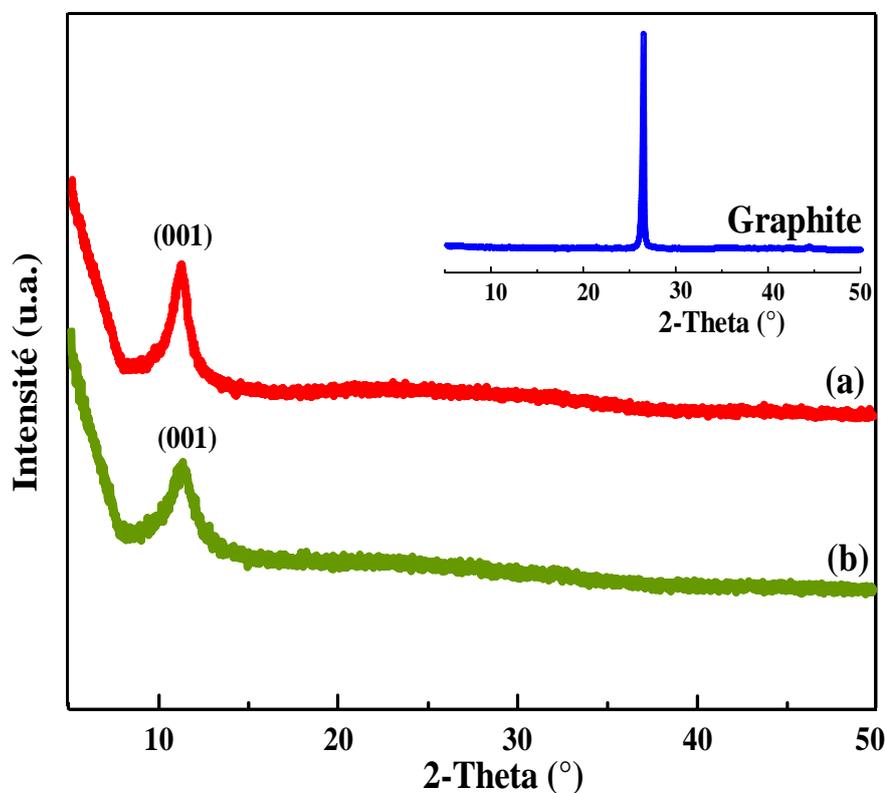


Figure III.5: Spectres de diffraction des rayons-X de (a) l'OG et (b) l'OGS

Tableau III.1: Résultats obtenus par DRX de l'OG et de l'OGS

Echantillons	OG	OGS
$2\theta$ (°)	11.14	11.36
Taille des cristallites, $D$ (nm)	8.96	6.43
Espace interplanaire $d$ (Å)	7.14	7
Nombre de feuillets	12	9

Il est important de signaler que la taille des cristallites de l'OGS a été diminuée par rapport à celle de l'OG, ce qui conduit à la diminution du nombre de feuillets de l'OGS, de plus il a été montré que la diminution de la taille ( $D$ ) est relative au processus de sulfonation. En compensation, l'absence du changement dans l'espace intercalaire et la diminution de  $D$  dans le cas d'OGS nous a permis de conclure que les molécules organiques sulfonées et l'OG sont probablement liées latéralement via une liaison covalente. Ce type de liaison sera aussi justifier par les résultats des analyses thermogravimétriques ATG/DTG et la spectroscopie Raman.

### III.2.2.3. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes ATG et DTG de l'OGS présentés sur la [Figure III.6](#) montre globalement différentes allures de changement d'état. En effet, le thermogramme d'OGS présente en générale trois pics aux environs de 90, 215 et 487 °C Le premier pic localisé vers 90 °C traduit toujours la perte de l'eau adsorbée spécialement c'est la déshydratation de l'OGS, vue son caractère hydrophile. Le thermogramme d'DTG de l'OGS montre un pic bien visible situé aux alentours de 215 °C et qui probablement dû à la décomposition des fonctions oxygénées. Le dernier pic bien visible et plus intense est observé à 487 °C correspond à la dégradation des fonctions sulfoniques.

L'étude comparative des courbes thermogravimétriques d'OG et d'OGS est présentée sur la [Figure III.7](#). Les courbes se caractérisent par des zones de perte en masse distinctes, ces dernières traduisent successivement les grandes étapes de la décomposition de l'OG et de l'OGS. La première zone située entre 80 et 120 °C, correspond à une déshydratation due à la perte en eau adsorbée contenue dans la structure des nanopoudres. La deuxième zone située entre 200 et 220 °C, correspond à la déshydroxylation dû à la perte de fonctions oxygénées constituant la structure des oxydes de carbone. Cependant et en particulier le thermogramme de l'OGS indique clairement une très grande stabilité thermique pour des températures

élevées, cela est traduit par la présence d'un troisième palier de dégradation aux environs de 450 à 500 °C [14].

Les résultats d'ATG obtenus confirment clairement la présence des molécules organiques spécialement l'acide 4-amino-1-naphthalène sulfonique dans la structure de l'OGS, ceci corrobore clairement à la démonstration de l'efficacité de la méthode de sulfonation. En conclusion pour cette section, nous avons pris appuis sur les résultats de l'analyse thermogravimétrique pour confirmer la jonction covalente de la molécule sulfonique avec la surface d'OG.

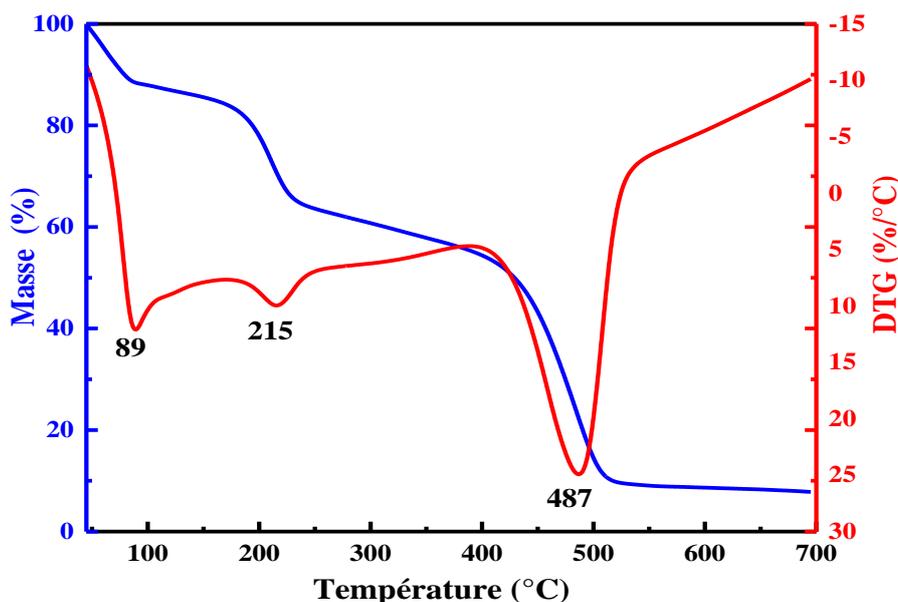


Figure III.6: Thermogrammes ATG et DTG de l'OGS

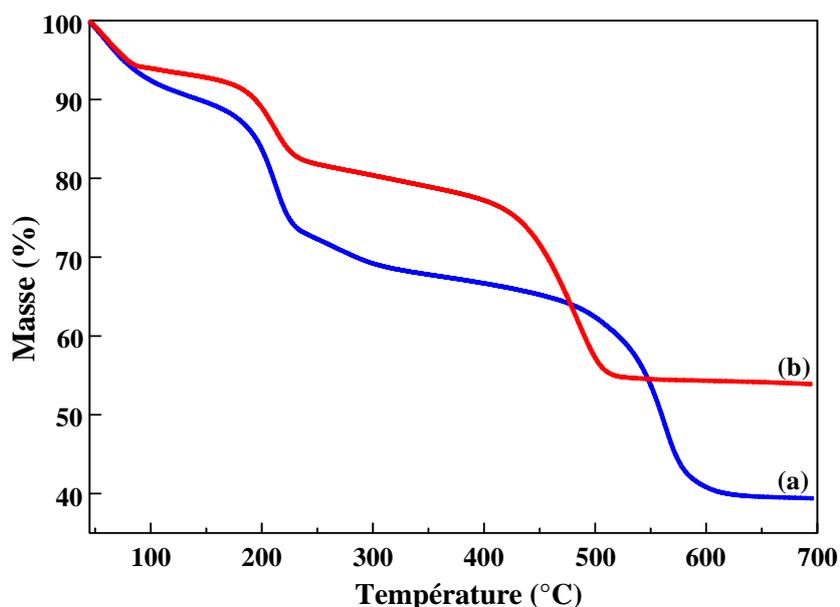


Figure III.7: Thermogrammes d'ATG de l'OG et de l'OGS

#### III.2.2.4. Analyse spectroscopique XRF

L'analyse par la spectroscopie de fluorescence des rayons-X permet de consolider les résultats de l'IRTF et la DRX. D'une part et dans le cas de l'OG l'analyse a été pour l'objectif de confirmer l'efficacité du protocole d'oxydation et d'une autre part d'affirmer la présence de la fonction sulfonique dans la structure de l'OGS. À travers un mode d'analyse élémentaire qualitative et quantitative du carbone et de l'oxygène, l'XRF de l'OG et de l'OGS peut être un outil complémentaire à d'autres analyses dans l'objectif d'évaluer et de recenser les pourcentages des éléments présents dans la structure des matériaux.

La [Figure III.8](#) montre les spectres XRF de l'OG et de l'OGS, il est clair que les deux matériaux renferment des groupements oxygénés en abondance dans leurs structures. Le spectre de l'OGS montre un pic visible et intense qui présente le groupement sulfonique. Ces confirmations sont en accord avec les résultats cités dans les paragraphes dédiés à l'interprétation de la DRX et l'IRTF. Les résultats présentés dans le [Tableau III.2](#) de l'analyse élémentaire de l'OG et de l'OGS montrent un rapport C/O de 1.34 et 1.12, respectivement. Il a été trouvé dans la littérature que le rapport d'OG est équivalent au rapport trouvé par Hummers-Offeman [\[18-20\]](#). Cependant, le rapport de l'OGS est inférieur à celui d'OG, cela traduit l'insertion de la fonction sulfonique dans la structure de l'OGS.

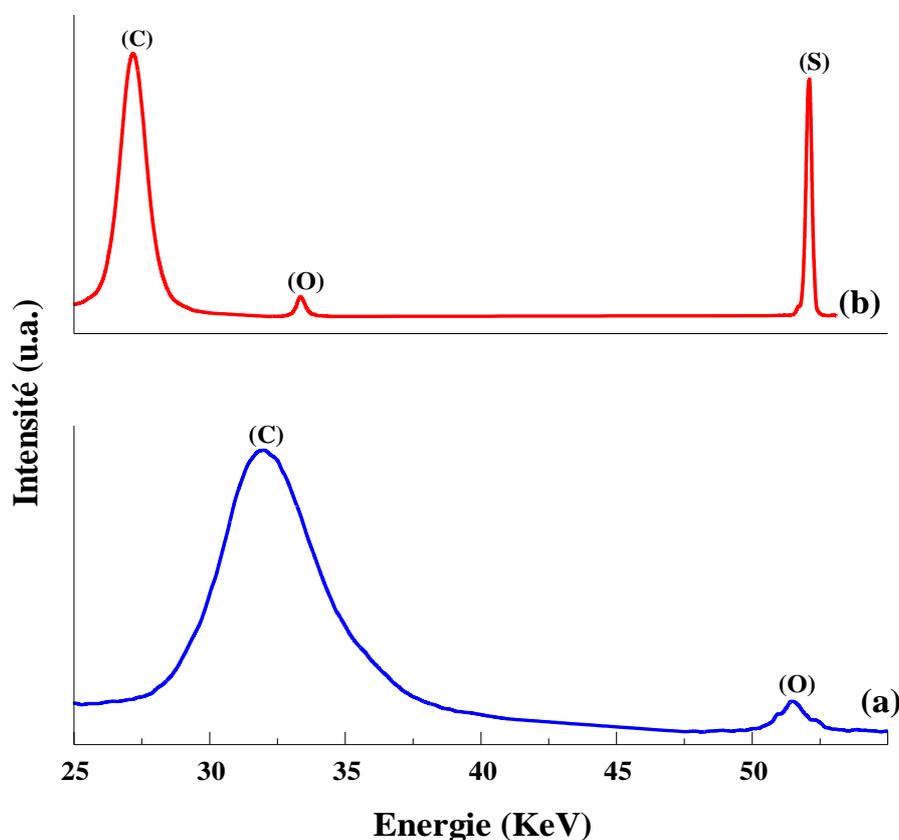


Figure III.8: Spectres fluorescence de diffraction des rayons-X de (a) l'OG et (b) l'OGS

Tableau III.2: Analyse élémentaire par XRF de l'OG et l'OGS

Echantillons/Éléments	C (%)	O (%)	Rapport C/O
OG	57.2	42.8	1.34
OGS	52.8	46.9	1.12

### III.2.2.5. Spectroscopie Raman

La diffusion Raman a été utilisée pour suivre les changements structuraux qui ont été produits dans la structure cristallographique, spécialement les feuillets d'OG après les processus d'oxydation et de sulfonation. La Figure III.9 montre les spectres Raman avant et après la fonctionnalisation de l'OG.

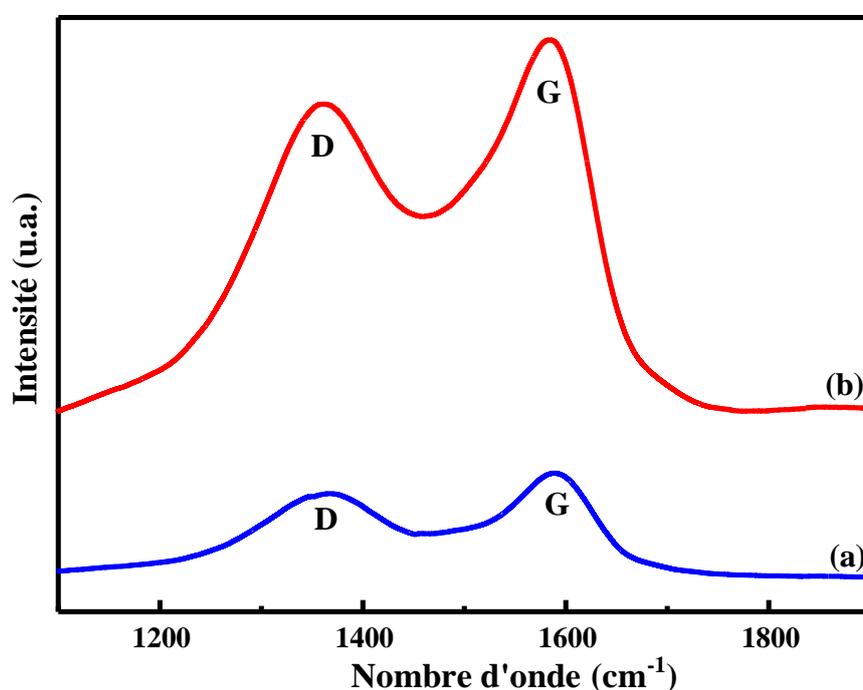


Figure III.9: Spectres Raman de (a) l'OG et (b) l'OGS

Tableau III.3: Résultats de la spectroscopie Raman de l'OG et l'OGS

Poudres	Bande-D			Bande-G			$I_D/I_G$
	Pic (cm <sup>-1</sup> )	$I_D$	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	Pic (cm <sup>-1</sup> )	$I_G$	FWHM (cm <sup>-1</sup> )	
OG	1367.82	418.5	141.97	1587.38	549.011	100.08	0.76
OGS	1361.64	1653.93	185.80	1583.35	2069.55	151.22	0.80

Le spectre de l'OG montre deux pics visibles et importants, à  $1590\text{ cm}^{-1}$  et à  $1349\text{ cm}^{-1}$  attribués à la bande G et à la bande D, respectivement. Les deux bandes mentionnées sont issues des réseaux de carbone hybridés  $sp^2$  et des atomes de carbone amorphes hybridés en  $sp^3$  et sont générées au cours de d'oxydation. D'autre part, le spectre de l'OGS montre aussi les deux bandes D et G mais avec un déplacement vers des valeurs inférieures par rapport à l'OG, ce déplacement indique que le couplage de la fonction sulfonique est bien de type covalent.

Les résultats résumés sur le [Tableau III.3](#) ont montré que l'intensité  $I_G$  est plus importante que l'intensité  $I_D$ , ce qui suggère que l'OG synthétisé à une faible teneur en défauts. Habituellement, l'OG synthétisé par une approche chimique montrent une forte bande D sur le spectre Raman avec un rapport d'intensité  $I_D/I_G$  supérieur à 1 en raison des défauts et de la structure cristalline partiellement désordonnée de feuillets du graphène [21].

Il est à noter que dans notre situation, le rapport  $I_D/I_G$  d'OGS est nettement supérieure à celui de l'OG, de plus, la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les deux bandes est relativement importante, ceci semble indiquer que les molécules de diazonium sont principalement sur la surface latérale de l'OG.

#### III.2.2.6. Analyse microscopique MET et EDS

La caractérisation de la morphologie est importante afin d'établir des relations structure-propriétés pour les matériaux. Le microscope électronique à transmission peut fournir des informations importantes sur la qualité cristallographique des nanopoudres. La surface d'OG et d'OGS observée au MET ([Figure III.10](#)) montre que les nanopoudres sont structurées d'une façon planaire individuelle ceci est engendrée par l'exfoliation de l'OG et de l'OGS après les processus d'oxydation et de sulfonation, ce constat est en accordance avec les résultats de DRX en termes de changement de cristallinité. De plus, les résultats d'EDS confirment largement et clairement l'existence des fonctions oxygénées et sulfoniques dans la structure d'OG et d'OGS, respectivement.

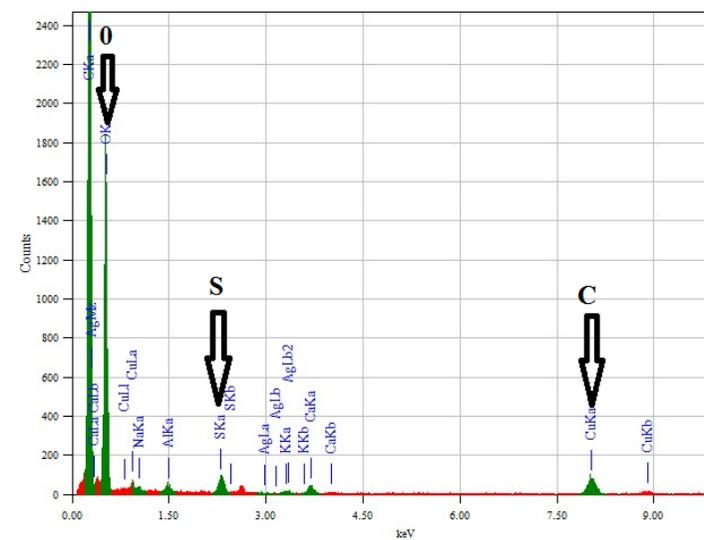
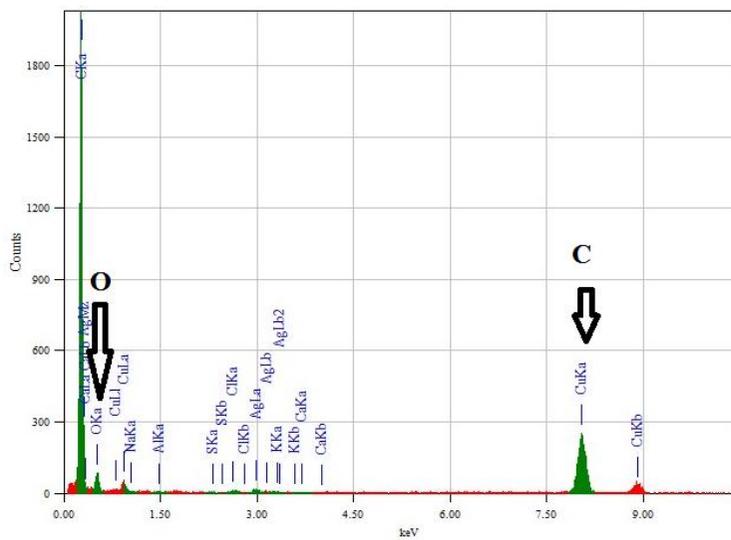
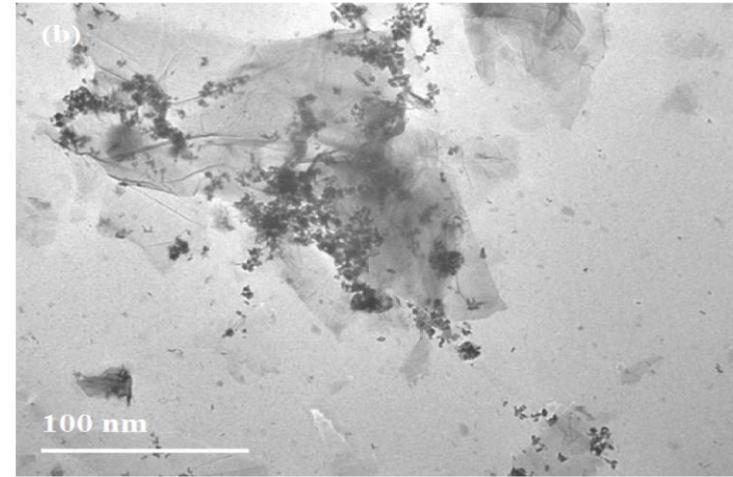
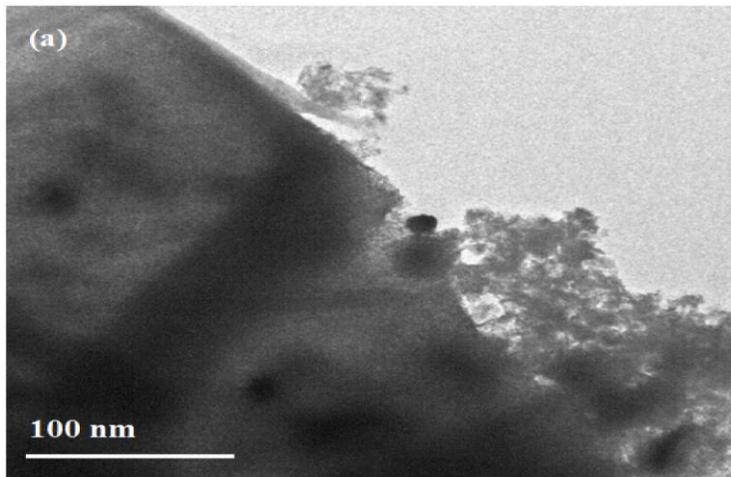


Figure III.10: Images MET obtenus pour (a) l'OG et (b) l'OGS avec les résultats EDS

### III.3. Caractérisations des nanohybrides

La fonctionnalisation non-covalente de l'OGS a été mise en évidence dans cette deuxième section de la première partie du travail, son principe se base sur la conservation du système conjugué  $\pi - \pi^*$  du graphène avec un dopage d'un oxyde métallique sur le substrat d'OGS. La chimisorption et la physisorption pouvant être la clé de cette fonctionnalisation, ces modes de coordinations sont basés sur la création des interactions de forces électrostatiques et/ou des interactions hydrophobes ou d'autres types d'interactions. Dans le cadre de ce travail de thèse un dépôt sélectif de nanoparticules d'argent sur l'OGS est assuré par une approche de fonctionnalisation non-covalente, en pratique par la méthode solvothermale.

Cette approche de fonctionnalisation est basée sur le développement d'interactions où la partie hydrophobe de la nanoparticule d'Ag est associée avec la surface hydrophile de l'OGS. Le choix de la nanoparticule d'argent a été motivée par l'effet synergétique des surfaces de ces nanomatériaux. La nanoparticule d'Ag présente sur la surface d'OGS est censée d'engendrer une stabilité de nanomatériau préparés. Afin de confirmer le dépôt de la nanoparticule d'Ag sur l'OGS, différentes méthodes de caractérisation spécialement, structurales, morphologiques et thermiques ont été réalisées. Les illustrations des résultats obtenus par ces techniques d'analyses seront discutées dans la suite de ces paragraphes.

#### III.3.1. Analyse élémentaire XRF

L'analyse élémentaire de types quantitative et qualitative de l'OGS et l'OGSAg a été mis en évidence par l'analyse XRF, les données générales concernant ces deux nanopoudres élaborés dans cette étude ont été résumés dans le [Tableau III.4](#), il faut de suite noter que la présence de la nanoparticule d'argent sur l'OGS est effectivement confirmée, les résultats indiquent aussi que le pourcentage des nanoparticules d'Ag est important.

[Tableau III.4: Analyse élémentaire de l'OGS et de l'OGSAg](#)

Éléments	OGS (%)	OGSAg (%)
C	52.8	52.9
O	46.9	45.8
S	0.298	0.103
Ag	-	1.17

### III.3.2. Diffraction des rayons-X

Les résultats de DRX nous ont révélé aussi que les nanoparticules d'argent sont clairement présentes dans la structure de l'OGS. La Figure III.11 présente les spectres de l'OGS et l'OGSAg, l'étude comparative entre les deux poudres nous a révélé que le spectre d'OGSAg ne montre pas le pic ( $d_{001}$ ) caractéristique de l'OGS, cette disparition est logiquement attribuée à l'amorphisation totale de l'OGSAg. Pratiquement, la réduction de l'indice de réfraction de ce dernier résulte vraisemblablement de l'étape de traitement solvothermal effectué. Il ressort également du spectre, que l'OGSAg montre deux pics de  $2\theta$  égale à  $38.6^\circ$  et  $44.4^\circ$  correspond aux plans ( $d_{111}$ ) et ( $d_{200}$ ), respectivement [22,23]. Cependant, la taille des particules d'argent a été estimée à travers le pic ( $d_{111}$ ) en utilisant la formule de Cherrer, les résultats seront communiqués dans le paragraphe des résultats du MET.

