

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

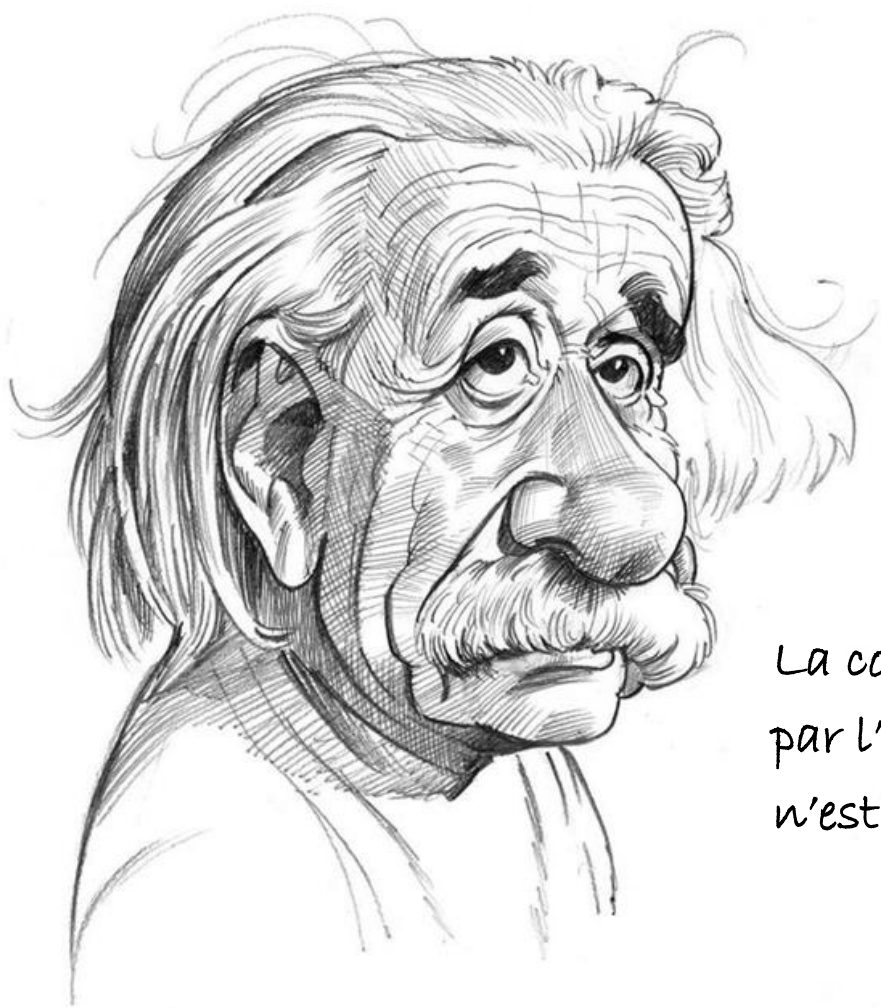
ZEBIRI Amina

THÈME

**NANOCOMPOSITES A MATRICE POLYMERES ET RENFORTS DE
STRUCTURE LAMELLAIRE : EFFET DES INTERACTIONS GENEREES A
L'INTERFACE PAR LA MODIFICATION ET LA COMPATIBILISATION SUR
LES PROPRIETES DES MATERIAUX**

Soutenue le 04 / 07 / 2023 devant le Jury :

BENANIBA Tahar	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUFNOUNE Rachida	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
AOUACHRIA Kamira	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
DADACHE Derradji	MCA	Univ. Bordj Bou Arreridj	Examineur
RIAHI Farid	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Invité



La connaissance s'acquiert
par l'expérience, tout le reste
n'est que de l'information.

Albert Einstein

Dédicaces

Je voudrais dédier cet évènement marquant de ma vie, en premier lieu à la mémoire de mon très cher PÈRE, mon rayon de soleil, qui a toujours veillé sans faille à ce que je sois ce que je suis aujourd'hui.

Papa ! Je vais malheureusement devoir terminer ce que nous avons commencé ensemble, le chemin que tu m'as tracé sans que tu ne le termines avec moi.

J'aurais tellement aimé que ces dédicaces ne seraient pas une mémoire de perte, mais plutôt des mots de remerciement, et de reconnaissance que tu pourras lire.

Si seulement tu pouvais imaginer à quel point j'ai eu du mal à rédiger ces dédicaces pour toi, c'est tellement amer et lourd de penser à quoi dire ou écrire en ta mémoire de perte, ce n'est peut-être que du noir sur blanc mais ton absence me perturbe et me déséquilibre.

Je ne t'oublierai jamais jusqu'au jour où je te retrouverai, qu'Allah t'accorde sa miséricorde, et que le paradis soit ta demeure, repose en paix. J'espère que là où tu es, tu es beaucoup mieux PAPA LAAZIZ.

Le fruit de cette réussite, je le dédie à mon étoile bienveillante, ma très chère MÈRE, à qui je dois la joie de vivre et l'espérance, le beau et le doux, le bonheur et le respect, toi qui est un exemple de force et de courage, merci d'être toujours à mes côtés, mon plus grand plaisir aujourd'hui est que toi tu sois satisfaite et contente de ce que vous avez fait de moi papa et toi.

A mon bien aimé BILLEL, lui qui n'a cessé de m'encourager, et me réconforté ne demandant en retour que ma réussite, qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude, et de toute ma reconnaissance pour son soutien sans faille, aussi bien matériel que moral.

A mes deux petites pépites, AYA, et OUAIS, deux trésors et don de dieu qui ont donné gout à ma vie.

Cette dédicace va également à mon unique frère TAREK, qui m'a toujours rassuré de bienveillance et ses petits soins, tu es devenu un grand homme de valeur, je t'aime mon frère.

A ma belle-famille : beaux-parents, belles-sœurs, et beaux-frères.

A toutes mes amies : ALIA, IKRAM, KHAWLA, LYDIA, RANIA, SARA, SANA.

A toute la famille ZEBIRI, et à tous les miens.....

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de plusieurs années de recherches qui ont été pour moi un engagement vis-à-vis de ma propre personne.

Quant à son élaboration je pense à :

Ma directrice de thèse Mademoiselle **DOUFNOUNE RACHIDA** pour m'avoir non seulement proposé le thème de cette étude, mais également pour m'avoir encadré et suivi de près, ne ménageant aucun effort pour me guider, me conseiller et m'assister, Je vous prie Professeur de trouver ici l'expression de ma sincère gratitude et de mon profond respect. Par votre gentillesse et votre disponibilité, vous forcez l'admiration, Je suis toujours ravie de travailler en votre compagnie.

Je ne saurais oublier d'exprimer ma profonde gratitude et ma vive reconnaissance au Directeur de l'**Unité de Recherche des Matériaux Emergents (URMES)**, de m'avoir si bien accueilli dans son unité de recherche et d'avoir mis à ma disposition tout ce dont j'avais besoin.

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ensemble des membres du jury pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail. Je vous exprime toute mon estime et ma considération, à vous ainsi qu'à tous les enseignants qui nous ont formés depuis la première année.

J'adresse toute ma gratitude, et ma reconnaissance à monsieur le président du jury, Monsieur **BENANIBA TAHAR**, Professeur à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif), merci d'avoir accepté de siéger à ce jury de thèse. Veuillez trouver dans ce travail, le témoignage de mon respect et de ma considération.

Mes remerciements les plus chaleureux à Madame **AOUACHRIA KARIMA**, Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif), d'avoir accepté d'être l'examinatrice de ce travail de thèse.

Je remercie également Monsieur **ROUABAH FARID**, Professeur à l'Université Ferhat-Abbas (Sétif), et Monsieur **DADACHE DERRADJI**, Enseignant à l'Université de Bordj Bou Arreridj, pour toute l'attention qui a fait preuve en examinant cette thèse et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury.

D'un point de vue technique et scientifique je ne pourrais omettre de remercier grandement **RIAH FARID**, Professeur à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif) pour son aide précieuse, Merci de m'avoir fait bénéficier de votre savoir, votre expérience et votre rigueur à travers la qualité de vos enseignements.

Je tiens également à les remercier pour toutes les remarques et discussions constructives

A Monsieur **BOURZAMI RIADH**, Enseignant à l'Université de Ferhat-Abbas (Sétif), et membre au sein de notre laboratoire, Son contact a d'ailleurs été très enrichissant tant au niveau humain qu'au niveau de mon travail. Il peut être assuré de mon sincère respect et de ma profonde gratitude. Je vous suis sincèrement reconnaissante.

Enfin, je tiens à ajouter une pensée amicale à tout le personnel de l'unité de recherche : ingénieurs, et techniciens et spécialement : Madame **ABID ILHEM**, pour sa disponibilité et son aide inestimable.

Pour finir, mes remerciements sans limites vont à mes **PARENTS** qui m'ont donné la chance d'arriver jusqu'ici, à mon **EPOUX** qui a supporté mon stress, mes mauvaises humeurs, et mes moments les plus difficiles, durant toute cette période.

SOMMAIRE GÉNÉRAL

DÉDICACES	i
REMERCIEMENTS.....	ii
SOMMAIRE GÉNÉRAL.....	iv
LISTE DES FIGURES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
SIGLES ET ACRONYMES	xii
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

Chapitre I L'oxyde de graphène

I.1	Introduction	5
I.2	Du carbone aux carbones	5
I.3	Les allotropes du carbone	6
I.3.1	Carbone amorphe	6
I.3.2	Carbone cristallin	6
I.3.3	Le graphite	8
I.4	Du graphite à l'oxyde de graphène	9
I.4.1	Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite	11
I.5	Techniques d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène	14
I.6	Terminologie et Structure de l'oxyde de graphène	15
I.7	Propriétés de l'oxyde de graphène	19
I.8	Stabilité thermique de l'oxyde de graphène.....	19
I.9	Techniques de caractérisation du graphite et de l'oxyde de graphène.....	20
I.9.1	Analyses spectroscopiques	20
I.9.2	Analyses microscopiques	24
I.10	Applications potentielles de l'oxyde de graphène.....	26
	Conclusion	28

Chapitre II Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène

II.1	Introduction	29
II.2	Approche non-covalente de l'oxyde de graphène.....	30
II.3	Approche Covalente.....	31
II.3.1	Réaction d'addition des radicaux au graphène (Diazotation)	32
II.3.2	Réaction de cycloaddition	33

II.3.3	Réaction d'ouverture de cycle	33
II.3.4	Estérification isocyanates	34
II.3.5	Réaction d'amidation (acylation)	35
II.4	Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par les silanes	36
II.4.1	Différentes voies de fonctionnalisation.....	36
II.4.2	Mode d'action des silanes	38
II.4.3	Autres facteurs influençant les réactions de silanisation	41
II.5	Exfoliation et réduction chimique de l'oxyde de graphène	42
Conclusion		44

Chapitre III

Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

III.1	Introduction	45
III.2	Mélanges de polymères immiscibles et procédés de compatibilisation.....	46
III.2.1	Développement de la morphologie des mélanges polymériques	46
III.2.2	Stratégie de compatibilisation des mélanges polymériques.....	49
III.2.3	Consécration de l'effet de la compatibilisation	51
III.3	Les mélanges polypropylène/élastomères (TPO)	54
III.3.1	Les mélanges polypropylène/copolymère éthylène-acétate de vinyle (PP/EVA)	56
III.3.2	Incompatibilité des mélanges (PP/EVA)	59
III.3.3	Morphologie des mélanges PP/EVA.....	59
III.3.4	Propriétés des mélanges PP/EVA.....	60
III.3.5	Compatibilisation des mélanges PP/EVA	63
III.4	Les nanocomposites	64
III.4.1	Les nanocharges	64
III.4.2	Intérêt du renforcement par les nanocharges	66
III.5	Les nanocomposites à base de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène.....	66
III.5.1	Morphologie des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène	67
III.5.2	Propriétés des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène	74
Conclusion		84

Chapitre IV

Matériaux, méthodologie et techniques expérimentales de caractérisation

IV.1	Introduction	85
IV.2	Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques	85
IV.2.1	Polypropylène (PP)	85

IV.2.2	Copolymère d'éthylène acétate de vinyle (EVA)	86
IV.2.3	Graphite	87
IV.2.4	Amorceur radicalaire (DCP)	88
IV.2.5	Monomère de greffage	89
IV.2.6	Agents compatibilisants.....	93
IV.2.7	Réactifs d'oxydation du graphite en oxyde de graphène et les agents de silanisation	93
IV.3	Stratégie de synthèse et d'élaboration des matériaux	97
IV.3.1	Synthèse de l'oxyde de graphène (GO).....	97
IV.3.2	Traitement par silanisation des nanoparticules de GO.....	97
IV.3.3	Préparation des agents compatibilisants	100
IV.3.4	Elaboration des mélanges nanocomposites	100
IV.4	Différentes techniques de caractérisations	102
IV.4.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	102
IV.4.2	Spectroscopie RAMAN	102
IV.4.3	Diffraction des rayons X (DRX)	103
IV.4.4	Microscopie à force atomique (AFM)	103
IV.4.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	104
IV.4.6	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	104
IV.4.7	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	105
IV.4.8	Propriétés mécaniques en traction et résistance à l'impact	105
Conclusion	108

Chapitre V Discussion des résultats

V.1	Introduction	109
V.2	Caractérisation de l'oxyde de graphène et ses dérivés silanisés	110
V.2.1	Analyses microscopiques MEB et AFM.....	110
V.2.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	112
V.2.3	Spectroscopie Raman	118
V.2.4	Diffraction des rayons-X (DRX)	119
V.2.5	L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/DTG)	120
V.3	Caractérisation des agents compatibilisants synthétisés	122
V.4	Caractérisation des mélanges et des nanocomposites.....	123
V.4.1	Propriétés mécaniques.....	123
V.4.2	Propriétés thermiques	134
V.4.3	Propriétés structurales et microstructurales	141
Conclusion	151

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1	Les principaux allotropes de l'atome de carbone	7
Figure I.2	Structure du graphite	8
Figure I.3	Historique du Développement de la structure du graphite au graphène	10
Figure I.4	Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite naturel.....	11
Figure I.5	Développement des méthodes de synthèse du graphène avec le temps.....	14
Figure I.6	Exfoliation de l'oxyde de graphène à partir du graphite	15
Figure I.7	Spectre ATR-FTIR pour : a) graphite brut, b) oxyde de graphite (GO), et c) graphène partiellement réduit (prGO)	21
Figure I.8	Spectroscopie Raman du GO et la poudre du GO réduit	22
Figure I.9	Spectres DRX du graphite et de l'oxyde de graphène	22
Figure I.10	Spectre XPS des feuillets de l'oxyde de graphène.....	23
Figure I.11	Tracé des courbes ATG : a) graphite vierge, b) GO, c) prGO.....	24
Figure I.12	Image AFM illustrant la taille des feuillets de Graphène	24
Figure I.13	Micrographes MEB des différentes compositions : (a) graphite, (b-d) le GO sur une feuille de carbone, (e-f) GO réduit chimiquement (rGO)	25

Chapitre II

Figure II.1	Fonctionnalisation et applications du graphène et ses dérivés.....	30
Figure II.2	les différentes possibilités des modifications non-covalentes de l'oxyde de graphène	31
Figure II.3	Mécanisme d'addition radicalaire de sels diazonium.....	32
Figure II.4	Illustration schématique de la fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène par réaction d'ouverture de cycle	34
Figure II.5	Exemple de réaction d'estérification sur le feuillet du GO le rendant moins hydrophile	35
Figure II.6	Réaction de fonctionnalisation covalente par voie d'amidation sur le site du GO	36
Figure II.7	Schéma général représentatif de l'adsorption physique d'un substrat à la surface du GO	37
Figure II.8	Schéma général représentatif de l'adsorption chimique d'un substrat à la surface du GO	37
Figure II.9	Représentation schématique du greffage covalent des molécules du substrat sur la surface du GO	38
Figure II.10	Mécanisme simplifié de l'hydrolyse d'un silane en milieu acide (OR : groupement alcoyle et Y un groupement organofonctionnel)	39
Figure II.11	Mécanisme simplifié de l'hydrolyse d'un silane en milieu basique d'un organoalcoxysilane. ..	39
Figure II.12	Différentes voies d'hydrolyse et de condensation des organosilanes.....	40
Figure II.13	La voie de la réduction du GO par l'hydrazine avec et sans défauts structuraux.....	43
Figure II.14	Mécanisme de la réduction chimique du GO à partir de l'hydrazine.....	44

Chapitre III

Figure III.1	Morphologies types de mélanges de polymères immiscibles : a) Nodulaire, b) Lamellaire, et c) Co-continue (type fibrillaire)	47
Figure III.2	Evolution de la morphologie en fonction de la composition.....	48
Figure III.3	Phénomènes de rupture des gouttes et coalescence	50
Figure III.4	Réactions chimiques de compatibilisation rencontrés après l'ajout de produits chimiques à bas poids moléculaire.....	51
Figure III.5	Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence	52
Figure III.6	Schéma illustratif de compatibilisation par réactions chimiques.....	53
Figure III.7	Schéma illustratif de compatibilisation par réactions physiques	54
Figure III.8	Mécanisme de polymérisation catalytique de Zeigler Natta du polypropylène	57
Figure III.9	Synthèse du Poly(éthylène-acétate de vinyle).....	58
Figure III.10	Micrographes de différentes compositions de PP/EVA a) 80/20 ; b) 60/40 ; c) 40/60	60
Figure III.11	Viscosité en solution du : PP (O), EVA (◊), et du mélange PP/EVA à différentes fractions en poids (%) : 10 (▲), 20 (□), 30 (▼), 40 (x).....	61
Figure III.12	Endothermes de fusion du : mélange PP/EVA, EVA pur, et l'EVA trempé dans le liquide nitrogène.....	61
Figure III.13	Courbes contrainte-déformation du : a) PP, et de l'EVA purs avec leurs mélanges, b), et c) PP/EVA (40/60) (20/80), à 0°, (-15°), et (-30°C) successivement	62
Figure III.14	Micrographes des mélanges PP/EVA à 60/40 : a) non compatibilisé, b) compatibilisé ; et le PP/EVA à 50/50 : c) non compatibilisé, d) compatibilisé	63
Figure III.15	Structure d'un nanocomposite	64
Figure III.16	Images de microscopie optique des composites PVC/GO (a, b) PVC pur (c, d) 0,5 (e, f), 1 (g, h), 1,5 (i, j), 2 % en poids (k, l) de GO	68
Figure III.17	Images AFM 3D des composites PVC/ GO (a) PVC pur, (b) 0,5, (c) 1, (d) 1,5, (e) 2, (f) 2,5 % en poids	68
Figure III.18	Images MET d'un film composite PVC/GO avec 2,5 % en poids de GO	69
Figure III.19	Représentation schématique de l'interaction entre le PVC et le GO	69
Figure III.20	Illustration schématique des différentes étapes de fonctionnalisation du GO.....	70
Figure III.21	Images TEM (a) de la section ultramince et image SEM (b) de la surface fracturée par cryogénie d'un nanocomposite en PP (avec une teneur en fGO de 1 %). Image MEB agrandie (c) de la zone rectangulaire sélectionnée en (b)	71
Figure III.22	Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/GO et (c) PVC/EVA/EVA-g-OH/GO.....	72
Figure III.23	Micrographies SEM de (a) PP/PB-1/rGO/PP-g-AA, (b) PP/PB-1/SF-rGO/ PP-g-AA, (c) PP/PB-1/SA-rGO/PP-g-AA et (d) PP/PB-1/SAC-rGO/PP-g-AA	73
Figure III.24	Effets du taux de rGO et des agents compatibilisants sur la contrainte et le module de Young des nanocomposites.....	77
Figure III.25	Thermogrammes ATG du PVC vierge et du nanocomposite PVC/GO	78
Figure III.26	Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux de GO.....	79
Figure III.27	Indice de fluidité du : PP (Fo), PP/PB-1 (F1), PP/PB-1/PP-g-AA (F2), PP/PB-1/rGO (F3), PP/PB-1/rGO/PP-g-AA (F4), PP/PB-1/SF-rGO (F5), PP/PB-1/SA-rGO (F6), PP/PB-1/SAC-rGO (F7), PP/PB-1/SF-rGO/PP-g-AA (F8), PP/PB-1/SA-	

	rGO/PP-g-AA (F9), PP/PB-1/SAC-rGO/PP-g-AA (F10)	81
Figure III.28	Courbe couple-temps du PVC (E2), PVC/EVA (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)	82
Figure III.29	Chemin tortueux" créé par des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans une matrice polymère.....	83

Chapitre IV

Figure IV.1	Structure du PP.....	85
Figure IV.2	Structure chimique de l'éthylène acétate de vinyle	86
Figure IV.3	Structure en feuillets du graphite.....	87
Figure IV.4	Structure du peroxyde de dicumyle	88
Figure IV.5	Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle	89
Figure IV.6	Structure de l'anhydride maléique.....	90
Figure IV.7	Structure du butane 1,4-diol	91
Figure IV.8	Structure de l'acide butane 1,4-dicarboxylique.....	91
Figure IV.9	Structure du butane 1,4-diamine.....	92
Figure IV.10	Structure du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane.....	95
Figure IV.11	Structure du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane	96
Figure IV.12	Schéma illustratif de l'oxydation du graphite en oxyde de graphène	98
Figure IV.13	Schéma illustratif de la silanisation des nanoparticules de l'oxyde de graphène par le GPTMS.....	99
Figure IV.14	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction.....	106
Figure IV.15	Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de résistance au choc.....	107