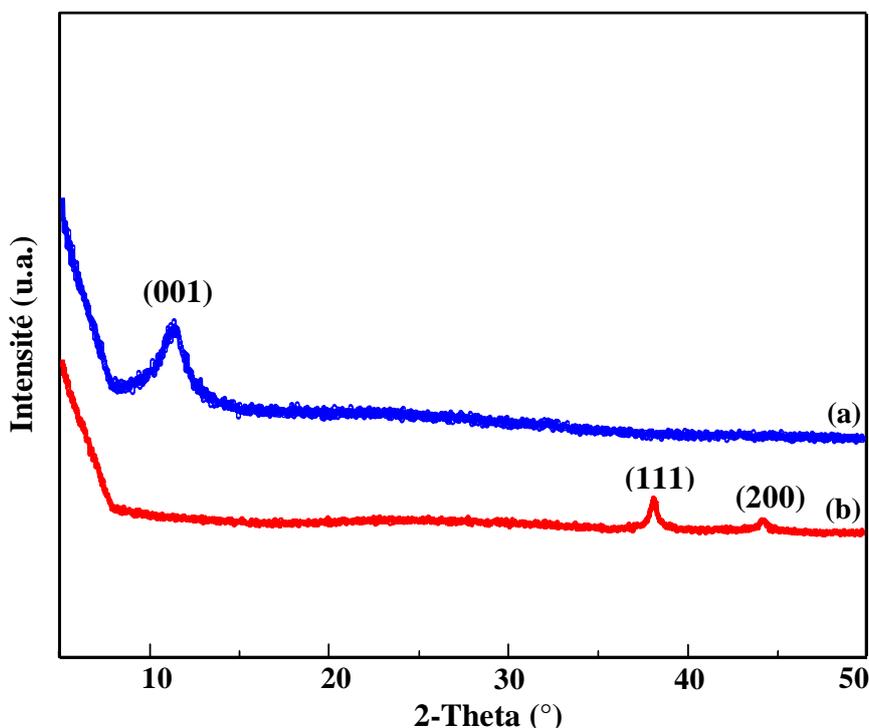


Figure III.11: Spectres de diffraction des rayons-X de (a) l'OGS et (b) l'OGSAg

### III.3.3. Analyse microscopique MET et EDS

Dans le cas des nanohybrides l'analyse au MET est une technique très avancée qui nous permet d'avoir des informations sur la taille des particules nanométriques et la morphologie des nanostructures. La Figure III.12 montre l'image de l'OGSAg et l'analyse par l'EDS ainsi que la distribution de la taille des nanoparticules. L'image illustre la présence des nanoparticules d'Ag de forme sphérique d'environ 12 nm dans la structure du nanohybride ceci est aussi confirmée par l'EDS. On constate également, que les nanoparticules d'argent ce présente sur la surface de l'OGS, ce résultat est bien en accordance avec d'autres résultats

déjà discutés. L'histogramme présenté sur la [Figure III.12](#) confirme encore une fois l'homogénéité de la taille des nanoparticules d'argent. Il est nécessaire de savoir que les histogrammes ont été ajustés par l'équation de Gaussian-amp [24].

$$Y = Y_0 + Ae\left(-\frac{1}{2\left(\frac{X - X_c}{w}\right)^2}\right) \quad (\text{III.3})$$

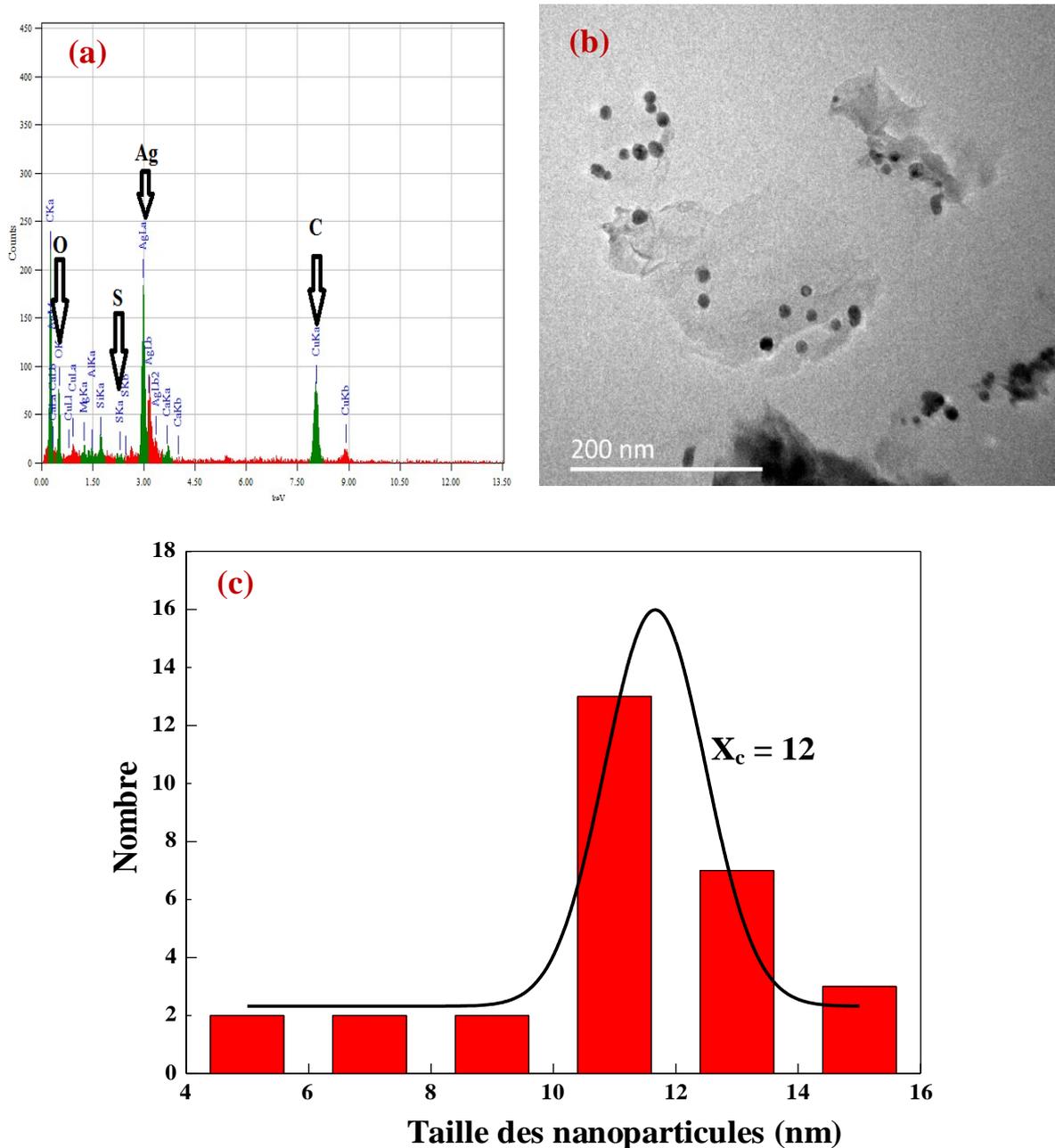


Figure III.12: (a) Analyse EDS de nanohybride OGSAg. (b) Image du MET obtenu de nanohybride (c) Histogrammes de la distribution des nanoparticules d'Ag sur le substrat SOG.

### III.3.4. Analyse thermogravimétrique

Après l'évaporation de l'eau adsorbée sur la surface aux environ de 100 °C. L'OGSAg a montré une seule étape de dégradation avec un pic bien visible. Ce pic situé à 400 °C est attribué à la dégradation des fonctions oxygénées, il a été conclu que le palier de dégradation inclus les fonctions sulfoniques du matériau. Cependant, l'OGSAg a aussi montré une stabilité thermique importante avec une dégradation en masse pas plus de 30 %, cette stabilité est due à la présence des nanoparticules d'argent sur sa surface.

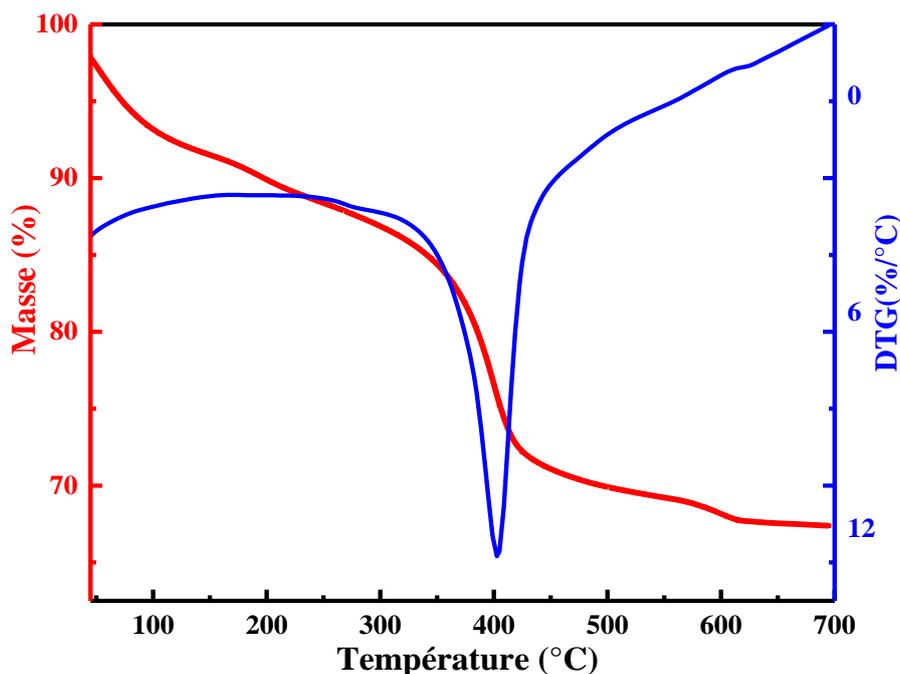


Figure III.13: Thermogrammes d'ATG et DTG d'OGSAg

### III.4. La réduction chimique de l'OGSAg

A l'instar des autres nanomatériaux à base de carbone, le graphène et ses dérivés se trouvent au centre des activités des recherches actuelles. Avec une surface spécifique importante et des groupements oxygénés en présence, l'oxyde de graphène et ses dérivées montrent une tendance à être décorer par plusieurs nanoparticules. En intervenant dans le même ordre d'idée, les chercheurs ont démontré l'efficacité du OG à être comme une plateforme pour générer de nouveaux systèmes plurifonctionnels.

L'oxyde de graphène réduit est l'un des dérivés de ces substrats les plus employés pour l'élaboration des nanohybrides. Plusieurs méthodes peuvent donner accès à l'oxyde de graphène réduit, la réduction chimique est la plus utilisée, moins coûteuse et contrôlable. Avant de procéder à la réduction des groupements oxygénés présents à la surface de l'oxyde de graphène, il est indispensable d'exfolier ce dernier aux nanofeuillets par une forte dispersion sous l'action des ultrasons. Cette étape a pour objectif de détruire l'empilement de l'oxyde de graphène afin d'isoler ses nanofeuillets.

Dans le cadre de ce travail la réduction de l'OGSAg a été effectuée en utilisant l'hydrazine hydratée comme réducteur chimique. La réduction a pour le but de diminuer les groupements époxyde et d'autres fonctions oxygénées qui sont attachés à la surface et les bords de chaque plan d'OGS, cela a été nécessaire afin d'éviter l'agglomération des nanohybrides dans la matrice polymères et de favorisée une dispersion homogène dans les systèmes nanocomposites.

#### III.4.1. Analyse IRTF de l'OGSAg

Bien que l'interprétation des spectres infrarouge de cet nanohybride reste délicate, en raison d'une superposition des bandes d'absorption à une faible intensité du signal attribué au caractère du corps noir des dérivés graphéniques. La comparaison des deux spectres (OGS et OGSrAg) nous a permis de confirmer la réduction de nanohybride par l'hydrazine. La [Figure III.14](#) représente les spectres infrarouges d'OGS et d'OGSrAg, en effet, il a été constaté une diminution des intensités de pics, ceci est logiquement engendré par l'élimination de la quasi-totalité des fonctions oxygénées. Les bandes caractéristiques des liaisons du squelette du carbone ont été mis en évidence sur le spectre d'OGSrAg notamment la liaison C=C à  $1578\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière est apparue visiblement comme une bande large. On constate aussi que la bande à  $1744\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement C=O est visible dans le cas d'OGSrAg mais elle reste de faible intensité en comparaison avec celle trouvé pour l'OGS.

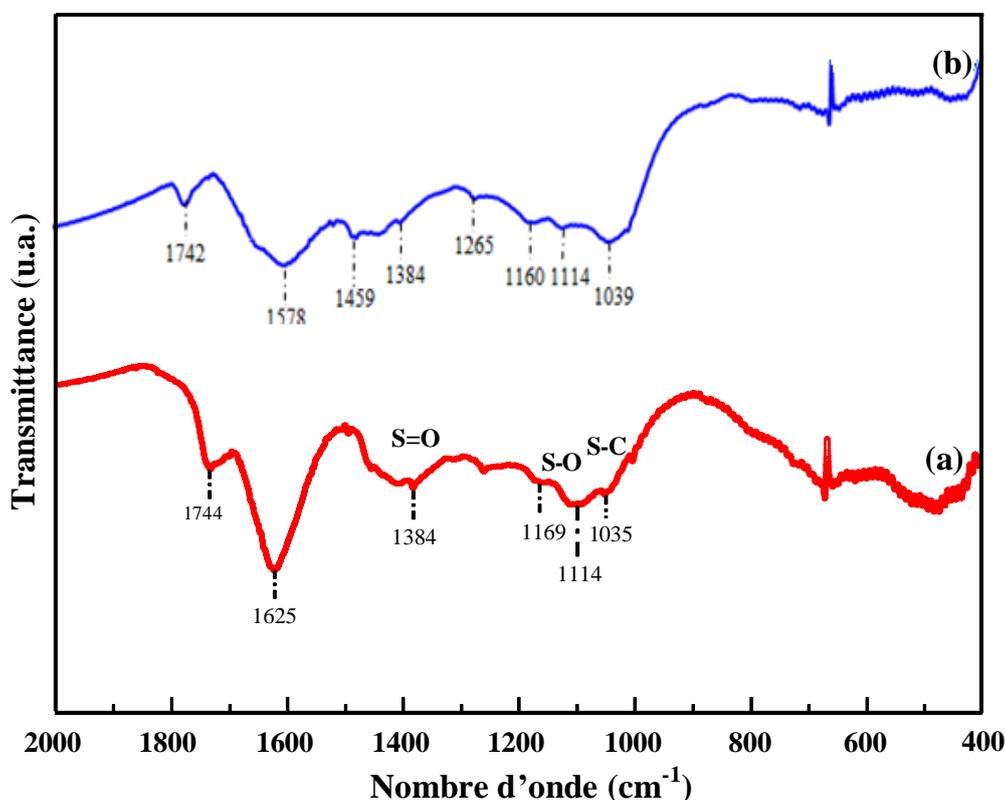


Figure III.14: Spectres Infrarouge de (a) l'OGS et (b) l'OGSrAg

### III.4.2. Analyse élémentaire XRF

La [Figure III.15](#) présente les spectres XRF de l'OGS et des nanohybrides OGSrAg et OGSrAg. Globalement le spectre OGS montre l'existence des éléments carbone, oxygène et soufre dans la structure des poudres. Cependant, l'intensité de l'élément carbone dans le cas de l'OGSrAg est de l'ordre de 1.78 CPS, elle est de ce fait plus importante que celle de l'OGSAg qui est de l'ordre de 1.31 CPS. Il convient de signaler que l'intensité de raies de fluorescence-X est proportionnelle à la concentration de l'élément, en effet nous sommes parvenus à conclure que ces résultats mettent en évidence la reconstitution du domaine graphénique de la surface d'OGSAg après le processus de réduction.

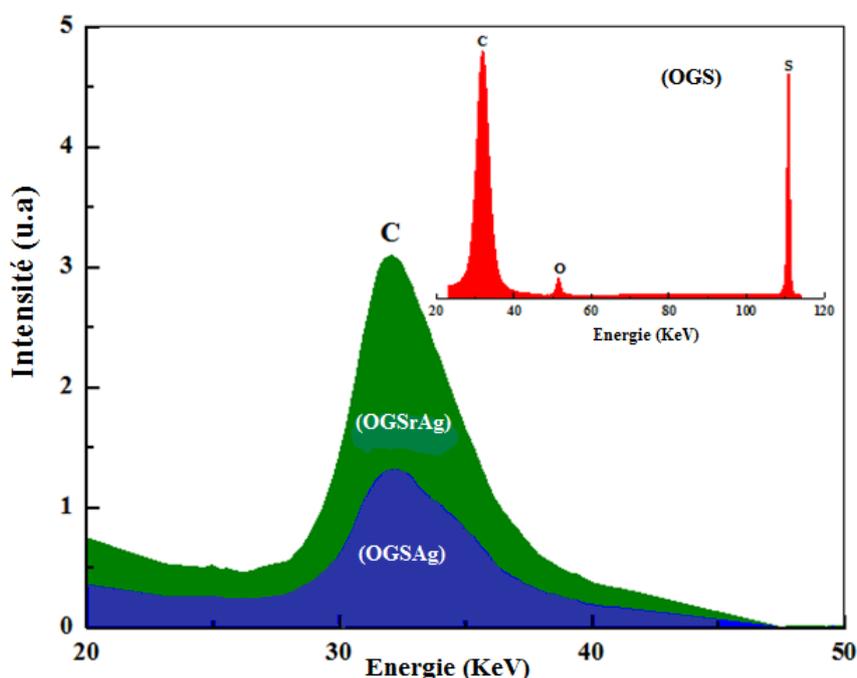


Figure III.15: Spectres XRF de l'OGS, l'OGSAg et l'OGSrAg

### III.4.3. Analyse thermogravimétrique

Au vu des résultats précédemment obtenus, notamment avec l'OGSAg et l'OGSrAg, il nous a paru intéressant de poursuivre notre travail par une étude comparative entre les deux nanostructures afin d'examiner leurs stabilités thermiques. La [Figure III.16](#) montre les courbes ATG des nanohybrides. Il ressort de cette étude comparative que l'OGSrAg montre une forte stabilité thermique par rapport au non réduit, avec une faible perte de masse (10 %) observée autour de 290 °C, révélant l'oxydation des résidus des fonctions organiques du matériau.

En résumé, la stabilité thermique de l'OGSrAg est attribuée à une synergie de propriétés en présence des particules d'argent et l'effet de la réduction chimique sur la structure du dérivé graphénique.

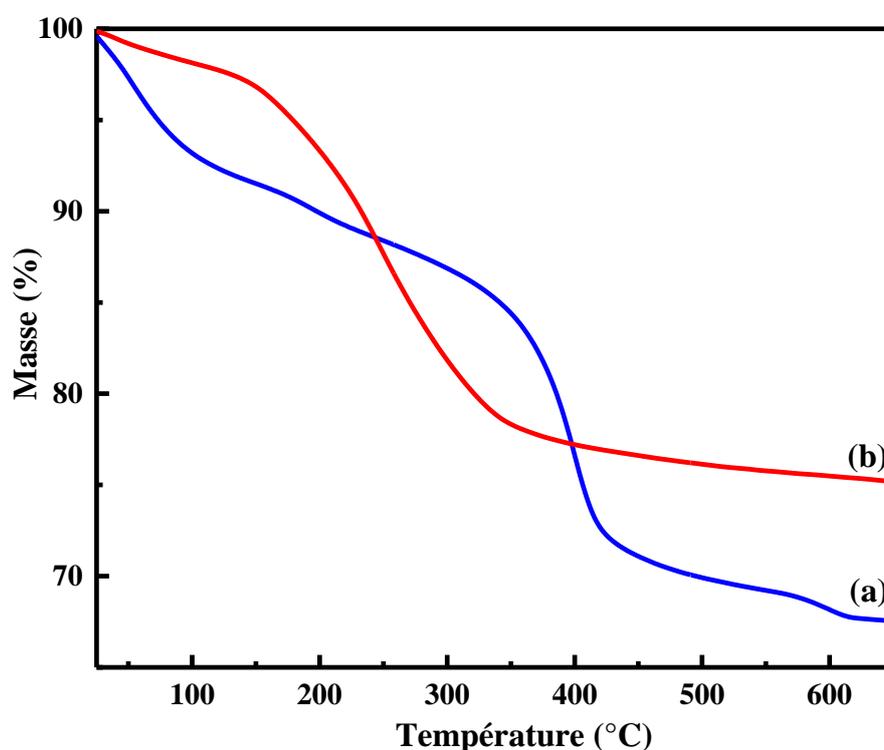


Figure III.16: Thermogrammes d'ATG du OGSrAg et OGSrAg

#### III.4.4. Analyse microscopique AFM

Nous avons utilisé la technique d'AFM, en mode « tapping », comme moyen efficace pour voir la topographie des dépôts des solutions colloïdales d'OGSAg et d'OGSrAg sur des lamelles en verre. Les images dans le plan et les images en 3D des nanohybrides sont présentées sur la [Figure III.17](#). Les résultats développés par ces illustrations montrent que l'épaisseur de l'OGSrAg est inférieure à celle d'OGSAg avec un RMS de 4.93 et 55.00 nm respectivement, cela se traduit par la diminution de l'empilement des nanofeuillets de l'oxyde de graphène sulfoné après la post-réduction. D'autre part, la rugosité illustrée sur l'image en 3D montre que le dépôt d'OGSAg exhibe plus d'uniformité par rapport à celui de l'OGSrAg, ceci est traduit par une excellente solubilité d'OGSAg dans l'eau distillée. Cette observation est concorde avec l'augmentation significative de l'hydrophobicité du produit réduit. Dans la suite de cette idée, nous justifions l'hydrophobicité du nanohybride réduit par la mesure du potentiel zêta et notamment l'état de dispersion des nanoparticules sera montré à la fin de cette ébauche.

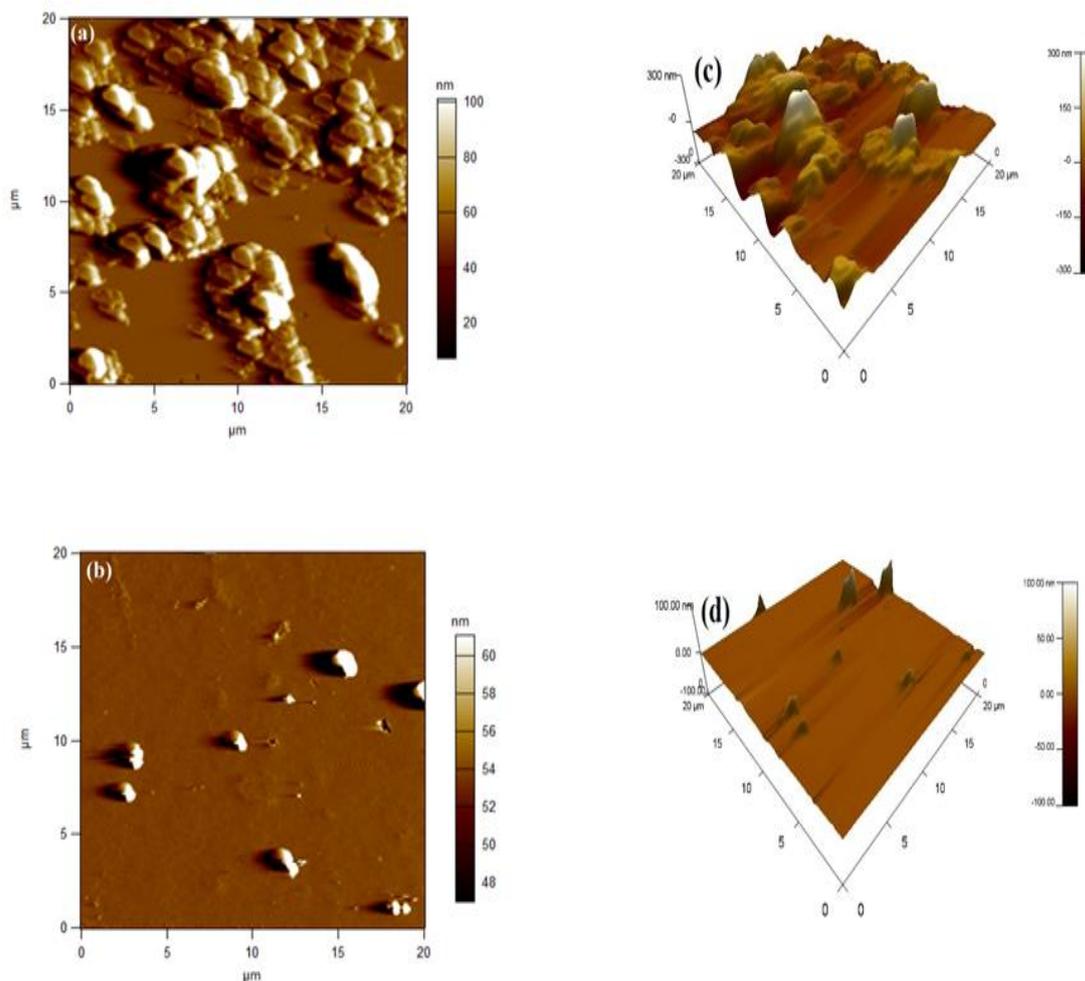


Figure III.17: Images AFM de (a) OGSAg, (b) OGSrAg et des images en 3D des nanohybrides

### III.5. Etat de dispersion des nanocharges

Cette étape illustre la tendance de nanocharges à être dispersées dans les solvants, le choix est porté sur l'eau distillée. Dans le cas de cette étude l'objectif est de faire appel à une méthode environnementale pour la préparation des nanocomposites, ces derniers ont été élaborés par une dispersion des nanopoudres d'OG et leurs dérivés dans la matrice polymères. Afin d'étudier la stabilité de dispersions des nanopoudres, des solutions colloïdales ont été préparés par l'exfoliation directe des nanopoudres dans l'eau distillée à l'aide des ultrasons.

La Figure III.18, montre les images des solutions colloïdales prises après quelques jours de dispersion. Une propriété importante de l'OG est due à la nature hydrophile des feuillets qui induit une facile et forte exfoliation dans l'eau. En conséquence, après un traitement d'ultrasonication appropriés, l'exfoliation totale de l'OG peut produire des dispersions stables et homogènes. En général, cette étape de préparation des solutions colloïdales présente une

étape intermédiaire durant la préparation de tous les échantillons fonctionnalisés ou d'élaboration des nanocomposites.

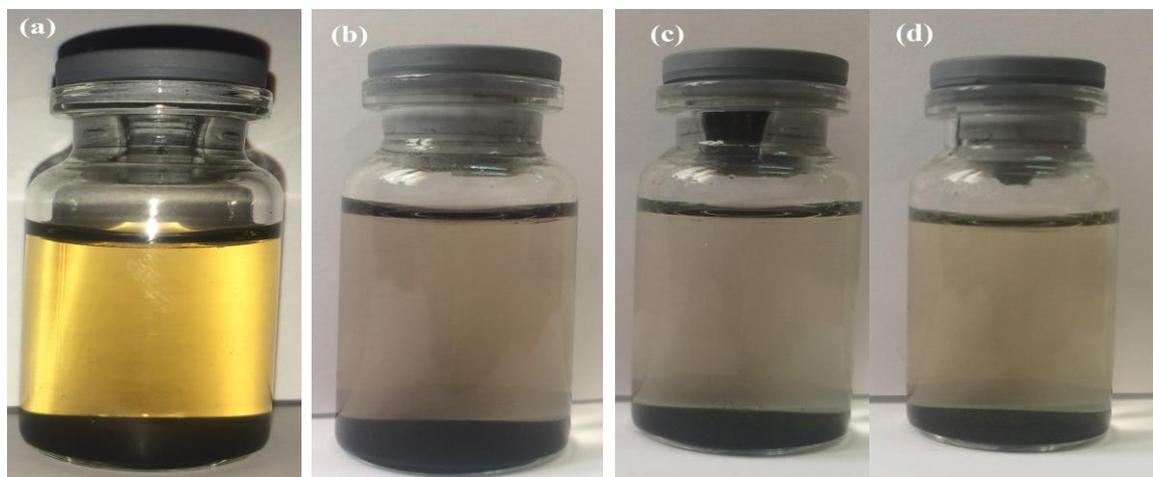


Figure III.18: Illustrations des états de dispersions des nanomatériaux (a) OG, (b) OGS, (c) OGSAg et (d) OGSrAg

### III.5.1. Le potentiel zêta

La mesure du potentiel zêta des nanoparticules permet une estimation de la charge de surface portée par celle-ci, par conséquent, la dispersion en solvant est réalisable étant donné que les espèces négativement chargées présentent une répulsion électrostatique, résultant en une solvation. Dans le cas de l'OG la présence des fonctions oxygénées engendre la présence des charges négatives, ces dernières induisent une stabilité électrostatique de la solution colloïdale.

La Figure III.19 présente les valeurs du potentiel zêta pour les nanocharges préparées. L'ionisation des fonctions carboxyliques présentes dans la structure d'OG engendre une valeur importante de potentiel, ceci influence de façon directe sur le développement des interactions électrostatiques dans la solution. Notons que cette ionisation est en fonction du pH du solvant, il a été trouvé que lorsque le pH est supérieur à ~6 le potentiel est inférieur à  $-31$  mV, donc l'augmentation du pH implique l'augmentation de la valeur absolue du potentiel [25].

Cependant la présence des fonctions sulfoniques dans la structure de l'OGS de charges négatives engendre un potentiel supérieur à celui de l'OG. En contrepartie le dépôt et la distribution de nanoparticule d'Ag sur la surface d'OGS influence sur les interactions électrostatiques d'OGSAg dans la solution aqueuse. De même que pour l'OGSrAg, la

réduction de ce dernier affecte de façon directe la diminution du potentiel et la stabilité du nanohybride dans l'eau.

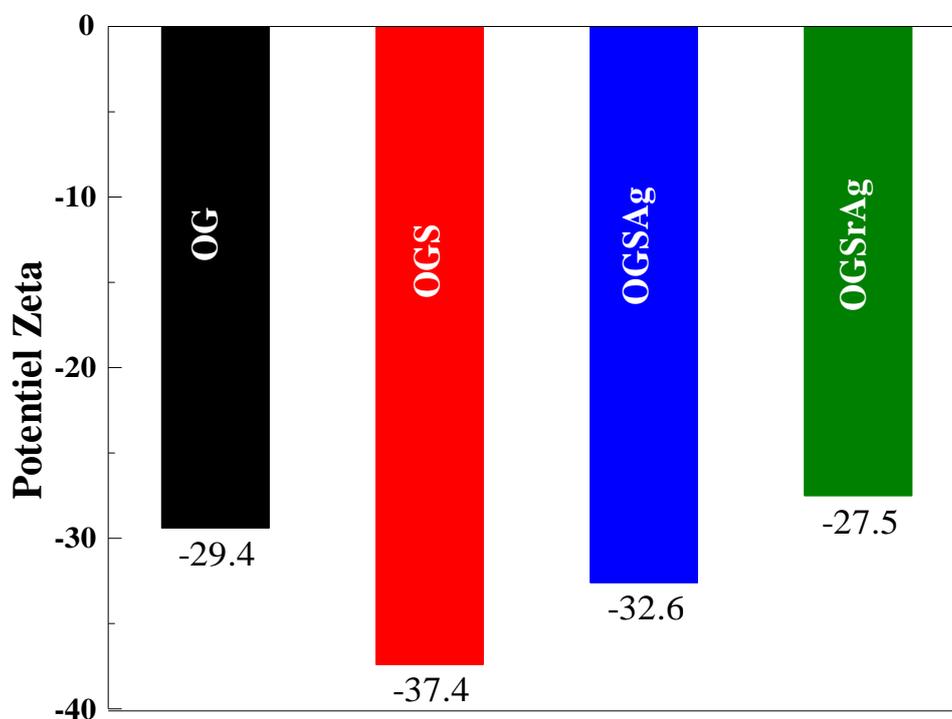


Figure III.19: Potentiel zêta de l'OG, l'OGS, l'OGSAg et OGSrAg

### III.6. Conclusions

Dans ce chapitre, les différents nanomatériaux synthétisés (l'OG, l'OGS, l'OGSAg et l'OGSrAg) ont été caractérisés en utilisant une variété de techniques expérimentales.

Premièrement, la préparation des nanofeuillets d'oxyde de graphène a été bien réussie. Ces derniers ont été obtenus par la méthode d'oxydation suivie par une exfoliation. L'oxydation chimique du graphite naturel, en utilisant des acides forts et des agents oxydants avait pour l'objectif la destruction du réseau cristallin et la formation des groupements oxygénés dans la structure du graphite. L'OG obtenu a été ensuite exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonication dans l'eau distillée. Deuxièmement, les dérivés de l'OG ont été préparés par deux méthodes à savoir la sulfonation et le dépôt de nanoparticules d'argent par la technique solvothermale. Une variété de techniques de caractérisation, telles que : l'IRTF, la DRX, la spectroscopie Raman, l'XRF l'ATG, le TEM, l'AFM, et le potentiel zêta ont confirmé que l'OG, l'OGS, l'OGSAg et l'OGSrAg ont été bien formés en large quantité et avec une haute qualité structurale.

## Références du chapitre

- [1] C. Hu, Z. Li, Y. Wang, J Gao, K. Dai, G. Zhen, Comparative assessment of the strain-sensing behaviors of polylactic acid nanocomposites: reduced graphene oxide or carbon nanotubes, *J. Mater. Chem. C*. 2017, 5, p 2318.
- [2] Q. Luo, H. Ma, Q. Hou, Y. Li, J. Ren, X. Dai, Zh. Yao, Y. Zhou, L. Xiang, H. Du, H. He, N. Wang, K. Jiang, H. Lin, H. Zhang, Zh. Guo, All-carbon-electrode-based durable flexible perovskite solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, p 1706777.
- [3] H. Du, C. X. Zhao, J. Lin, J. Guo, B. Wang, Zh. Hu, Q. Shao, D. Pan, E.K. Wujcik, Zh. Guo, Carbon nanomaterials in direct liquid fuel cells, *Chem. Rec.* 2018,18, p1365.
- [4] H. Liu, M. Dong, W. Huang, J. Gao, K. Dai, J. Guo, G. Zheng, Ch. Liu, Ch. Shen, Zh. Guo, Lightweight conductive graphene/thermoplastic polyurethane foams with ultrahigh compressibility for piezoresistive sensing, *J. Mater. Chem. C*. 2017, 5, 73–83.
- [5] K. Gong, Q. Hu, L. Yao, M. Li, D. Sun, Q. Shao, B. Qiu, Zh. Guo, Ultrasonic pretreated sludge derived stable magnetic active carbon for Cr (VI) removal from wastewater, *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, pp7283–729.
- [6] J. Zhao, Sh. Ge, L. Liu, Q. Shao, X. Mai, C. X. Zhao, L. Hao, T. Wu, Z. Yu, Zh. Guo, Microwave solvothermal fabrication of zirconia hollow microspheres with different morphologies using pollen templates and their dye adsorption removal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018,571, pp 231–241.
- [7] X. Zuo, Y. Zhang, L. Si, B. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, X. Jiang, One-step electrochemical preparation of sulfonated graphene/polypyrrole composite and its application to supercapacitor, *J. Alloys Compd.* 2016, 688 140–148.
- [8] P. Gao, K. Ng, D. D. Sun, Sulfonated graphene oxide–ZnO–Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light *J. Haz. Mater.* 2013, 262, pp 826–835.
- [9] G. Zhao, L. Jiang, Y. He, J. Li, H. Dong, X. Wang, W. Hu, Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management, *Adv. Mater.* 2011, 23 3959.
- [10] B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc, Reading, MA, 1978,102.
- [11] M. Pandey, G. M. Joshi and N.N. Ghosh, Ionic conductivity and diffusion coefficient of barium-chloride-based polymer electrolyte with poly(vinyl alcohol)–poly(4-styrenesulphonic acid) polymer complex, *Bull. Mater. Sci.* 2017, 40, pp 655–666.
- [12] T.K. Ghosh, Sh. Gope, D. Rana, I. Roy, G. Sarkar, S. Sadhukhan, A. Bhattacharya, K. Pramanik, S. Chattopadhyay, M. Chakraborty, D. Chattopadhyay, Physical and

electrical characterization of reduced graphene oxide synthesized adopting green route, *Bull. Mate .Sci.* 2016, 39, pp 543–550.

- [13] M. Mirza-Aghayan, M. M. Tavana and R. Boukherroub, Sulfonated reduced graphene oxide as a highly efficient catalyst for direct amidation of carboxylic acids with amines using ultrasonic irradiation, *Ultra. Sonochem.* 2016, 29, pp 371–379.
- [14] M. Liu, G. Liu, Y. Zhou, K. Han, H. Ye, Sulfonated graphene oxide supported Pd bifunctional catalyst for one-pot synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with high conversion and selectivity, *J. Mol. Catal. A.Chem.* 2015, 408, pp 85–90.
- [15] P. Gao, K. Ng Darren, D. Sun, Sulfonated graphene oxide-ZnO-Ag photocatalyst for fast photodegradation and disinfection under visible light, *J. Hazard. Mate.* 2013, 262, pp 826–835.
- [16] G. Chen, H. Sun, Sh. Hou, Electrochemistry and electrocatalysis of myoglobin immobilized in sulfonated graphene oxide and nafion films, *Anal. Biochem.* 2016, 502, pp 43–49.
- [17] H. Beydaghi, M. Javanbakht and E. Kowsari, Preparation and physicochemical performance study of proton exchange membranes based on phenyl sulfonated graphene oxide nanosheets decorated with iron titanate nanoparticles, *Polym.* 2016, 87, pp 26–37.
- [18] S. Zdenko, D. Martin and M. Jaroslav, Preparation of functionalized graphene sheets, current organic chemistry, *Curr. Org. Chem.* 2011, 15, pp 1133–1150.
- [19] S. Jianguo, W. Xinzhi, and Ch. Ch. Tang, Preparation and characterization of graphene oxide, *J. Nano.* 2014, 276143, p 6.
- [20] N. K. Konstantin, O. Bulent, C. S. Hannes, K. P. Robert, A. A. Ilhan, and C. Roberto, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano.Lett.* 2008, 8, pp 36–41.
- [21] J. Guo, H. Song, H. Liu, Ch. Luo, Y. Ren, T. Ding, M. A. Khan, D. P. Young, X. Liu, X. Zhang, J. Kong and Zh. Guo, Polypyrrole-interface-functionalized nano-magnetite epoxy nanocomposites as electromagnetic wave absorbers with enhanced flame retardancy, *J. Mater. Chem. C.* 2017, 5, pp 5334–5344.
- [22] A. F. Faria, C. Liu, M. Xie, F. Perreault, L. D. Nghiem, J. Ma, M. Elimelech, Thin-film composite forward osmosis membranes functionalized with graphene oxide–silver nanocomposites for biofouling control, *J. Membrane. Sci.* 2017, 525, pp 146–156.
- [23] Y. Messai, B. Vilen, D. Martel, Ph. Turek, D. E. Mekki, Milling effect on the photo-activated properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: electronic and structural investigations, *Bull. Mate. Sci.* 2018, 57, p 41.

- [24] T. Szabo, A. Szeri and I. Dekany, Composite graphitic nanolayers prepared by self-assembly between finely dispersed graphite oxide and a cationic polymer, *Carbon*, 2005, 43, pp 87-94.
- [25] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner and G. G. Wallace, processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, p101.

# **CHAPITRE IV**

---

## **LES FILMS MINCES NANOCOMPOSITES**

---

---

## CHAPITRE IV

### LES FILMS MINCES NANOCOMPOSITES

---

IV.1	Introduction.....	101
IV.2	Caractérisation du film PVA/PSS .....	102
IV.2.1	Caractérisation préliminaire du PVA par IRTF.....	102
IV.2.2	Caractérisation préliminaire du PSS par IRTF.....	102
IV.2.3	Caractérisation de films mince de PVA/PSS et de PVA/PSS/GLA par IRTF.....	103
IV.2.4	Etude de la miscibilité de mélange PVA/PSS/GLA.....	104
IV.2.5	Etude de la stabilité thermique de film PVA/PSS/GLA.....	107
IV.3	Effet de la fonctionnalisation covalente des nanocharges sur la structure et la morphologie des nanocomposites.....	107
IV.3.1	Caractérisation FTIR de PVA/PSS/OG et de PVA/PSS/OGS.....	108
IV.3.2	Etude des films nanocomposites par la spectroscopie UV-Visible.....	109
IV.3.3.	Etude de la dispersion des nanocharges dans les films nanocomposites...	110
IV.3.4	Etude thermique de PVA/PSS/OG et de PVA/PSS/OGS.....	111
IV.4	Etude de la stabilité thermique du PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS.....	112
IV.5	Propriétés thermique du PVA/PSS/OGS <sub>Ag</sub> et PVA/PSS/OGS <sub>SrAg</sub> .....	114
IV.6	Propriétés morphologiques des nanocomposites.....	116
IV.7	Propriété surfacique des films en nanocomposites.....	117
IV.8	Conclusions.....	119
	Références Bibliographiques.....	121

---

## CHAPITRE IV

### LES FILMS MINCES NANOCOMPOSITES

#### IV.1. Introduction

La préparation des films minces nanocomposites à base des polymères et des polymères électrolytes renforcés par des nanocharges est une approche prometteuse pour différentes applications. Il est connu qu'un système nanocomposite efficace dépend de plusieurs paramètres, entre autres, ce type de matériaux avancés nécessite des conditions très spécifiques pour augmenter leurs performances, ces paramètres sont la stabilité dimensionnelle, la stabilité chimique et thermique ainsi que l'interface charge-matrice. En conséquence, l'amélioration de l'interface entre les constituants en particulier l'adhésion interfaciale entre les phases organique et inorganique est une bonne pratique et une piste inévitable pour assurer l'amélioration de propriétés de ces nanocomposites. Il est évident que les interactions développées entre les matrices polymères et/ou polymères avec les nanocharges sont les enjeux majeurs de ce type de systèmes plurifonctionnels. Dans cette deuxième partie de ce travail de thèse l'idée est pratiquement simple, cependant sa mise en œuvre nécessite plusieurs actions en aval, l'élaboration des films minces en nanocomposite à base de polyvinyle alcool (PVA) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) renforcés par des nanoparticules d'OG et/ou ses dérivés. La stabilité thermique et l'homogénéité surfacique engendrées par le développement des interactions à l'interface de ces nanocomposites seront clarifier est mise en évidence dans le présent chapitre. En pratique, l'investissement académique de ce dernier est dédié à la présentation des résultats issus des différentes techniques de caractérisation expérimentales effectuées sur les matériaux élaborés. Cependant, nous allons nous attacher beaucoup plus aux résultats montrant l'influence des fonctions présentent dans les systèmes nanocomposites sur le développement d'interactions à l'interface. Ensuite, nous allons montrer l'impact apporté par les interactions développées entre les différents constituants sur les propriétés finales de ces matériaux nanocomposite.

Après avoir exposé dans le [chapitre II](#) les méthodes d'élaboration du film en (PVA/PSS) et les films minces en nanocomposites (PVA/PSS/OG), (PVA/PSS/OGS), (PVA/PSS/OGSAg) et (PVA/PSS/OGSrAg), dans ce chapitre nous souhaitons évaluer les interférences entre les polymères PVA et PSS tout d'abord ensuite exploiter pleinement les caractéristiques et les interactions engendrés par la présence des nanocharges dans le système polymère. Nous commençons tout d'abord par exposer les résultats des tests préliminaires sur les matrices en polymères à savoir le polyvinyle alcool et le poly(styrène sulfonate) de sodium, ensuite nous

détaillons les caractéristiques du mélange PVA/PSS en se basant sur les analyses IRTF, UV, TGA, DSC et MEB. Ensuite, afin de rendre compte de façon éducative l'évolution des interactions entre les constituants dans les films minces, nous présentons les résultats pris en rapport avec l'incorporation des nanocharges d'OG et ses dérivés dans la matrice polymère, bien sûr en se basant sur les différentes techniques de caractérisation.

## IV.2. Caractérisation du film PVA/PSS

### IV.2.1. Caractérisation préliminaire du PVA par IRTF

La caractérisation par IRTF a révélé la présence de différentes bandes caractéristiques de la structure du PVA. La [Figure IV.1](#) montre une bande large située dans l'intervalle allant de  $3200\text{ cm}^{-1}$  à  $3550\text{ cm}^{-1}$ , cette bande représente les vibrations de valence des groupements hydroxyles (-OH) du PVA. La bande intense à  $2923\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  de la chaîne du PVA. La vibration de valence de la liaison C-C est apparue avec une intensité moyenne située à  $1658\text{ cm}^{-1}$ , cette vibration relative à la chaîne principale du PVA est généralement observée dans l'intervalle  $1690\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre IRTF du PVA pur montre aussi les vibrations de déformations des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Il a été reporté dans la littérature que ces vibrations se produisent entre  $1470\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , respectivement [1,2].

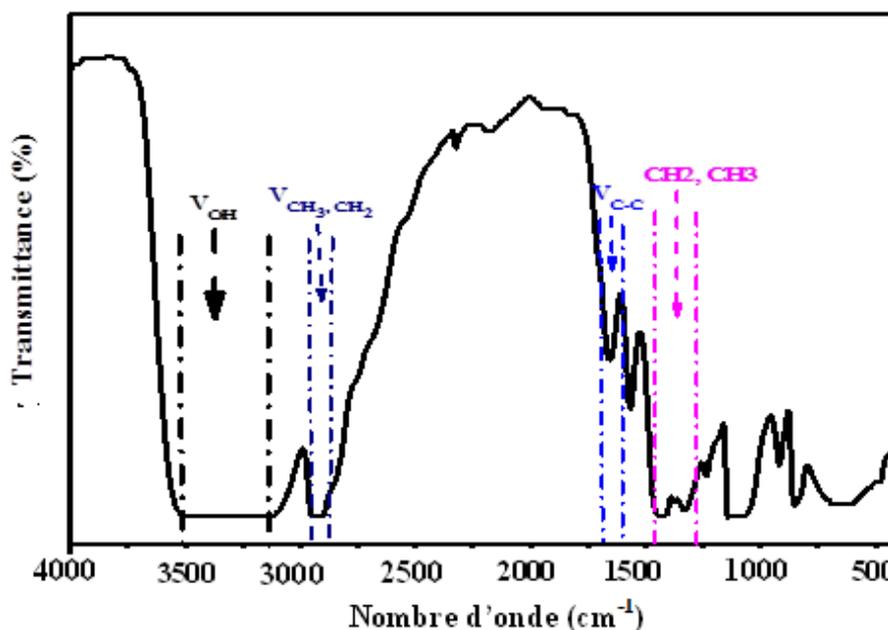


Figure IV.1: Spectre IRTF du PVA pur

### IV.2.2. Caractérisation préliminaire du PSS par IRTF

La [Figure IV.2](#) présente le spectre IRTF du poly(styrène sulfonate) de sodium. Le PSS pur montre une bande large centrée à  $3450\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux groupements OH de l'eau absorbée

par le polymère (le polymère présente un caractère hydrophile prononcé). La bande intense située à  $2924\text{ cm}^{-1}$  représente les vibrations d'élongation symétrique de la liaison C-C. A  $1633\text{ cm}^{-1}$  se trouve une bande caractéristique des vibrations de la liaison C=C. Une bande moyennement large située à  $1191\text{ cm}^{-1}$  et une bande intense observée à  $1040\text{ cm}^{-1}$  sont liées aux vibrations d'allongement symétrique et asymétrique, respectivement de la liaison S=O. La bande située à  $775\text{ cm}^{-1}$  est relative aux vibrations d'élongation de la liaison C-H de la substitution 1,2 du groupement benzène de la structure du PSS [3,4].

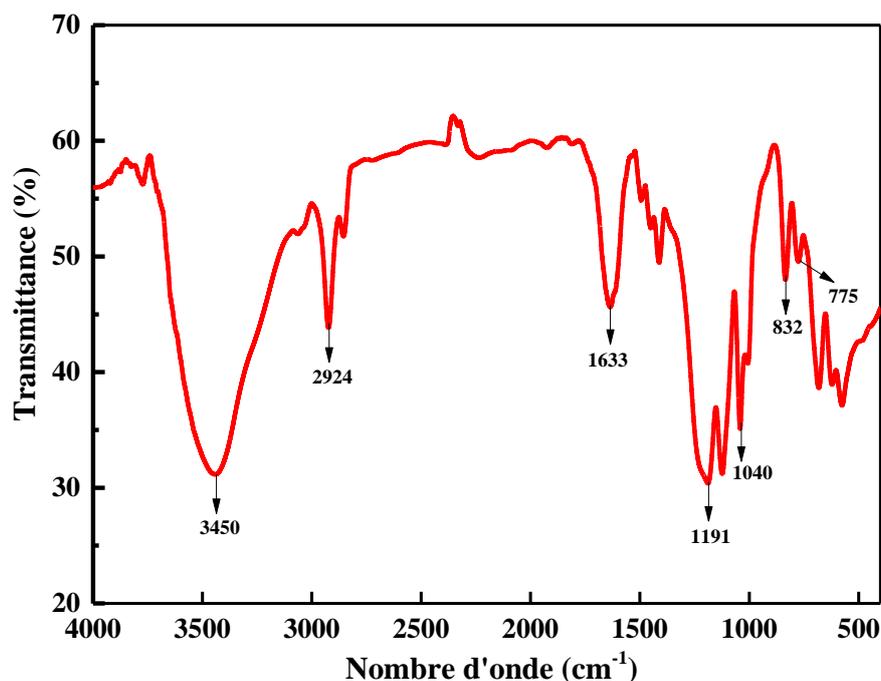


Figure IV.2: Spectre IRTF du PSS pur

#### IV.2.3. Caractérisation de films minces de PVA/PSS et de PVA/PSS/GLA par IRTF

La Figure IV.3 correspond aux spectres infrarouges des films PVA/PSS et PVA/PSS réticulé par le glutaraldéhyde (GLA). Les spectres enregistrés affichent globalement les bandes caractéristiques des deux polymères, en particulier la bande large des groupements OH et celle de groupements sulfoniques  $\text{SO}_3\text{H}$ , ces deux groupements participent à la formation des ponts hydrogène entre le PVA et le PSS. Dans des conditions acides, les groupes -OH du PVA ont tendance à se réticuler chimiquement avec des aldéhydes pour former des liaisons acétal ou hémiacétal [5]. En conséquence, l'addition du GLA et en comparons les deux spectres sur la Figure IV.3, il a été observé que le film réticulé présente des intensités plus importantes avec un déplacement bathochrome des bandes, cela est certainement liée au processus de réticulation. La bande à  $1717\text{ cm}^{-1}$ , représente l'élongation de la vibration de la liaison C=O associée au groupement aldéhyde du GLA n'ayant pas réagi avec le PVA. Selon les résultats obtenus nous avons constaté que le PVA avait subi une réticulation en présence

du GLA et du PSS. Comme il a été mentionné précédemment, ce mélange polymérique présente une miscibilité remarquable, due aux fortes interactions développées entre les fonctions en présence, cependant, l'image MEB de ce mélange présente une surface homogène et aucune séparation de phase distincte n'est observée, cela est traduit par la répartition des chaînes du PSS dans la matrice de PVA. La Figure IV.4 illustre le mécanisme de réticulation du mélange PVA/PSS en présence du GLA ainsi que l'image MEB du film réticulé [6,7].