Chapitre V

Figure V.1	Images MEB de : (a) graphite brut, (b) GO, (c) GPTMS-GO et (d) MPTMS-GO.....	111
Figure V.2	Images AFM de : (a) graphite brut, (b) GO, (c) GPTMS-GO et (d) MPTMS-GO	113
Figure V.3	Spectres IRTF de : (a) Graphite pur, (b) Graphène Oxydé (GO).....	114
Figure V.4	Spectres IRTF de : (a) Oxyde de Graphène (GO), (b) Silane pur (GPTMS), (c) GPTMS-GO.....	115
Figure V.5	Spectres IRTF de : (a) Oxyde de Graphène (GO), (b) Silane pur (MPTMS), (c) MPTMS-GO.....	116
Figure V.6	Spectres Raman de : (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et (d) MPTMS-GO	119
Figure V.7	Représentation schématique de la formation du GO et de la réaction des groupes fonctionnels oxygènes à la surface du GO avec les groupes silanols du GPTMS et de l'MPTMS	117
Figure V.8	Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et (d) MPTMS-GO	120
Figure V.9	Thermogrammes ATG/DTG de: (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et (d) MPTMS-GO	121
Figure V.10	Spectres IRTF dans les gammes de $360-3200\text{ cm}^{-1}$, et $2000-1550\text{ cm}^{-1}$ de : a) PP, (b) PP-g-MAH, (c) PP-g-OH, (d) PP-g-COOH, et (e) PP-g-NH ₂	124
Figure V.11	Illustration schématique des réactions de greffage possibles entre les groupes fonctionnels du 1,4-butanediol, de l'acide 1,4-butanedicarboxylique et de la 1,4-butanediamine et les groupes anhydrides du PP-g-MAH.....	125

Figure V.12	Propriétés mécaniques du mélange : (C1) PP/EVA, et des nanocomposites, (C2) PP/EVA/GO, (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, et (C4) PP/EVA/MPTMS-GO	129
Figure V.13	Propriétés mécaniques des nanocomposites : (C2) PP/EVA/GO, (C5) PP/EVA/GO/PP-g-OH, (C6) PP/EVA/GO/PP-g-COOH, et (C7) PP/EVA/GO/PP-g-NH ₂	129
Figure V.14	Représentation schématique des réactions chimiques typiques se produisant entre les groupes glycidoxy des molécules de GPTMS greffées sur la surface de GO et l'acide carboxylique ainsi que les groupes amino dans les PP-g-COOH et PP-g-NH ₂ respectivement.....	131
Figure V.15	Propriétés en traction des nanocomposites : (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, (C8) PP/EVA/GPTMS GO/PP-g-OH, (C9) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, (C10) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂ , (C4) PP/EVA/MPTMS-GO, (C11) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH, (C12) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH, et (C13) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH ₂	133
Figure V.16	Résistance au choc des différentes compositions de : (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, (C8) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (C9) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, (C10) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂ , et (C4) PP/EVA/MPTMS-GO, (C11) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH, (C12) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH, et (C13) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH ₂	135
Figure V.17	Thermogrammes ATG/DTG de : (a) PP pur, (b) mélange PP/EVA, et des nanocomposites (c) PP/EVA/GO, (d) PP/EVA/ GPTMS-GO, et (e) PP/EVA/MPTMS-GO.	136
Figure V.18	Thermogrammes ATG/DTG des nanocomposites : (a) PP/EVA/GPTMS-GO, (b) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (d) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	137
Figure V.19	Thermogrammes DSC de : (a) PP, (b) PP/EVA, (c) PP/EVA/GO, (d) PP/EVA/GPTMS-GO, (e) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (f) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (g) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂ . (A) Courbes de chauffage et (B) courbes de refroidissement.....	141
Figure V.20	Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) PP pur, et (b) mélange PP/EVA.....	142
Figure V.21	Spectres de diffraction des rayons-X dans la gamme de 2-10° et 10-40° (2θ) de : (a) PP/EVA/GO, (b) PP/EVA/GPTMS-GO, (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (d) PP/EVA/GPTMS -GO/PP-g-COOH, et (e) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	143
Figure V.22	Images MEB de : (a) PP, et mélange (b) PP/EVA	146
Figure V.23	Images MEB de nanocomposites a) PP/EVA/GO, et b) PP/EVA/GPTMS-GO.....	148
Figure V.24	Images MEB de nanocomposites (a) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (b) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, and (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	149

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre III

Tableau III.1	Propriétés de traction et résistance à l'impact du PP vierge, ses mélanges et nanocomposites PP/PB-1 non compatibilisés et compatibilisés avec le PP-g-AA.....	76
----------------------	--	-----------

Chapitre IV

Tableau IV.1	Principales propriétés du polypropylène.....	86
Tableau IV.2	Principales propriétés de l'éthylène acétate de vinyle.....	87
Tableau IV.3	Caractéristiques physiques et chimiques du graphite	88
Tableau IV.4	Caractéristiques physico-chimiques du dicumyle de peroxyde	89
Tableau IV.5	Caractéristiques physico-chimiques de l'Anhydride Maléique	90
Tableau IV.6	Caractéristiques physico-chimiques du butane 1,4-diol	91
Tableau IV.7	Caractéristiques physico-chimiques de l'acide butane 1,4-dicarboxylique.....	92
Tableau IV.8	Caractéristiques physico-chimiques du butane 1,4-diamine.....	93
Tableau IV.9	Récapitulatif des différents monomères de greffage et des agents compatibilisants utilisés.....	94
Tableau IV.10	Caractéristiques physico-chimiques du γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane	95
Tableau IV.11	Caractéristiques physiques et chimiques du γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane.....	96
Tableau IV.12	Récapitulatif des différentes compositions, et codes des mélanges et des nanocomposites préparés.....	101

Chapitre V

Tableau V.1	Propriétés de la résistance à la traction, et au choc des différentes compositions : PP, PP/EVA, PP/EVA/GO	127
Tableau V.2	Datas de DSC des nanocomposites : PP, PP/EVA, PP/EVA/GO, et de leur mélanges compatibilisés	140
Tableau V.3	Datas de DRX du GO, GPTMS-GO, PP/EVA/GO, PP/EVA/GPTMS-GO et de leurs nanocomposites compatibilisés	145

SIGLES ET ACRONYMES

A.

Å	Angstrom
ABS	Acrylonitrile butadiène styrène
AFM	Microscope à force atomique
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ATG	Analyse thermogravimétrique

C.

C	Celsius
CC	Chlorure cyanurique
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur

D.

DCP	Peroxyde de dicumyle
DDA	Dodécylamine
DEM	Maléate de diéthyle
DMA	Diméthylacétamide
DMF	N, N-diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons-X
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Dérivés d'Analyse thermogravimétrique

E.

EG	Ethylène glycol
EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
EPR	Caoutchouc de l'éthylène propylène
EVA	Ethylène-acétate de vinyle

G.

GO	Oxyde de graphène
GPa	Giga pascal
GMA	Méthacrylate de glycidyle
GPTMS	Glycidoxypropyltriméthoxysilane

I.

I_D/I_G	Rapport de l'intensité de la bande D à la bande G
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ISO	International organization for standardization

M.

MAPP	Polypropylène greffé à l'anhydride maléique
MAH	Anhydride maléique
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
MET-HR	Microscopie électronique en transmission à haute résolution
MPa	Méga pascal
MPTMS	Mercaptopropyltriméthoxysilane

N.

NBR	Nutadiène acrylonitrile
nm	Nanomètre
NMP	N-méthylpyrrolidone
NPs	Nanoparticules
NR	Caoutchouc naturel

O.

OGV	Oxyde de graphite vierge
------------	--------------------------

P.

PAA	Polyallylamine
PB	Polybutadiène
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
PPD	P-phénylène diamine
PVA	Polyvinyle alcool
PVC	Polychlorure de vinyle

R.

rGO	Oxyde de graphène réduit
------------	--------------------------

S.

SEBS	styrène-éthylène-butylène-styrène
SERS	Surface enhanced raman scattering

T.

T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
THF	Tétrahydrofurane
TPa	Téra pascal

TPO Élastomères thermoplastiques

U.

UV Ultraviolet

V.

VA acétate de vinyle

X.

Xc Distribution de la taille moyenne des nanoparticules

XPS Spectrométrie photoélectronique-X

Introduction générale

Introduction générale

Le polypropylène (PP) est un thermoplastique de base de grand volume particulièrement populaire, en raison de son faible coût et de sa faible densité. Il présente d'excellentes caractéristiques, telles qu'une bonne résistance à la fatigue, une bonne résistance chimique, une bonne dureté, une résistance élevée à la flexion, une haute résistance la flamme, une bonne stabilité dimensionnelle et une bonne aptitude à la transformation par moulage par injection et l'extrusion. Cependant, le PP a une faible résistance au choc, en particulier à des températures inférieures à la température ambiante, ce qui limite son utilisation^{1,2}. Pour remédier à ce problème, l'industrie chimique a mis au point des techniques permettant de produire des matériaux à haute résistance au choc, par exemple en copolymérisant du propylène avec une faible fraction d'unités d'éthylène (4-15 % en poids)^{3,4}. Bien que la résistance aux chocs de ce type de matériaux soit améliorée, cette propriété n'est cependant pas assez élevée pour des applications plus larges en tant que plastique technique.

Ainsi, une approche potentielle a démontré qu'il est possible d'obtenir une meilleure résistance au choc en combinant le PP avec une phase élastomérique comme le butadiène-styrène (SBS), le copolymère séquencé styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), le terpolymère d'éthylène-propylène-diène (EPDM), le caoutchouc naturel (NR), le caoutchouc nitrile-butadiène (NBR), ou copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)^{5,6,7}. Malheureusement, cette stratégie est quelque peu limitée, en raison d'une forte baisse de la résistance et de la rigidité, qui s'accompagne généralement d'une augmentation significative de la ténacité.

¹J.A. Brydson, « *Plastics Materials* », 5th edition London, Mid-County Press, Inc, 1989.

²N. Stumberger, A. Gospocic, C. Bratulic, « *Polymeric materials in automobiles* », Promet Traffic Traffico, 17, 149-160, 2005.

³B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, J. B. Vander Sande, « *Rubber-toughening in polypropylene* », Jorنال of Applied Polymer Science, 30, 2485-2504, 1985

⁴J.Z. Liang, Li. RKY, « *Rubber toughening in polypropylene: A review* », Jorنال of Applied Polymer Science, 77, 409-417, 2000.

⁵J. Banerjee, P. Soliya, M.B. Pallavi, P. Mukhopadhyay, S. Bandyopadhyay, D. Chakrabarty, K. Dutta, « *Impact modification of isotactic polypropylene with ethylene-propylene diene monomer rubber* » Polymer Process, 31, 188-197, 2016.

⁶Da Silva ALN, Tavares MIB, DP Politano, FMB Coutinho, MCG Racha, « *Polymer blends based on polyolefin elastomer and polypropylene* », Jorنال of Applied Polymer Science, 66, 2005-2014, 1997.

⁷N. Stumberger, A. Gospocic, C. Bratulic, « *Polymeric materials in automobiles* », Promet Traffic Traffico, 17, 149-160, 2005.

Pour obtenir une combinaison appropriée des qualités de rigidité et de ténacité dans les mélanges PP/élastomère, l'ajout d'un tiers composant, tel que des nanocharges inorganiques, a été largement étudiée. Jusqu'à présent, le carbonate de calcium, le talc, la nanosilice et la montmorillonite sont les charges nanométriques inorganiques les plus couramment utilisées pour augmenter la rigidité des mélanges PP/élastomère^{5,8,9}.

En outre, en raison de ses propriétés intrinsèques exceptionnelles, l'oxyde de graphène (GO) a suscité l'intérêt des chercheurs en matériaux au cours de la dernière décennie. En effet, le GO est une forme oxydée du graphène avec une variété de groupes fonctionnels liés à sa surface, tels que les groupes époxy (>O), carbonyle (C=O), carboxyle (COOH), hydroxyle (-OH) et phénol^{10,11}. Le GO est un nanomatériau soluble dans l'eau et est facilement exfoliable en raison de sa forte hydrophilie^{12,13}. Cependant, l'utilisation de nanoparticules de GO comme agents de renforcement ne convient pas aux polymères apolaires en raison de leur faible dispersibilité et de leur faible interaction chimique avec les chaînes de polymères.

Différentes approches physiques et chimiques ont été adoptées pour obtenir une dispersion homogène des nanoparticules de GO dans une matrice polymère. L'abondance des groupes fonctionnels oxygène attachés dans le plan de base et les bords des nanoparticules de GO font de ce matériau une plateforme très polyvalente pour la fonctionnalisation non covalente et covalente. La fonctionnalisation covalente du GO est l'une des stratégies permettant de fabriquer des nanocomposites polymères à base de GO et constitue une approche efficace pour améliorer les interactions interfaciales entre la matrice polymère et le renfort¹⁴.

⁸N. Gharzouli, R. Doufnoune, F. Riahi, S. Bouchareb, « *Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends* », Journal of Adhesion Science and Technology, 33, 445-467, 2019.

⁹G. Grestenberger, G. D. Potter, C. Grein, « *Polypropylene/ethylene-propylene rubber (PP/EPR) blends for the automotive industry: Basic correlations between EPR-design and shrinkage* », Express Polymer Letters, 8, 282-292, 2014.

¹⁰N. Mnif, V. Massardier, M. Jaziri, « *Influence of an ethylene-octene copolymer and pollutants in (PP/EPR) blends* », Journal of Applied Polymer Science, 104, 3220-3227, 2007.

¹¹R. Doufnoune, N. Haddaoui, « *Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites* », Journal of Polymer Research, 24, 138-154, 2017.

¹²M. Jaziri, N. Mnif, V. Massardier, H. Perier-Camby, « *Rheological, thermal, and morphological properties of blends based on poly(propylene), ethylene propylene rubber, and ethylene-1-octene copolymer that could result from end of life vehicles: effect of maleic anhydride grafted poly(propylene)* », Polymer Engineering & Science, 47, 1009-1015, 2007.

¹³Abreu FOMS, Forte MMC, S.A. Liberman, « *SBS and SEBS block copolymers as impact modifiers for polypropylene compounds* », Journal of Applied Polymer Science, 95, 254-263, 2005.

¹⁴W. Jiang, Liu CH, Z.G. Wang, , An LJ, H.J. Liang, J. BZ. iang, X.H. Wang, et H.X. Zhang, « *Brittle-Tough Transition in PP/EPDM Blends: Effects of Interparticle Distance and Temperature* », Polymer, 39, 3285-3288, 1998.

Des molécules de silane avec diverses fonctionnalités ont été utilisées avec succès pour modifier le GO. La structure de base des organosilanes est $R-(CH_2)_n-Si-X_3$, où "R" est un groupe alkyle, aryle ou un groupe organofonctionnel (vinyle, méthacryloxy, cycle époxy, cycle aromatique, amino, mercapto ; etc...) et "X" est un groupe alcoxy, acyloxy ou un groupe chloré. Ces composés ont la capacité de former une liaison forte entre la charge de renforcement et le polymère. La fonctionnalisation au silane favorise également la mouillabilité et empêche les interactions particule-particule, améliorant ainsi la facilité de mise en œuvre ainsi que les performances des matériaux nanocomposites^{15,16}.

Le **Chapitre premier** est dédié à une bibliographie générale sur le carbone, ses propriétés et ses formes allotropiques (graphite, diamant et fullerène). Dans un second lieu il a été discuté les différentes méthodes, et techniques de préparation de l'oxyde de graphène les plus communes tout en abordant le passage du graphite à l'oxyde de graphite. Une attention particulière a été accordée à la réactivité chimique du graphène et son dérivé oxydé.

Le **Chapitre deuxième** est consacré à une étude bibliographique sur les différentes approches de fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène. Un intérêt particulier a été porté à la fonctionnalisation chimique du GO par les organosilanes. Un bilan des travaux de recherche portant sur la fonctionnalisation du GO est également rapporté.

Le **Chapitre troisième** présente quelques notions sur la morphologie des mélanges, sont développés essentiellement les aspects théoriques et pratiques ainsi que les facteurs fondamentaux affectant la morphologie des mélanges. Ce chapitre donne aussi une synthèse bibliographique sur les nanocomposites. Il décrit l'intérêt de l'incorporation des charges inorganiques notamment l'oxyde de graphène sur les propriétés des élastomères oléfiniques, les diverses méthodes d'élaboration des nanocomposites et leurs propriétés

Le **Chapitre quatrième** expose les différents matériaux étudiés ainsi que leurs caractéristiques. Cette partie comporte également les protocoles de synthèse et de silanisation du GO, ainsi que la synthèse des compatibilisants et d'élaboration des mélanges et des nanocomposites. Dans le volet méthodologie expérimentale un retracé bien détaillé des diverses techniques d'analyses utilisées dans cette thèse est décrit avec simplicité et clarté en donnant aux travaux réalisés toute leurs valeurs scientifiques. r »

¹⁵ D.J. Elliott, « *Natural rubber-polypropylene blends* », in, S.K. De, A.K. Bhowmick (Eds.), *Thermoplastic elastomers from rubber-plastic blends*, Ellis Horwood Limit, England, 102-126, 1990.

¹⁶ A.J. Tinker, « *Preparation of polypropylene/natural rubber blends having high impact strength at low temperatures* », *Polym Commun*, 25, 325-326, 1984.

Le **Chapitre cinquième** est consacré à la présentation et la discussion des résultats trouvés dans les différentes parties de cette thèse. Nous tiendrons aussi à préciser l'influence de la modification de surface de la nanocharge utilisée dans ce travail ainsi que la présence de l'agent compatibilisant sur le processus de dispersion et les interactions à l'interface, et surtout sur les propriétés structurales, thermiques, mécaniques et morphologiques des différents matériaux élaborés.

A la fin de ces cinq chapitres nous terminerons par une conclusion générale et nous évoquerons les principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Chapitre I

L'oxyde de graphène

SOMMAIRE

I.1	Introduction.....	5
I.2	Du carbone aux carbones.....	5
I.3	Les allotropes du carbone.....	6
I.3.1	Carbone amorphe.....	6
I.3.2	Carbone cristallin.....	6
I.3.3	Le graphite.....	8
I.3.3.1	<i>Découverte et structure.....</i>	<i>8</i>
I.3.3.2	<i>Propriétés.....</i>	<i>8</i>
I.3.3.3	<i>Les différents types de graphite.....</i>	<i>9</i>
I.4	Du graphite à l'oxyde de graphène.....	9
I.4.1	Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite.....	11
I.4.1.1	<i>Méthode de Brodie.....</i>	<i>12</i>
I.4.1.2	<i>Méthode de Staudenmaier.....</i>	<i>12</i>
I.4.1.3	<i>Méthode de Hummers et Offeman.....</i>	<i>12</i>
I.4.1.4	<i>Méthode de Hummers modifiée.....</i>	<i>13</i>
I.5	Techniques d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène.....	14
I.6	Terminologie et Structure de l'oxyde de graphène.....	15
I.7	Propriétés de l'oxyde de graphène.....	19
I.8	Stabilité thermique de l'oxyde de graphène.....	19
I.9	Techniques de caractérisation du graphite et de l'oxyde de graphène.....	20
I.9.1	Analyses spectroscopiques.....	20
I.9.1.1	<i>Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)</i>	<i>20</i>
I.9.1.2	<i>Spectroscopie Raman.....</i>	<i>21</i>
I.9.1.3	<i>Diffraction des Rayons-X (DRX)</i>	<i>22</i>
I.9.1.4	<i>Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)</i>	<i>23</i>
I.9.1.5	<i>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</i>	<i>23</i>
I.9.2	Analyses microscopiques.....	24
I.9.2.1	<i>Microscopie à Force Atomique.....</i>	<i>24</i>
I.9.2.2	<i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM).....</i>	<i>25</i>
I.9.2.3	<i>Microscopie Electronique à transmission (MET).....</i>	<i>25</i>
I.10	Applications potentielles de l'oxyde de graphène.....	26
	Conclusion.....	28

Chapitre I

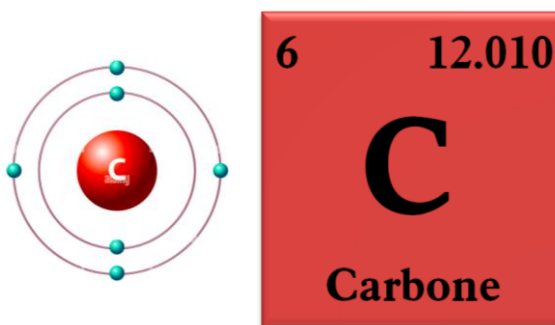
L'oxyde de graphène

I.1 Introduction

La présente étude, est consacrée en premier lieu pour un passage bibliographique sur la recherche menée jusqu'à ce jour sur l'oxyde de graphène, et ses propriétés, commençant par ses origines à savoir les premières molécules de formation, et leurs allotropes (carbone, graphite...etc.). Dans un second lieu nous discuterons les différentes méthodes, et techniques de préparation de l'oxyde de graphène les plus communes tout en abordant le passage du graphite à l'oxyde de graphite, sans oublier sa réactivité chimique.

I.2 Du carbone aux carbones

Tout au long de l'histoire de la terre, le carbone a évolué naturellement entre les océans, la biosphère, et l'atmosphère. Le carbone sous sa forme organique (hydrocarbure, charbon), ou minérale (graphite, diamant, carbonates)¹, est le 4^{ème} élément le plus abondant dans l'univers et le 15^{ème} le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il fait partie des familles du groupe A du tableau périodique de **Mendeleïev**² et se trouve dans la deuxième ligne du tableau. Il peut faire 4 liaisons chimiques et comprend 6 protons et 6 électrons.



Le carbone est unique dans ses propriétés chimiques parce qu'il forme un nombre de composants supérieurs au nombre résultant de l'addition de tous les autres éléments en combinaison les uns avec les autres, car le plus grand groupe de tous ces composants est celui constitué par le carbone et l'hydrogène. Bien que la classification ne soit pas stricte, le carbone forme une autre série de composés considérés comme inorganiques, dans un nombre nettement inférieur à celui des composés organiques.

¹P. Marteau, J. F. Labbé, «Fiche détaillée sur le graphite», rédigée en 2014, France, disponible en ligne sur : www.lasim.com, consulté le 16 Novembre 2022.

²J. Deferne, «Presque tout sur le carbone», rédigée en 2014, France, disponible en ligne sur : www.kasuku.ch, consulté le 16 Novembre 2022.

Le carbone élémentaire existe dans le monde minéral sous deux formes cristallines allotropiques bien définies : le diamant et le graphite, deux minéraux aux propriétés diamétralement opposées. L'arrangement des atomes au sein de la structure dépend des conditions de pression et de température dans lesquelles le minéral s'est formé.

Le diamant a besoin d'une énorme pression pour cristalliser alors qu'à faible pression le carbone se cristallise sous forme de graphite, ses propriétés physiques et chimiques dépendent de sa structure cristalline^{1,2}.

Le carbone élémentaire est une substance inerte, insoluble dans l'eau et dans les solvants organiques. À température élevée, il forme trois composants gazeux avec l'oxygène : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) et le suboxyde de carbone appelé encore dioxyde de tricarbone (C₃O₂).