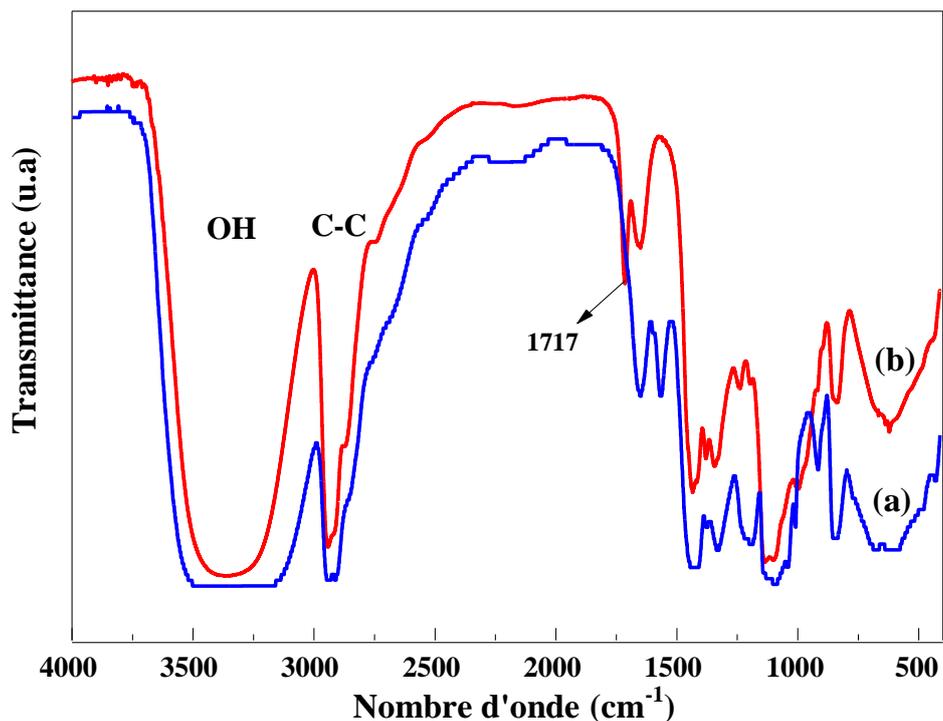


Figure IV.3: Spectres IRTF des films (a) PVA/PSS et (b) PVA/PSS/GLA

#### IV.2.4. Etude de la miscibilité de mélange PVA/PSS/GLA

Le mélange de polymères avec une bonne miscibilité (compatibilité) est considéré comme une méthode très pratique pour répondre aux nouvelles exigences en matière de propriétés des matériaux [8]. Cependant, les mélanges en polymères sont des solutions à l'état solide dans lesquelles les composants peuvent être complètement miscibles, partiellement miscibles ou non miscibles. Pour un système non miscible, chaque composant du mélange présente sa propre Tg, alors que pour le mélange miscible, une seule Tg est obtenue [9-12]. La miscibilité de deux polymères indique l'existence d'interactions croisées entre certains groupes des deux polymères [13]. Dans ce domaine de la compatibilité des polymères, la miscibilité de l'alcool polyvinylique (PVA) peut être obtenue avec des polymères ayant des groupes capables de générer des interactions suffisamment fortes avec les groupes hydroxyle pour inhiber la formation de cristallite de PVA [14,15].

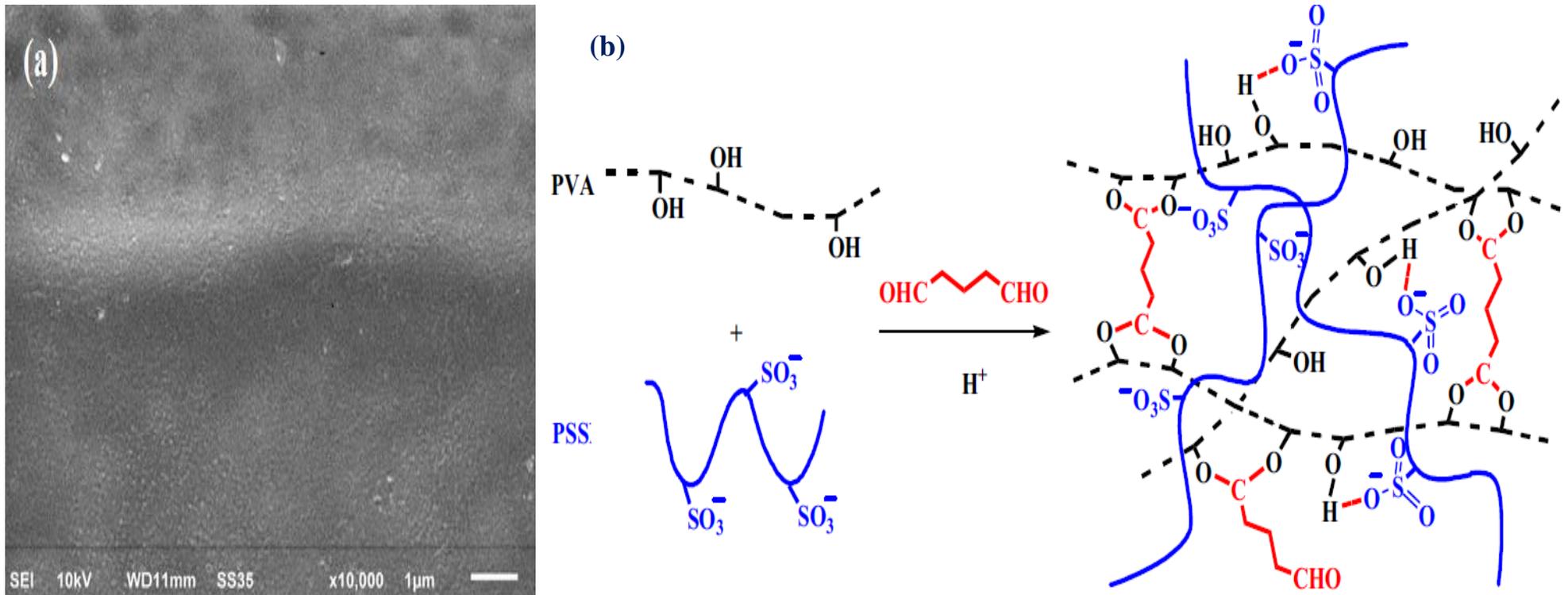


Figure IV.4: (a) Image MEB du film PVA/PSS/GLA, (b) Illustration schématique de mécanisme réticulation du mélange PVA/PSS/GLA

Le PVA et le PSS sont des polymères hydrophiles pouvant être utilisés sous la forme de réseaux semi-interpénétrés afin d'élaborer des films minces pour des applications techniques. Ce réseau semi-interpénétré entre ces polymères engendre généralement des liaisons hydrogène [16-20]. Il est admis que les groupes hydroxyles du PVA possèdent et jouent à la fois le rôle accepteur de liaisons hydrogène et donneur, en d'autres termes les groupes PVA-OH peuvent être partiellement consommés lors d'une réticulation avec les aldéhydes en particulier le GLA. En conséquence, les groupes  $-SO_3H$  du PSS réagissent avec les groupes  $-OH$  du PVA [21,22]. La caractérisation par la DSC réalisée sur le film en PVA/PSS est présentée sur la Figure IV.5. Les résultats montrent une seule étape endothermique pour une température comprise entre 60 et 90 °C, ceci est une signature de la transition vitreuse [23], la température de transition unique de ce mélange de polymère dans la phase amorphe indique la miscibilité totale des deux polymères.

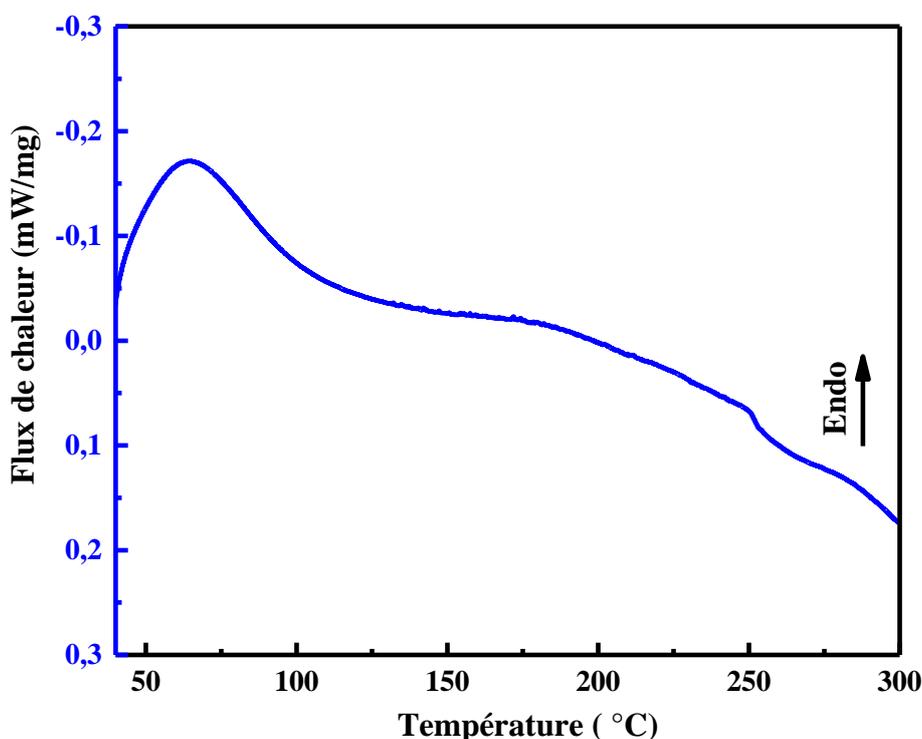


Figure IV.5: Thermogramme DSC du mélange PVA/PSS/GLA

Mbareck et al. [7], ont étudié les variations de la température de transition vitreuse avec la fraction de PSS dans le mélange PVA/PSS. Ils ont déduit que la variation de la température de transition vitreuse est négligeable pour des compositions allant jusqu'à 20 % de PSS. Cependant, les variations de  $T_g$  ne sont observées que pour les compositions supérieures à 20 % de PSS, l'augmentation est de 22 °C pour des échantillons contenant plus de 50 % de PSS avec un plateau de  $T_g$  de 85 °C.

Dans cette étude, une fraction massique inférieure à 20 % a été utilisée. D'autre part, il est intéressant de noter qu'aucune séparation de phase visible n'a été observée entre le PVA et le PSS et en présence de GLA, et aussi le mélange est pratiquement très stable, ce constat est relativement en cohérence avec la morphologie obtenue par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) [4,7].

#### IV.2.5. Etude de la stabilité thermique du mélange PVA/PSS/GLA

L'analyse thermogravimétrique ATG a été menée sur le mélange afin de voir l'influence des interactions développées dans le mélange sur la stabilité thermique, l'examen de la [Figure IV.6](#) représente la perte de masse en (%) ainsi que la dérivée première en (%/°C) en fonction de la température du mélange PVA/PSS/GLA. Le thermogramme montre une dégradation à 80°C, celui-ci est attribué à l'évaporation de l'eau absorbée par les deux polymères. La déhydroxylation inter et intra-chaines du PVA apparaît à 235 °C. Une troisième région centrée à 293 °C correspond à la perte des groupements sulfoniques. La dernière perte observée à 450 °C relative à la décomposition des fragments des chaînes principales [24-26].

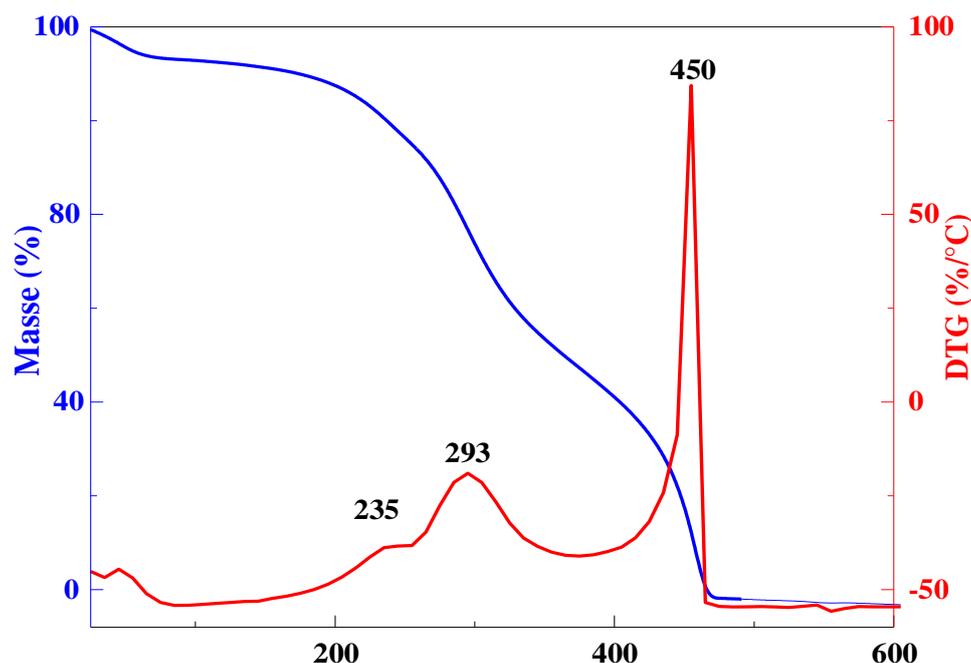


Figure IV.6: Thermogrammes ATG et DTG du mélange PVA/PSS/GLA

### IV.3. Effet de la fonctionnalisation covalente des nanocharges sur la structure et la morphologie des nanocomposites

L'élaboration des nanocomposites en utilisant l'oxyde de graphène ou /et ses dérivés comme nanocharges reste un volet très large, différents paramètres sont à prendre en considération, bien que le défi majeur reste à améliorer les interactions matrice /nanocharge. La prise en

compte de la taille nanométrique des nanofeuillets s'avère nécessaire, il est évident que le rapport d'aspect et la surface spécifique de la nanocharge est un facteur clé pour assurer la jonction entre les nanocharges et les polymères.

De plus la présence des groupements fonctionnels à l'interface favorise considérablement la formation d'une cohésion interfaciale entre la nanocharge et les polymères, l'hypothèse de la formation d'une troisième phase appelée interface est définie comme la zone où existent des forces issues de l'équilibre entre les fonctions des constituants avec son environnement.

Dans la procédure utilisée pour la préparation des nanocomposites (PVA/PSS/OG), (PVA/PSS/OGS) les nanofeuillets d'OG et d'OGS sont obtenus séparément par sonication et leur dispersion dans le mélange PVA/PSS est assurée par la méthode du mélange en solution. Intervenant dans le contrôle de la morphologie et de la structure des films en nanocomposites, le complexe PVA/PSS peut aisément interagir avec l'OG mais favorablement avec l'OGS.

L'idée étant que les groupements hydroxyles du PVA et les fonctions sulfoniques du PSS pourraient être des sites réactifs capables de réagir avec la panoplie des groupements fonctionnels se trouvant à la surface de l'OG et de l'OGS. Le couplage entre les différentes phases peut conduire à une amélioration notable de propriétés des systèmes nanocomposites. Entreprenant sur la chimie d'interaction engendrée par la présence des polymères et les fonctions d'OG et d'OGS, la jonction intra et inter moléculaire, sera décrite succinctement dans la suite de cette partie.

#### **IV.3.1. Caractérisation IRTF du PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS**

La [Figure IV.7](#) présente les spectres IRTF des systèmes nanocomposites PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS. Le spectre du PVA/PSS/OGS montre un déplacement bathochrome important. Cependant, la bande large centrée à  $3420\text{ cm}^{-1}$  est due à la formation des interactions entre les groupements oxygénés présent dans les différents constituants des systèmes étudiés et les fonctions sulfoniques de l'OGS.

Il est clair que les interactions de fonctions oxygénées avec les groupements sulfoniques sont plus favorables par rapport à celles développées dans le système PVA/PSS/OG, bien que le spectre de ce dernier présente un déplacement bathochrome remarquable par rapport au spectre IRTF du PVA/PSS/GLA, ce qui peut justifier le développement d'interactions entre les polymères réticulés et la surface d'OG.

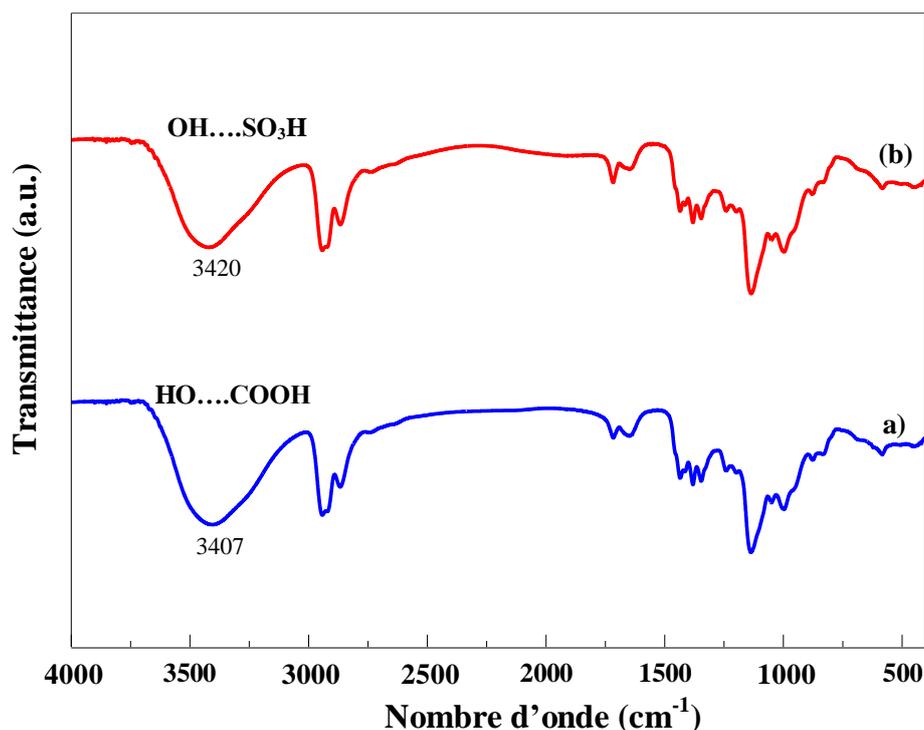


Figure IV.7: Spectres IRTF de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS

#### IV.3.2. Etude des films nanocomposites par la spectroscopie UV-Vis

La Figure IV.8 montre les spectres UV-Vis du PVA/PSS, PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS. Il a été reporté dans la littérature que le PVA pur et le PSS pur montre des pics caractéristiques principaux avec un maximum d'absorbance à 200 et 228 nm, respectivement. L'unique pic du PVA est attribué relativement aux groupements d'acétate non hydrolysé. Cependant, le PSS présente un pic pointu à 228 nm et un petit épaulement autour de 262 nm qui sont attribués à la transition  $\pi-\pi^*$  du cycle benzénique [27]. Dans le cas de notre étude et comme le montre le spectre du PVA/PSS, un pic moyennement large pointu sur un maximum d'absorption à 228 nm est attribué au PVA et au PSS, cela confirme la miscibilité des deux polymères et l'existence de fortes interactions entre les deux polymères. Il est aussi important de signaler que la présence d'un épaulement à 268 nm avec un léger déplacement par rapport au PSS peut être attribuée aux interactions développées dans le mélange polymères. Pour le nanocomposite chargé par l'OG le spectre montre une bande large principalement située entre 200-250 nm cette absorption est relative aux transitions d'interactions entre les polymères une transition de type  $\pi-\pi^*$  d'hybridation  $sp^2$  d'OG. Le spectre aussi montre un très large épaulement, indiquant la forte interaction entre les constituants du PVA/PSS/OG. Cependant, et pour ce qui concerne le PVA/PSS/OGS, le spectre montre la réapparition du pic modérément pointu et centré à 231 nm relative au cycle benzénique d'OGS. Pour conclure, les films nanocomposites développent d'importantes interactions, ces interactions ont été

développées entre les groupements fonctionnels de polymères et des groupements fonctionnels des nanocharges.

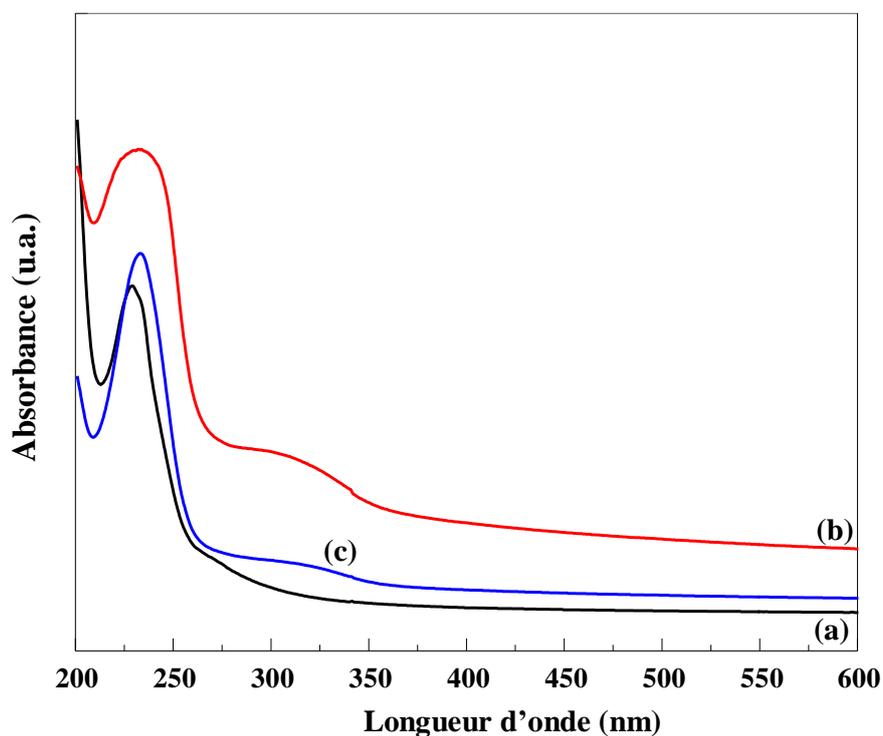


Figure IV.8: Spectres UV-Visible de (a) PVA/PSS (b) PVA/PSS/OG et (c) PVA/PSS/OGS

#### IV.3.3. Etude de la dispersion des nanocharges dans les films nanocomposites

La dispersion et la distribution en taille peut être estimées d'une manière qualitative en comparant visuellement des images obtenues par la microscopie électronique. La dispersion peut être évaluée de manière indirecte à travers une propriété physique ce qui suppose de connaître la relation entre cette propriété et l'état de dispersion de la nanocharge. Le terme dispersion regroupe en fait deux notions distinctes, la distribution spatiale des nanoparticules dans la matrice et la distribution en taille des nanoparticules. Dans ce contexte, le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour balayer l'état de surface des nanocomposites en particulier, pour voir la dispersion et la distribution d'OG et d'OGS au sein de polymères.

La Figure IV.9 montre une très bonne dispersion et distribution de l'OGS au sein de la matrice PVA/PSS, d'autant plus, il a été aussi remarqué que les nanoparticules d'OGS sont individuellement distribuées au sein de la matrice polymère, et aucune agglomération évidente n'a pu être observée, cela est due aux interactions très favorables développer entre les groupements sulfoniques d'OGS et les groupements fonctionnels des polymères. En conséquence, il peut être conclu que les nanocomposites préparés dans le cadre de ce travail

sont adaptés à l'étude de l'effet de l'incorporation d'OG et d'OGS sur les propriétés thermiques du mélange PVA /PSS.

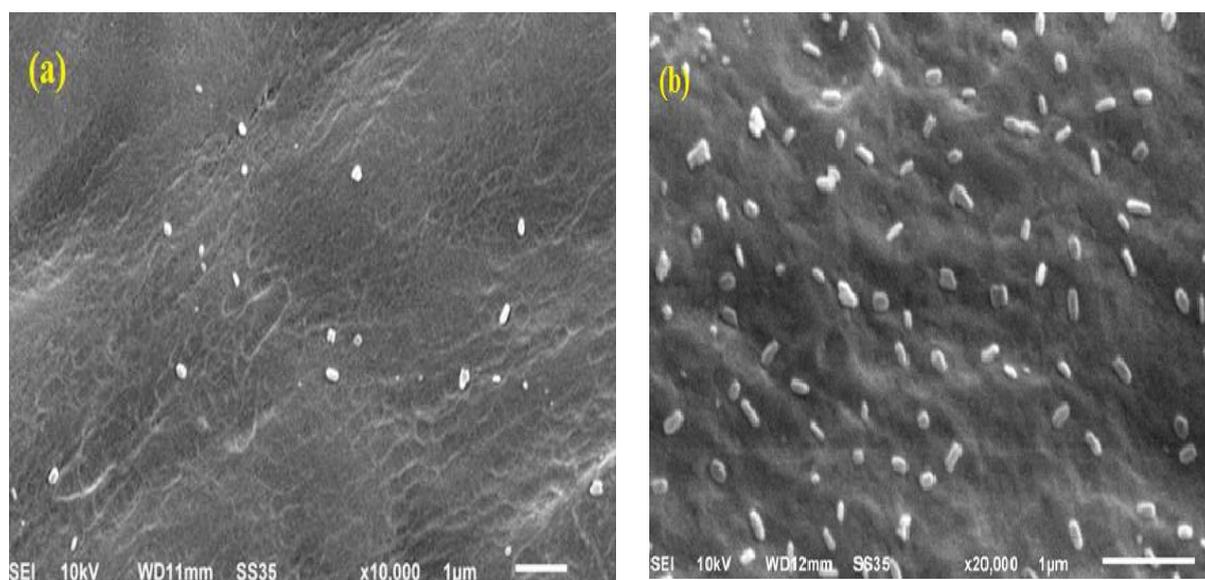


Figure IV.9: Images MEB des films (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS

#### IV.3.4. Etude thermique des mélanges PVA/PSS/OG et de PVA/PSS/OGS

La calorimétrie à balayage différentielle (DSC) est une méthode d'étude très importante pour mettre en évidence les changements d'état physique ou chimique des matériaux au cours d'une variation de température. Elle est fréquemment utilisée dans les études sur la compatibilité des alliages de polymères d'après leurs températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), les études des processus de changements de forme cristalline d'après l'enthalpie et la température de fusion.

Dans cette section, la technique DSC a été utilisée pour étudier l'effet de l'OG et l'OGS sur la variation de la température de transition vitreuse et la température de fusion des polymères. Il a été trouvé que l'incorporation des nanofeuillets à base d'OG et d'OGS dans le mélange PVA/PSS a un effet profond sur les valeurs de  $T_g$  et de  $T_f$ . Les valeurs résumées dans le [Tableau III.1](#) sont déduites à partir de la dérivée première de la DSC dans un intervalle de [40-100 °C] pour  $T_g$  et [150-300 °C] pour  $T_f$ .

La valeur de  $T_g$  du PVA/PSS/OG s'est déplacée vers une température plus élevée en présence des nanofeuillets d'OG, ceci confirme la formation de nouvelles liaisons de types ponts hydrogène entre les groupes hydroxyles du PVA et les groupes fonctionnels des nanofeuillets. Bien que la diminution de  $T_f$  soit attribuée aux nanoparticules d'OG, il se trouve aussi que la taille des nanoparticules a influencé grandement l'homogénéité spécialement la cristallinité du matériau. Cependant, une augmentation considérable de  $T_g$  du mélange PVA/PSS en

présence d’OGS est enregistrée, cela pourrait être attribuée au fait que la mobilité des chaînes de PVA et de PSS a été réduite avec la présence des fonctions sulfoniques. Par conséquent, une température plus élevée pourrait faciliter le mouvement des chaînes des polymères dans le processus de fusion [28]. En revanche, Le point de fusion maximal du système PVA/PSS/OGS n'a pas été modifié à grande part par rapport au mélange vierge, ce qui peut être aussi attribué à la taille des nanoparticules d’OGS [29]. En résumé, les nanocomposites élaborés à partir de PVA et de PSS font parties des segments mobiles et l’OGS fait partie des segments à mobilité réduite. Cette mobilité dépend aussi des interactions entre les fonctions sulfoniques et les groupes hydroxyles. Cependant l’OGS a été encapsulé avec succès par la matrice polymère, ce constat sera expliqué dans la partie de la simulation moléculaire dans le chapitre V.

Tableau IV.1: T<sub>g</sub> et T<sub>f</sub> des films nanocomposites

Systèmes	PVA/PSS	PVA/PSS/OG	PVA/PSS/OGS
T <sub>g</sub> (°C)	68.5 (64.2)	82.4	102.0
T <sub>f</sub> (°C)	251.6	199.8	252.3

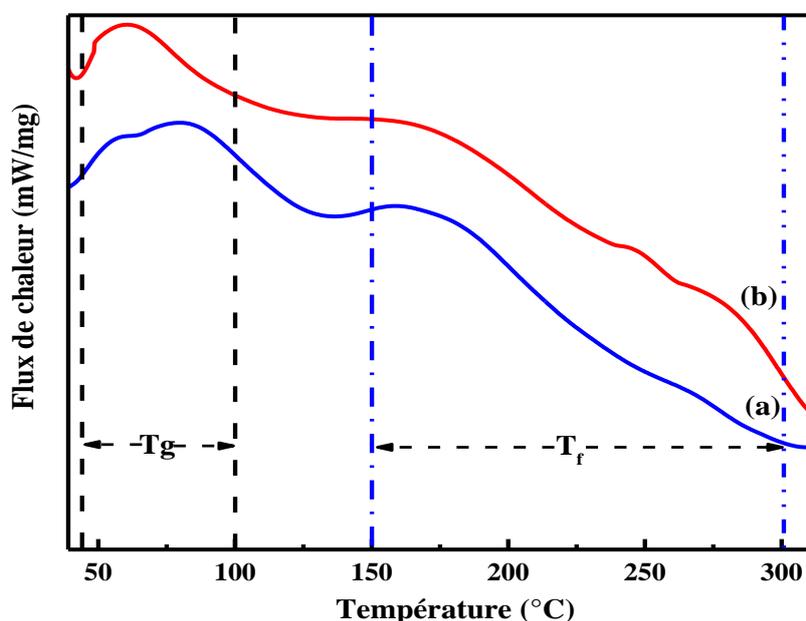


Figure IV.10: Thermogrammes DSC de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS

#### IV.4. Etude de la stabilité thermique du PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS

Dans cette section, l’étude de la stabilité thermique des nanocomposites a été mise en évidence, et les résultats obtenus du PVA/PSS/OGS ont été comparés avec ceux du

PVA/PSS/OG (Figure IV.11). Grâce à leur grande surface spécifique sous forme d'un plan d'une épaisseur nanométrique et la panoplie des fonctions en présence, l'OG et l'OGS génèrent de fortes interactions interfaciales avec les chaînes du PVA et du PSS. Les thermogrammes montrent les différentes pertes de masse à savoir un premier palier situé dans l'intervalle 50-150 °C et qui est attribué à l'évaporation de l'eau adsorbée. Le palier enregistré dans l'intervalle 150-250 °C, avec un pic centré vers 180 °C remarqué sur la DTG est relative à la pyrolyse du CO et CO<sub>2</sub> ainsi qu'à la dégradation de certains groupements fonctionnels contenant de l'oxygène labile. Une autre étape de dégradation est enregistrée dans l'intervalle de température d'environ 270-350 °C, qui est relative à la décomposition des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène plus stable tels que les COOH, -OH et C-O.

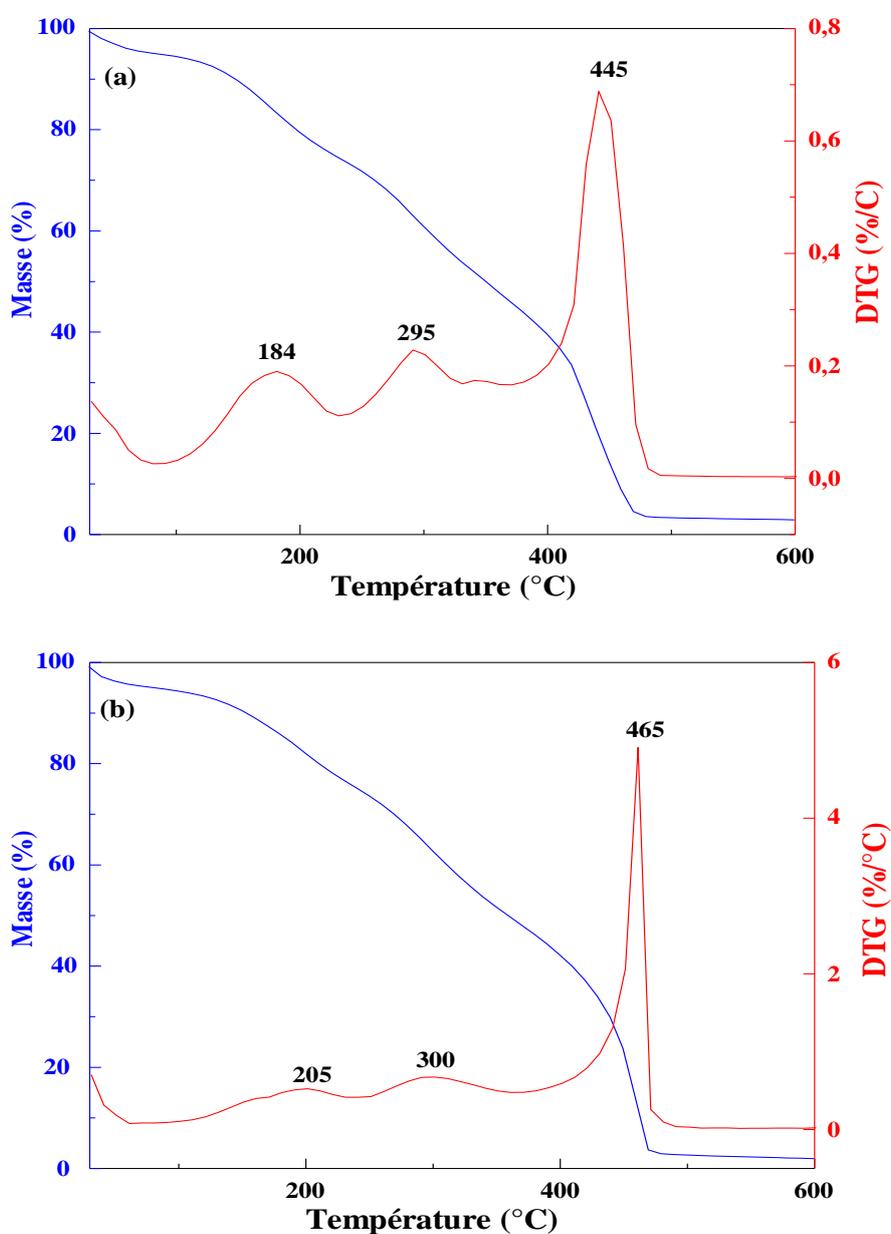


Figure IV.11: Thermogrammes ATG et DTG de (a) PVA/PSS/OG et (b) PVA/PSS/OGS

Dans le thermogramme ATG du PVA/PSS/OGS, la dégradation centrée à 300 °C correspond à une perte de masse additionnelle des fonctions sulfoniques de l'OGS. La dernière perte remarquée au-delà de 440 °C est relative à la décomposition des fragments de chaînes résiduelles. La température de décomposition final est plus élevée pour le nanocomposite à base de l'OGS, ceci indique clairement qu'il est thermiquement plus stable que l'OG, cette stabilité pourrait être due à un meilleur état de dispersion et de distribution de l'OGS dans la matrice, mais sans pour autant oublier le facteur de forme de ce dernier. Il ressort des résultats de l'ATG qu'il y a de fortes interactions entre les segments des polymères et de la surface de l'OGS au niveau de l'interface, cela traduit clairement l'amélioration de la stabilité thermique [27,30].

#### IV.5. Propriétés thermiques du PVA/PSS/OGS<sub>Ag</sub> et PVA/PSS/OGS<sub>SrAg</sub>

L'effet de l'incorporation des nanohybrides d'OGS<sub>SrAg</sub> et d'OGS<sub>Ag</sub> sur les propriétés thermiques de nanocomposites a été étudié par la DSC (Figure IV.12). Les résultats obtenus montrent une différence entre le mélange PVA/PSS renforcé par le nanohybride non-réduit et celui réduit. Il est bien clair que la réduction de l'OGS<sub>Ag</sub> a influencé négativement sur la température de fusion du nanocomposite, ceci est probablement dû à la dimension des groupes fonctionnels de l'OGS<sub>SrAg</sub>, ceci a minimisé les interactions entre les constituants du mélange. D'autre part, il a été remarqué que les nanocomposites élaborés à partir des nanocharges sulfonées ont une température de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) importante par rapport aux autres systèmes. L'explication proposée est due à la présence des groupements SO<sub>3</sub>H hautement hydrophiles capables de réagir avec les groupes OH du PVA par liaison hydrogène. Ainsi, les groupes SO<sub>3</sub>H des nanofeuillets d'OGS influent beaucoup plus efficacement sur la mobilité des chaînes polymériques que ceux de groupes -COOH des nanofeuillets d'OG [31].

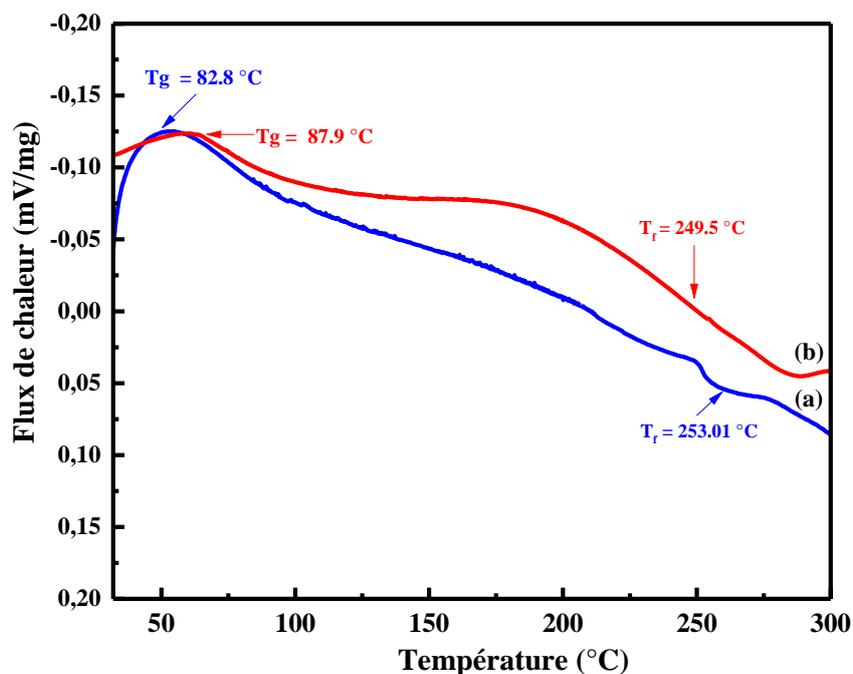


Figure IV.12: Thermogrammes de fusion des nanocomposites (a) PVA/PSS/OGSAg et (b) PVA/PSS/OGSrAg

La Figure IV.13 présente l'analyse thermogravimétrique avec son dérivée DTG des nanocomposites PVA/PSS/OGSAg et PVA/PSS/OGSrAg. Trois paliers de dégradation sont enregistrés sur les thermogrammes TG. Il a été remarqué que la dégradation à 297 °C des fonctions oxygénées et sulfoniques du PVA/PSS/OGSrAg est plus élevée par rapport au nanocomposite chargé avec l'hybride OGSAg (280 °C). D'autre part, il est intéressant de mentionner que les nanocomposites chargés par les nanohybrides sont moins stables en comparaison avec les nanocomposites à base d'OGS, ces résultats sont en accord avec l'analyse thermique DSC. Relativement, l'instabilité des nanocomposites (OGSAg, OGSrAg) est attribuée à la présence des nanoparticules d'argent et à la réduction chimique du nanohybride par l'hydrazine. Ces deux paramètres ont influencé grandement la mobilité et la stabilité thermique des systèmes nanocomposites.

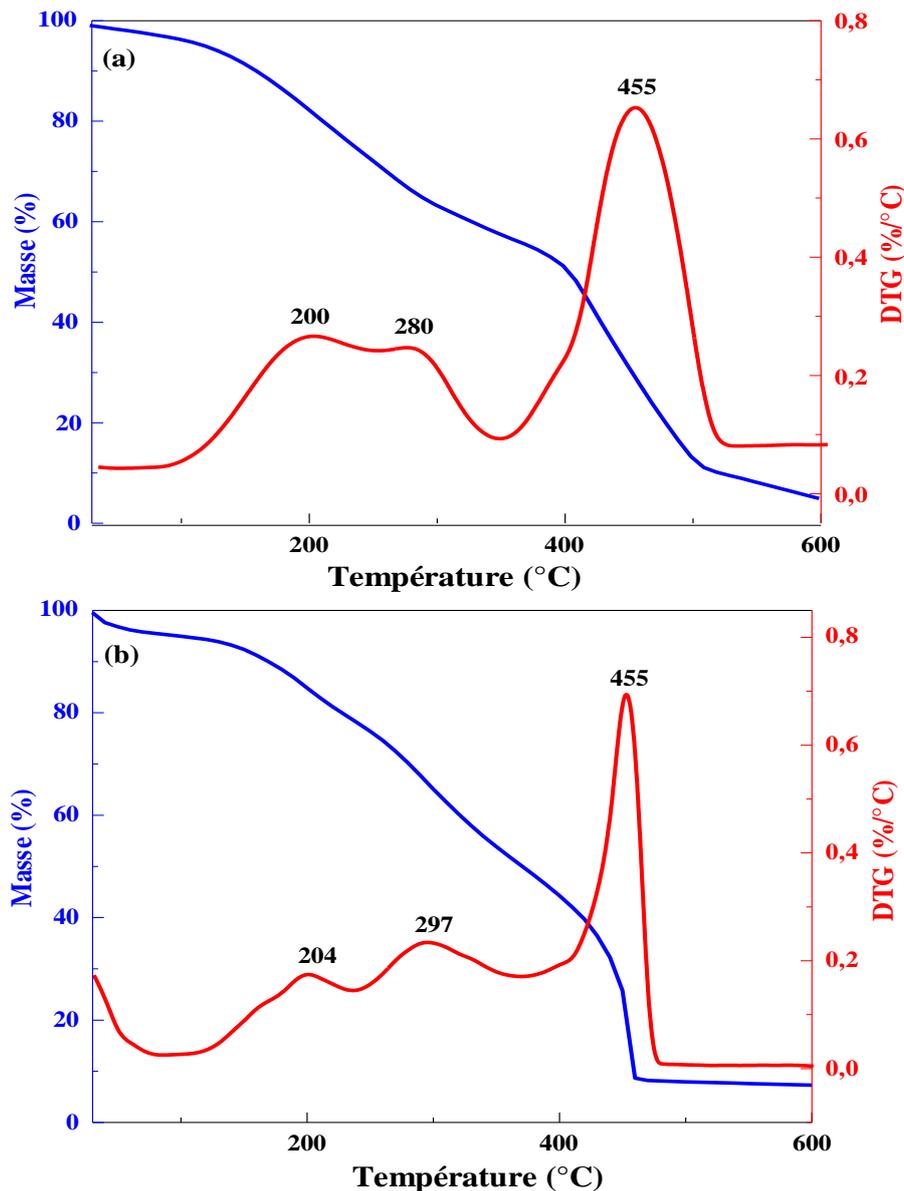


Figure IV.13: Thermogrammes ATG et DTG de (a) PVA/PSS/OGSAg et (b) PVA/PSS/OGSrAg

#### IV.6. Propriétés morphologiques des nanocomposites

Il est bien connu que l'homogénéité de la dispersion des nanocharges au sein d'une matrice polymère est l'un des facteurs les plus critiques pour réaliser des nanocomposites polymères de haute performance. Dans ce contexte, le microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour caractériser l'état de la dispersion/distribution des nanohybrides dans la matrice en polymères. Les images MEB de la surface des nanocomposites PVA/PSS/OGSAg, PVA/PSS/OGSrAg sont présentées sur la Figure IV.14. Il est clair que les échantillons montrent une homogénéité raisonnable. D'autant plus, il a été remarqué que les nanohybrides sont individuellement distribués, de plus aucune agglomération évidente n'a pu être observée. En conséquence, cette homogénéité est relative à l'effet de la diminution de la

taille des nanohybrides et la présence de bonnes interactions entre les groupements oxygénés et sulfoniques via des ponts hydrogène.

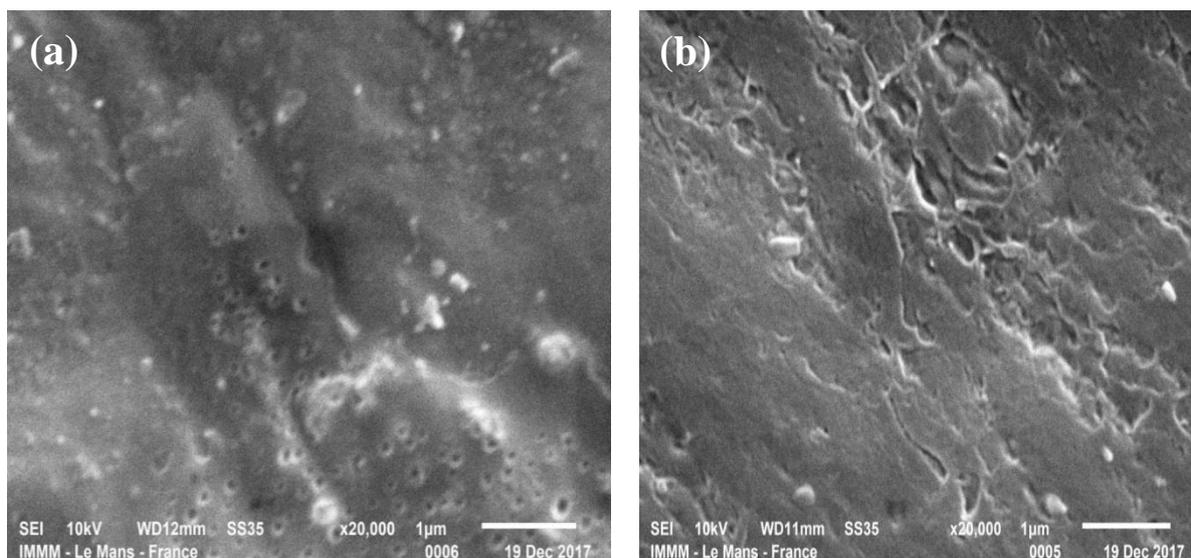


Figure IV.14: Images MEB des films (a) PVA/PSS/OGSAg et (b) PVA/PSS/OGSrAg

#### IV.7. Propriétés surfaciques des films nanocomposites

Parmi l'ensemble des méthodes de caractérisation de l'état de surface notamment la mouillabilité d'une surface d'un film mince avec une surface lisse ou bien d'un film mince en nanocomposite avec une surface moyennement rugueuse, la méthode la plus adaptée est la mesure de l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur la surface du matériau. La mesure de l'angle de contact est probablement la façon la plus courante pour mesurer la tension superficielle des surfaces. Les données de l'angle de contact, en particulier dans le cas des matériaux polymères, peuvent être obtenues avec des techniques simples, mais l'interprétation des données n'est pas toujours simple, et l'utilisation correcte des données nécessite la connaissance du statut thermodynamique de l'angle observé, cependant différentes situations peuvent avoir lieu selon les valeurs de l'angle de contact :

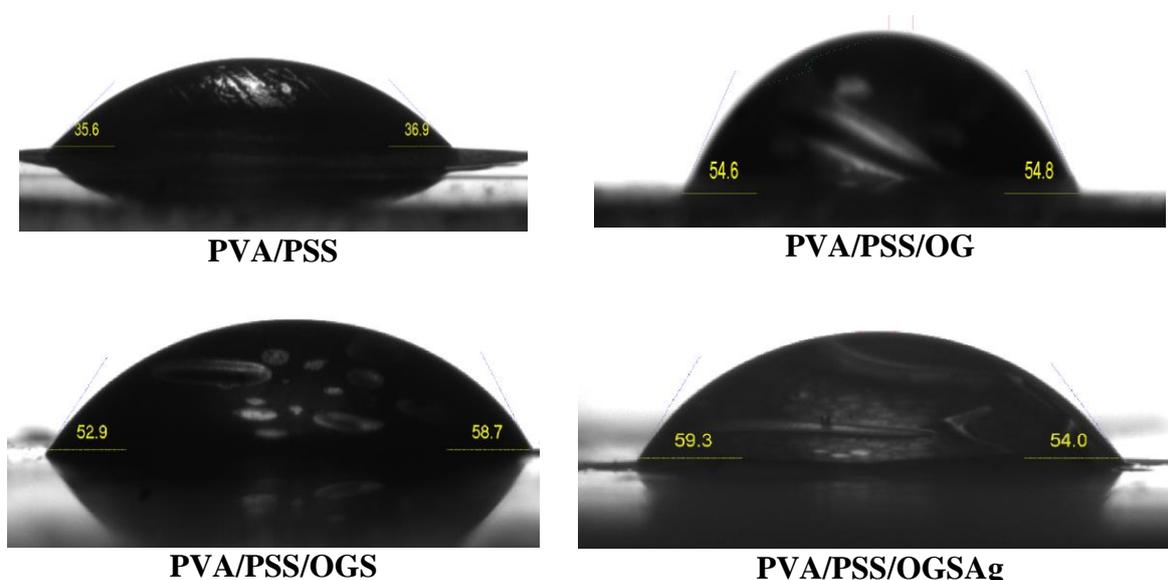
- ✚  $\theta = 0^\circ$  le liquide s'étale complètement sur la surface de solide sous forme de film mince et la goutte n'est pas obtenue, le mouillage est dit total.
- ✚  $\theta = 180^\circ$  le mouillage est dit nul.
- ✚  $0^\circ < \theta < 180^\circ$  le mouillage est partiel et la surface est dite mouillante pour  $\theta < 90^\circ$  et non mouillante pour  $\theta > 90^\circ$ .

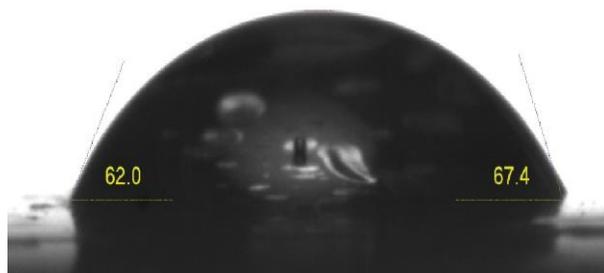
Dans le cas de la réalisation de cet essai, nous avons utilisé l'eau comme un liquide mouillant. Il est reporté que lorsque le liquide est de l'eau l'énergie interfaciale et ( $\gamma_{\text{eau}} = 72.8 \text{ mN/m}$  à  $20^\circ \text{C}$ ) et la valeur de l'angle de contact calculée est la moyenne des

valeur de l'angles droit et gauche de la goutte avec son écart-type, dans ce cas la surface de film est considérée comme une surface hydrophiles ou bien hydrophobe [32,33].

Dans le cadre de ce travail nous avons essayé de voir l'effet des nanocharges particulièrement les interactions nanocharges/matrices sur la mouillabilité de la surface de nos films en nanocomposites. Pour cela nous avons suivi le changement de l'états d'étalement de la gouttelette d'eau sur nos films en fonction du temps. La Figure IV.15 présente des images de la goutte d'eau déposée sur les films. Les valeurs obtenues de résultats de l'angle de contact pour 30 s, 2 min et 4 min, sont résumées dans le Tableau IV.2. L'angle de contact du film PVA/PSS observé est de l'ordre de  $36.2^\circ$  après 4 min, ceci pourrait s'expliquer par la surface hydrophile du film, ceci est relative à la présence des fragments de chaînes porteuses de fonctions hydroxyles, sulfonique, donc la surface du film PVA/PSS est dite mouillante. D'autre part, avec la présence supplémentaire de l'OG, la valeur de l'angle de contact du film nanocomposite PVA/PSS/OG est augmentée, ce qui indique que la surface des films nanocomposites est rugueuse [27,34,35]. Ainsi, à partir des résultats de l'analyse de l'angle de contact, on peut conclure que l'incorporation de l'OG dans la matrice du mélange PSS/PVA a considérablement modifié les caractéristiques de surface des films, ce qui pourrait être dû à la forte interaction interfaciale entre le PVA, le PSS et l'OG.