I.3 Les allotropes du carbone

Dans la nature, le carbone existe sous trois formes allotropiques : amorphe, graphite et diamant². Cependant depuis plus de 100 ans, les chimistes s'efforcent à synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques. Parmi les plus connues, on retrouve le carbone amorphe, le graphite, le graphène, les fullerènes, les nanotubes de carbone et le diamant (Figure I.1). En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique³.

I.3.1 Le carbone amorphe

Le carbone amorphe est une forme du carbone qui ne possède pas de structure cristalline, ou autrement dit le constituant principale des charbons. Ces formes amorphes du carbone sont un mélange de sites à trois liaisons de type graphite ou à quatre liaisons de type diamant⁴.

I.3.2 Le carbone cristallin

Le diamant, et le graphite sont restés les deux seules formes représentant le carbone, jusqu'en 1985, où les chimistes **Curl**, **Kroto** et **Smalley** ont découvert les fullerènes, sorte de ballons de football formés d'une petite feuille de graphène enroulée sur elle-même lorsqu'on remplace

³M. Ayrat, Dimiev, S. Eigler, « *Graphene oxide : Fundamentals and applications* », première édition de SPI Global Pondicherry, Inde, 2017, disponible en ligne sur : www.lccn.loc.gov, consulté le 16 novembre 2022.

⁴F. Barthélémy, J.F. Labbé, J. C. Picot, « *Panorama 2011 du marché du graphite naturel* », rapport BRGM/R-P- 61339, France.

quelques hexagones par des pentagones, ces dernières ont été obtenues après avoir bombardé le graphite par le laser⁵.

Une feuille de graphène peut aussi être roulée comme une cigarette pour donner un nanotube de carbone, un nouveau type de structure nanométrique carbonée découverte en 1991 par le microscopiste Japonais **Iijima**. Tandis que le diamant se forme naturellement à partir du carbone présent dans les profondeurs de la terre comprises entre 150 et 200 kilomètres, mais il peut s'en former plus profondément. Pour que le carbone s'arrange en diamant, il faut des conditions de température et de pression particulièrement élevées : entre 1000 et 1500 °C et entre 4,5 et 6 GPa. Selon les estimations des chercheurs, les diamants se seraient formés il y a plus de 2,5 milliards d'années. Ils sont généralement inclus dans une lave rare, la kimberlite⁶.

Jusqu'à ce jour le graphène est la dernière nano-forme de carbone découverte par **Geim** et **Novoselov** en 2004 par exfoliation mécanique, ce feuillet bidimensionnel (2D) de carbone en forme de nid d'abeilles constitue la base de toutes les nano-formes allotropiques de carbone, obtenu à partir du graphite naturel, qui est en réalité des agrégats de cristallites : ces cristallites peuvent varier considérablement en taille et en orientation⁵.

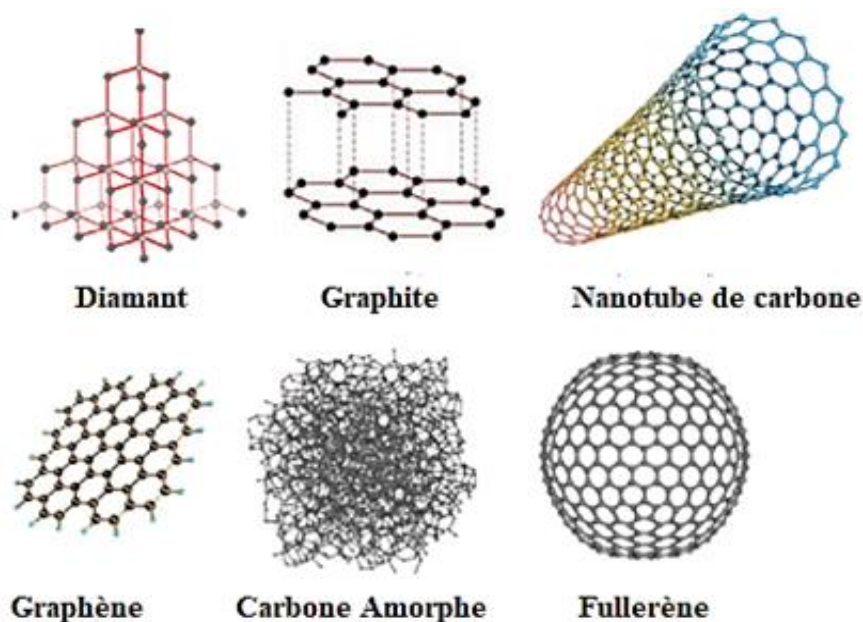


Figure I.1 : Les principaux allotropes de l'atome de carbone³

⁵**S. Bouchareb**, «Exploration de nouvelles voies de synthèse et d'élaboration de nanocharges hybrides d'oxyde de graphène : vers le développement de nouveaux matériaux composites aux propriétés spécifiques», Thèse de doctorat, en Matériaux Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2021.

⁶**C. L. Mantell**, «Carbon and graphite», Handbook, Interscience Publishers, New York, 1968.

I.3.3 Le graphite

A l'œil nu le graphite se présente sous forme d'une poudre noire très fine, il est considéré comme un matériau minéral⁵. Il a été utilisé depuis l'époque préhistorique comme colorant décoratif, ensuite depuis des siècles comme outil d'écriture et de dessin⁷.

I.3.3.1 Découverte et structure

Le graphite est la forme allotropique la plus connue de carbone découvert en 1789 par le géologue Allemand **Gottlob**⁸, sa structure a été identifiée par **Desmond** en 1924⁶.

Il est formé de feuillets hexagonaux où chaque atome de carbone est fortement lié à trois autres atomes sur un même plan et faiblement lié (type van der-Waals) avec les feuillets adjacents qui sont eux-mêmes composés de feuillets de graphène empilés, espacés d'environ 0.34 nm^{6,7}.

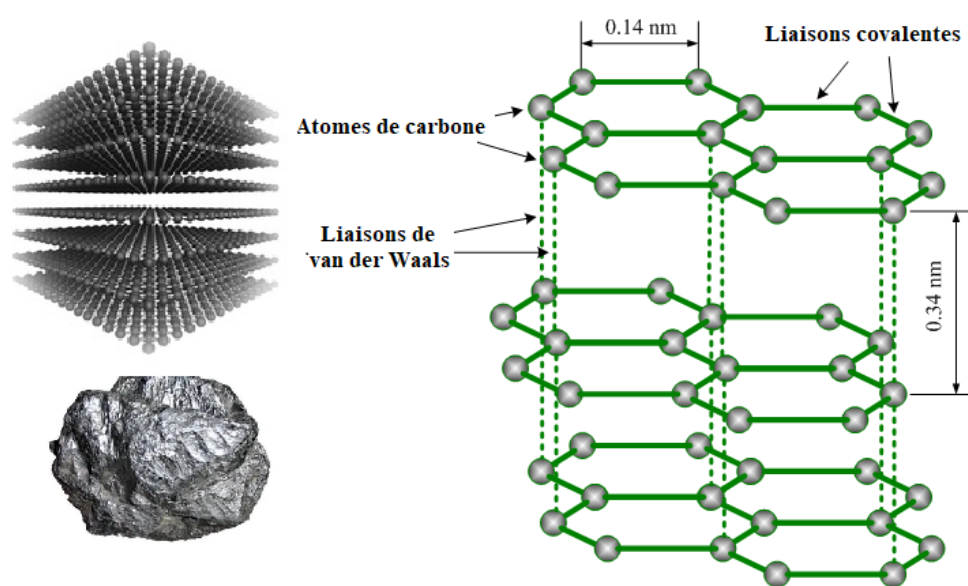


Figure I.2 : Structure du graphite⁶

I.3.3.2 Propriétés

Ce n'est qu'au milieu du 18^{ème} siècle qu'on a compris que le graphite était composé d'atomes de carbone. Ses propriétés physiques ont été intensément étudiées au milieu du 20^{ème} siècle, en raison de son utilité pour la technologie nucléaire.

⁷L. OTMANI, « Développement de nouvelles approches de fonctionnalisation chimique d'un minéral de structure lamellaire : vers la réalisation de nouveaux matériaux composites », Thèse de doctorat, en Matériaux Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2020.

⁸E. Garrido, « Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques », thèse de doctorat, Université Bordeaux, France, 2010.

Le graphite est opaque, noir à éclat submétallique⁷. Sa structure hexagonale compacte lui confère une propriété de métaux (conductivité thermique, et électrique, flexibilité), et non-métaux (cristallisation en feuillets, dureté anisotrope) lui assurent une large gamme d'utilisation de simple mine de crayon à l'industrie nucléaire. Il est relativement léger, il a un faible coefficient d'expansion thermique, notamment non toxique, sa densité varie entre 2,1 et 2,3⁴.

I.3.3.3 Les différents types de graphite

Le graphite naturel est formé par métamorphisme des composants carbonés organiques, à plus de 400 °C produisant :

- ✓ Du graphite dit « **Amorphe** » présent sous forme de fines particules. Il s'agit en réalité de graphite microcristallin, issu par métamorphisme modéré de charbon ou de schistes bitumineux (gisement du Mexique, Autriche, Corée)¹.
- ✓ Du graphite en paillettes « **Flaks** », le plus fréquent produit par métamorphisme intense. Ce graphite est disséminé ou forme des lentilles (jusqu'à 1 km de long et 20 m d'épaisseur), dans des marbres par exemples (gisement en Chine, Canada, Brésil).
- ✓ Du graphite en masse ou en « **Veines** », (de 1 cm à 1 m d'épaisseur), très pur > 90 % C), rare qui proviendrait de pétrole métamorphosé, exploité au Sri Lanka^{9,10}.

I.4 Du graphite à l'oxyde de graphène

Comme l'indique son nom, le graphène est apparenté au graphite de nos mines de crayon. La fabrication du graphène proposée par le groupe de Manchester utilise précisément la propriété du graphite qui nous permet d'écrire avec un crayon : le graphite de la mine consiste en des feuillets de graphène empilés et très faiblement liés entre eux, et ces feuilles restent alors accrochées à la surface lorsqu'on fait glisser le crayon sur le papier¹¹.

Le graphène est (historiquement) le membre le plus jeune de la famille graphitique ; l'aîné est certainement le graphite, dont la découverte date du 16^{ème} siècle mais qui a longtemps été pris pour une sorte de plomb, notamment en raison de son aspect brillant et « **Mou** »⁹.

⁹J.N Fuchs, M.O Goerbig, B. Plaçais, «Le graphène, Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon», Reflets de la physique N°25 pages 4-9, Avancée de la recherche, France.

¹⁰I. BOUAZIZ, «Composites hybrides organiques/inorganiques : stratégie d'élaboration et de modification chimique-impact sur les performances des matériaux», Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 2020.

¹¹S. Chergui, «Fabrication et biofonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux», Travail de recherche, Université du Québec à Montréal, Canada, 2018.

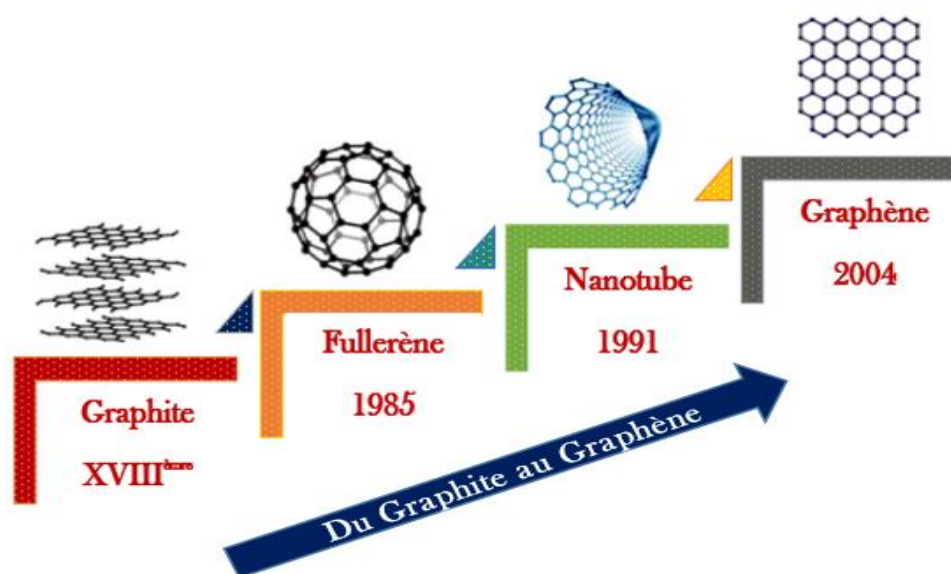


Figure I.3 : Historique du Développement de la structure du graphite au graphène⁷

La synthèse de l'oxyde de graphite nécessite l'utilisation du graphite naturel, ce matériau révolutionnaire découvert en 1555 en Angleterre près de Borrowdale dans un gisement bien que sa première utilisation fût 4000 ans avant¹².

Comme il est bien connu, la synthèse de l'oxyde de graphène (GO) se fait principalement par oxydation chimique du graphite naturel. Cette synthèse est d'un intérêt primordial depuis cinq ans⁹. 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 graphène¹¹.

Il existe essentiellement deux méthodes de synthèse, à savoir la méthode **Top down** et la méthode **Bottom up**. La méthode top down comprend la méthode Hummers et la méthode Hummers modifiée, qui est la méthode de synthèse la plus courante de ce dernier^{13,14}. La synthèse de l'oxyde de graphène est illustrée dans la Figure I.4¹³

¹² J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. V. D. Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, «Impermeable atomic membranes from graphene sheets», Nano Letters, 8, 2458-2462, 2008.

¹³ G. Chen, «Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique carbon », 4, 753-759, 2004.

¹⁴ J. Song, W. Xinzhi, Ch. Chang-Tang, « Preparation and characterization of graphene oxide », Journal of Nanomaterials, 276-143, 2014.

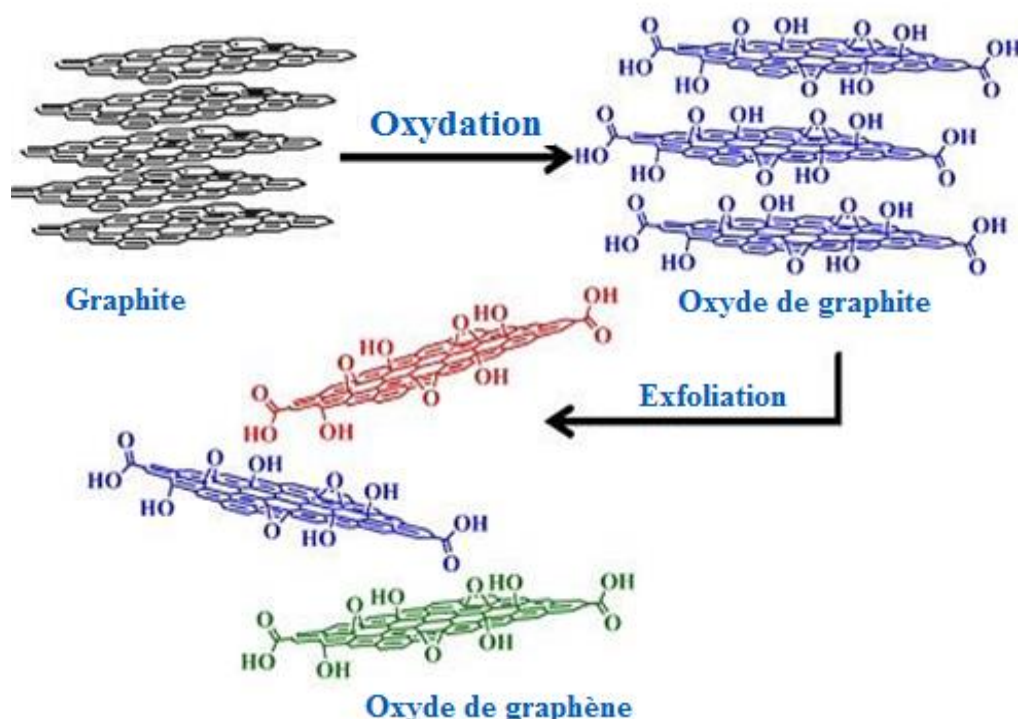


Figure I.4 : Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite naturel¹³

I.4.1 Méthodes de synthèse de l'oxyde de graphite

L'oxyde de graphite est composé d'empilement de feuillets d'oxyde de graphène, dont l'espace entre ces derniers est compris entre 6 et 10 Å¹⁵. Il a été préparé pour la première fois en 1859, par **Brodie**¹⁶. Des années plus tard, il a été produit par des méthodes alternatives développées par **Staudenmaier**¹⁷, ou **Hummers**¹⁸ et autres dans lesquelles le graphite est oxydé en utilisant des oxydants forts¹², afin d'obtenir un oxyde de graphite, un matériau hautement non conducteur et hydrophile¹⁰, qui par la suite deviendra un oxyde de graphène avec d'autres propriétés différentes¹².

L'oxyde de graphite, se compose d'un réseau à base de carbone ayant des propriétés amphiphiles par la présence de fonctions oxygénées sur les bordures (hydrophile) et un plan basal hydrophobe. Il présente aussi un large ratio surface/volume pouvant interagir avec d'autres molécules¹⁹.

¹⁵ H. Kim, «Graphene/polymer nanocomposites», *Macromolecules*, 16, 6515-6530, 2010.

¹⁶ B. C. Brodie, «On the atomic weight of graphite», *Philosophical transactions of the royal society of London*, 10, 249-259, 1859.

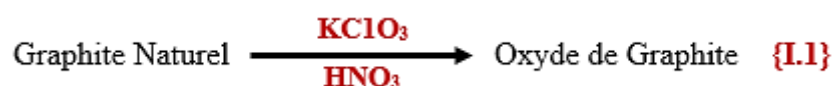
¹⁷ L. Staudenmaier, «Verfahren zur darstellung der graphitslure», *Berichte der Deutschen Gesellschaft Chemischen*, 2, 1481-1487, 1898.

¹⁸ W. S. Hummers, «Preparation of graphitic oxide», *Journal of the American Chemical Society*, 6, 1339- 1339, 1958.

I.4.1.1 Méthode de Brodie

La synthèse de l'oxyde de graphite remonte à 1859 quand **Brodie**, un chimiste anglais, a effectué des recherches sur l'oxydation du graphite dans le but d'en élucider la structure. Dès lors, il a utilisé un mélange de chlorate de potassium (KClO_3) à une suspension de graphite dans de l'acide nitrique fumant (HNO_3) pour effectuer l'oxydation du graphite¹⁰ {Eq. I.1}. Brodie a déterminé par analyse élémentaire que le produit était composé de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H), l'oxydation par cette voie atteint un seuil après 4 étapes, et la composition du C : H : O serait alors 61:2:37 respectivement¹⁹.

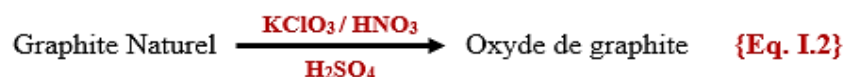
Aussi, **Brodie** a remarqué que le produit obtenu avait une plus grande masse, et était soluble dans l'eau pure ou basique, tandis qu'il avait tendance à flocculer en milieu acide. Pour cette raison, Brodie a donné le terme "acide graphique" pour faire référence à son matériel^{10,19}.



I.4.1.2 Méthode de Staudenmaier

Près de 40 ans après la découverte de Brodie, une autre méthode alternative voit le jour : la méthode de **Staudenmaier**, cette méthode plus améliorée que la méthode utilisée par **Brodie**. Staudenmaier est un chimiste allemand qui a utilisé la méthode de *Brodie* en gardant la procédure fondamentale et cela par l'ajout de l'acide sulfurique (H_2SO_4) pour acidifier le milieu et obtenir une bonne oxydation du graphite en ayant des propriétés similaires à l'oxyde de graphite obtenu par **Brodie**. Aussi, il a rajouté une plus grande quantité d'agent oxydant fort le chlorate de potassium (KClO_3) mélangé avec de l'acide nitrique (HNO_3) {Eq. I.2}.

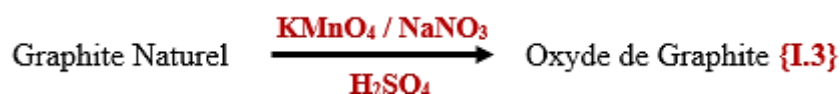
Le produit obtenu par *Staudenmaier* présente les mêmes propriétés à celui préparé par *Brodie* avec un ratio de C/O proche de 2¹⁷.



I.4.1.3 Méthode de Hummers et Offeman

L'accès à de nouvelles méthodes pour la synthèse du graphite oxydé est passé par une période de latence, car il fallait attendre encore 60 ans pour qu'une nouvelle méthode apparaisse après celle découverte par *Brodie*, il s'agit de la méthode de **Hummers** et **Offeman** en 1958¹⁸.

En comparaison avec les autres méthodes décrites précédemment, la méthode de **Hummers** et **Offeman** utilise un autre oxydant qui est le permanganate de potassium (KMnO_4) ainsi qu'un acide concentré qui est l'acide sulfurique (H_2SO_4). La démarche utilisée par **Hummers** et **Offeman** dans l'oxydation du graphite se différencie de celle de **Brodie** par la durée de la réaction ainsi que par les réactifs utilisés. De ce fait un autre produit, le peroxyde d'hydrogène est utilisé pour l'élimination des ions permanganate. Les trois méthodes décrites représentent les principales voies de synthèse avec quelques modifications de la procédure initiale du protocole¹⁹.



Dans les réactions qui se déroulent, l'entité qui semble jouer le rôle fondamental d'agent oxydant est l'heptaoxyde de dimanganèse (Mn_2O_7) formé suite aux interactions développées entre deux espèces présentes dans le milieu réactionnel, les ions tétraoxyde de manganèse (MnO_4^-), et le dioxyde de manganèse (MnO_2) :



I.4.1.4 Méthode de Hummers modifiée

Une des plus importantes modifications réalisées pour cette synthèse est celle qui a été proposée par **Marcano et al.**¹⁹, où ils ont remplacé le KClO_3 par l'acide phosphorique (H_3PO_4), avec une augmentation de la quantité du KMnO_4 , et la réalisation de la réaction dans un mélange 9/1 de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, qui améliorent l'efficacité du processus d'oxydation où le matériau produit a largement pu maintenir sa structure régulière avec un contrôle possible de la température de réaction, et un degré d'oxydation important. De plus, la nouvelle méthode ne génère pas de gaz toxique⁵.