L'effet de la présence des nanocharges sur les valeurs de l'angle de contact semble d'autant plus marqué avec les films formulés à partir des nanohybrides (OGS, OGSAg et OGSrAg). Ce constat a mis en évidence la présence de fortes interactions entre les fonctions oxygénées et les fonctions sulfoniques. De plus, la présence des nanoparticules d'argent peut aussi contribuer à l'amélioration de l'hydrophobie des films en nanocomposites [35].





**PVA/PSS/OGSrAg**

Figure IV.15: Images des gouttes d'eau sur la surface des différents films

Tableau IV.2: Les valeurs de l'angle de contact des différents films en fonction du temps

Temps	30 s	2 min	4 min
PVA/PSS	46±0.30°	43.3±0.90°	36.2±0.65°
PVA/PSS/OG	57.7±0.10°	52±5.40°	45±0.30°
PVA/PSS/OGS	55.8±2.90°	54.35±2.95°	49.95±00
PVA/PSS/OGSAg	56.65±2.65°	54.3±2.50°	54.3±2.50°
PVA/PSS/OGSrAg	64.7±2.70°	58.35±2.25°	57.25±1.45°

## IV.8. Conclusions

La préparation de nanocomposites à matrice polymères/oxyde de graphène ou ses dérivés est un enjeu majeur compte tenu des propriétés exceptionnelles engendrées par ce type de nanocharges. La synthèse de ces nanocomposites requiert en générale une modification chimique préalable de l'OG afin d'améliorer les interactions avec la matrice polymère. L'OGS est un substrat capable de générer à sa surface des sites d'ancrages pour favoriser les interactions avec la matrice polymère. En effet, pour préparer des nanocomposites polymère/dérivés d'OG de hautes performances, les facteurs clés pour assurer le transfert des propriétés l'un avec l'autre sont : **i-** la bonne dispersion/distribution des nanofeuillets individuels dans la matrice et **ii-** le fort degré d'interaction entre les nanofeuillets et les chaînes macromoléculaires du polymère.

Nous venons de montrer dans cette deuxième approche de notre travail que, l'élaboration des nanocomposites multifonctionnels avec un très faible taux de chargement est basé sur le développement d'interactions entre les constituants. Cette approche nous a permis de mettre en évidence de manière directe, les interactions au niveau des zones interfaciales du

nanocomposite. Cependant, l'étude s'appuie sur l'impact direct de la fonctionnalisation (covalente et non-covalente) et la réactivité de surface des nanocharges OG, OGS, OGSAg, OGSrAg sur les propriétés finales du nanocomposite.

À l'échelle nanoscopique, les résultats de la spectroscopie IRTF montrent que la miscibilité PVA/PSS est principalement favorisée par le développement des liaisons hydrogène et les interactions dipôle-ion entre les segments du PVA et les segments du PSS, tandis qu'à l'échelle microscopique, la morphologie obtenue par la technique de microscopie MEB montre que le PVA et PSS forment une phase homogène. Les différentes techniques de caractérisation réalisées dans ce chapitre en particulier sur le film PVA/PSS/GLA et les films nanocomposites nous ont révélé que les groupements hydroxyles du PVA et les groupements oxygénés de l'OG ont développé de bonnes interactions avec les fonctions sulfoniques du PSS. D'autre part, les nanocharges sulfonées ont engendré de meilleures interactions avec les polymères PVA et PSS. De plus les films nanocomposites formulés à partir des nanohybrides ont montré une très bonne dispersion et distribution dans la matrice polymère.

Dans ce volet de travail, en particulier cette spéciale approche d'étude d'interactions a d'avantage du réalisme puisqu'elle est réalisée directement sur les nanocomposites. Cependant, l'étude des interactions au niveau des zones interfaciales reste difficile en raison de nombreux paramètres qui peuvent intervenir. Admettons cette logique d'interactions entre la nanocharge et la matrice polymère, nous avons mené une étude théorique par une simulation numérique, cette simulation par la dynamique moléculaire classique est exposée dans le prochain chapitre (chapitre V).

## Références du chapitre

- [1] B. Meghlaoui, Elaboration et caractérisation des mélanges à base de polyvinyle alcool et de diisocyanate renforcés par la farine de bois, *mémoire de magister*, Université M'hamed Bougara Boumerdes, Algérie, 2012.
- [2] S. R. Sudhamani, M.S. Prasad, K. Udaya Sankar, DSC and FTIR studies on gellan and polyvinyl alcohol (PVA) blend films, *Food. Hydrocoll.* 2003, 17, pp 245–250.
- [3] M. Zhua, B. He, W. Shi, Y. Feng, J. Ding, J. Li, F. Zen, Preparation and characterization of PSSA/PVA catalytic membrane for biodiesel production, *Fuel.* 2010, 89, pp 2299–2304.
- [4] D. S. Kim, M. D. Guiver, S. Y. Nam, T. I. Yun, M. Y. Seo, S. J. Kim, H. S. Hwang, J. W. Rhim, Preparation of ion exchange membranes for fuel cell based on crosslinked poly(vinyl alcohol) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), *J. Membrane. Sci.* 2006, 281, pp 156–162.
- [5] N. Jelinska, M. Kalnins, V. Tupureina, A. Dzene, Poly (Vinyl Alcohol)/Poly (Vinyl Acetate) Blend Films, *Sci. J. Riga Tech. Uni. Mater. Sci. Appl. Chem.* 2010, 21, pp 55–61.
- [6] A. K. Sahu, G. Selvarani, S. Pitchumani, P. Sridhar, A. K. Shukla, N. Narayanan, A. Banerjee, and N. Chandrakumar, PVA-PSSA membrane with interpenetrating networks and its methanol crossover mitigating effect in DMFCs, *J. Electrochemical. Soci.* 2008, 155, pp B686–B695.
- [7] Ch. Mbareck, T. Q. Nguyen, J. M. Saiter, Poly(vinyl alcohol) and Poly(sodium styrene sulfonate) Compatibility by Differential Scanning Calorimetry, Fourier Transform Infrared and Scanning Electron Microscopy, *J. Appl. Poly.Sci.* 2009, 114, pp 2261–2269.
- [8] R. Boonpoo-nga, M. Sriring, S. Nijpanich, L. Wongbuth and S. Martwiset, Semi-interpenetrating Polymer Networks of Poly(4-styrenesulfonic acid) and Poly(acrylic acid) for Fuel Cell Applications, *KKU. Res. J.* 2011, 16, pp 757–763.
- [9] M. Hara, A. Eisenberg, A., Miscibility enhancement via ion-dipole interactions. 2. LCST behavior in polystyrene ionomer/poly (alkylene oxide) systems, *Macromolecules*, 1987, 20, pp 2160–2164.
- [10] K. Sonja, *Polymer Handbook*; 3rd ed, Chap. VI/347. John Wiley & Sons: New York, 1989.
- [11] M. B. Perrau, I. Iliopoulos, R. Andelbert, Phase separation of polyelectrolyte/nonionic polymer systems in aqueous solution: effects of salt and charge density, *Poly.* 1989, 30, pp 2112–2117.
- [12] T. Nishi, T. K. Kwei, Cloud point curves for poly(vinyl methyl ether) and monodisperse polystyrene mixtures, *Poly.* 1975, 16, pp 285–290.

- [13] R. Juana, M. Cortazar, Study of the melting and crystallization behavior of binary poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(hydroxy ether of bisphenol A) blends, *Macromolecules*. 1993, 26, pp 1170–1176.
- [14] M. Metayer, C. O. Mbareck, Semi-interpenetrating networks (sIPN). Preparation of ion-exchange membranes, using a gaseous crosslinking reagent, *React. Funct. Poly.* 1997, 33, pp 311–321.
- [15] L. Daniliuc, C. David, Intermolecular interactions in blends of poly(vinyl alcohol) with poly(acrylic acid): 2. Correlation between the states of sorbed water and the interactions in homopolymers and their blends, *Poly.* 1996, 37, pp 5219–5227.
- [16] E. Kroeze, G. ten Brinke, G. Hadziioannou, Compatibilization of blends of low density polyethylene and poly(vinyl chloride) by segmented EB(SAN-block-EB)<sub>n</sub> block copolymers, *Poly.* 1997, 38, pp 379–389.
- [17] Z. H. Ping, Q. T. Nguyen, J. Neel, investigations of poly(vinyl alcohol)/poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) blends, 2. Influence of the molecular weights of the polymer components on crystallization, *J. Makromol. Chem.* 1990, 190, p 437.
- [18] D. Staszewska, M. Bohdanecky, A viscometric study of dilute aqueous solutions of poly(vinylalcohol)-polyacrylamide mixtures, *Eur. Polym. J.* 1981, 17, pp 245–248.
- [19] X. Zhang, K. Takegoshi, K. Hikichi, Phase separation and thermal degradation of poly(vinyl alcohol)/poly(methacrylic acid) and poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) systems by <sup>13</sup>C c.p./m.a.s. n.m.r., *Poly.* 1992, 33, 718–724.
- [20] P. C. Painter, Y. Park, M. M. Coleman, Thermodynamics of hydrogen bonding in polymer blends. 1. The application of association models, *Macromolecules*. 1989, 222, pp 570–579.
- [21] C. O. Mbareck, M. Metayer, D. Langevin, S. Roudesly, Viscosimetric study of poly(vinyl alcohol)/poly(styrenesulfonic acid) miscibility in dilute aqueous solution, *J. Appl. Poly. Sci.*, 1996, 62, pp 161–165.
- [22] L. Liu, Sh. Xue, C. Wu, Y. Wu, Sh. Wang, PVA-PSSS membranes for alkali recovery through diffusion dialysis: effect of alkoxysilanes, *Desal. Water Treat.* 2015, 57, pp 1–9.
- [23] K. Koyama, M. Okada, M. Nishimura, An interpolymer anionic composite reverse osmosis membrane derived from poly(vinyl alcohol) and poly(styrene sulfonic acid), *J. Appl. Poly. Sci.* 1982, 27, pp 2783–2790.
- [24] D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee, Preparation and characterization of crosslinked PVA/SiO<sub>2</sub> hybrid membranes containing sulfonic acid groups for direct methanol fuel cell applications, *J. Membrane. Sci.* 2004, 240, pp 37–48.

- [25] J.W. Rhim, H.B. Park, C.S. Lee, J.H. Jun, D.S. Kim, Y.M. Lee, Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes, *J. Membrane. Sci.* 2004,238, pp 143–151.
- [26] D.S. Kim, H.B. Park, J.W. Rhim, Y.M. Lee, Proton conductivity and methanol transport behavior of cross-linked PVA/PAA/silica hybrid membranes, *Solid. State. Ion.* 2005, 176, pp 117–126.
- [27] K. Deshmukh, M. B. Ahamed, K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, M. Al-Ali Al-Maadeed, S.K. Khadheer Pasha, R. R. Deshmukh, K. Chidambaram, Graphene oxide reinforced poly (4-styrenesulfonic acid)/polyvinyl alcohol blend composites with enhanced dielectric properties for portable and flexible electronics, *Mater. Chem. Phy.* 2017,186, pp 188–201.
- [28] R. K. Layek, S. Samanta, A.K. Nandi, The physical properties of sulfonated graphene/poly(vinyl alcohol) composites, *Carbon.* 2012, 50, pp 815–827.
- [29] L. Hong, F. Jinchun, Sh. Zixing, L. Min, T. Ming, Y. Jie, Preparation and characterization of sulfonated graphene-enhanced poly(vinyl alcohol) composite hydrogel and its application as dye absorbent, *Poly.* 2015, 60, pp 96–106.
- [30] Y. Myeongyeol, K. Myeongjin, H. Yongseon, K. Jooheon, fabrication of highly selective PVA-g-GO/SPVA membranes via cross-linking method for direct methanol fuel cells, *Ioni.* 2014, 20, pp 875–886.
- [31] V. Christophe, Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique, *these de doctorat*, Université Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, France, 2017.
- [32] W. Falath, A. Sabir, K. I. Jacob, Highly improved reverse osmosis performance of novel PVA/DGEBA cross-linked membranes by incorporation of Pluronic F-127 and MWCNTs for water desalination, *Desal.* 2016, 397, pp 53–66.
- [33] J.H. Choi, K. Fukushi, K. Yamamoto, A submerged nanofiltration membrane bioreactor for domestic wastewater treatment: The performance of cellulose acetate nanofiltration membranes for long-term operation, *Sep. Purif. Technol.* 2007, 52, pp 470–477.
- [34] R. A. Hye, T.T. Moon, K. Young-Nam, Preparation and applications of poly vinyl alcohol (PVA) modified cellulose acetate (CA) membranes for forward osmosis (FO) processes, *Desal. Water. Treat.* 2015,53, pp 1–7.
- [35] Sh. Yang, P. Lei, Y. Shan, D. Zhang, preparation and characterization of antibacterial electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite nanofibrous membrane, *Appl. Sur. Sci.* 2018, 435, pp 832–840.

# CHAPITRE V

---

## MODÉLISATION ET SIMULATION MOLÉCULAIRE DES MATERIAUX

---

---

## CHAPITRE V

### MODELISATION ET SIMULATION MOLÉCULAIRE DES MATÉRIAUX

---

V.1	Introduction.....	125
V.2	Définition de la dynamique moléculaire classique (DM).....	126
V.3	Simulation par la dynamique moléculaire: vers une meilleure compréhension de la physique dans les nanocomposites polymères/graphène.....	127
V.4	Méthodologie et principe de la dynamique moléculaire.....	127
V.4.1	<b>Le champ de force</b> .....	128
V.4.1.1	<i>Le champ de force COMPASS</i> .....	128
V.4.1.2	<i>Le champ de force DREIDING</i> .....	128
V.5	Les conditions aux limites périodiques.....	128
V.6	Logiciel de calcul Matériaux Studio (module Discover).....	129
V.7	Protocole de génération des configurations initiales.....	129
V.8	Description du module Amorphous Cell.....	130
V.9	Minimisation d'énergies et optimisation de géométrie.....	131
V.10	Techniques numériques de dynamique moléculaire.....	131
V.10.1	<b>Ensemble canonique : système NVT</b> .....	131
V.10.2	<b>Ensemble isobare-isotherme NPT</b> .....	132
V.11	Analyse des résultats théoriques obtenus.....	132
V.11.1	Le mélange PVA/PSS.....	132
V.11.2	Interaction entre le polymère (PVA) et la surface d'OG et d'OGS.....	135
V.11.3	Les interactions dans les systèmes nanocomposites (PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS).....	137
V.12	Conclusions.....	139
	Références Bibliographiques.....	141

---

## CHAPITRE V

### MODELISATION ET SIMULATION MOLÉCULAIRE DES MATÉRIAUX

#### V.1. Introduction

Les récents progrès de la technologie des nanocomposites polymère en particulier polyvinyle alcool (PVA) chargé par l'oxyde de graphène et/ou ses dérivées ont permis la synthèse des matériaux de haute performances pour des différentes applications [1-5]. Ce développement foudroyant de ces matériaux est relativement attribué à l'amélioration des interactions interfaciales entre la matrice organique et la charge inorganique [6-7]. Pour remédier aux problèmes liés aux interactions entre le graphène et la matrice, la décoration de la nanostructure de graphène par des fonctions a beaucoup attirée l'attention des scientifiques [8]. En général, la grande surface spécifique du graphène permet une fonctionnalisation uniforme en utilisant des fonctionnalités différentes afin de favoriser le développement d'interactions avec les polymères [9-11]. En outre, de nombreuses études expérimentale et théorique ont été menées pour expliquer les mécanismes d'interaction entre le graphène et/ou ses dérivés et les chaînes de polymères. Il est admis que la présence des fonctions dans la structure d'OG comme les groupements hydroxyles (OH), carbonyles ( $-C=O$ ), époxy ( $C-O-C$ ) et carboxyles ( $-COOH$ ), ouvre une possibilité spécifique est rationnelle en termes d'interaction avec le PVA à travers la liaison hydrogène [12,13].

Cependant, la forte interaction développée entre le PVA et l'OG est principalement due à l'abondance de groupes OH dans la chaîne du PVA et la panoplie de fonctions sur la surface d'OG. Ces interactions améliorent considérablement certaines propriétés mécaniques, électriques et rhéologiques du nanocomposite [14,15]. Néanmoins, il est assez difficile d'étudier le type de liaisons et les énergies intra et intermoléculaire dans les systèmes nanocomposites en utilisant les méthodes expérimentales classiques, un aide possible pour surmonter cette grande limitation est l'utilisation de la dynamique moléculaire classique. Cette dernière permet d'économiser les moyens et le temps et elle pourrait aussi contribuer à surmonter l'importance des limitations de l'expérimentale.

L'étude théorique peut jouer un rôle crucial dans la compréhension des différents effets de l'incorporation des nanoparticules dans la matrice polymère [16,17] et de pouvoir prédire les propriétés et le comportement physique des nanocomposites [18,19]. Afin de montrer les tenants et les aboutissants de la simulation moléculaire, cette ébauche en présente tout d'abord les principes de base de la modélisation moléculaire classique en compte

tenu du nombre très élevé d'atomes à considérer, la méthode empirique de la dynamique moléculaire classique est la méthode de choix. Cette dernière repose sur l'utilisation d'un champ de force qui exprime les interactions entre atomes et molécules. Ensuite la simulation moléculaire des polymères à chaîne linéaires est abordée dans le cas général. Finalement, nous nous sommes attachés à la manière la plus courante de modéliser la phase amorphe des nanocomposites et la manière d'analyser les résultats de simulation moléculaires en particulier les énergies d'interactions impliquées dans les systèmes nanocomposites. Dans cette partie, nous allons décrire les différentes approches théoriques utilisées pour étudier ce type de systèmes nanocomposite. Puis, nous aborderons les effets de la sulfonation de l'oxyde de graphène (OGS) sur les mécanismes d'interactions de PVA et PSS.

En effet, l'originalité de cette étude à notre connaissance, unique dans son genre est d'avoir tenté de construire, simulé et calculer afin d'élucider les différentes énergies associées aux interactions interfaciales de cinq modèles théoriques à savoir : le PVA/PSS, PVA/OG, PVA/OGS, PVA/PSS/OG et le PVA/PSS/OGS. Cependant, les différentes interactions dans les nanocomposites ont été classées comme des interactions non-covalentes et ils sont relativement engendrées par des énergies de type électrostatique et ponts d'hydrogènes.

Ce chapitre sera consacré à la description de quelques données théoriques sur la simulation moléculaire classique, ceci nous permettra de mieux se familiariser avec les termes utilisés dans ce travail. Puis, nous aborderons la méthode de simulation proprement dite on donnant quelques paramètres de base de la dynamique moléculaire classique. Nous terminerons par exposé les résultats obtenus et leur discussion. A l'issue de ce chapitre, nous exposerons nos conclusions et quelques perspectives ouvertes pour une poursuite potentielle de ce travail.

## V.2. Définition de la dynamique moléculaire classique (DM)

La dynamique moléculaire est une méthode largement utilisée pour étudier des systèmes moléculaires à grand nombre d'atomes. Cette méthode donne la possibilité d'observer le comportement d'un système en fonction du temps [20]. En effet, l'énergie totale du système se décompose en énergie potentielle décrite par le champ de force et en énergie cinétique liée à la température du système. L'apport d'énergie cinétique sous forme de température permet d'exciter le système et de lui faire quitter le minimum local atteint au cours de la minimisation. Les systèmes ayant accumulés suffisamment d'énergies peut alors explorer l'espace conformationnel et effectuer des transitions de conformations par sauts de barrières énergétiques successives [20]. La mécanique et la dynamique moléculaires partagent la même fonction d'énergie potentielle (champ de forces) pour décrire l'ensemble des interactions interatomiques du système d'étude. La représentation du comportement de systèmes physiques

par des calculateurs numériques c'est le principe d'une simulation moléculaire, son objectif est d'animer les atomes les molécules, ou un l'ensemble d'objets, amenant à une trajectoire, soit une suite de configurations dans le temps. Afin de ne pas faire diverger le système, la configuration de départ doit être relaxée, où être dans un état qui peut être considéré comme stable. De ce fait, toute simulation de dynamique moléculaire doit être précédée d'un protocole de relaxation du système se terminant par une minimisation d'énergie [21].

### V.3. Simulation par la dynamique moléculaire : vers une meilleure compréhension de la physique dans les nanocomposites

Le but de la modélisation moléculaire est en fait double : d'une part c'est la compréhension théorique du matériau modélisé et de tester de nouvelles approches permettant de mieux comprendre les comportements locaux des systèmes étudiés ; et d'autre part, de prédire les comportements du matériau sous certaines conditions. Depuis le début des années 90 et grâce à l'évolution continue de l'informatique (langages et techniques de programmation, processeurs, clusters de calcul, etc...), la simulation numérique a aussi progressé au point de devenir un outil prépondérant dans la recherche scientifique actuelle et plus particulièrement dans la science des polymères et composites. Les modélisations moléculaires décrivant les matériaux à l'échelle atomique grâce aux différents types d'interactions inter et intra atomiques, ne remplacent pas certes les méthodes expérimentales mais donnent un outil complémentaire pour comprendre mieux le comportement macroscopique ou microscopique des matériaux complexes et des systèmes composites [21].

### V.4. Méthodologie et principe de la dynamique moléculaire

La simulation moléculaire utilise des modèles pour tenter de représenter au mieux les systèmes réels. Elle devient alors un outil de laboratoire à part entière. L'introduction d'interfaces graphiques, rendant l'utilisation des codes de calcul plus conviviale, ne peut à elle seule expliquer son fabuleux essor de ces dernières années. Des ordinateurs de plus en plus puissants et des modèles de plus en plus raffinés contribuent également à un tel développement. La simulation moléculaire des polymères tient une place de plus en plus importante tant dans le secteur académique qu'au sein des grands centres industriels de recherche et de développement. Elle tend ainsi à diminuer les essais-erreurs, fort coûteux aussi bien d'un point de vue financier que d'un point de vue temporel [22].

#### V.4.1. Le champ de force

On appelle champ de force le modèle mathématique représentant l'énergie potentielle d'une molécule en mécanique moléculaire. Sous ce terme sont en fait regroupés deux éléments : d'une part l'expression des différentes fonctions contribuant au calcul énergétique et d'autre part les valeurs des différentes constantes paramétrant ces fonctions [20]. Le choix du champ de force repose sur la reproduction de toutes les interactions existantes dans le système considéré. De plus, l'énergie calculée doit être comparable aux résultats existants dans la littérature ou dans le cas de l'absence de ces dernières obtenues à partir de plusieurs conformations considérées. Dans la cadre de notre étude nous avons utilisés des champs de forces COMPASS et DREIDING pour réaliser la simulation.

##### V.4.1.1. Le champ de force COMPASS

Ce champ de forces contient des modèles mathématiques et des paramètres associés pour décrire la surface d'énergie potentielle d'un système. Généralement, l'ensemble des paramètres n'a été déterminé que pour un nombre fini de groupements chimiques. C'est pourquoi, il est préférable de tester la transférabilité des potentiels proposés sur les systèmes étudiés. COMPASS est l'abréviation en anglais de **C**ondensed-phase **O**ptimized **M**olecular **P**otentials for **A**tomistic **S**imulation **S**tudies [23]. Selon les types d'atomes impliqués COMPASS possède quatre type de potentiels ; covalent, ionique, semi-ionique et métallique [24].

##### V.4.1.2. Le champ de force DREIDING

Ce champ de force est un champ purement diagonal avec des termes de valence harmonique et un terme de torsion par expansion consinus-Fourier. La forme fonctionnelle parapluie est utilisée pour les inversions, qui sont définies selon la définition de Wilson hors plans, les interactions de van der Waals sont décrites par le potentiel de Lennard-Jones, les interactions électrostatiques sont décrites par le monopole atomiques et un terme de coulombique filtré (dépendant de la distance). La liaison hydrogène est décrite par un potentiel explicite de Lennard-Jones 12--10. Il est admis que ce champ de force couvre bien les molécules organiques, biologiques et inorganiques et il est bien précis pour les géométries, les énergies conformationnelles et les énergies de liaison intramoléculaires [25].

#### V.5. Les conditions aux limites périodiques

Un système réel contient un nombre d'atomes énorme. En principe, il faut calculer le nombre d'interactions proportionnel au nombre de particules au carré. Il est illusoire de vouloir calculer un nombre d'interactions supérieur à quelques milliards si on veut garder un temps de simulation raisonnable. Par ailleurs, limiter la taille du système à quelques molécules

introduirait des effets de bords inadmissibles [26]. Pour pallier ce problème, la plupart des auteurs utilisent une boîte de simulation contenant des molécules, répétées à l'infini de manière périodique dans toutes les directions. Cette astuce permet donc de limiter les effets de bord tout en permettant de ne calculer qu'un nombre réduit d'interactions [21].

## V.6. Logiciel de calcul Matériaux Studio (module Discover)

Nous avons utilisés le logiciel de modélisation moléculaire Matériaux Studio version free 2016 commercialisé par Accelrys Inc. Ce logiciel est interfacé avec un ensemble de modules permettant l'étude des propriétés physico-chimiques des mélanges en polymères, matériaux composites, cristaux et biomolécules). Les différentes structures initiales, polymères, les feuillets de graphène ont été construits. Les nanocomposites ont été générés avec le module Amorphous Cell et l'ensemble de structures ont été minimisées par smart minimizer (steepest descent et gradient conjugué).

## V.7. Protocole de génération des configurations initiales

Une longueur appropriée de chaîne moléculaire est d'une importance capitale, car une chaîne courte peut avoir les effets finaux et ne peut pas représenter avec précision les systèmes réels. En revanche, une longue chaîne peut entraîner des difficultés de calcul numérique. Il existe trois phases pour générer les configurations initiales de chaque polymère. Initialement, l'unité de répétition (UR) polymérique doit être créée et minimisée pour les monomères qui ne figurent pas sur la base de données de logiciel. Ensuite, cette UR est utilisée pour générer une chaîne de longueur bien définie. Dans notre cas le nombre d'UR des polymères en particulier le PVA est  $n = 50$  et pour le PSS le nombre d'UR est  $n = 10$  [27,28]. Ensuite, et en se basant sur les méthodes de la pente abrupte et gradient conjugué, les chaînes de polymères ont été minimisées, afin d'obtenir une conformation et une configuration stables. En outre, pour étudier le mécanisme d'interactions au sein des nanocomposites et prévenir tout effet de taille, une seule feuille de graphène a été utilisée comme substrat. La feuille de graphène a été décorée avec des groupes oxygène, tels que des groupes hydroxyle, carbonyle à la surface et des groupes carboxyle au bord de la surface. Cette décoration à la fois uniforme et aléatoire a été choisie pour quelle se ressemblent à la décoration par le processus de l'oxydation expérimentale [13,18, 29]. Pour l'OGS nous avons opté pour une modification de l'oxyde de graphène par le changement de deux fonctions de l'extrémité à savoir le -COOH de la surface latérale par une fonction sulfonique -SO<sub>3</sub>H. La Figure V.1 présente les structures initiales des polymères et des nanofeuillets.

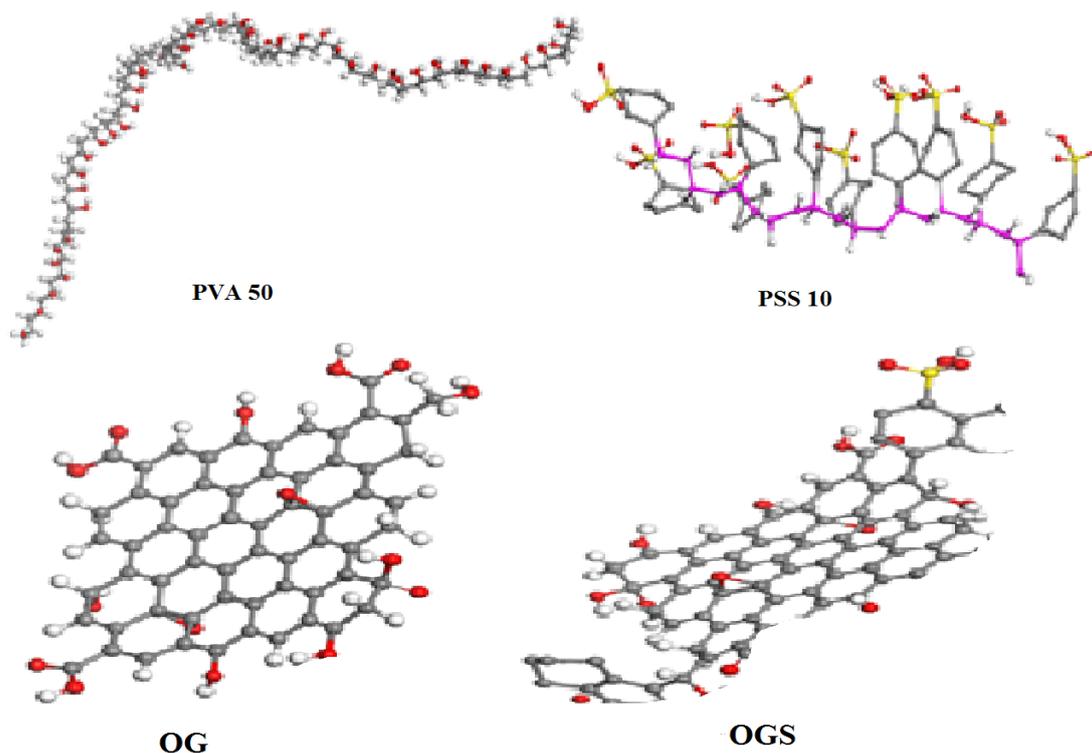


Figure V.1: Structures moléculaires des chaînes de polymères et de feuillets

## V.8. Description du module Amorphous Cell

Afin de pouvoir simuler les nanocomposites, une étape très importante a été réalisée, elle consiste au confinement de la chaîne minimisée avec les feuillets dans une boîte sous forme cubique (box) homogène et périodique. Nous avons conçu cinq cellules modèles avec une limite périodique et une densité initiale de  $0,6 \text{ g/cm}^3$ , le confinement a été effectué relativement au paramètre expérimental en termes de pourcentage massique dont le PVA constitue la phase majoritaire des systèmes. Le [Tableau V.1](#) résume les modèles et les propriétés physiques des systèmes étudiés.

Tableau V.1: Systèmes construits avec leurs propriétés physiques

Systèmes	PVA (%)	Nombre d'atomes	Volume (Å <sup>3</sup> )
8 PVA/01 PSS	90.8	2968	53776
8 PVA/01OG	94.6	2920	51613
8 PVA/01 OGS	92.6	2948	52721
8 PVA/01PSS/01 OG	86.3	3072	56577
8 PVA/01 PSS/01 OGS	84.6	3100	57685

## V.9. Minimisation d'énergies et optimisation de géométrie

Le rôle de la minimisation dans les programmes de dynamique moléculaire est essentiellement de relaxer la structure initiale et d'éliminer les mauvais contacts interatomiques. Ceci permet notamment d'éviter les changements de conformation trop brusques dès le début d'une simulation dynamique. Les structures « minimisées » correspondent généralement au minimum local le plus proche de la structure de départ plutôt qu'au minimum global d'énergie. Cependant, la minimisation correspond donc à la première étape d'un protocole de la dynamique moléculaire classique [28].

## V.10. Techniques numériques de la dynamique moléculaire

Lorsque les potentiels d'interactions, les conditions aux limites et les conditions initiales sont fixés, la simulation par la dynamique moléculaire peut être lancée. Nos systèmes vont alors évoluer dans le temps, et par conséquent les grandeurs : nombre d'atomes (N), température (T), pression (P), volume (V) et énergie (E) évoluent aussi. Il existe plusieurs systèmes thermodynamiques, caractérisés par trois variables indépendantes, définissant chacun un ensemble représentatif (NPT, NVT, NVE,...etc.) [12]. Dans le but de réaliser des simulations plus proches de l'expérience, il est utile d'utiliser des outils de régulation des paramètres T et P. Dans le cadre de cette étude, une dynamique dans l'ensemble NVT a été appliquée afin d'obtenir l'équilibrage de la structure moléculaire des systèmes simulés, ensuite l'ensemble NPT a été appliquée pour ramener le système proche à la densité expérimentale. Les deux ensembles ont été réalisés pour une durée de 200 et 100 picosecondes, respectivement. Ce protocole a été choisi afin d'empêcher la superposition de segments ou la formation de boucles dans le cas des systèmes denses [12].

### V.10.1. Ensemble canonique : système NVT

Le nombre d'atomes (N), le volume (V) et la température (T) du système sont conservés. Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat. Le thermostat sert de bain thermique, assurant la stabilisation de la température moyenne interne du système autour de la température requise (externe). La modification de l'équation initiale de mouvement de Newton est donc nécessaire pour prendre en compte la friction du système due au thermostat. L'énergie interne du système fluctue et la quantité conservée au cours du temps est l'énergie libre de Helmholtz qui est la somme de l'énergie interne microcanonique (NVE) et de l'énergie apportée par le thermostat [21,30].

$$U_{NVT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S \quad (V.1)$$

Où S est l'entropie du système.

### V.10.2. Ensemble isobare-isotherme: système NPT

Le nombre d'atomes (N), la pression (P) et la température (T) sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat qui maintient une pression externe requise. Le volume V du système varie de façon isotrope en fonction de la pression imposée [21,31].

$$U_{NPT} = E_{pot} + E_{cin} - T.S + P.V \quad (V.2)$$

## V.11. Analyse des résultats théoriques obtenus

Lors de ces calculs nous avons utilisés le champ de forces COMPASS. Les énergies de van der Waals, non-liée, électrostatique et liaison-H ont été tronquées à partir de 8,5 Å, alors que l'énergie coulombienne a été évaluée par la méthode de sommation d'Ewald avec un facteur de précision de 0,005 kcal/mol. Le calcul de l'énergie d'interaction permet de rendre compte de l'énergie d'adhésion entre le polymère et la surface des nanocharges, l'énergie est donnée par l'équation V.3:

$$E_{Liaison} = -E_{inter} = -\frac{E_{totale} - E_1 - E_2}{N} \quad (V.3)$$

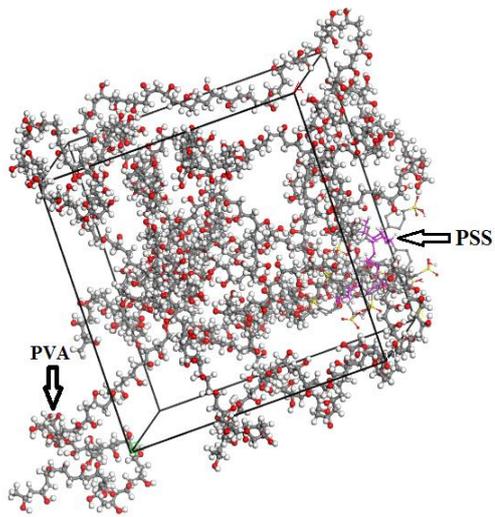
$E_{totale}$  est l'énergie totale du système,  $E_1$ ,  $E_2$  sont les énergies des deux systèmes polymères et N est le nombre de répétition d'UR de polymères.

L'énergie de chaque système a été calculée à partir de la moyenne prise sur les 200 derniers picosecondes de la trajectoire NVT obtenue pour les systèmes à une température de 300 K [L'équation V.4].

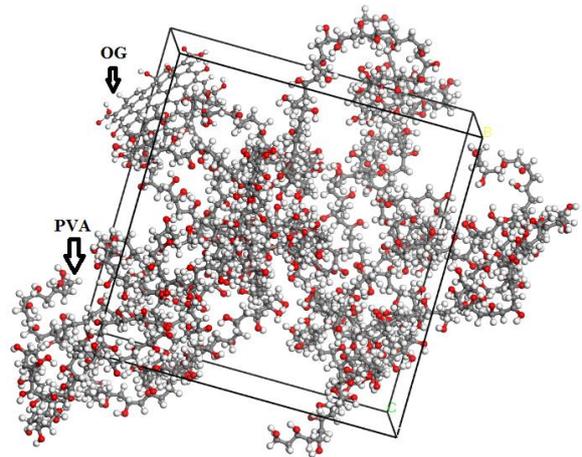
$$E_{non-liée} = E_{Liaison-H} + E_{vdw} + E_{Electrostatique} \quad (V.4)$$

### V.11.1. Le mélange PVA/PSS

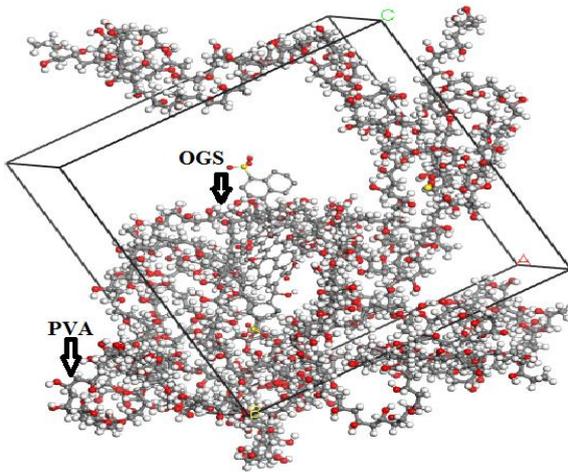
Les résultats de simulation nous ont montré l'importance des interactions des groupements fonctionnels entre les polymères et la surface des nanocharges OG et OGS. Pour mieux comprendre nous avons comparés les résultats théoriques avec les résultats expérimentaux qui ont été discutés dans le chapitre IV et plus particulièrement les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la microscopie électronique à balayage (MEB).



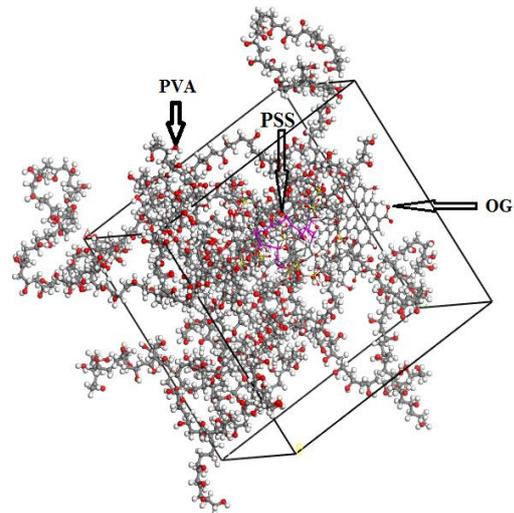
(a) PVA/PSS



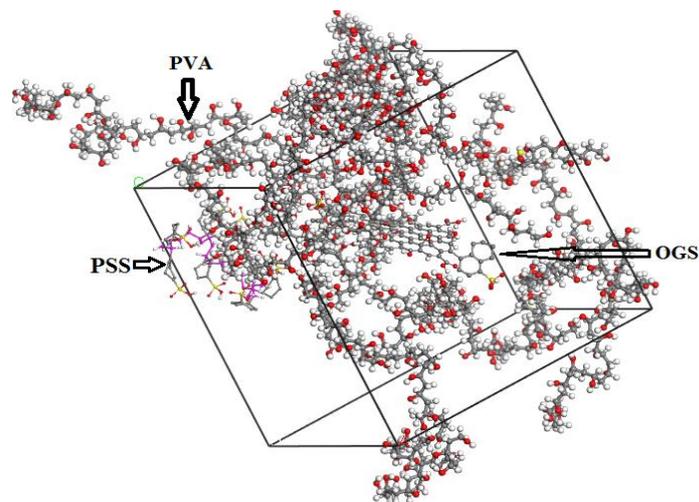
(b) PVA/OG



(c) PVA/OGS



(d) PVA/PSS/OG



(e) PVA/PSS/OGS

Figure V.2: Modèles théoriques de différents systèmes après l'équilibration structurelle et la stabilité de la densité à la fin de la simulation

Dans ce volet de la dynamique moléculaire classique, la simulation nous a permis de déduire les énergies d'interactions afin d'étudier l'évolution des différentes énergies interatomiques dans les systèmes. Mais, avant de pouvoir exploiter les résultats des énergies il est nécessaire de s'assurer de la stabilité du système, évidemment la [Figure V.3](#) montre l'équilibre de la température et l'évolution de la densité du système PVA/PSS, cela traduit clairement la forte miscibilité des deux polymères.

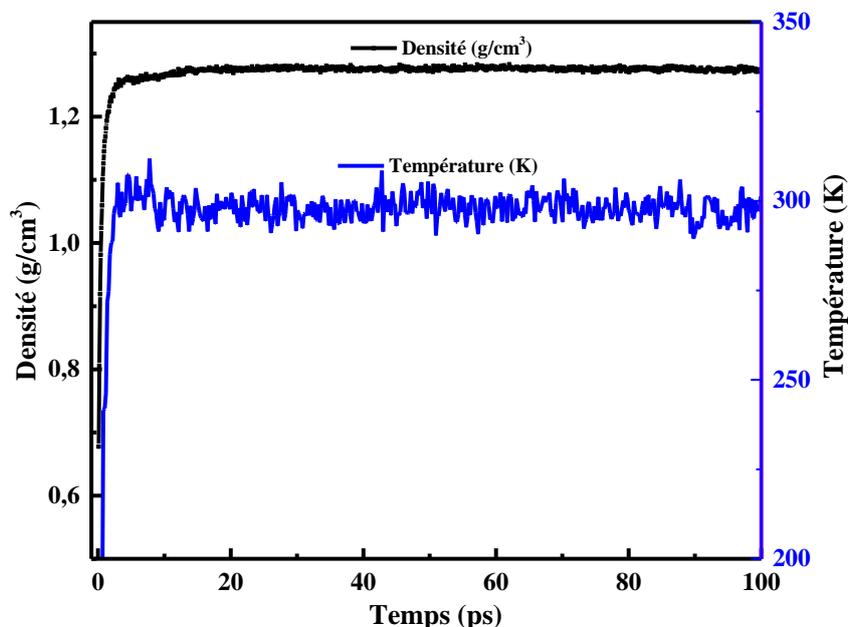


Figure V.3: Spectres de l'évolution de la densité et de la stabilité de la température du PVA/PSS après la simulation

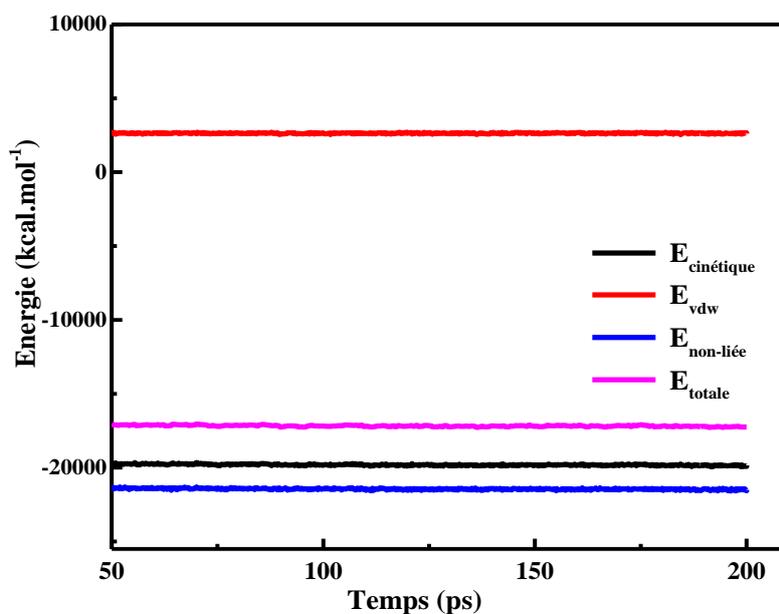


Figure V.4: Stabilité des différentes énergies du système PVA/PSS

D'après les profils énergétiques sur la [Figure V.4](#) le système a été bien équilibré, la stabilité est réalisée à 100 ps. L'énergie d'interaction dans le système PVA/PSS est de -369.60, ce résultat indique le développement des fortes interactions dans le système. Ces interactions interfaciales entre le PVA et le PSS sont dues vraisemblablement à l'enchevêtrement des chaînes de polymères, ce qui explique la bonne compacité du système. Cette énergie de miscibilité confirme l'apparition d'une seule Tg dans la courbe de DSC pour le mélange PVA/PSS [[Figure IV.5](#)], et elle peut-être un indicateur de l'uniformité de la surface du film mince, comme il a été montré sur l'image MEB dans la partie expérimentale [[Figure IV.4](#)].

#### V.11.2. Interaction entre le polymère (PVA) et la surface d'OG et d'OGS

La simulation moléculaire est une méthode prometteuse pour l'étude de propriétés physico-chimiques des matériaux, cette étude théorique sera exploitable après la stabilité de la densité du système (matériau) [[Figure V.5](#)]. En revanche, la simulation par la dynamique moléculaire classique permet d'illustrer les énergies [[Figures V.6 et V.7](#)] et les interactions interfaciales entre les nanocharges et la matrice polymères à l'échelle atomique. Cependant, il est bien clair que cette énergie de liaison est définie comme la valeur négative de l'énergie d'interaction intermoléculaire et intramoléculaire. Les valeurs négatives et les valeurs positives des énergies d'interactions correspondent à la force d'attraction et à la force de répulsion entre les composants respectivement. Il est admis que plus la valeur est élevée en valeur absolue, plus le système est stable.

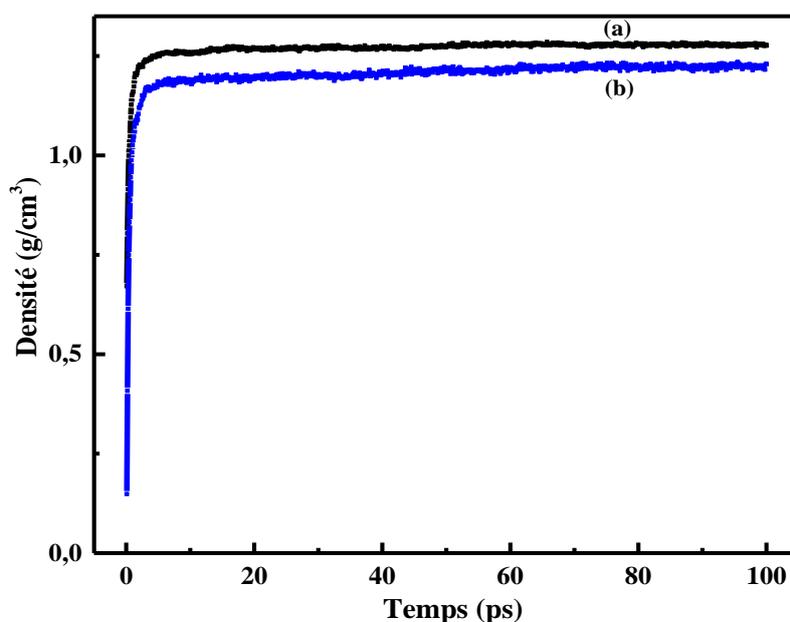


Figure V.5: Spectres de l'évolution de la stabilité de la densité (a)PVA/OG et (b) PVA/OGS

Pour le nanocomposite PVA/OG, les chaînes de PVA ont été positionnées sur la surface de feuillet d'OG [Figure V.2] où le groupe hydroxyle du PVA s'est lié avec des groupes carboxyle et époxy du OG via une liaison pont H, la valeur calculée était égale à  $-680,37 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . L'existence d'une liaison de type pont d'hydrogène a été vérifiée en mesurant la distance liée  $\text{OH}\cdots\text{O}$ . Cependant, si la distance  $\text{OH}\cdots\text{O}$  est inférieure à  $2,50 \text{ \AA}$  et l'angle de la liaison  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  est supérieur à  $90^\circ$ , le couple hydroxyle-oxygène est considéré comme une liaison hydrogène [12,29].

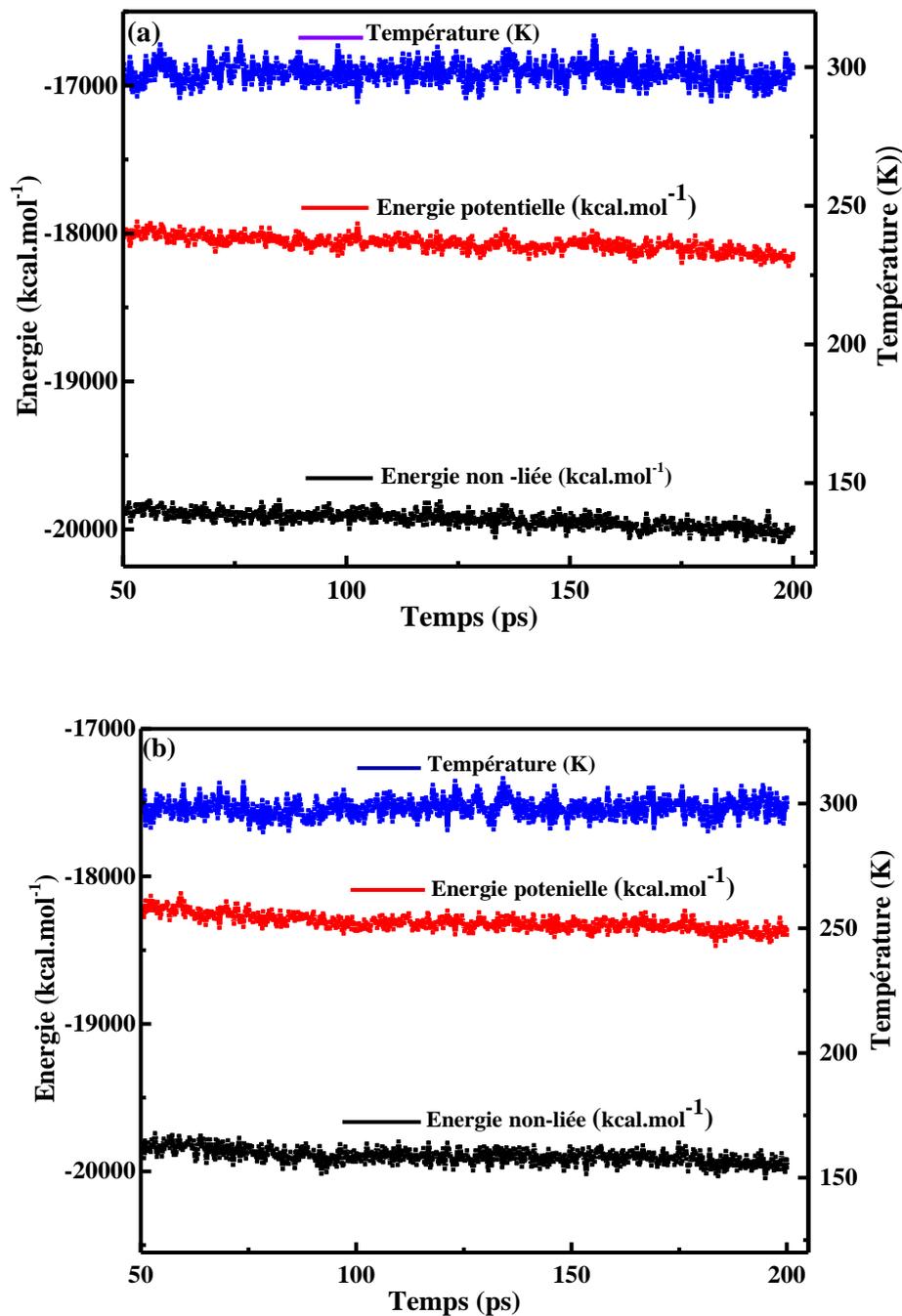


Figure V.6: Différentes énergies des systèmes nanocomposites (a) PVA/OG et (b) PVA/SGO en fonction du temps de simulation DM

Pour ce qui concerne le PVA/OGS, il a été remarqué que l'OGS était infiltré entre les chaînes du PVA [Figure V.2]. Le système a engendré une énergie d'interaction et une énergie électrostatique de valeurs -362.51 et -4748,01 kcal.mol<sup>-1</sup>, respectivement. Les valeurs obtenues sont supérieures à celles du système PVA/OG à cause de l'effet de la fonction sulfonique sur le système, celle-ci permet une interaction plus importante en raison du caractère polaire de la fonction. De plus, l'incorporation du feuillet d'OGS augmente l'interaction attractive lorsque les valeurs de l'énergie non liée aux liaisons dans les systèmes PVA/OG et PVA/OGS sont respectivement égales à -3163,26 kcal /mol et -3155,64 kcal /mol. Le Tableau V.2 résume les différentes énergies dans les systèmes étudiés. Il a été constaté que les groupes oxygènes de l'oxyde de graphène améliore considérablement les interactions entre le feuillet de l'OG et la matrice PVA et donc les propriétés du nanocomposite PVA/OG se trouvent améliorées.