En effet, H_3PO_4 est plus facile à utiliser et représente moins de danger par rapport aux autres réactifs et qui se combine bien avec le KMnO_4 pour avoir une excellente oxydation du graphite. En effet, l'utilisation de la méthode de synthèse de **Marcano** combinée avec la variation de la durée de la réaction, il a été possible de bien contrôler le niveau d'oxydation du graphite¹⁸. Les méthodes décrites dans la Figure I.5 représentent les principales voies d'oxydation du graphite¹⁹.

¹⁹ D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, J. M. Tour, «Improved synthesis of graphene oxide », American Chemical Society Nanotechnology, 8, 4806-4814, 2010.



Figure I.5 : Développement des méthodes de synthèse du graphène avec le temps¹⁷

I.5 Techniques d'exfoliation de l'oxyde de graphite en oxyde de graphène

L'exfoliation de l'oxyde de graphite en feuillets monoatomiques d'oxyde de graphène (GO) nécessite beaucoup d'énergie pour contrebalancer les forces d'adhésion qui lient les feuillets entre eux. L'exfoliation et la dispersion par ultrasons est une méthode très efficace, rapide et économique pour synthétiser et disperser l'oxyde de graphène à l'échelle industrielle.

Dans le but de contrôler la taille de GO nanofeuillets, le procédé d'exfoliation joue un facteur clé. L'exfoliation à ultrasons dans un milieu aqueux ou dans un solvant organique est la technique de délamination la plus utilisée pour la production de GO de haute qualité. Plusieurs solvants organiques ont été testés dans le but de réduire la taille des particules citons entre autres le N,N-diméthylformamide (DMF), la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) ou l'éthylène glycol (EG).

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour exfolier l'oxyde de graphite, il s'agit particulièrement de l'agitation mécanique ou magnétique. En effet, l'agitation mécanique constitue une voie alternative pour une exfoliation « douce » de l'oxyde de graphite en des nanofeuillets d'oxyde de graphène avec de grandes dimensions latérales et un large rapport d'aspect en comparaison avec les nanofeuillets produits via la sonication. Cependant, il a été rapporté que l'agitation magnétique peut exfolier le GO très lentement et avec un faible rendement²⁰.

²⁰Y. Zhang, Ma, H. L. Zhang, Q. j. Peng, Li. J. Zhai, Yu, Z. Z., « Facile synthesis of well dispersed graphene by γ -ray induced reduction of graphene oxide », Journal of Materials Chemistry, 26, 13064-13069, 2012.

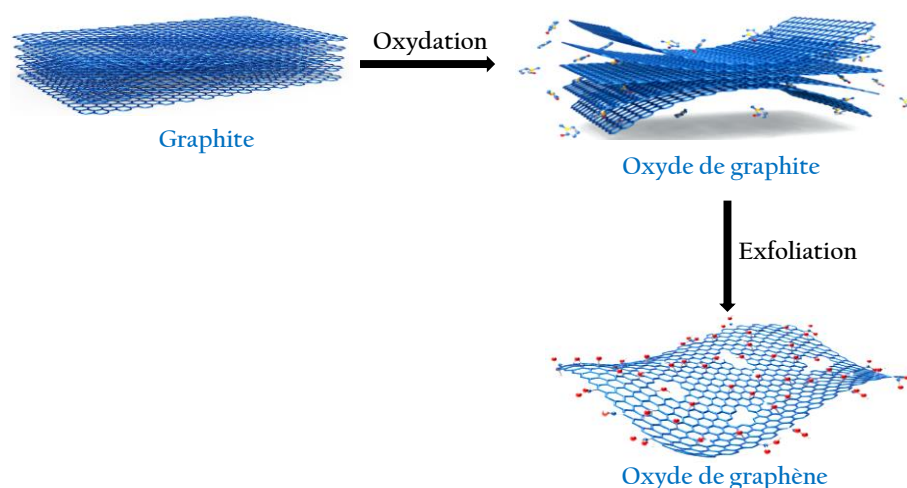


Figure I.6 : Exfoliation de l'oxyde de graphène à partir du graphite¹⁶

I.6 Terminologie et structure de l'oxyde de graphène

En s'appuyant seulement sur les propriétés électroniques, les deux chercheurs **Geim** et **Novoselov**²¹, ont proposé une certaine classification, où ils ont indiqué le concept de graphène, inclut toutes les formes de graphite de moins de 10 feuillets. Mais là ! Une confusion dans la nomenclature du GO s'impose, et plus précisément après l'apparition de ce nouveau type de matériau, donc il était nécessaire d'ajuster la terminologie d'autant plus que nous parlons d'un groupe de matériaux qui peut être similaire dans la structure mais il diffère fondamentalement par ses propriétés. Pour cela les deux chercheurs **Bianco** et **Wick**^{22,23}, ont proposé un ensemble de paramètres qui peut être adopté pour définir avec exactitude cette terminologie, ces paramètres incluent le nombre de couche, le rapport C/O, et les dimensions latérales. Selon cette approche, le graphène monocouche est le matériau épais d'un seul atome de carbone. Le graphène de quelques couches est le matériau composé d'une superposition de 2 à 5 feuillets de graphène, tandis que le graphène multicouche se compose de 5 à 10 couches de graphène. Les nanoplaquettes de graphite sont également constituées de feuillets de graphène mais leurs dimensions/épaisseur latérales sont supérieures à celles du graphène multicouche (plus de 10 couches, moins de 100 nm d'épaisseur). Enfin, le graphite exfolié est

²¹ A. K. Geim, K. S. Novoselov, « *The rise of graphene. In nanoscience and technology* », a collection of reviews from Nature Journals, 3, 11-19, 2010.

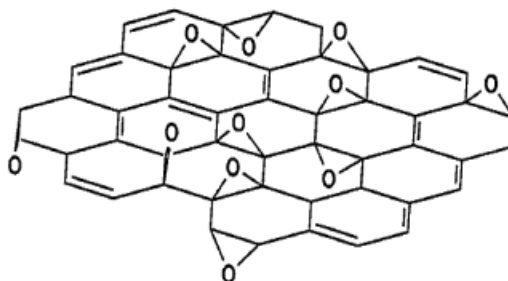
²² A. Bianco, H.M Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, J. Zhang, « *All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials* », Carbon, 65, 1-6, 2013.

²³ P. Wick, A. E. Louw-Gaume, M. Kucki, H. F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, A. Bianco, « *Classification framework for graphene-based materials* », Angewandte Chemie International Edition, 30, 7714-7718, 2014.

un matériau multicouche qui peut être préparé par exfoliation partielle du graphite et conserve son empilement de cristaux 3D. L'oxyde de graphite résulte de l'oxydation du graphite à l'aide d'agents oxydants puissants, tandis que l'oxyde de graphène provient de l'exfoliation de l'oxyde de graphite en utilisant diverses méthodes telle que la sonication. Le rapport C/O de GO est généralement de 2/1 à 4/1²⁴ et la même terminologie qui s'applique au nombre de couches dans le graphène peut être utilisée pour l'oxyde de graphène. De plus, le GO réduit (rGO) est un matériau où après un traitement de réduction, la teneur en oxygène est considérablement réduite, le rapport C/O peut atteindre 12/1^{5,25}.

En ce qui concerne la structure du GO, plusieurs modèles structuraux ont été proposés au cours des années précédentes. Malheureusement, jusqu'à présent, la structure du GO n'est toujours pas claire à cause de son caractère partiellement amorphe. Ceux-ci supposent la présence de divers groupes fonctionnels oxygénés dans le GO. Les groupes fonctionnels oxygénés ont été identifiés principalement sous forme de groupes hydroxyle et époxy, avec de plus petites quantités de carboxyle, carbonyle, phénol, lactone et quinone²⁶.

En 1939 **Hoffman et Holst**^{5,21}, ont suggéré un modèle composé de groupes époxy couvrant entièrement les plans basaux du graphite ayant une formule moléculaire nette de C_2O .

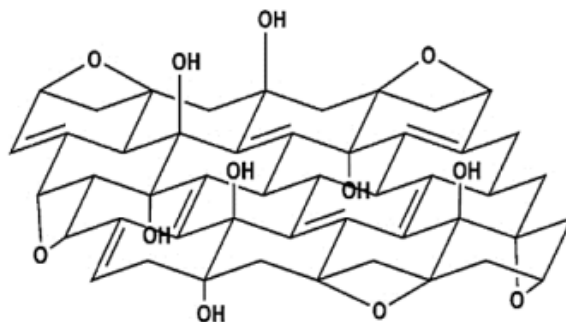


En 1946 **Ruess**^{7,20} a apporté quelques modifications au modèle de **Hoffman et Holst**. Il suggère une structure carbonée composée d'unités répétitives de type cyclohexane d'hybridation sp^3 . Le modèle incluait la présence d'éthers en position 1,3 uniquement sur le cyclohexane ainsi que des groupements hydroxyle en position 4 formant une structure régulière aux unités répétitives.

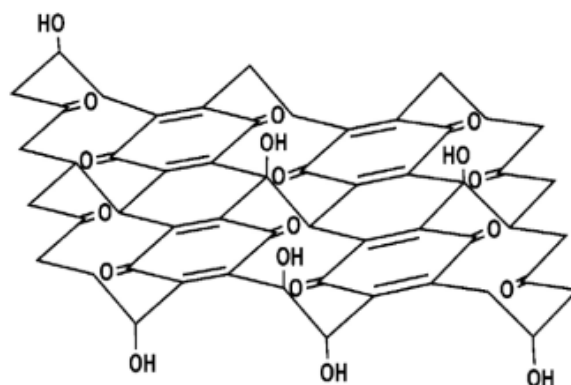
²⁴C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. D. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, R. M. Martín-Aranda, « Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization », Carbon, 11, 1585-1592, 1995.

²⁵H.C. Schniepp, Li, J. L, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, I. A. Aksay, « Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide », Journal of Physical Chemistry B, 17, 8535-8539, 2006.

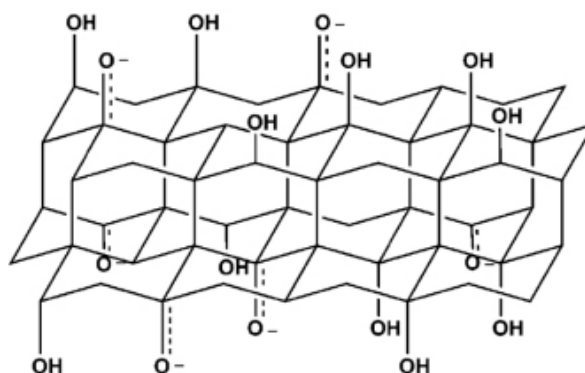
²⁶R. K. Singh, Kumar R. Rajesh, D. P. Singh, « Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications », RSC Advances, 6, 64993-65011, 2016.



En 1969 **Scholz et Boehm**²⁴ ont annulé la présence des groupes époxydes, et éther (C-O-C), qui a été supposée dans le modèle de **Ruess**, pour expliquer la nature des groupements oxygénés. Ce modèle considère qu'après oxydation, le squelette de la structure prend une certaine ondulation, d'où les fonctions cétones (C=O), et les groupements hydroxyles (OH), seront fixés sur le feuillet de façon régulière²⁷.



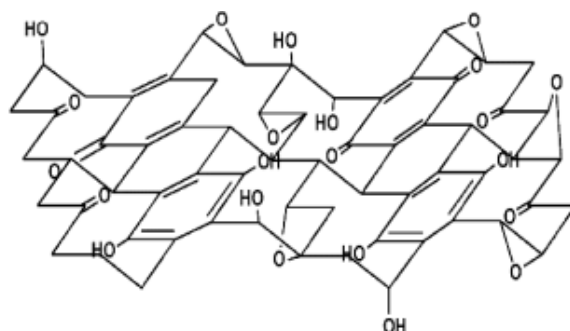
En 1994 **Nakajima-Matsuo**²⁸ propose un autre modèle reposant sur le lien covalent du type (C-C) d'hybridation sp^3 , de deux couches d'oxyde de graphène de façon perpendiculaire à la surface de ces derniers.



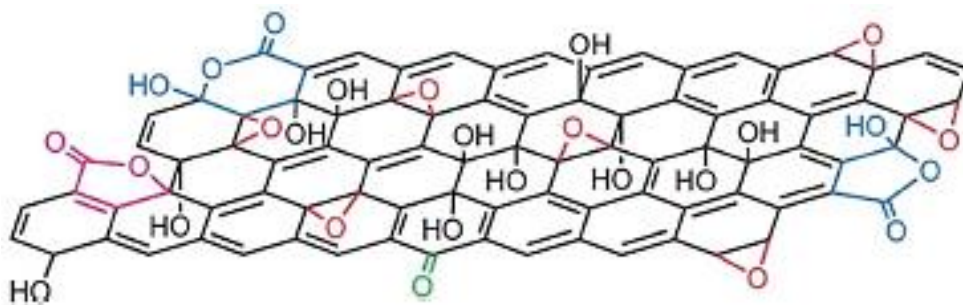
²⁷ Z. U. Khan, A. Kausar, H. Ullah, A. Badshah, W. U. Khan, « A review of graphene oxide, graphene buck paper and polymer/graphene composites: properties and fabrication techniques », Journal of Plastic Film & Sheeting, 4, 336-379, 2016.

²⁸ S. Stankovich, « Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide », Carbon, 5, 1558-1565, 2007.

En 2006 **Dékány**²⁸ a apporté des modifications sur les deux modèles précédents (**Ruess et Scholz-Boehm**), et a conduit à une mise en exergue de deux domaines distincts : des cyclohexanes en position trans liés et des rubans d'hexagones plats avec des doubles liaisons C=C et des groupes fonctionnels tels que OH tertiaire, 1,3-éther, cétone, quinone et phénol (aromatique diol). Ces dernières espèces expliquent l'acidité planaire observée du GO alors que les fonctions acides n'ont enregistré aucune présence dans ce modèle.



En 2018 **Lerf-Klinowsky**²⁸, ont proposé au départ un modèle basé sur une structure de carbone en hybridation sp^3 sur laquelle est distribué, de façon non identique, des régions composées de systèmes aromatiques planaires en alternance avec des systèmes de type cyclohexane fonctionnalisé par des groupements hydroxyle et époxyde, sur la surface et les bordures des feuillets du GO. Ces auteurs ont par la suite perfectionné le modèle par l'introduction des fonctions acides carboxyliques et de cétones sur les bordures de GO.



Malgré tous ces modèles présentés par les chercheurs suscités, la structure exacte de GO n'est pas encore complètement claire jusqu'à ce moment, et cela est confirmé par de récentes publications qui continuent de révéler de nouveaux secrets sur la structure de cette substance⁵.

Bien que le modèle **Lerf-Klinowsky** est très populaire, mais il ne parvient pas à expliquer la nature des doubles liaisons C=C dans la structure du GO. En particulier, il ne parvient pas à identifier la présence d'alcènes isolés ou à différencier les structures aromatiques de celles conjuguées^{7,28}.

Récemment, **Gao et al**²⁹, ont étudié la structure du GO en utilisant la spectroscopie RMN du carbone-13 et ils ont montré que la surface du GO contient des fonctions cétone, lactol (équivalent d'un hémiacétal à six chaînons) et d'alcool tertiaire en plus des fonctions époxydes et hydroxyles.

I.7 Propriétés de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène a des propriétés importantes qui se manifestent par la présence de groupements fonctionnels oxygénés sur sa surface. Cependant, dans la plupart des cas, les chercheurs n'arrivent pas à définir exactement les propriétés particulières du matériau qui le rend approprié à son utilisation spécifique ou dans des réactions déterminées³⁰.

En effet, les fonctions oxygénées présentent dans le GO créent des défauts au niveau de sa structure qui se traduit par la présence de trou entre la valence et sa bande de conductance en le transformant en un semi-conducteur ou même en un isolant, et cela dépendamment de son degré d'oxydation³¹.

De plus, la conductivité est une propriété qui peut être facilement accordée au GO. Cette propriété est relative à la perturbation du réseau des liaisons sp^{232} . D'autres propriétés se confèrent à l'oxyde de graphène telles que les propriétés amphiphiles ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet au GO d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants^{13,33}.

I.8 Stabilité thermique de l'oxyde de graphène

La décomposition thermique du GO a été étudiée de façon intensive par **Boehm et Scholz**³⁴.

De grandes variations ont été constatées^{34,35}. En générale, les impuretés et les sels métalliques,

²⁹W. Gao, LB. Alemany, Ci L, « *New insights into the structure and reduction of graphite oxide* », Nature Chemistry, 1, 403-408, 2009.

³⁰A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, « *Structure of graphite oxide revisited* », The Journal of Physical Chemistry B, 23, 4477-4482, 1998.

³¹G. Eda, M. Chhowalla, « *Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics* », Advanced Materials, 22, 2392-2415, 2010.

³²B. F. Machado, P. Serp, « *Graphene-based materials for catalysis* », Catalysis Science and Technology, 2, 54-75, 2012.

³³H. Li, S. Wu, J. Wu, G. Huang, « *A facile approach to the fabrication of graphene-based nanocomposites by latex mixing and in situ reduction* », Colloid and Polymer Science, 291, 2279-2287, 2013.

³⁴Y. Nie, « *Surface silanization of carbon nanofibers and nanotubes for altering the properties of epoxy composites* », Thèse de doctorat, Université de Ilmenau, Allemagne, 2012.

comme le FeCl_3 ajouté, peuvent diminuer sa stabilité thermique. La principale perte de poids pour ce dernier quand il est préparé avec du permanganate par exemple se situe entre 180 à 200°C. D'autres investigations portées sur cette étude ont révélé qu'une certaine teneur en potassium peut aussi diminuer sa stabilité.

I.9 Techniques de caractérisation du graphite et de l'oxyde de graphène

Pendant les étapes d'oxydation, d'exfoliation et de réduction chimique du graphite, plusieurs techniques peuvent être couplées pour étudier la nature de la structure dans chaque étape. En outre, la taille de ces feuillets et leur structure chimique sont importantes dans le cas de l'utilisation de ces matériaux pour le renforcement des matrices polymères.

I.9.1 Analyses spectroscopiques

I.9.1.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Elle permet la détermination des interactions entre un rayonnement infrarouge et le GO. Cette technique nous renseigne sur la nature chimique des différentes liaisons en présence ainsi que les groupements fonctionnels créés après oxydation¹¹. Dans une bonne partie d'une étude publié par **Doufnoune et Haddaoui**³⁵ portant sur l'oxydation et la fonctionnalisation du GO partiellement réduit chimiquement (rGO), la spectroscopie IRTF a été utilisée pour confirmer les différentes étapes de traitement chimique appliqués au GO.

Les résultats obtenus résumés dans la Figure I.7 ont confirmé en premier lieu l'oxydation du graphite, par la présence des bandes caractéristiques OH et COOH à 3692, 3625, et 3428 cm^{-1} , respectivement, une bande liée à C=O au environ de 1725 cm^{-1} (Figure I.7b). D'autres bandes sont apparues à 1624, 1390, 1228, et 1059 cm^{-1} , assignées aux groupes quinone, OH, époxy, et CO, respectivement ont confirmé l'efficacité de l'oxydation du graphite. Dans la Figure I.7c, la haute intensité de la bande OH, et la disparition des bandes liées aux groupements C=O, et C-O, situées aux environs de 1725 et 1228 cm^{-1} respectivement, confirment la conversion de tous les groupements C-O-C et COOH en C-OH. Enfin, il ne faut pas oublier de mentionner la bande caractéristique de la structure du graphite située à 1580 cm^{-1} et qui apparaît clairement dans la Figure I.7a.

³⁵ R. Doufnoune, N. Haddaoui, « Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites », Journal of Polymer Research, 9, 138-154, 2017.

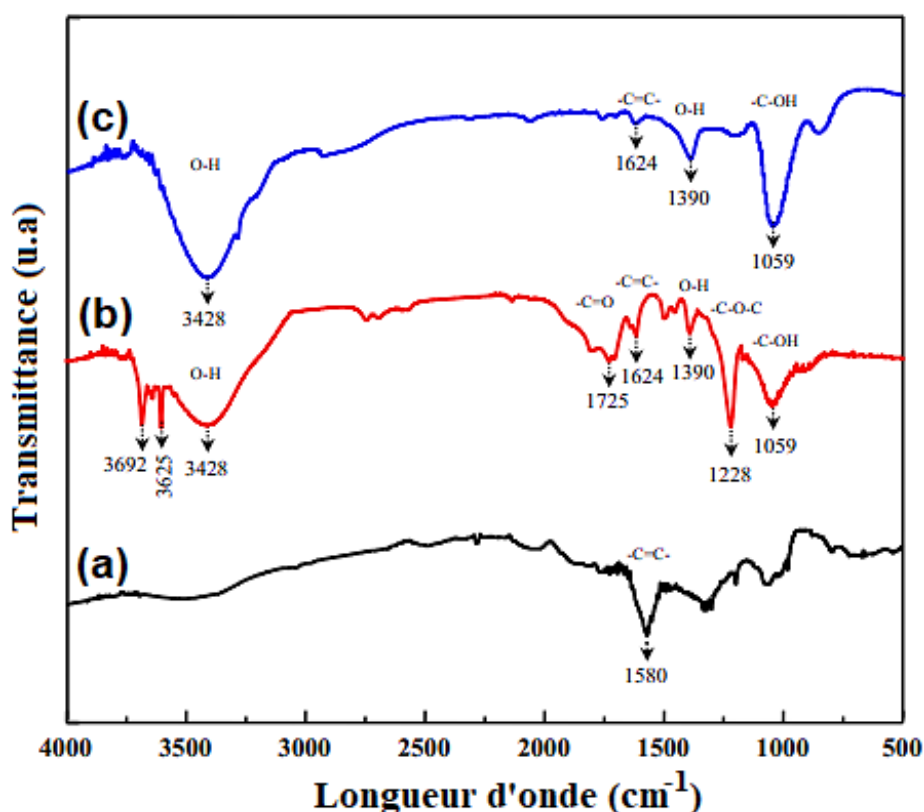


Figure I.7 : Spectre FTIR pour : a) graphite brut, b) oxyde de graphite et c) oxyde de graphène partiellement réduit (rGO)³⁵

I.9.1.2 Spectroscopie Raman

Dans le graphène, la spectroscopie Raman est habituellement utilisée pour évaluer la qualité de l'échantillon de graphène, tels que le nombre et l'orientation des couches, les défauts et type de bord¹¹. Plus important encore, la spectroscopie Raman est utilisée pour évaluer le changement d'hybridation sp^3 en sp^2 dans le cas de la réduction du GO, et de déchiffrer le nombre de feuillets impliqués dans les agrégations¹⁰.