Tableau V.2: Energies d'interactions des différents systèmes (kcal/mol)

Systemes	$E_{(totale)}$	$E_{(PVA)}$	$E_{(PSS)}$	$E_{(OG)}$	$E_{(OGS)}$	$E_{(bind)}$	$E_{(inter)}$
8 PVA/01PSS	-20676.3	-1305.67	-890.5	-	-	369.60	-369.60
8 PVA/01OG	-18872.9	-1305.67	-	321.04	-	357.76	-357.76
8 PVA/01 OGS	-19181	-1305.67	-	-	250.41	362.51	-362.51

### V.11.3. Les interactions dans les systèmes nanocomposite (PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS)

Les nanocomposites PVA/PSS/OG et PVA/PSS/OGS ont montré expérimentalement une très bonne compatibilité avec une bonne dispersion de nanocharges. Les spectres IRTF ont montré des déplacements bathochromes suite aux fortes interactions développées entre les fonctions polaires, d'autre part les résultats de la microscopie MEB ont montré une morphologie et une homogénéité remarquables, autrement dit une très bonne dispersion et distribution de nanoparticules dans la matrice polymère.

Cependant, ces résultats expérimentaux pourront être clarifiés à travers des résultats de simulation par DM classique. Admettant que les groupes hydroxyles, époxy et carboxyles à la surface de l'OG peuvent former des interactions intermoléculaires avec les groupes hydroxyles du PVA et sulfonique du PSS, cela nous amène à penser que les interactions intermoléculaires entre les fragments du polymère et l'OG peuvent sensiblement diminuées [Tableau V.2]. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les interactions développées entre les chaînes

macromoléculaires sont intramoléculaires (enchevêtrement de chaînes) et ils sont beaucoup plus importantes que celles entre les polymères et la surface de l'OG.

L'effet de la présence des fonctions oxygénées à la surface de l'OG sur les interactions intermoléculaires est clairement mis en évidence dans le système PVA/PSS/OG. Les valeurs des énergies obtenues sont importantes et négatives. De plus, les énergies non-liées ont été diminuées dans les systèmes contenant l'OGS, ce qui explique l'augmentation des interactions attractives entre les chaînes de polymères et la fonction sulfonique de l'OGS. En effet, le potentiel d'interaction s'exprime en deux termes : un terme de potentiel liant et un autre non-liant. Le premier permet de rendre compte des interactions inhérentes à la création de liaisons covalentes entre les atomes au lieu des liaisons attractives et le second rend compte des interactions électrostatiques, coulombiennes et de van der Waals.

Les résultats des énergies de la liaison-H sont répertoriés dans le [Tableau V.3](#). A partir des données obtenues, il est bien clair que les liaisons d'hydrogène résultant des interactions entre les groupes fonctionnels polaires sulfoniques et les groupes hydroxyles sont favorisées par la présence de l'OGS et du PSS avec les groupes hydroxyles de PVA ([voir Figure V.8](#)).

Les énergies de la liaison-H ([Figure V.8](#)) entre les polymères et les surfaces de l'OG et de l'OGS peuvent refléter leur force d'interaction. En règle générale, plus l'énergie de liaison est importante, plus la force d'interaction entre les composants est forte. Par conséquent, la comparaison des énergies de liaisons entre différentes compositions nous aidera à comprendre le mécanisme d'interaction et à mieux expliquer la distribution des mécanismes d'interactions.

Enfin, nous avons conclu que l'interaction entre les polymères et la surface d'OGS est plus forte que celle entre les groupements fonctionnels des polymères avec la surface d'OG, mais les deux modèles théoriques impliqués dans l'adsorption de PVA et de PSS sur la surface des nanocharges (OG, OGS) [[Figure V.2](#)]. Enfin, il peut être conclu que les résultats de la simulation concordent parfaitement avec les résultats expérimentaux.

Tableau V.3: Différents types d'énergies des modèles simulés (kcal/mol)

Systemes	$\Delta E_{Non-bond}$	$\Delta E_{H-bond}$	$\Delta E_{VdW}$	$\Delta E_{Electrostatique}$
8 PVA/01PSS	-3456.01	-701.27	2327.42	-5082.16
8 PVA/01OG	-3163.26	-680.37	2204.70	-4687.59
8 PVA/01OGS	-3155.64	-672.84	2265.22	-4748.01
8 PVA/01PSS/01OG	-3267.90	-686.86	2551.65	-5132.65
8 PVA/01 PSS/01OGS	-3186.94	-735.39	2806.48	-5258.39

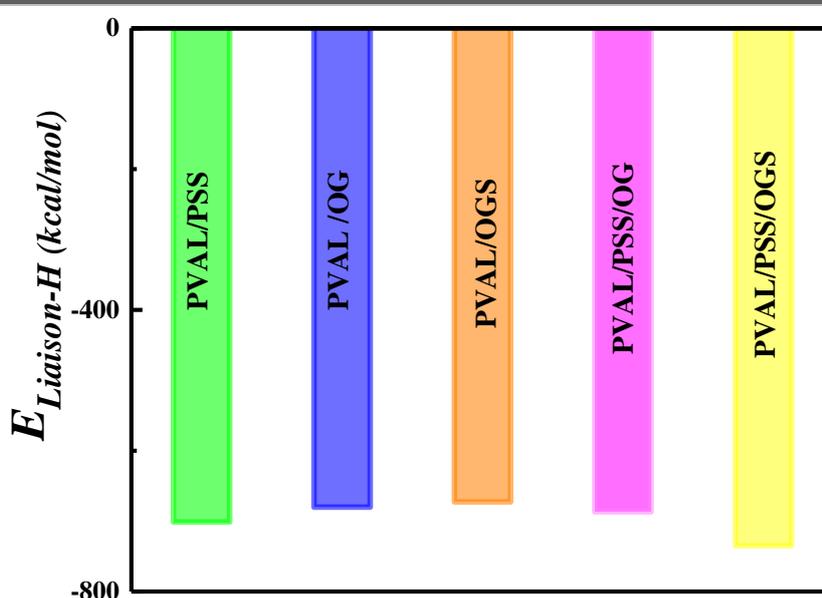


Figure V.7: Energie des liaisons hydrogène des différents systèmes étudiés

## V.12. Conclusions

Cette étude par simulation numérique nous a permis par le biais de la dynamique moléculaire classique de mieux comprendre les mécanismes d'interactions dans les systèmes nanocomposites. Les outils de la modélisation basés sur la théorie de la dynamique moléculaire nous ont permis d'évaluer les énergies des interactions et les propriétés des différents composants des systèmes étudiés. En outre, les résultats de cette recherche aident non seulement à justifier les résultats expérimentaux et de comprendre la structure microscopique et les mécanismes des interactions développées entre les nanocharges (OG et OGS et le mélange PVA/PSS, mais fournissent également des données importantes pour la conception des modèles proches des systèmes nanocomposites réels. Cependant, ce travail reste à approfondir par des

calculs supplémentaires afin de confirmer les résultats obtenus. C'est pourquoi ce volet de travail est ouvert à plusieurs perspectives qui seront exploités dans la suite de nos travaux de recherche avenir.

## Références du chapitre

- [1] M. Zhang, R. Wang, T. Xiang, W. Zhao, and C. Zhao, Characterization and application of poly (sodium p-styrenesulfonate )/poly (methyl methacrylate) particles, *J. Ind. Eng. Chem.* 2016, 34, pp 415–421.
- [2] D. Liu, Q. Bian, Y. Li, Y. Wang, A. Xiang, and H. Tian, Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films, *Compos. Sci. Technol.* 2016,129, pp 146–152.
- [3] K. Deshmukh, M. B. Ahamed, K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, M. A. Almaadeed , S.K. Khadheer Pasha, R. R. Deshmukh , K. Chidambaram, Graphene oxide reinforced poly (4-styrenesulfonic acid)/polyvinyl alcohol blend composites with enhanced dielectric properties for portable and flexible electronics, *Mater. Chem. Phys.*,2017,186, pp 188–201.
- [4] A. Usman, Z. Hussain, A. Riaz, and A. N. Khan, Enhanced mechanical thermal and antimicrobial properties of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films, *Carbohydr. Polym.* 2016, 153, pp 592–599.
- [5] R. K. Layek, S. Samanta, and A. K. Nandi, The physical properties of sulfonated graphene/poly(vinyl alcohol) composites, *Carbon. N. Y.* 2012, 50, pp 815–827.
- [6] S. Kashyap, S. K. Pratihari, and S. K. Behera, Strong and ductile graphene oxide reinforced PVA nanocomposites, *J. Alloys. Compd.* 2016, 684, pp 254–260.
- [7] N. El miri, M. El achaby, A. Fihri, M. Larzek, M. Zahouily, K. Abdelouahdi, A. Barakat, and A. Solhy, Synergistic effect of cellulose nanocrystals/ graphene oxide nanosheets as functional hybrid nanofiller for enhancing properties of PVA nanocomposites, *Carbohydr. Poly.* 2015, 137, pp 239–248.
- [8] K. Kaviyarasu, E. Manikandan, J. Kennedy, and M. Maaza, Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanosheet by exfoliation of graphite oxide without purification, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2016, 27, pp 13080–13085.
- [9] S. Khamlich, Z. Abdullaeva, J. V Kennedy, and M. Maaza, High performance symmetric supercapacitor based on zinc hydroxychloride nanosheets and 3D graphene-nickel foam composite, *Appl. Surf. Sci.* 2017, 405, pp 329–336.
- [10] J. Kennedy F. Fanga, J. Futtera, J. Leveneurab, P. P. Murmua, G. N. Paninc, T. W . Kangc, E. Manikandan, Synthesis and enhanced field emission of zinc oxide incorporated carbon nanotubes, *Diam. Relat. Mater.* 2017, 71, pp 79–84.
- [11] E. Manikandan, G. Kavitha, and J. Kennedy, Epitaxial zinc oxide, graphene oxide composite thin-films by laser technique for micro-Raman and enhanced field emission study, *Ceram. Int.* 2014, 40, pp 16065–16070.

- [12] F. Pan, F. Peng, and Z. Jiang, Diffusion behavior of benzene /cyclohexane molecules in poly (vinyl alcohol)-graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation, *Chem. Eng.Sci.* 2007, 62, pp 703-710.
- [13] Q. Wei, Y. Wang, S. Wang, Y. Zhang, and X. Chen, Investigating the properties and interaction mechanism of nano-silica in polyvinyl alcohol/polyacrylamide blends at an atomic level, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2017,75, pp 529-537.
- [14] J. Li, Y. Li, S. Niu, and N. Li, Ultrasonic-assisted synthesis of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) polymer and surface resistivity research of phosphorus graphene oxide/poly (vinyl alcohol) film, *Ultr. Sonochemistry*,2017, 36, pp 277-285.
- [15] H. K. Dave and K. Nath, graphene oxide incorporated novel polyvinyl alcohol composite membrane for pervaporative recovery of acetic acid from vinegar wastewater, *Water. Process. Eng.*, 2016,14, pp 124-134.
- [16] A. Mazloom, Z. Shariatinia, and F. Afshar, Desulfurization efficiency of polydimethylsiloxane/silica nanoparticle nanocomposite membranes: MD simulations, *Comput. Mater. Sci.* 2017,139, pp 115-124.
- [17] G. Xue, J. Zhong, S. Gao, and B. Wang, Correlation between the free volume and thermal conductivity of porous poly (vinyl alcohol)/reduced graphene oxide composites studied by positron spectroscopy, *Carbon. N. Y.*, 2016, 96, pp 871-878.
- [18] F. Pan, J. Ma, L. Cui, and Z. Jiang, Water vapor/propylene sorption and diffusion behavior in PVA-Poly( AA-AMPS ) blend membranes by GCMC and MD simulation, *Chem. Eng. Sci.* 2009, 64, pp 5192-5197.
- [19] M. Shen, S. Keten, and R. M. Lueptow, Dynamics of water and solute transport in polymeric reverse osmosis membranes via molecular dynamics simulations, *J. Membrane. Sci.* 2016, 506, pp 95-108.
- [20] I. Soury-Lavergne Navizet, Modélisation et analyse des propriétés mécaniques des protéines, *thèse de doctorat*, Université Paris 6 Pierre Marie Curie, France, 2004.
- [21] M. O. Bensaid, Etude des polymères par dynamiques moléculaire, *thèse de doctorat*, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf Oran, Algérie, 2015.
- [22] G. Séverine, Simulations moléculaires dynamiques de surfaces de polymère amorphe : cas de la cellulose, *thèse de Doctorat*, Université Savoie Label Européen, France, 2004.
- [23] Swope W.C. and H, C. Andersen, A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.* 1982, 76, 637.

- [24] M. Benoit, Modélisation et simulation moléculaire d'un matériau nanocomposite à base de polypropylène chargé de nanoparticules lamellaires, *thèse de doctorat*, Université du Maine, France, 2004.
- [25] S. L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard, Dreiding: a generic force field for molecular simulations. *Phy. Chem.* 1990, p 94.
- [26] D. Poger, Structure dynamique moléculaire et sélectivité de métallochaperones à cuivre et à mercure, *thèse de doctorat*, Université Joseph Fourier–Grenoble I, France, 2005.
- [27] Q. Wei, Y. Wang, Y. Che, X. Li, and Y. Zhang, Molecular mechanisms in compatibility and mechanical properties of polyacrylamide/polyvinyl alcohol blends, *J. Mole. Mech. . Compa. Mech.* 2017, **65**, pp 565–573.
- [28] Q. Xue, C. Lv, M. Shan, H. Zhang, C. Ling, and X. Zhou, glass transition temperature of functionalized graphene–polymer composites, *Compu. Mater. Sci.* 2013, **71**, pp 66–71.
- [29] N. Ding, X. Chen, C. L. Wu, and X. Lu, Computational investigation on the effect of graphene oxide sheets as nano fillers in poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composites, *J. Phys. Chem. C.* 2012, **116**, pp 22532–22538.
- [30] M. Solar, Simulations numériques de dynamique moléculaire du contact normal et tangentiel sur surfaces de polymères amorphes linéaires : vers une meilleure compréhension de la physique locale du contact, *thèse de doctorat*, Université de Strasbourg, France, 2010.
- [31] K. Anoukou, Modélisation multi-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite-approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire, *thèse de doctorat*, Université de Lille 1, France, 2012.

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET PERSPECTIVES

---

## CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Cette thèse nous a confronté à deux domaines de recherches différentes, un volet expérimental impliquant la synthèse par oxydation et fonctionnalisation de matériaux hybrides, et l'élaboration des films nanocomposites, ainsi qu'un volet théorique étudié par le biais de la dynamique moléculaire classique. Ce travail avait pour objectif l'élaboration de nouveaux films nanocomposites de hautes performances structurales par l'utilisation des nanofeuillets d'oxyde de graphène et ses dérivés comme nanocharges.

Les nanofeuillets d'oxyde de graphène ont été obtenus à partir du graphite naturel par voie chimique, l'étape d'oxydation a été essentielle pour l'exfoliation de graphite. Les techniques de caractérisation expérimentales telles que la DRX, l'IRTF et le MET ont confirmé l'individualisation des feuillets de graphite qui a corroboré par la suite la diminution de la taille des cristallites d'OG. Ces techniques ont aussi montrées la présence des fonctions oxygénées dans la structure d'oxyde de graphène, ce dernier a été formé avec une qualité structurale très élevée. Ensuite une partie a été consacrée au greffage chimique de molécules organique sulfonique dans la structure de l'OG suivi par une fixation physique de nanoparticules d'Ag sur sa surface. La démarche scientifique prise pour la préparation de ces matériaux hybrides a été confirmée par ATG, XRF, DRX et MET. Le caractère de dispersion des nanomatériaux dans le solvant a été aussi analysé par le potentiel zêta.

Dans un deuxième temps des nanocomposites polymères/OG et ses dérivés ont été obtenus à partir du mélange de deux suspensions colloïdales. Le PVA/PSS, PVA/PSS/OG, PVA/PSS/OGS, PVA/PSS/OGSAg, PVA/PSS/OGSrAg étaient les films élaborés. La méthode de mélange en solution suivie par la méthode coulée et évaporé de solvant était la démarche procédée. Ces méthodes nous ont permis d'obtenir des films minces. Les caractérisations physico-chimique, thermique de ces nanocomposites ont révélé la présence de bonnes interactions entre les constituants et une dispersion homogène de nanoparticules d'oxyde de graphène et ses hybrides dans la matrice. De plus, nous avons pu observer que l'agrégation est relativement faible pour les nanocomposites à graphène sulfoné. L'influence du greffage de la fonction sulfonique sur la mobilité moléculaire des polymères a été aussi mise en évidence à l'aide de différentes techniques expérimentales à savoir le spectrophotomètre infrarouge et la calorimétrie différentielle. La surface de nos films a été explorée par le MEB et l'angle de contacts les résultats obtenus ont montré une bonne morphologie et une mouillabilité réduite en présence de nanoparticules. Aussi nous avons pu

constater que la présence des nanoparticules d'OG et ses hybrides induisait une variation de mobilité locale ou globale du PVA et PSS.

Enfin, l'effet d'OG et d'OGS, qui n'est pas peut être justifié d'une façon cruciale dans l'expérimentale a été compensé par une étude théorique, effectivement nous nous sommes parvenus à réaliser des modèles théoriques représentatives aux systèmes expérimentaux notamment le PVA/PSS/OG, PVA/PSS/OGS. Cependant, afin de poursuivre et de confirmer les résultats de notre travail expérimental, la dynamique moléculaire classique nous a permis de justifier les types et les énergies d'interactions entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène sulfonée avec le mélange polymères PVA/PSS. Au niveau de la modélisation par dynamique moléculaire l'étude d'un système nanocomposite avec des chaînes de polymères en présence nous ont permis de compléter les résultats de la spectrophotométrie infrarouge et le microscope électronique à balayage de ces systèmes.

À l'issue de ce travail de thèse nous avons pu faire ressortir plusieurs perspectives soient par une application nanotechnologique ou une amélioration numérique :

- L'application de nos films nanocomposites comme des membranes à échanges protonique est une approche valorisable pour nos matériaux.
- Il serait aussi intéressant, au niveau expérimental, de modifier la morphologie des films nanocomposites. Cela serait possible de différentes manières, comme par exemple, l'incorporation des nanohybrides à différents taux dans la matrice polymères.
- Au niveau de la modélisation par dynamique moléculaire, l'étude d'un système nanocomposite avec des chaînes plus mobiles permettrait aussi de compléter la présente étude, en diminuant par exemple la longueur des chaînes.
- La simulation pourrait également être effectuée avec d'autres paramètres comme la température et la pression afin d'augmenter la mobilité des polymères selon le principe de superposition temps-température.
- Le modèle utilisé en DM lui-même de part ses simplifications et le choix du champ de forces, et la présence de défauts dans les systèmes réels, qui ne sont pas pris en compte lors de la modélisation. Ainsi, pour remédier à cette difficulté il serait intéressant d'utiliser d'autres programmes de simulation afin de varier les possibilités et les conformations structurelles dans les systèmes étudiés.

- Un système plus proche des systèmes expérimentaux pourrait être obtenu en augmentant la taille du modèle pour simuler plusieurs nanofeuillets distribués de manière aléatoire dans la matrice.

## Résumé

L'objectif principal de cette thèse a été d'expérimenter de nouvelles voies d'exfoliation et de fonctionnalisations des feuillets d'oxyde de graphène afin de le disperser dans des matrices polymères telles que le polyvinyle alcool et le polystyrène sulfonate. L'investigation, notamment dans l'amélioration des interactions entre les dérivés de graphène et la matrice au niveau de l'interface a été le point clé de ce travail. Cependant, nous avons réalisés deux stratégies différentes, une étude pratique et une autre étude théorique.

Notre stratégie de départ est d'explorer la voie de fonctionnalisation des feuillets d'oxyde de graphène (OG) ensuite préparer des nanocomposites.

Dans un premier temps, nous avons oxydé le graphite commercial par la méthode de Hummers modifiée qui est a priori la méthode chimique la plus simple et la plus utilisée à mettre en œuvre pour produire une suspension stable de feuillets d'oxyde de graphène totalement exfoliés, ensuite des fonctions additionnelles ont été ajoutées dans la structure d'OG afin de préparer des nanohybrides. L'idée derrière le processus d'oxydation est l'obtention des nanofeuillets d'OG susceptibles d'être fonctionnalisés par la suite par l'acide 4-amino-1-naphthalenesulfonique et des nanoparticules telles que l'argent (Ag).

Ensuite, comme deuxième étape de travail, des films minces en nanocomposites ont été préparés par le procédé de mélange en solution suivi par une approche de coulée et évaporation de solvant. Des films mince de PVA/PSS, PVA/PSS/OG, PVA/PSS/OGS, PVA/PSS/OGSAg et de PVA/PSS/OGSrAg ont été préparés ensuite caractérisés par IRTF, UV, MEB, ATG, DSC et angle de contact.

Notre deuxième ébauche de ce travail de thèse a été d'explorer les interactions et les énergies de liaison dans les systèmes nanocomposites en utilisant de la simulation numérique. Cette démarche nous a permis de clarifier et de confirmer les résultats de la partie expérimentale. Des modèles théoriques proche des systèmes réels ont été construits afin de rendre compte l'effet de la fonctionnalisation de l'OG par la fonction sulfonique sur le développement d'interaction avec le mélange polymères.

**Mots clés :** Graphene, oxyde de graphene, sulfonation, polyvinyle alcool, mélange en solution, nanocomposite.

## Abstract

The following thesis revolves around the uses of two investigations, experimental and theoretical studies of the nanocomposite. These strategies were about the explorations of the interactions within the thin film nanocomposites. Different methods were adapted to elaborate materials.

First of all, the oxidation process was used to prepare the graphene oxide (GO), the advantages of this chemical oxidation are the formation of oxygen functional groups onto the graphite structure.

The second part of this work aims about the functionalization of the GO. The strategies of the functionalization were released on two stages, the first one was the addition of the sulfonic molecules via a covalent interaction, the second one was the noncovalent attachment by the silver (Ag) nanoparticle.

The obtained nanofillers in this study such as GO, GOS, GOSAg, GOSrAg, were dispersed on the PVA/PSS matrix to elaborate different nanocomposites. A solution casting method was followed for the preparation of the thin films nanocomposites. Thus, obtained materials such as nanofillers and the thin films were characterized by different techniques, the obtained results provide that the sulfonic groups has a good interactions with the oxygenic groups, this interaction was developed via an electrostatic and H-Bond energies.

As a third part of this project the energies and interactions were clarified using the classic molecular dynamic simulation, it was confirmed that the energies values are more important in case of a nanocomposites PVA/PSS/GOS, thus results are also in good agreement with experimental characterizations (FTIR, SEM..).

**Keywords:** Graphene, Graphene oxide, Sulfonation, Polyvinyl alcohol, Solution casting, Nanocomposite.

## ملخص:

الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو تجربة طرق جديدة لمعالجة صفائح أكسيد الجرافين من أجل توزيعه في مصفوفات البوليمرات مثل كحول البولي فينيل وسلفونات البولسترين. النقطة الرئيسية في هذا العمل تمثلت في تحسين التفاعلات بين مشتقات الجرافين والمصفوفة على مستوى السطح. الدراسة تمت بطريقتين مختلفتين، واحدة تجريبية وواحدة نظرية.

استراتيجيتنا الأولية هي استكشاف مسارات جديدة لترسب الجزيئات العضوية والجسيمات النانوية المعدنية على أوراق أكسيد الجرافين. كخطوة أولى، قمنا بأكسدة الجرافيت التجاري من خلال طريقة همر المعدلة، وهي الطريقة الكيميائية الأكثر استخدامًا لإنتاج محلول مستقر لوريقات أكسيد الجرافين في الماء. تكمن ميزة هذا النهج في تحسين التوافق بين مشتقات أكسيد الجرافين النانو هجينة المتحصل عليها مع المصفوفة العضوية مثل PVA و PSS. وبالتالي فإن الفكرة وراء عملية الأكسدة هي الحصول على وظائف حمض الكربوكسيل وحمض الإيبوكسي التي يمكن تشغيلها على مرحلتين بـ 4-amino-1-naphthalenesulfonic ثم عن طريق الجسيمات النانوية مثل الفضة. بعد ذلك، وكخطوة ثانية، تم تحضير المركبات النانوية في شكل أفلام رقيقة بواسطة عملية خلط المحاليل متبوعة بعملية تبخير المذيبات. المحاليل الغروانية، (PVA/PSS)، (PVA/PSS/OG)، (PVA/PSS/OGS)، (PVA/PSS/OGSAg)، (PVA/PSS/OGSrAg) تم إعدادها ثم لصقها على سطح قاعدة.

استراتيجيتنا الثانية هي استكشاف التفاعلات وطاقات الربط في الأنظمة النانوية المركبة باستخدام المحاكاة العددية. سمح لنا هذا النهج بتوضيح وتأكيد نتائج التجربة التي قمنا بها سابقًا. تم بناء النماذج النظرية بصفة قريبة من الأنظمة الحقيقية لتفسير تأثير تشغيل أكسيد الجرافين بواسطة الوظيفة السلفونية وتأثيرها على تطوير التفاعل مع البوليمرات مثل PVA و PSS.

**الكلمات المفتاحية :** الجرافين، أكسيد الجرافين، الكبريت، كحول البولي فينيل، المركبات النانوية.