Par exemple, *Ossonon et Belanger*³⁶, ont indiqué qu'après une réduction thermique du GO, l'intensité du ratio I_D/I_G diminue due au recouvrement de la structure graphitique. La Figure I.8 montre clairement que le GO présente un proéminent pic D avec un rapport I_D/I_G de 1 indiquant un désordre structurel significatif créé par la présence de groupes fonctionnels. Dans le cas de rGO, le rapport I_D/I_G diminue à 0,84, ce qui indique que des changements structurels se sont produits au cours du processus de réduction thermique.

³⁶ B. D. Ossonon, D. Belanger, « Synthesis and characterization of sulfophenyl functionalized reduced graphene oxide sheets » Royal Society of Chemistry Advances, 7, 27224–27234, 2017.

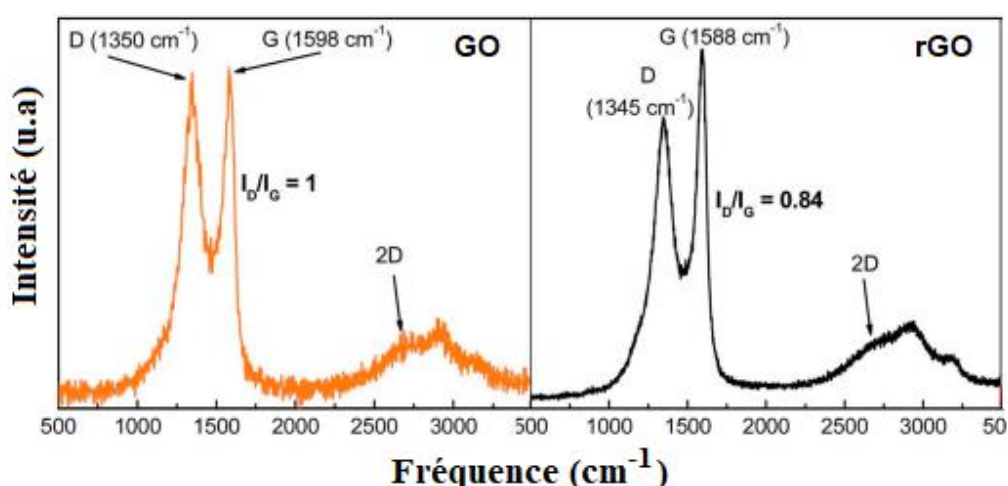


Figure I.8 : Spectroscopie Raman du GO et la poudre de rGO réduit³⁶

I.9.1.3 Diffraction des Rayons-X (DRX)

Cette technique est utilisée pour confirmer l'intercalation de groupes chimiques entre les feuillets de graphite et/ou de GO et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des feuillets de graphène¹⁰.

F.Y. Ban et al³⁷, ont fait une étude sur la préparation et la caractérisation de l'oxyde de graphène. Une analyse DRX a été réalisée afin de confirmer la réussite de la synthèse du GO, qui peut être expliquée par la présence d'un pic à $2\theta = 10.24^\circ$ comme présenté sur la Figure I.9.

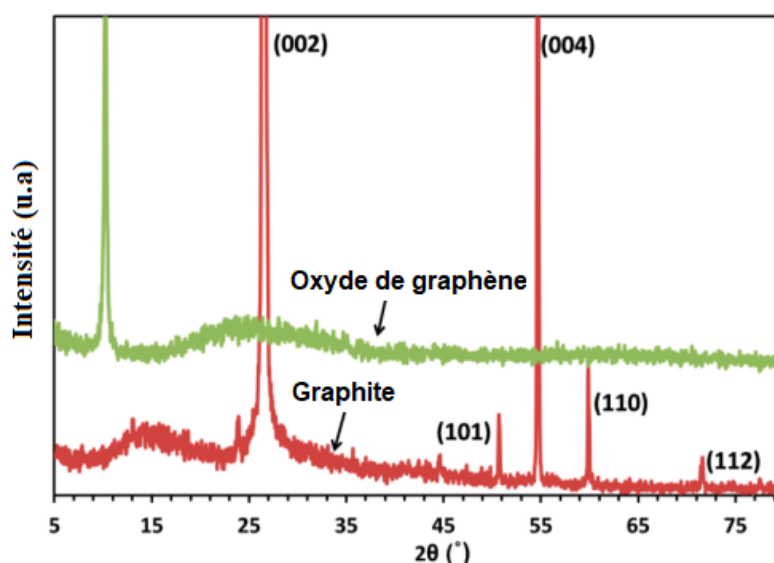


Figure I.9 : Spectres DRX du graphite et de l'oxyde de graphène³⁷

³⁷ F.Y. Ban, S.R. Majid,, N.M. Huang, H.N. Lim, « Graphene oxide and its electrochemical performance », International Journal of Electrochemical Science, 4345-4351, 2012.

I.9.1.4 Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

Cette technique non destructive est la plus adaptée pour l'analyse de l'état de surface du GO. En effet, elle peut nous renseigner sur la nature des atomes (carbone, et oxygène), et des liaisons chimiques présentes à la surface de ce dernier^{10,11}.

J. Song et al.¹⁴ rapportent dans une étude du GO par XPS la présence d'un large nombre de groupements fonctionnels à sa surface des feuillets et qui s'est traduit par la présence de deux pics caractéristiques d'énergie de liaison. Le premier pic à environ **285 eV** (Figure I.10a) et qui correspond aux C=C, C-C, et C-H, et le second à **532.1 eV** assigné aux groupements C-O et C=O (Figure I.10b) :

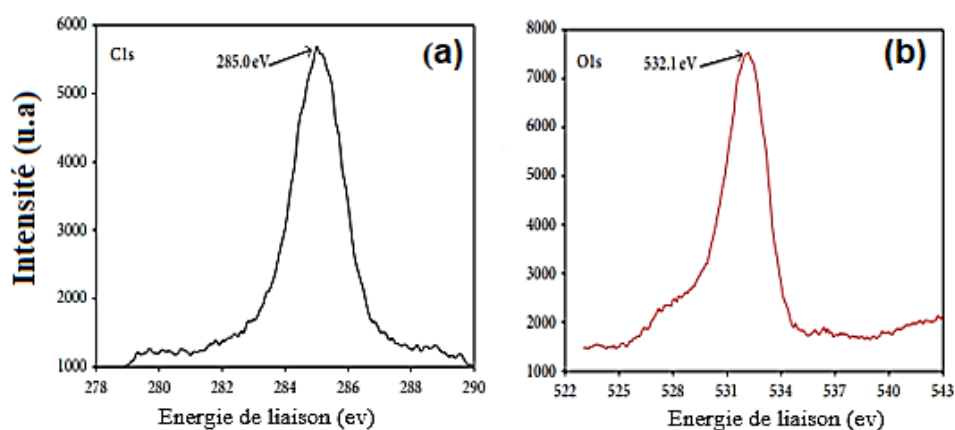


Figure I.10 : Spectres XPS des feuillets de l'oxyde de graphène¹⁴

I.9.1.5 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Cette analyse donne des informations, d'une part sur le greffage de la matière organique c'est-à-dire la confirmation du traitement d'oxydation chimique ou la modification de surface par de nouvelles molécules, mais aussi sur stabilité thermique des matériaux carbonés.

Dans ce sens **Doufnoune et al.**³⁵ ont étudié par ATG l'effet de l'oxydation et de la réduction sur la stabilité thermique des matériaux carbonés. La Figure I.11 représente les tracés des courbes ATG du graphite vierge, l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène partiellement réduit. Les résultats montrent que le graphite n'enregistre aucune perte de masse dans l'intervalle 25-500 °C (Figure I.11a), ce qui explique la grande stabilité thermique du matériau. Cependant, un profil de dégradation thermique complètement différent est enregistré pour le GO et le rGO. Une première perte à 80 °C est attribuée à l'évaporation de l'eau, tandis qu'une deuxième perte à environ 250 °C est assignée à la décomposition des fonctions instables contenant de l'oxygène générant du dioxyde de carbone et de l'eau.

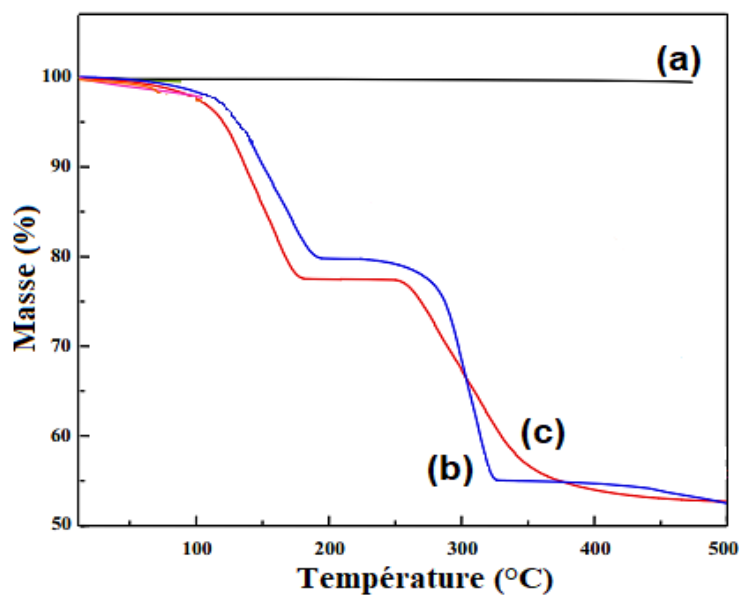


Figure I.11 : Tracé des courbes ATG : a) graphite vierge, b) GO, c) rGO³⁵

I.9.2 Analyses microscopiques

I.9.2.1 Microscopie à Force Atomique (AFM)

Cette technique est utilisée pour l'évaluation des dimensions latérales, l'épaisseur, les défauts structuraux et la topographie du substrat étudié¹⁰. **Yang et al**³⁸, ont étudié le profil de taille, ainsi que la présence de groupements fonctionnels à la surface des feuillets de graphène après exfoliation du graphite à 0.96 nm comme illustré sur la Figure I.12.

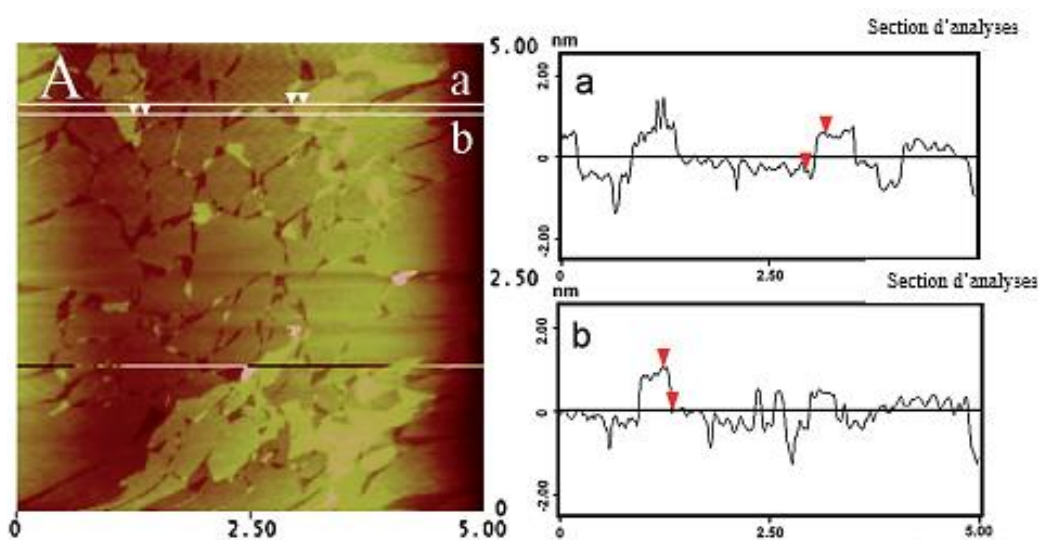


Figure I.12 : Image AFM illustrant la taille des feuillets de graphène³⁸

³⁸Y. Huafeng, L. Fenghua, S. Changsheng, H. Dongxue, Z. Qixian, N. Li, I. Ari, « Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement », Journal of Materials Chemistry, 19, 4632-4638, 2009.

I.9.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM)

Cette technique donne un aperçu du point de vue qualitatif sur la morphologie et la structure tridimensionnelle des feuillets de graphène. **Kakaei et al**³⁹, ont fait une étude sur la synthèse des feuillets de graphène par une méthode électrochimique à partir du graphite. Une caractérisation MEB a été réalisée, afin de confirmer l'exfoliation du GO à partir de la morphologie que peut prendre chaque matériau (graphite, GO et rGO).

I.9.2.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Cette technique fournit des images de feuillets de graphène. Outre la morphologie, la microscopie MET permet, à partir de la diffraction d'électrons, la détermination de la taille des feuillets. De plus, le MET à haute résolution (MET-HR) peut quantifier les bandes atomiques dans le cas des nanofeuillets fonctionnalisés³⁹.

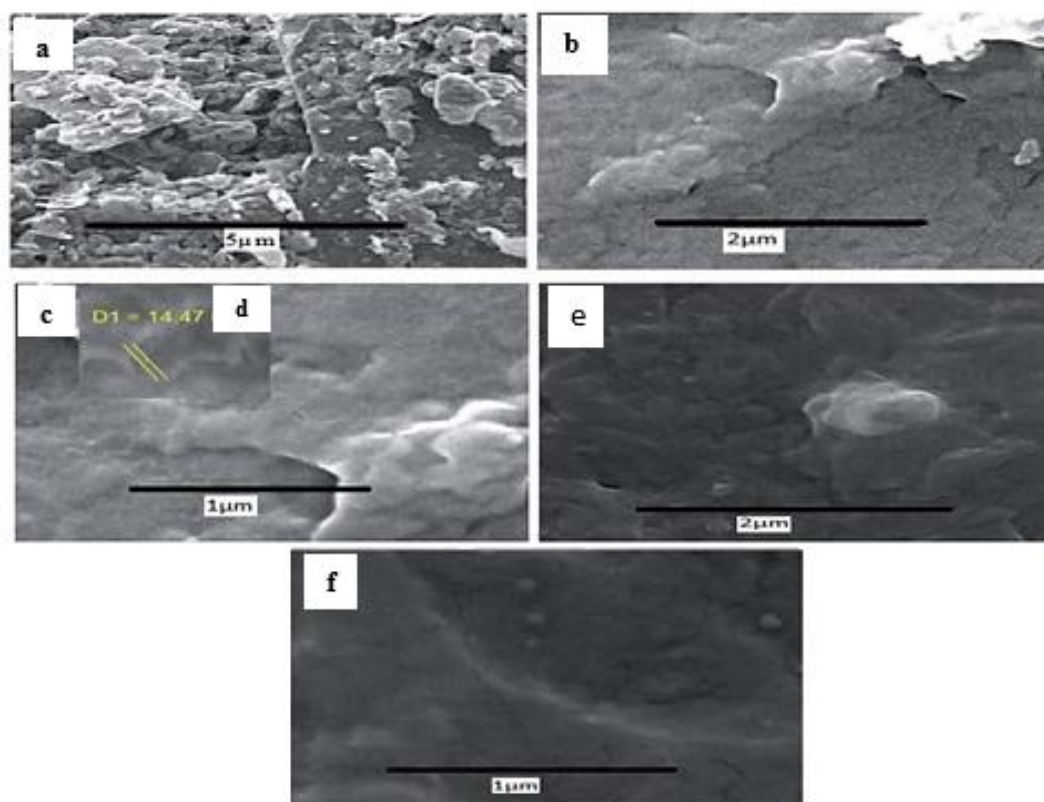


Figure I.13 : Micrographes MEB des différentes compositions : (a) graphite, (b-d) GO sur une feuille de carbone, (e-f) GO réduit chimiquement (rGO)³⁹

³⁹ K. Kakaei, K. Hasanpour, « Synthesis of graphene oxide nanosheets by electrochemical exfoliation of graphite in cetyltrimethylammonium bromide and its application for oxygen reduction », Journal of Materials Chemistry A, 2, 15428-15436, 2014.

I.10 Applications potentielles de l'oxyde de graphène

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure du GO lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications. En effet, la polarité des groupements fonctionnels lui permet d'avoir une bonne dispersion dans l'eau ainsi que dans différents solvants. Cependant, après la dispersion du GO dans l'eau, on obtient une suspension stable qui peut être efficacement déposée sur divers substrats pour une préparation ultérieure sous forme de films conducteurs minces par utilisation de différentes méthodes telles que la pulvérisation, le revêtement ainsi que par la coulée.

Les applications du GO ne se résument pas seulement ici, il peut être utilisé aussi en optoélectronique, détection et imagerie. Après la découverte de la photoluminescence relative au GO, son utilisation potentielle dans les dispositifs photoniques, y compris les cellules électroluminescentes et les photodétecteurs ne cesse d'évoluer.

Les batteries rechargeables peuvent également utiliser du GO dans leur structure. Comme pour le graphène, la surface spécifique élevée du GO est importante pour avoir une capacité élevée. De plus, les composés contenant de l'oxygène à la surface du GO offrent des zones de liaison actives pour les matériaux électrochimiques. En changeant les concentrations de composés contenant de l'oxygène, on peut ajuster les propriétés électriques du GO.

La grande surface spécifique du GO est une propriété extrêmement intéressante pour les applications de cellules solaires. Du fait de ses propriétés semi-conductrices, le GO sert comme couche de transport de trous et de blocage d'électrons. Ou bien alors comme couche interfaciale efficace dans les cellules photovoltaïques organiques. Le GO améliore de manière significative la durabilité des dispositifs en augmentant la stabilité interfaciale de la couche active et de la couche interfaciale efficace sous les contraintes thermiques et environnementales.

Le GO a été utilisé avec succès dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie biomédicale. Des travaux très récents s'intéressent à l'utilisation du GO et des matériaux apparentés au GO dans la conception de dispositifs à implants neuronaux pour l'enregistrement et la stimulation de l'activité électrique, associés à l'administration localisée de médicaments. Ainsi, le GO ouvre indéniablement la voie à de nouveaux diagnostics et traitements, et contribue à améliorer la qualité de vie de millions de patients dans le monde.

Le GO présente des propriétés antibactériennes avec un large spectre. Ceci grâce à ses propriétés physicochimiques particulières et à son mécanisme antibactérien unique. Les métaux tels que l'argent et l'or s'utilisent souvent comme matériaux nanocomposites avec le GO. Ceci afin d'améliorer l'activité antibactérienne de ces structures. Des composites Ag/GO de différentes teneurs en Ag de haute qualité possèdent des propriétés antibactériennes supérieures avec une cytotoxicité modérée. Les propriétés antibactériennes des matériaux à base de GO peuvent également servir à tuer les agents pathogènes.

Des applications plus complexes sont envisagées actuellement, incluant la séparation et la purification de protéines, la détection de molécules, la purification de mélanges, le retrait de réactifs résiduels, des analyses biochimiques, et la distribution de principes actifs grâce à des membranes électives et contrôlables

Sans oublier que le GO a été largement utilisé dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques. Cette détection est basée sur la désactivation de la photoluminescence qui est due à la liaison entre le GO et les molécules biologiques telles que les protéines, anticorps ainsi que les aptamères, ou le GO est appliqué comme biocapteurs.

Le GO s'utilise aussi dans des applications de détection de gaz. Le GO présente de bonnes capacités de détection du fait de sa surface active et de sa surface élevée. Les capteurs fondés sur des nanocomposites de GO et d'oxyde métalliques permettent de détecter les amines. De plus, ces nanocomposites se révèlent être de bons capteurs d'hydrogène, de dioxyde d'azote et d'humidité.

À l'heure actuelle, l'utilisation des nanoparticules de GO comme renforts pour l'obtention des nanocomposites à hautes performances ont reçu une attention considérable de la part de la communauté scientifique en raison de leur petite taille, de l'amélioration des propriétés structurales et du développement de nouveaux matériaux ayant des propriétés fonctionnelles différentes⁴⁰. Des propriétés physiques et mécaniques excellentes peuvent ainsi être atteintes pour les nanocomposites à des fractions massiques bien inférieures à celles nécessaires pour les micro-composites traditionnels^{2,3,5,11,41}.

⁴⁰K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, « Atomic and electronic structure of graphene oxide », Nano Letters, 3, 1058-1063, 2009.

⁴¹N. Bitinis, M. Hernandez, R. Verdejo, J.M. Kenny, M.A. Lopez-Manchado « Recent advances in clay/polymer nanocomposites », Advanced Materials, 44, 5229-5236, 2011.

Conclusion

L'oxyde de graphène est un nanomatériau composé de carbone et de fonctions oxygénées (hydroxy, époxyde, ester, cétone, acide carboxylique, etc.). Plusieurs approches permettent de synthétiser le GO à partir du graphite. Cependant, la voie de synthèse la plus répandue et étudiée aujourd'hui est celle de Hummers modifiée. Cette approche de synthèse est connue pour être moins dangereuse en réduisant ainsi les risques d'explosion et le temps de réaction.

L'abondance des groupes fonctionnels sur les surfaces planes et les bordures des feuillets de GO entraîne un comportement hydrophile et assurent une bonne dispersibilité aussi bien dans l'eau que dans les solvants polaires protiques. Aussi, la présence de ces groupements polaires sur une large surface spécifique facilite la fonctionnalisation chimique des feuillets de GO et donne des matériaux fonctionnalisés aux propriétés prometteuses.

Le GO étant utilisé comme plate-forme pour une large gamme de molécules, il est nécessaire d'explorer la chimie du GO pour tirer pleinement parti de ses groupes fonctionnels. Par conséquent, différentes stratégies doivent être étudiées pour créer des matériaux à base de GO qui peuvent élargir le champ d'applications possibles.

Le prochain chapitre apporte un éclairage et une meilleure compréhension de la fonctionnalisation covalente et non covalente du GO, en se concentrant sur les groupements époxydes, hydroxyles, acides carboxyliques et les groupes alcènes. En explorant de nouvelles voies pour la fonctionnalisation GO, il serait possible de créer des matériaux GO qui peuvent améliorer ses performances pour une large gamme d'applications notamment dans le domaine des nanocomposites.

Chapitre II

Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène

SOMMAIRE

II.1	Introduction	29
II.2	Approche non-covalente de l'oxyde de graphène.....	30
II.3	Approche Covalente.....	31
II.3.1	Réaction d'addition des radicaux au graphène (Diazotation)	32
II.3.2	Réaction de cycloaddition	33
II.3.3	Réaction d'ouverture de cycle	33
II.3.4	Estérification isocyanates	34
II.3.5	Réaction d'amidation (acylation)	35
II.4	Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par les silanes	36
II.4.1	Différentes voies de fonctionnalisation	36
II.4.1.1	<i>Fonctionnalisation par physisorption</i>	37
II.4.1.2	<i>Fonctionnalisation par chimisorption</i>	37
II.4.1.3	<i>Fonctionnalisation par greffage covalent</i>	37
II.4.2	Mode d'action des silanes.....	38
II.4.2.1	<i>Mécanisme d'hydrolyse des silanes</i>	38
II.4.2.2	<i>Mécanisme de condensation des silanes</i>	39
II.4.3	Autres facteurs influençant les réactions de silanisation	41
II.5	Exfoliation et réduction chimique de l'oxyde de graphène	42
	Conclusion	44

Chapitre II

Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène

II.1 Introduction

L'oxyde de graphène est une nanostructure de carbone qui a suscité un grand intérêt en raison de sa grande surface, sa polyvalence chimique mais aussi, il présente des propriétés optiques, électriques et thermiques intéressantes. La fonctionnalisation du GO est une étape critique pour développer des matériaux multi-fonctionnalisés pour une large gamme d'applications. Cependant, la chimie complexe et large de ce dernier, est un inconvénient lors de la fonctionnalisation, en raison de la présence de différents groupes fonctionnels pouvant réagir simultanément, limitant les possibilités de le multi-fonctionnaliser.

D'une manière générale, la fonctionnalisation du GO peut-être réalisée sur des groupements époxyde et acide carboxylique car ils se présentent en forte concentration dans les couches du GO. Néanmoins, les deux groupes fonctionnels peuvent réagir simultanément en présence d'un nucléophile dans la réaction ce qui conduit à une perte de l'orthogonalité de la structure. De manière alternative, des groupes alcènes apparaissent dans le réseau graphitique pendant l'oxydation du graphite. La réactivité de ce dernier groupe fonctionnel a été étudiée mais avec l'inconvénient d'utiliser des conditions drastiques conduisant à une réduction du GO.

Différentes stratégies ont été étudiées pour créer des matériaux à base de GO multi-fonctionnalisés afin d'élargir la gamme d'applications possibles¹ (Figure II.1). En effet, le GO est un précurseur de base émergent pour la fabrication de matériaux à base de graphène pour plusieurs applications dans plusieurs domaines. La présence de groupements oxygénés sur la surface du GO lui assure une bonne interaction avec une multitude de molécules d'intérêts.

Jusqu'à ce jour, une variété de molécules ayant des propriétés intéressantes ont été déposées avec succès sur le GO. Deux approches peuvent être utilisées pour fonctionnaliser le GO : non-covalente, et covalente^{2,3}.

¹A. P. Garcia, « Etude de la chimie de la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène pour concevoir des matériaux à base de l'oxyde de graphène pour des applications antibactériennes », Thèse de Doctorat en Chimie Moléculaire, Université Paris École nationale supérieure de chimie, Paris, France, 2021.

²H. Bares, « Fonctionnalisation chimique du graphène, vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire », Thèse de doctorat en chimie organique, Université de Bordeaux, France, 2015.

³M. Ayrat, Dimiev, S. Eigler, « Graphene oxide: fundamentals and applications », First Edition, John Wiley & Sons, Ltd, Published by John Wiley & Sons, Ltd, 2017.

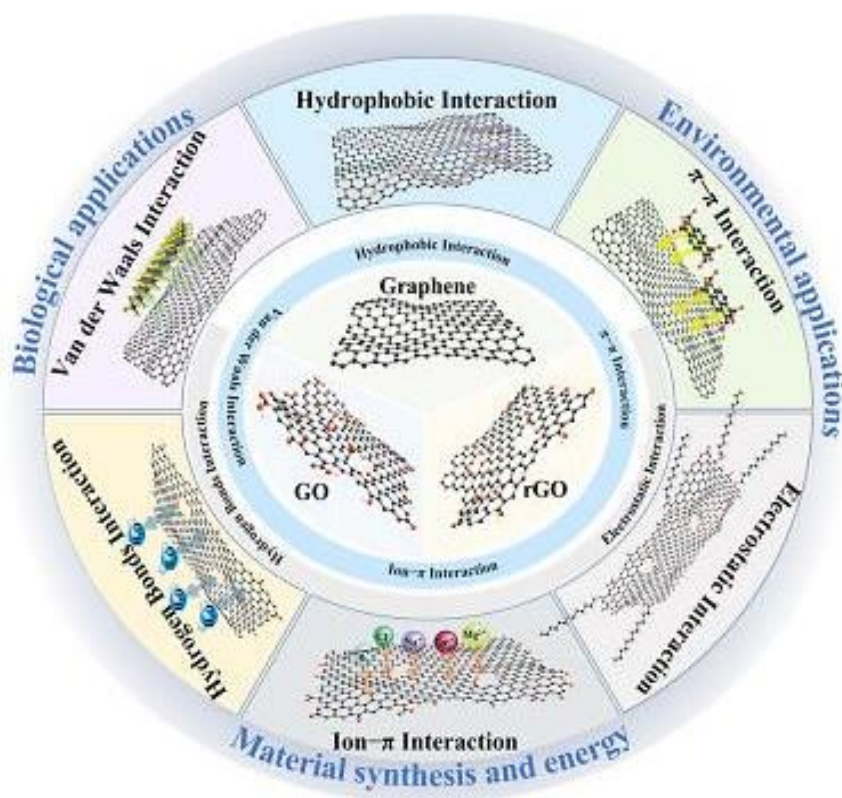


Figure II.1 : Fonctionnalisation et applications du graphène et ses dérivés²

II.2 Approche non-covalente de l'oxyde de graphène

L'attrait principal de la fonctionnalisation non-covalente du graphène, est de préserver le système π -conjugué. Cette approche est basée sur les interactions, ou affinité faible entre la surface du feuillet et une molécule « partenaire de liaison ». Ce type de fonctionnalisation peut-être accomplie par l'adsorption de surfactants, de polymères ou de molécules aromatiques à la surface du graphène².

Approximativement 50 % des atomes des carbones du graphène sont hybridés en sp^2 , et sont liés ensemble par des liens σ via les orbitales s , p_x et p_y et des liens π via les orbitales p_z , et donc les interactions non-covalentes avec les molécules π conjuguées devraient être possibles. De plus la nature aromatique du graphène fait en sorte que le matériau possède un très dense nuage électronique au-dessus et en dessous du plan. Cette aromaticité peut permettre une adsorption physique des molécules sur la surface du graphène par des interactions non anionique et cationique) comme le résume la Figure II.2. Ainsi, cette méthode ne perturbe pas le réseau π du graphène^{2,4}.

⁴M. Nguyen, « Fonctionnalisation covalente de monocouches et bicouches de graphène », Mémoire de fin d'étude en chimie, Université de Montréal, Canada, 2016.

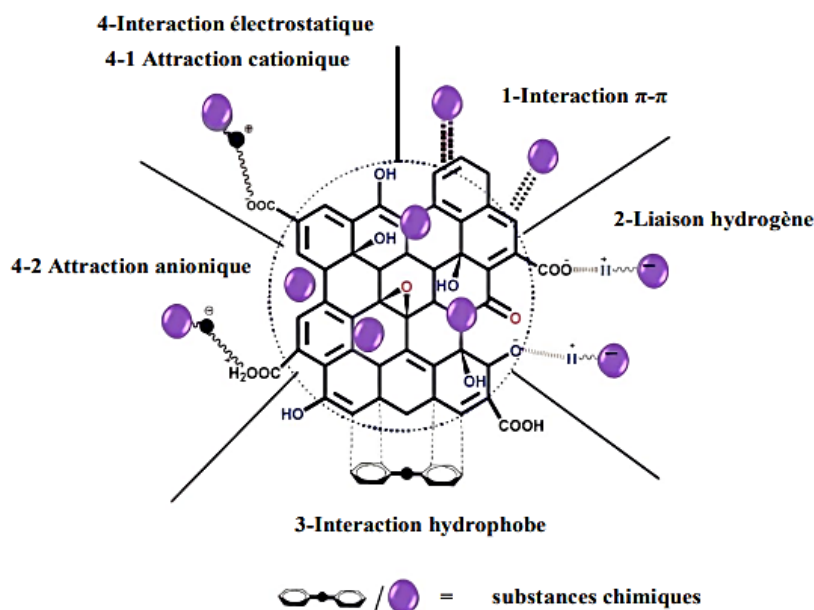


Figure II.2 : Les différentes possibilités des modifications non-covalentes de l'oxyde de graphène⁵

II.3 Approche covalente

Tandis que la fonctionnalisation non-covalente du graphène cherche à conserver la structure π -conjuguée intacte et à améliorer la conductivité, la chimie covalente aspire à perturber le réseau de carbone sp^2 (la réhybridation des atomes de carbone sp^2 en sp^3), ce qui conduit à la diminution de la conjugaison électronique et par conséquent de la conductivité. Cette délocalisation des électrons π dans tout le réseau bidimensionnel rend le graphène plutôt inerte chimiquement par le biais d'intermédiaires très réactifs pour qu'ils puissent réagir efficacement avec le graphène. Mais à cause de sa nature hydrophobique, le graphène n'a pas une bonne solubilité dans la plupart des solvants, car les feuillets de graphène ont tendance à former des agrégats à cause des fortes interactions π entre eux. Pour remédier à cette situation, les chimistes ont eu recours aux mêmes méthodes utilisées afin d'augmenter la solubilité des nanotubes de carbone ou le graphite, soit la fonctionnalisation avec des molécules possédant des groupements chimiques favorisant la dispersion, ou d'avoir recours à la fonctionnalisation pour greffer des macromolécules ou des polymères pour la fabrication de films composites, ou autres. On peut s'attendre que les composites polymère-graphène ou polymère-oxyde de graphène, possèdent des propriétés grandement supérieures aux propriétés viscoélastiques,

⁵S. Bouchareb, « Exploration de nouvelles voies de synthèse et d'élaboration de nanocharges hybrides d'oxyde de graphène : vers le développement de nouveaux matériaux composites aux propriétés spécifiques », Thèse de doctorat, en Matériaux Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2021.

mécaniques et thermiques du graphène⁴. Par le même type de réactions partenaires très réactifs tels que : des radicaux libres, des carbènes, des nitrènes, ainsi que des réactions d'additions nucléophiles, et cycloadditions, qui seront décrites par la suite, il est possible d'élargir les propriétés du graphène par la formation d'un complexe accepteur-donneur^{2,6}.

II.3.1 Réaction d'addition des radicaux au graphène (diazotation)

L'addition radicalaire a été appliquée avec succès sur le graphène avec pour principaux objectifs l'ouverture du gap, et l'amélioration de la solubilité dans les solvants organiques. Cette voie de fonctionnalisation peut être effectuée à la fois par traitement thermique² ou photochimique⁵. Pour cela, les réactifs les plus utilisés sont les sels d'aryldiazonium. Dans des conditions neutres ou basiques, le mécanisme de réaction des sels fournit un électron au diazonium formant un radical aryl qui s'attaque rapidement sur le réseau sp^2 pour former des liaisons covalentes, suivi du relargage du diazote gazeux (Figure II.3).

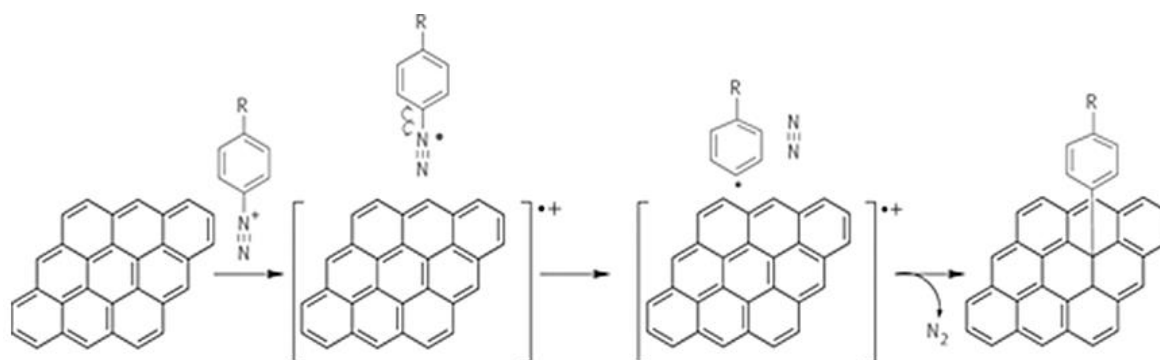


Figure II.3 : Mécanisme d'addition radicalaire de sels diazonium²

Le premier exemple d'addition de sels de diazonium a été réalisé sur de l'oxyde de graphène réduit avec des sels d'aryldiazonium activés par des groupes électroattracteurs (brome, chlore, groupements nitro ou méthoxy), cette réaction sur le GO peut tout de même empêcher le réempilement des feuillets du rGO pendant le processus de réduction, selon **Si et al**⁷. L'introduction de p-phényl-SO₃H sur le GO, qui a été préparé par diazotation, a donné une meilleure dispersion de la suspension rGO résultante dans des solvants aprotiques polaires par rapport à celle sans fonctionnalisation.

⁶Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, I. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. Gun'Ko, J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. Ferrari, J. Coleman, « High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite », *Nature Nanotechnology*, 563-568, 2008.

⁷Y. Si, E. T. Samulski, « Synthesis of water soluble graphene », *Nano Letters*, 1679- 1682, 2008.

A titre d'exemple, cette fonctionnalisation permet d'obtenir des dispersions stables dans le DMF, le DMA, et le NMP, car le rGO bien dispersé est une caractéristique importante pour faciliter le mélange de graphène et polymères⁵ ; il est aussi possible d'obtenir des feuillets de graphène à partir du graphite expansé par réaction sous ultrasons dans le DMF².

II.3.2 Réaction de cycloaddition

La cycloaddition est un autre type de réactions organiques très populaires pour fonctionnaliser le graphène⁷, ce sont des réactions qui mettent en jeu un mécanisme péricyclique où les électrons se déplacent généralement de façon concentrée². Celles-ci se distinguent des autres réactions par le fait qu'il n'y a pas de formation de réactions intermédiaires (anions, cations, radicaux libres) qui peuvent être impliquées dans des réactions secondaires parasites.

Plusieurs types de cycloadditions existent, on peut mentionner la cycloaddition [2+1] avec des nitrènes et la cycloaddition [2+2] avec des benzynes, permettant d'améliorer efficacement la solubilité et la dispersion du graphène dans différents solvants sans aucune précipitation (même après plusieurs semaines). La réaction dite de cycloaddition [4+2], plus connue sous le nom de Diels-Alder est une autre réaction permettant de conférer au graphène des propriétés caractéristiques d'un non-métal⁸.

II.3.3 Réaction d'ouverture de cycle

Les groupes époxy situés sur le plan basal de GO sont sensibles à une réaction d'ouverture de cycle lors d'une attaque nucléophile au carbone α par une amine⁹. Selon le réactif nucléophile ($R-NH_2$ ou $R-OH$, respectivement) la liaison formée peut être une liaison amide ou ester, par exemple, la poly (allylamine) avec un grand nombre de groupes amine réactifs peuvent réagir avec les groupes époxy des feuillets de GO par réaction d'ouverture de cycle, formant ainsi la liaison amide¹⁰, tandis que le poly (vinylique alcool) peut être greffé sur le GO via la liaison ester¹¹. Cependant, le processus d'amidation ne peut pas être exclu en raison de la présence de groupes carboxyliques et peut avoir lieu simultanément avec la réaction d'ouverture du cycle

⁸ S. Sarkar, E. Bekyarova, R. Haddon, « Chemistry at the Dirac Point: Diels-Alder reactivity of graphene », Accounts of Chemical Research, 4, 673-682, 2012.

⁹ S. Wang, P.J. Chia, L.L. Chua, L. H. Zhao, R.Q. Png, S. Sivaramakrishnan, P. K. H. Ho, « Band-like transport in surface-functionalized highly solution-processable graphene nanosheets », Advanced Materials, 20, 3440-3446, 2008.

¹⁰ S. Park, D.A. Dikin, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, « Graphene oxide sheets chemically crosslinked by polyallylamine », The Journal of Physical Chemistry C, 36, 15801-15804, 2009.

¹¹ H. J. Salavagione, M.A. Gomez, G. Martinez, « Polymeric modification of graphene through esterification of graphite oxide and poly (vinyl alcohol) », Macromolecules, 17, 6331-6334, 2009.

époxy si les conditions sont appropriées. Ceci est une note positive pour la fabrication d'hybrides à base de graphène plus stables en utilisant des sites plus réactifs, c'est-à-dire à la fois des groupes époxy et carboxyliques¹².

Les silanes peuvent être greffés sur le GO via la réaction d'ouverture de cycle entre les groupements époxy de GO et les groupements amine du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)¹³. Pour produire des feuillets de GO bien dispersés et stables dans différents solvants, un liquide ionique tel que le bromure de 1-(3-aminopropyl)-3-méthylimidazolium terminé par un groupe amine a été utilisé pour ouvrir le cycle époxy (Figure II.4)¹². La fonctionnalisation de GO via le traitement avec l'azide de sodium donne naissance à un matériau à groupements amino (GO-NH₂) qui peut être facilement modifié par le 1-octadécyne par dispersion dans des solvants organiques¹⁴.

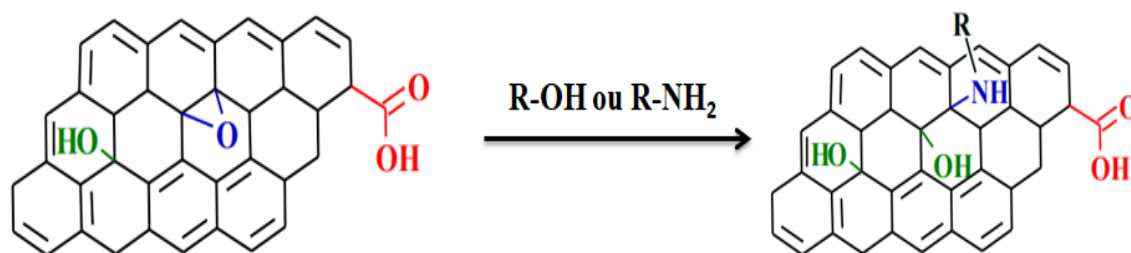


Figure II.4 : Illustration schématique de la fonctionnalisation covalente de l'oxyde de graphène par réaction d'ouverture de cycle¹²

II.3.4 Estérification isocyanates

Les composés organiques qui contiennent un groupe isocyanate (N=C=O) sont réactifs envers une variété de nucléophiles pour former la liaison uréthane¹⁵. L'estérification isocyanate est une méthode efficace pour éliminer les OH sur le GO. Il a été démontré que les composés isocyanates fonctionnalisent le GO via une liaison amide ou ester carbamate¹⁶.

¹² X. Gong, G. Liu, Y. Li, D. Yu, W. Y. Teoh, « Functionalized-graphene composites: fabrication and applications in sustainable energy and environment », *Chemistry of Materials*, 22, 8082-8118, 2016.

¹³ H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, « Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement », *Journal of Materials Chemistry*, 26, 4632-4638, 2009.

¹⁴ R. Salvio, S. Krabbenborg, W.J. Naber, A.H. Velders, D. N. Reinhoudt, W. G. Van Der Wiel, « The Formation of large-area conducting graphene-like platelets », *Chemistry-A European Journal*, 33, 8235-8240, 2009.

¹⁵ P. Krol, « Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers », *Progress in Materials Science*, 6, 915-1015, 2007.

¹⁶ A. C. Schuemaker, R. W. Hoffmann, « Condensation between isocyanates and carboxylic acids in the presence of 4-dimethylaminopyridine (DMAP), a mild and efficient synthesis of amides synthesis », 2, 0243-0246, 2001.

La formation d'esters de carbamate élimine les hydroxyles de surface et les groupes carboxyles de bordure qui s'engagent dans la liaison hydrogène, rendant ainsi les feuilles de GO moins hydrophiles et plus compatibles avec les solvants aprotiques. La formation de la liaison ester se produit également à partir de la réaction chimique entre les groupes OH et COOH¹⁷. Par exemple, le COOH sur le GO activé par SOCl₂ était capable de se lier avec le poly (3-hexylthiophène) terminé par -CH₂-OH via une liaison ester (Figure II.5)¹⁸.

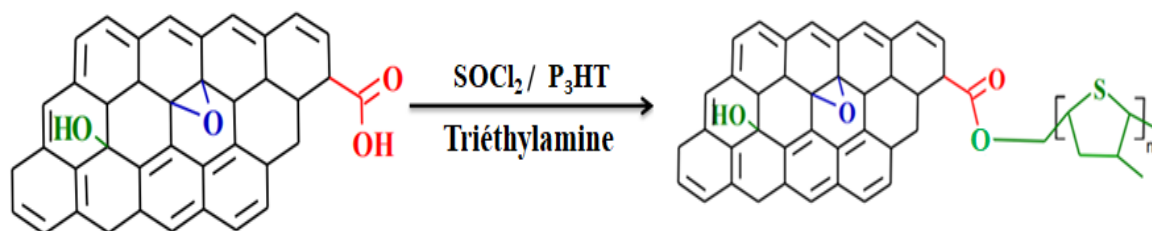


Figure II.5 : Exemple de réaction d'estérification sur le feuillet du GO le rendant moins hydrophile¹⁸

II.3.5 Réaction d'amidation (acylation)

Les groupes carboxyliques aux bordures de GO peuvent être modifiés par des groupes amine via une amidation par substitution d'acyle nucléophile, produisant une liaison amide⁵. Le traitement du GO (activé par des réactifs actifs) avec le chlorure de thionyle (SOCl₂) convertit les acides carboxyliques en fonctions -COCl. Cette étape de chloration permet probablement d'éviter les réactions réversibles une fois cette fonction réagit avec les groupements à terminaison amine (NH₂-R) de l'alkylamine de manière covalente (-R) par liaison amide¹⁹. Le sous-produit de la réaction d'amidation est le HCl au lieu de H₂O^{20,21} (Figure II.6). Les molécules organiques à terminaison amine utilisées pour fonctionnaliser le rGO telles que : l'hexamine, la dodécylamine, l'hexadécylamine et l'octadécylamine peuvent modifier le caractère hydrophobe-hydrophile du graphène améliorant la dispersion dans différents

¹⁷ G. R. Yohe, D. R. Hill, J. E. Dunbar, F. M. Scheidt, « Coal oxidation comparative studies on phenols », Journal of the American Chemical Society, 11, 2688-2693, 1953.

¹⁸ D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J. B. Baek, L. Dai, « Soluble P3HT-grafted graphene for efficient bilayer-heterojunction photovoltaic devices », American Chemical Society nanotechnology, 10, 5633-5640, 2010.

¹⁹ L. Otmani, « Développement de nouvelles approches de fonctionnalisation chimique d'un minéral de structure lamellaire : vers la réalisation de nouveaux matériaux composites », Thèse de doctorat, en Matériaux Polymères, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 2020.

²⁰ K. A. Worsley, P. Ramesh, S.K. Mandal, S. Niyogi, M.E. Itkis, R.C. Haddon, « Soluble graphene derived from graphite fluoride », Chemical Physics Letters, 1, 51-56, 2007.

²¹ 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 », Polymer Composites, 12, 1987-1994, 2010.

solvants car ils présentent une queue hydrophobe et une tête hydrophile et ils sont greffés chimiquement sur le GO par une réaction nucléophile avec les groupements époxy²².

L'amidation a été aussi abordée dans le cas des polymères qui se terminent par une fonction amine, comme les oligothiophènes à fonction silane, le PEG à terminaison amine, et le polyallylamine (PAA). Il est admis que dans cette réaction, les nombreux groupements aminés réagissent avec les groupes époxy, formant un système réticulé¹⁹.

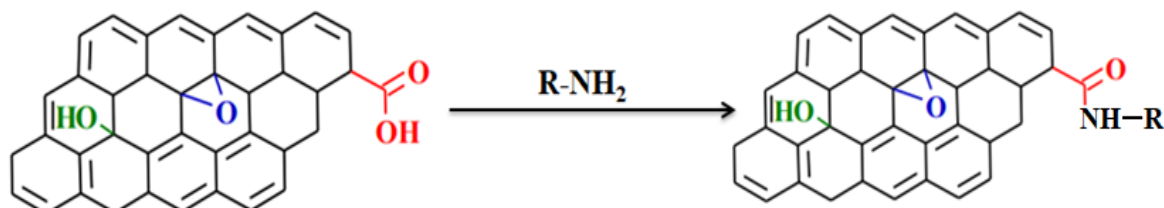


Figure II.6 : Réaction de fonctionnalisation covalente par voie d'amidation sur le site du GO¹²

II.4 Fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par les silanes

Un silane est un composé organo fonctionnel de formule générale $R_nSiX_{(4-n)}$ ($n = 1, 2, 3$) où X désigne un groupement hydrolysable, et R un groupement organique non hydrolysable déterminant à la fois l'ensemble des propriétés de la molécule et sa réactivité chimique ; c'est-à-dire sa capacité à créer des liaisons à la fois avec des substrats organiques et inorganiques. En effet, une réaction aura ainsi lieu entre le groupement fonctionnel hydrolysable du silane avec les groupements hydroxyles à la surface des substrats inorganiques, mais également entre le groupe organo-fonctionnel du silane et les groupements fonctionnels de la matrice dite fonctionnalisation²³.

II.4.1 Différentes voies de fonctionnalisation

La fonctionnalisation de la surface d'un substrat est une opération qui consiste à modifier la structure et/ou la chimie de sa surface afin de l'adapter à des conditions d'utilisation données²⁴.

²² P. Gangwar, S. Singh, N. Khare, « Study of optical properties of graphene oxide and its derivatives using spectroscopic ellipsometry », Applied Physics A 124, 620-627, 2018.

²³ M. Guillot-Chicha, « Utilisation des silanes en dentisterie restauratrice », Thèse de doctorat en chirurgie dentaire, Faculté d'Odontologie de l'Université de Marseille, France, 2019.

²⁴ Z. Hjezi, « Biocéramiques phosphocalciques fonctionnalisées : Etude de la silanisation de surface », Thèse de doctorat en Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et Aéronautique (SI-MMEA), université de Limoges, France, 2015.

II.4.1.1 Fonctionnalisation par physisorption

L'adsorption physique ou la physisorption est la fixation de molécules d'adsorbat à la surface d'un adsorbant qui est le GO dans cette étude, via des interactions faibles de nature électrostatique : interactions de van der-Waals, ou des liaisons hydrogènes. La physisorption est réversible et s'effectue sans présence d'intermédiaire entre l'adsorbat et l'adsorbant²⁴.

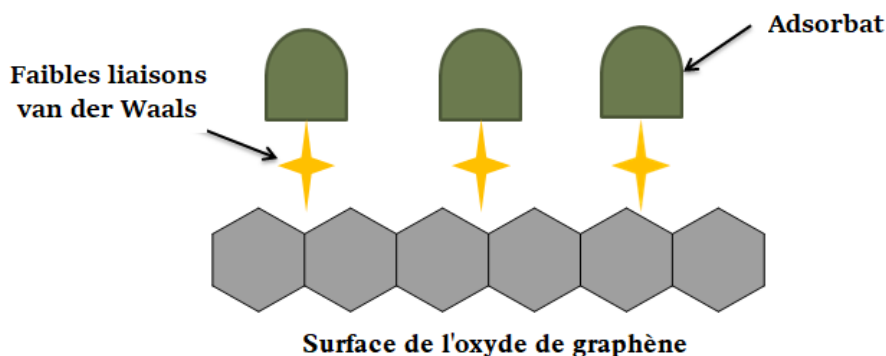


Figure II.7 : Schéma général représentatif de l'adsorption physique d'un substrat à la surface du GO²⁴

II.4.1.2 Fonctionnalisation par chimisorption

L'adsorption chimique ou la chimisorption met en jeu des liaisons chimiques fortes (liaisons ioniques) entre les molécules d'un adsorbat et la surface du GO. Cette adsorption, peut parfois être irréversible²⁴.

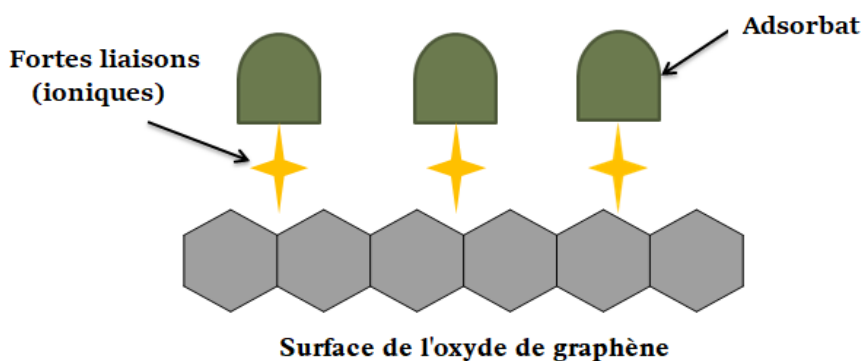


Figure II.8 : Schéma général représentatif de l'adsorption chimique d'un substrat à la surface du GO²⁴

II.4.1.3 Fonctionnalisation par greffage covalent

Le greffage covalent est basé sur l'établissement de liaisons (iono)-covalentes fortes entre une molécule et la surface d'un substrat²⁴.

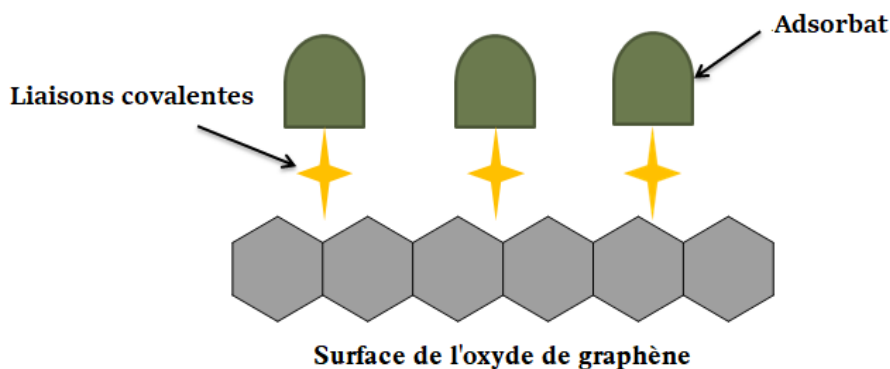


Figure II.9 : Représentation schématique du greffage covalent des molécules du substrat sur la surface du GO²⁴

II.4.2 Mode d'action des silanes

La chimie des silanes se résume en deux mécanismes réactionnels : une hydrolyse et une condensation des fonctions silanol créées, soit entre elles, ou bien avec les hydroxyles de la surface du GO²⁵, et la molécule de silane ne peut cependant pas directement être exploitée sauf si ces dernières sont des prérequis indispensables avant que celle-ci puisse exprimer son potentiel d'agent liant²³.

L'hydrolyse, appelée également phase d'activation, est une première étape de réaction sur les fonctions hydrolysables X en SiOH, transformant ainsi les silanes en silanols. Ces silanols formés peuvent par la suite se condenser entre eux, ou avec les hydroxyles de la surface inorganique²⁵.

La condensation peut s'effectuer entre deux silanols mais aussi entre un silanol et un alkoxy silane qui produit de l'alcool. Il apparaît donc que les réactions qui amènent à une hydrolyse et une condensation complète sont nombreuses^{23,25}.

II.4.2.1 Mécanisme d'hydrolyse des silanes

L'hydrolyse est une étape d'initiation conduisant à l'obtention de groupements silanols réactifs. Cette réaction correspond à la substitution nucléophile (SN₂) d'un ligand OR par un ligand OH et peut être décrite par un mécanisme en trois étapes qui implique un atome de silicium pentavalent dans l'état de transition.

²⁵ N. Dumont, « Caractérisation physico-chimique et mécanique de l'assemblage aluminium/polymère renforcé par des silanes organofonctionnels », Thèse de doctorat en sciences des matériaux, Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.

✓ Catalyse acide de l'hydrolyse

La première étape de la réaction d'hydrolyse consiste en un équilibre de protonation rapide du groupe partant OR du silane (Figure II.10), qui va favoriser l'addition nucléophile de la molécule d'eau par l'augmentation de la charge positive de l'atome de silicium.

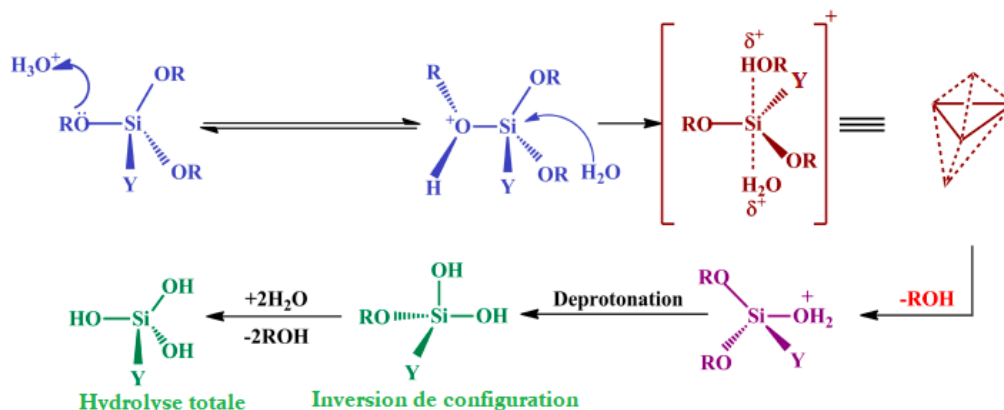


Figure II.10 : Mécanisme simplifié de l'hydrolyse d'un silane en milieu acide (**OR** : groupement alcoyle et **Y** un groupement organofonctionnel)²³

✓ Catalyse basique de l'hydrolyse

Catalyse basique de l'hydrolyse La catalyse basique de la réaction d'hydrolyse procède par un mécanisme nucléophile bimoléculaire avec un intermédiaire pentacoordiné (Figure II.10). Le mécanisme proposé suggère une charge négative importante développée par l'atome de silicium dans l'état de transition²⁵.

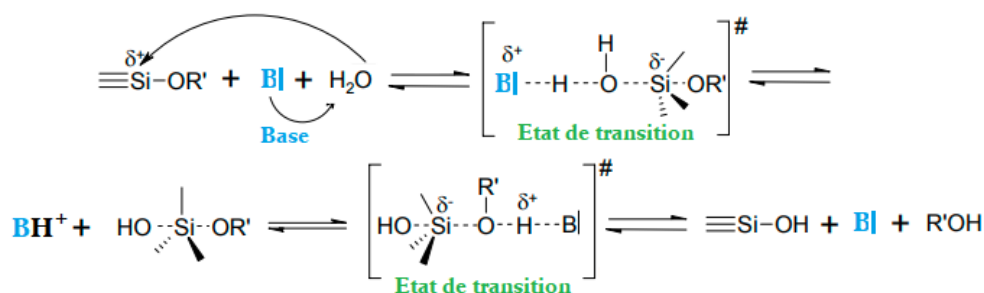


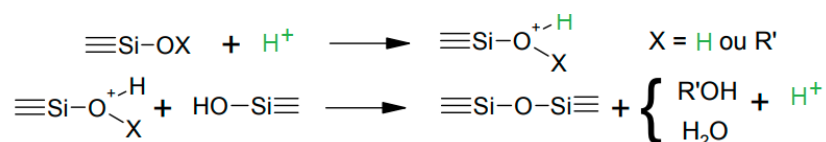
Figure II.11 : Mécanisme simplifié de l'hydrolyse d'un silane en milieu basique d'un organoalcoxysilane²⁵.

II.4.2.2 Mécanisme de condensation des silanes

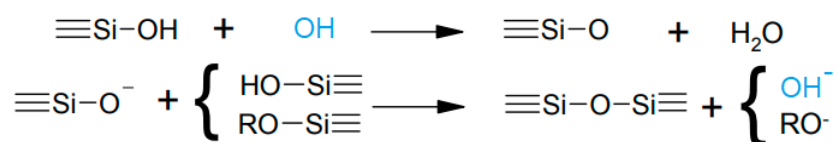
Les réactions de condensation mettent en jeu les fonctions silanols formées lors de l'hydrolyse du silane et conduisent à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. Deux types

de réactions peuvent se produire : soit une réaction d'oxolation, soit une réaction d'alcoxolation. Il s'agit d'une substitution nucléophile qui s'accompagne d'abord d'un transfert de proton puis d'un départ d'une molécule d'eau (oxolation) ou d'alcool (alcoxolation)^{24,25}.

✓ **Condensation en milieu acide**



✓ **Condensation en milieu basique**



La condensation des silanes peut se poursuivre jusqu'à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D). Plus le silane portera de groupements hydrolysables, plus il aura tendance à former un réseau 3D. La Figure II.12 montre que les liaisons Si-O-R d'un trialkoxysilane s'hydrolysent pour former des silanols qui tendent à se condenser par l'intermédiaire de ponts siloxanes Si-O-Si. Cette réaction d'oligomérisation se poursuit pour aboutir à la formation d'un gel^{23,24}.

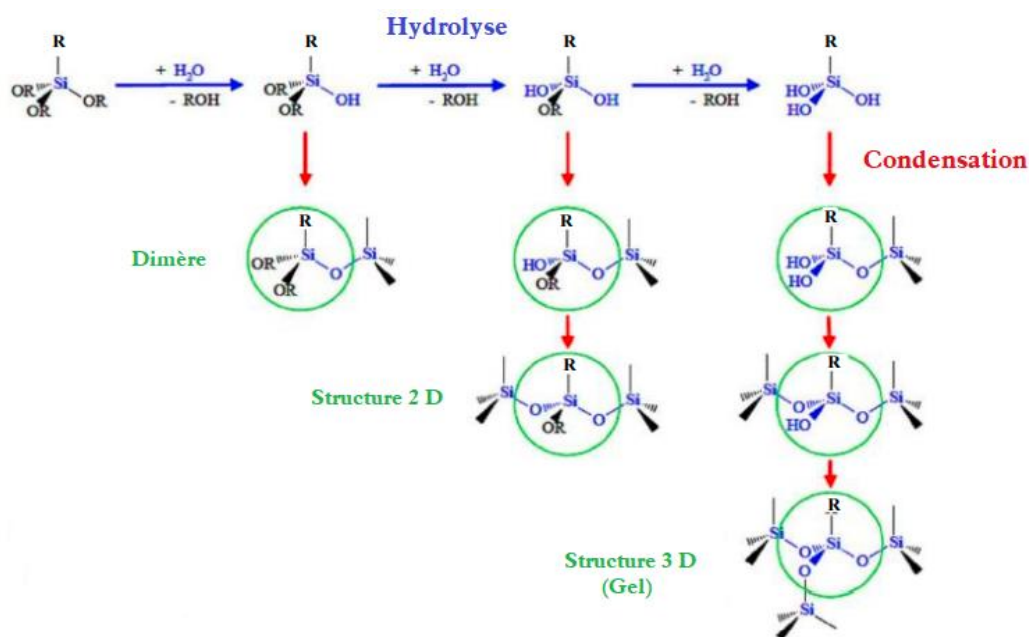


Figure II.12 : Différentes voies d'hydrolyse et de condensation des organosilanes²³

II.4.3 Autres facteurs influençant les réactions de silanisation

La concentration du catalyseur et celle du silane, ainsi que la composition du milieu réactionnel (solvant organique ou mixte) et la présence ou non de particules de GO sont d'autres facteurs qui ont une influence sur les mécanismes et donc sur les cinétiques des réactions de silanisation²⁵.

Plusieurs travaux de recherche reportent une accélération de l'hydrolyse et de la condensation lorsque la concentration en silane augmente. La concentration de la solution influence le taux de recouvrement qui à son tour va influencer la conformation des molécules d'organosilanes. À forte concentration, les molécules se regroupent en paquet ou en îlots avec les chaînes carbonées orientées vers l'extérieur. À faible concentration, les molécules couvrent une large surface et adoptent une conformation repliée.

De plus, il a été montré que la majorité des silanes sont miscibles dans un milieu mixte (eau/alcool). Néanmoins, très récemment, des études en milieu complètement aqueux, ont été publiées. La présence des solvants protiques dans le milieu réactionnel (alcools) peuvent par leur nature catalyser les réactions d'hydrolyses, ce qui ne se produit pas avec des solvants de nature aprotiques (acétone, dioxane, ou éther). La polarité du solvant est un autre paramètre très important qui influe considérablement sur les réactions de silanisation notamment sur la densité de greffage (taux de molécules par unité de surface) et la morphologie des couches déposées.

En effet, un solvant polaire possède par définition un fort moment dipolaire ce qui provoque des interactions non négligeables avec les molécules de soluté polaires ou polarisables (interactions de van der Waals) induisant une solvation des molécules de silane et limitant ainsi leurs interactions avec la surface de substrat^{23,25}.

D'autre part la température lors de la réaction de greffage est un paramètre clé car elle influence la nature des réactions de condensation et la structuration des couches d'organosilanes formées à la surface des nanoparticules de charge. Selon les données de la littérature il existe deux grandes écoles, concernant l'influence de la température sur les réactions de silanisation. La première suppose que l'augmentation de la température conduit à des couches d'organosilanes non organisées à la surface de charge. La seconde école montre le contraire^{23,24}.

De nombreux travaux ont montré aussi que la longueur de la chaîne carbonée a une influence importante sur la réaction de silanisation. Un nombre de carbone (au niveau des chaînes non hydrolysables) suffisamment élevé engendre une déposition en multicouches bien ordonnées et orientées perpendiculairement à la surface.

L'épaisseur de la couche déposée sur la surface du GO dépend également du temps de la réaction. Les temps de silanisation sont variables de quelques minutes à plusieurs heures et dépend de la nature du silane utilisé. Le temps de la réaction est ainsi conditionné par la nature de la molécule d'organosilane. La densité de greffage est également fonction de la réactivité des silanes. La nature et le nombre de groupements R et X des organosilanes ont une influence capitale sur les cinétiques d'hydrolyse/condensation. La fonctionnalité du silane oriente dans un premier temps la morphologie du dépôt par le nombre de points d'ancrage entre la molécule et la surface du GO^{23,24,25}.

Enfin, il a été montré dans les travaux publiés que le GO agit comme catalyseur hétérogène de la réaction de silanisation grâce à l'acidité des groupements fonctionnels présent sur la surface des nanoparticules, ce qui accélère la cinétique de réaction^{26,27}.

II.5 Exfoliation et réduction chimique de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène peut être exfolié dans des solvants polaires aprotiques sous l'action des composés organiques tels que l'isocyanate, l'octadecylamine ou par un traitement avec des agents tensio-actifs (surfactants). Ces suspensions peuvent être employées pour la production de polymères composites. Cependant, la basse conductivité électrique et la faible stabilité thermique de l'oxyde de graphène limitent leurs applications²⁸.

La réduction chimique consiste principalement à éliminer les fonctions oxygénées présentes sur la surface et les bordures de l'oxyde de graphène et la restitution de la conjugaison du réseau structural.

²⁶ R. Doufnoune, N. Haddaoui, « *Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites* », Journal of Polymer Research, 24, 138-154, 2017.

²⁷ R. Doufnoune, T. Baouz, S. Bouchareb, « *Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/polybutene-1 (PP/PB-1) blends* », Journal of Adhesion Science and Technology, 16, 1729-1757, 2019.

²⁸ 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 du Québec Montréal, Canada, 2017.

La méthode de réduction chimique fournit un chemin efficace pour la production des feuillets de graphène individuels réduits chimiquement (GrC). Généralement, les agents réducteurs les plus usités sont l'hydrazine (N_2H_4)²⁹, la diméthylhydrazine ou autres dérivés de l'hydrazine, le sodium borohydride suivi de l'hydrazine et l'hydroquinone.

Malgré la variété de ces techniques de réduction, l'élimination totale des groupements oxygénés après une étape de réduction chimique n'est pas possible. Les feuillets réduits présentent toujours des défauts (des trous) de structure qui peuvent nuire à leurs propriétés finales ; un exemple est montré sur la Figure II.13⁸.

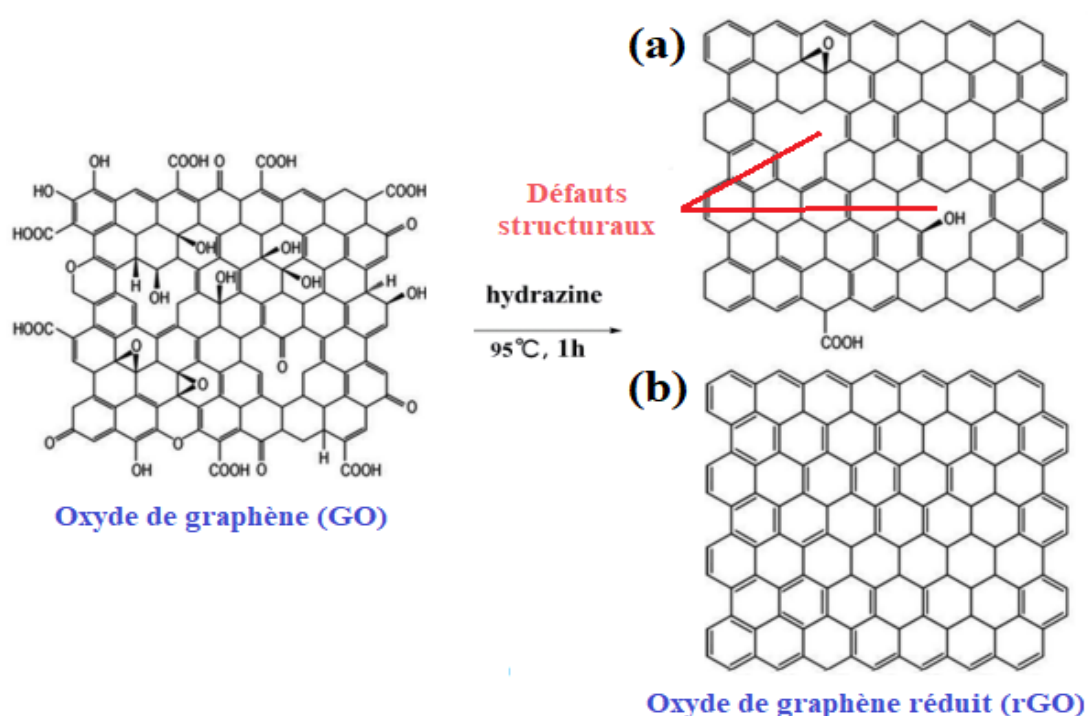


Figure II.13 : La voie de la réduction du GO par l'hydrazine avec et sans défauts structuraux⁸

D'autres méthodes de réduction ont été explorées. Comme par exemple celle de réalisées par **Wu et al**³⁰, qui consiste en la réduction du GO par l'hydroxyde de potassium (KOH) ou de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour voir l'efficacité de la désoxygénation du GO 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'oxyde de graphène réduit⁸.

²⁹S. Stankovich, « Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide », Carbon, 45, 1558-1565, 2007.

³⁰Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.M. Cheng, « Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers », Carbon, 47, 493-499, 2009.

Ensuite celle de **Stankovich et al²⁹**, ont proposé un mécanisme, afin de réduire la fonction époxyde de l'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur sous vide, qui attaque le carbone de l'époxyde, puis la liaison C-C subit une rotation pour rompre le groupe (H₂N-NH₂) d'hydrazine attaché au côté opposé de l'oxygène. Le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydrazine à l'oxygène de l'époxyde forme un hydrazino-alcool. Enfin un autre hydrogène se transfère à partir du groupe hydrazino (-HNNH₂) au groupe hydroxyle (-OH). Ceci donne une molécule d'eau (H₂O), un diazène cis (N₂H₂ cis) et le produit désoxygéné, comme le montre le mécanisme de la Figure II.14.

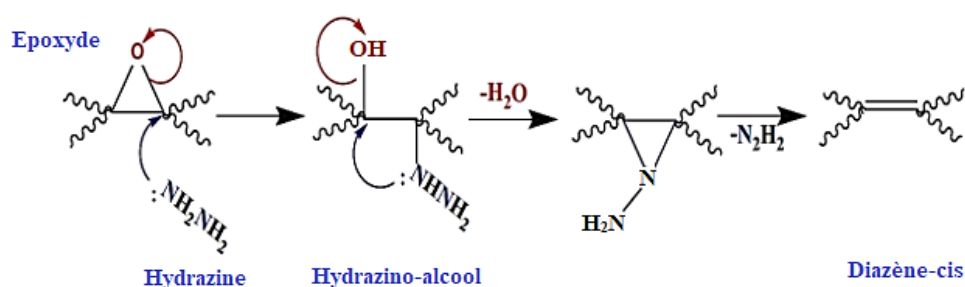


Figure II.14 : Mécanisme de la réduction chimique du GO à partir de l'hydrazine³⁰

Conclusion

Ce chapitre s'est attaché à présenter l'état de connaissance sur la fonctionnalisation de l'oxyde de graphène par les deux approches covalente et non-covalente. La littérature sur ce sujet est abondante et progresse rapidement depuis la dernière décennie. Le principe de fonctionnalisation est modulable et permet de fixer ou d'introduire des groupes chimiques autorisant une large diversité de réactions chimiques.

La silanisation est l'une des stratégies de fonctionnalisation de surface qui connaît un intérêt croissant car elle peut permettre soit d'ajouter une propriété conférée par la molécule adsorbée (par exemple favoriser la dispersion dans des solvants), soit de modifier les propriétés de surface du GO. L'intérêt de la méthode est sa mise en œuvre aisée (en solution), ce qui permet d'envisager son utilisation dans des champs disciplinaires variés notamment dans le domaine de l'élaboration des matériaux composites.

Pour le GO, les groupements hydroxyles, époxydes, acide carboxyliques présents à sa surface suite à un traitement d'oxydation chimique sont les sites de liaison principaux entre le silane et le GO. La variété des groupements fonctionnels ainsi que l'influence des paramètres expérimentaux amène à une amélioration du taux de greffage. De ce fait, la maîtrise du procédé de silanisation sera un élément clés pour la production de polymères nanocomposites.

Chapitre III

Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

SOMMAIRE

III.1	Introduction	45
III.2	Mélanges de polymères immiscibles et procédés de compatibilisation.....	46
III.2.1	Développement de la morphologie des mélanges polymériques	46
III.2.1.1	Effet de la composition	48
III.2.1.2	Effet de la viscosité et de l'élasticité	48
III.2.1.3	Effet de la mise en œuvre (cisaillement)	49
III.2.1.4	Effet de l'énergie interfaciale.....	49
III.2.2	Stratégie de compatibilisation des mélanges polymériques.....	49
III.2.3	Consécration de l'effet de la compatibilisation	51
III.2.3.1	Diminution de l'énergie interfaciale.....	51
III.2.3.2	Stabilisation de la morphologie.....	52
III.2.3.3	Diminution de la taille de la phase dispersée.....	52
III.3	Les mélanges polypropylène/élastomères (TPO)	54
III.3.1	Les mélanges polypropylène/copolymère éthylène-acétate de vinyle (PP/EVA)	56
III.3.1.1	Le polypropylène (Matrice)	56
III.3.1.2	Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)	57
III.3.2	Incompatibilité des mélanges (PP/EVA)	59
III.3.3	Morphologie des mélanges PP/EVA.....	59
III.3.4	Propriétés des mélanges PP/EVA.....	60
III.3.4.1	Propriétés rhéologiques.....	60
III.3.4.2	Propriétés thermiques	61
III.3.4.3	Propriétés mécaniques.....	62
III.3.5	Compatibilisation des mélanges PP/EVA	63
III.4	Les nanocomposites.....	64
III.4.1	Les nanocharges	64
III.4.2	Intérêt du renforcement par les nanocharges	66
III.5	Les nanocomposites à base de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène.....	66
III.5.1	Morphologie des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène	67
III.5.2	Propriétés des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène	74
III.5.3.1	Propriétés mécaniques en traction et résistance à l'impact	74
III.5.3.2	Propriétés thermiques	77
III.5.3.3	Propriétés électriques	78
III.5.3.4	Propriétés optiques	79
III.5.3.5	Propriétés rhéologiques.....	80
III.5.3.6	Propriétés barrières	82
Conclusion.....		84

Chapitre III

Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

III.1 Introduction

Les mélanges de polymère sont le résultat d'une combinaison des propriétés des composants individuels, ils constituent un point fort du développement industriel des matériaux plastiques par rapport aux nombreuses propriétés utiles qu'ils fournissent. Les mélanges de polymères sont des mélanges physiques d'au moins deux polymères avec ou sans aucune liaison chimique entre eux¹.

Ils sont principalement classés comme des mélanges homogènes, dans le cas où les composants sont miscibles, et des mélanges hétérogènes, lorsqu'ils ne le sont pas, leur mélange présente un intérêt industriel, nécessitant un effort de recherche important dans le domaine des méthodes de compatibilisation des composés macromoléculaires non miscibles afin d'assurer un lien entre ses phases².

Au cours des dernières années, les mélanges composites ont suscité un très vif intérêt. La compréhension des mécanismes moléculaires impliqués dans le phénomène de renforcement des polymères, a conduit à la recherche de nouveaux matériaux à propriétés mécaniques données, obtenus en jouant, à l'échelle nanométrique, sur l'interface polymère-charge.

Les matériaux chargés de nanoparticules présentent des propriétés mécaniques et thermiques qui sont, en général, nettement améliorées par rapport au polymère pur. Un bon renforcement nécessite l'existence d'interactions entre les phases organique et inorganique. D'autre part, le facteur de forme des particules (longueur/largeur) affecte fortement les propriétés mécaniques du composite. Bien que les charges lamellaires aient largement été exploitées pour renforcer des polymères et essentiellement des mélanges de polymères immiscibles, ces dernières jouent un rôle important sur les propriétés morphologiques et mécaniques des nanocomposites³.

¹S. Mouffok, « Compatibilisation des mélanges Polyamide6/PP par le polypropylène greffé PP-g-MAH », Thèse de Doctorat en chimie et physique des polymères fibreux, Université de Boumerdès, Algérie, 2006.

²I. Bouaziz, « Composites hybrides organiques/inorganiques : stratégie d'élaboration et de modification chimique-impact sur les performances des matériaux », Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, 2020.

³L. Elias, F. Lebon, F. Mazerolle, « Mélanges de polymères chargés de nanoparticules de silice : Etude et caractérisation mécanique », 19^{ème} Congrès Français de Mécanique, 24-28 août, Marseille, France, 2009.

III.2 Mélanges de polymères immiscibles et procédés de compatibilisation

Les mélanges sont des polymères et/ou copolymères chimiquement différents, ils obéissent principalement à des systèmes multiphasiques dont la structure dépend de la composition et des conditions de fabrication. Ils peuvent être classifiés suivant la miscibilité et la morphologie (amorphe, semi-cristalline) mais aussi selon la méthode de préparation (mécanochimique, thermomécanique, solvation)⁴.

Le mélange de deux ou de plusieurs polymères peut être la manière la plus facile à les modifier (du moins à l'échelle du laboratoire), de manière à obtenir un résultat voulu, en jouant sur la symbiose des propriétés des différents composants. Il convient de rappeler que le terme alliage parfois employé se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire (l'acceptation exacte de « compatible » dépend du contexte)⁵.

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques comme la résistance aux chocs ou l'allongement à la rupture, aux pièces qu'ils vont former⁶. D'un point de vue thermodynamique, l'immiscibilité des mélanges de polymère résulte de leur faible entropie de mélange. En pratique, il s'agit de diminuer la tension interfaciale existant entre les polymères. Au-delà, pour stabiliser la morphologie d'un mélange, et garantir ses propriétés spécifiques, il faut agir à l'interface et créer des interactions pour augmenter l'adhésion entre les phases².

III.2.1 Développement de la morphologie des mélanges polymériques

Lors d'un mélange de deux polymères non miscibles, on assiste à la formation d'un système multiphasé dont les propriétés physiques vont dépendre de : la distribution spatiale des constituants, la distribution des tailles et des facteurs de forme (longueur/épaisseur), la composition des phases, la nature des interfaces, et de la répartition des phases⁷. Ainsi en

⁴A. K. CUPTA, B. K. Ratnam, K. R. Srinivasan, « *Melt-rheological properties of PP/EVA blend* », Journal of Applied Polymer Science, 2, 281-293, 1992.

⁵A. Maciel, V. Salas, O. Manero, « *PP/EVA blends: mechanical properties and morphology. Effect of compatibilizers on the impact behavior* », Advances in Polymer Technology, 4, 241-252, 2005.

⁶E. Ramirez-Vargas, D. Navarro-Rodriguez, F. J. Medellin-Rodriguez, B. M. Huema-Martinez, J. s. Lin « *Morphological and mechanical properties of polypropylene [PPI/poly(ethylene vinyl acetate) [EVA] blends. I. Homopolymer PP/EVA systems* », Polymer Engineering and Science, 10, 2241-2250, 2000.

⁷P Pötschke, DR. Paul, « *Formation of co-continuous structures in melt-mixed immiscible polymer blends* », Journal of Macromolecular Science Part C -Polymer Reviews, 1, 87-141, 2003.

fonction de la proportion de chaque polymère, on peut obtenir deux types de morphologie (morphologie à deux phases) qui va gouverner par la suite les propriétés finales du matériau².

La notion de morphologie est très importante car elle permet de déterminer les propriétés finales de la structure à l'échelle macroscopique. La morphologie la plus couramment rencontrée est de type **nodulaire** (ou sphérique). Celle-ci peut par exemple permettre une meilleure tenue à l'impact et résiste bien aux chocs⁶. Une morphologie **fibrillaire** peut quant à elle améliorer les propriétés élastiques⁸, alors qu'une structure **lamellaire** augmente l'effet barrière⁹. La morphologie **co-continue** (interpénétration de deux polymères immiscibles) permet une combinaison des caractéristiques de chacun des polymères, comme par exemple des propriétés de conduction (une des phases est chargée d'un composant conducteur percolant, l'autre est isolante)¹⁰. De nombreuses morphologies peuvent résulter du mélange de deux polymères non miscibles. La Figure III.1 illustre les différents types de morphologies possibles¹¹.

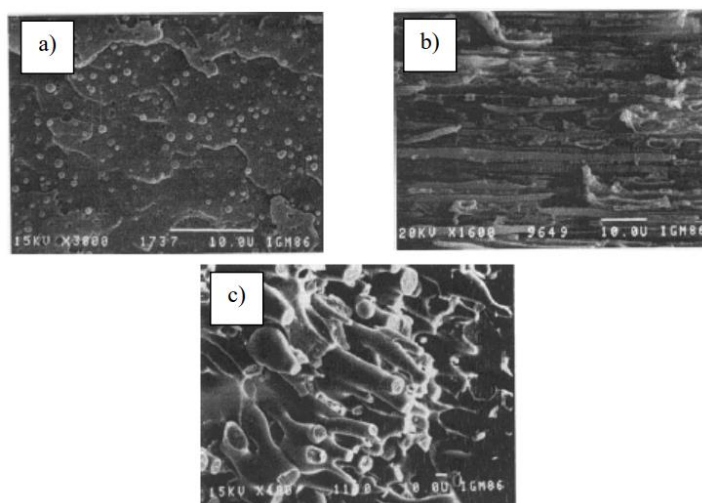


Figure III.1 : Morphologies types de mélanges de polymères immiscibles : a) nodulaire, b) lamellaire et c) co-continue (type fibrillaire)¹¹

⁸ A. G. C. Machiels., K.F.J. Denys, J. Van Dam, A. P. De Boer, « Effect of processing history on the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blend », Polymer engineering and science, 1, 59-72, 1997.

⁹ H. Verhoogt, C. R. J. Willems, J. Van Dam, A. P. De Boer. « Blends of thermotropics LCL and a thermoplastic elastomer. II: Formation and stability of LCP fibers », Polymer Engineering and Science, 5, 453-460, 1994.

¹⁰ O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer, H. Warth, « Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with ABS », Polymer, 3, 739-748, 2003.

¹¹ B. Favis, « Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing », Polymer Blends, 1: Formulation, Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New-York: Wiley-Interscience, 3, 501-534, 2000.

Plusieurs facteurs peuvent influencer la morphologie d'un mélange de polymères :

- Les propriétés intrinsèques des polymères : composition du mélange (pourcentage massique), le rapport des viscosités et la tension interfaciale entre les deux constituants.
- Les conditions de la mise en œuvre : l'intensité du mélange (cisaillement) et le rapport d'élasticité (qui dépend du temps du passage dans l'extrudeuse).

III.2.1.1 Effet de la composition

Les morphologies peuvent être réparties selon un axe en fonction de la fraction volumique des deux polymères (Figure III.2). Dans les deux extrémités, un composant se trouve en taux minoritaire. Une morphologie dite dispersée (souvent nodulaire) est obtenue. Des particules ayant des formes et des tailles différentes sont dispersées dans une phase continue (la matrice). Dans les domaines intermédiaires, on trouve des morphologies co-continues.

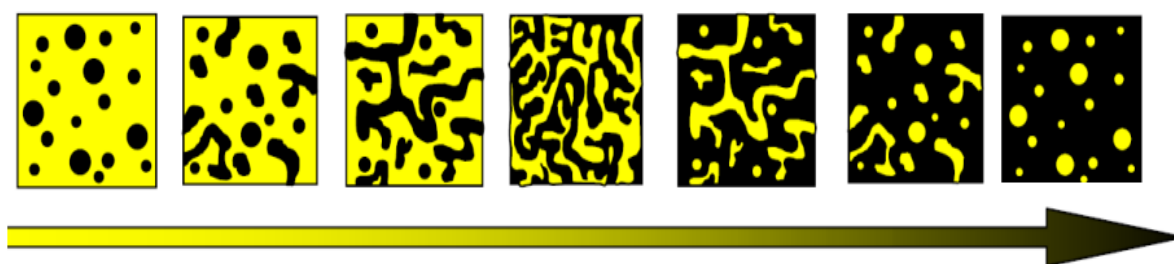


Figure III.2 : Evolution de la morphologie en fonction de la composition¹²

III.2.1.2 Effet de la viscosité et de l'élasticité

En règle générale la phase la plus fluide aurait tendance à encapsuler la seconde phase et donc à former la matrice. Plusieurs équations montrent qu'un rapport de viscosité entre les deux phases du mélange égal à 1 assure la coalescence et favorise alors la co-continuité. De plus d'autres études ont montré que si l'élasticité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice, il est alors difficile d'obtenir une structure nodulaire stable. On obtient plutôt une structure fibrillaire ou lamellaire¹³. Confortant ce résultat, **Bourry et al**¹⁴ montrent que la phase la plus élastique a tendance à encapsuler la phase la moins élastique pour devenir la phase continue.

¹²T.K. Kallel, « Etude de mélanges PE/PS, contribution au recyclage », Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2003.

¹³H. Vanoene, « Modes of dispersion of viscoelastic fluids in flow », Journal of Colloid and Interface Science, 3, 448-467, 1972.

¹⁴D. Bourry, B. D. Favis, « Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity », Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 11, 1889-1899, 1998.

III.2.1.3 Effet de la mise en œuvre (cisaillement)

La morphologie finale d'un mélange biphasique est aussi conditionnée par le procédé de mise en œuvre. Les contraintes subies par le polymère dans un malaxeur ou dans une extrudeuse sont totalement différentes. Les recherches tentent de déterminer à quel moment le mélange acquiert sa morphologie finale. Par exemple, **Bourry et Favis**¹⁵, observent que la morphologie, et surtout la taille des nodules sont définitives dans la zone de fusion des granulés. Inversement à **Lee et Han**¹⁶. Qui observent que la morphologie co-continue dépend des conditions de cisaillement et du gradient de température et prend sa forme finale dans les dernières zones de l'extrudeuse.

III.2.1.4 Effet de l'énergie interfaciale

La modification de la tension interfaciale d'un mélange non miscible entraîne une modification de structure. Dans un mélange co-continu, les deux phases forment une structure interpénétrée, et la tension interfaciale joue alors un rôle de stabilisant (effet opposé à la viscosité). Si l'on augmente donc la tension interfaciale d'un mélange, la dimension de la phase dispersée augmente et on a plus de chance d'observer un phénomène de coalescence¹⁷.

III.2.2 Stratégie de compatibilisation des mélanges polymériques

Dans le cas de mélanges non miscibles, se pose un problème de coalescence, des gouttes de polymères qui augmentent la taille des phases. Lorsque la concentration en particules augmente, la probabilité de rencontre ou de collision devient non nulle (Figure III.3).

La morphologie du mélange va donc dépendre de l'équilibre dynamique entre rupture de goutte et coalescence. Pour améliorer la miscibilité des polymères, on peut introduire à l'interface des deux polymères A et B immiscibles un troisième composant C présentant des affinités avec A et/ou B. Le rôle principal de ce composé « C » est d'empêcher la coalescence. Le compatibilisant permet également d'améliorer la dispersion des phases en présence.

Du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes ce qui peut impliquer des difficultés de mise en œuvre, notamment des problèmes d'interface (manque de cohésion). Il

¹⁵ D. Bourry, B. D. Favis, « Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion », *Polymer*, 45, 1851-1856, 1998.

¹⁶ J. K. Lee, C. D. Han, « Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder », *Polymer*, 5, 1799-1815, 2000.

¹⁷ R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A. D. Gotsis, « Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension », *Polymer*, 4, 827-834, 1999.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

peut être introduit directement sous sa forme active ou être généré in situ. Ce troisième constituant appelé compatibilisant va induire¹⁸:

- ✓ Une réduction de la tension interfaciale ;
- ✓ Une meilleure dispersion pendant le mélange ;
- ✓ Une stabilisation de la morphologie ;
- ✓ Une amélioration de l'adhésion interfaciale.

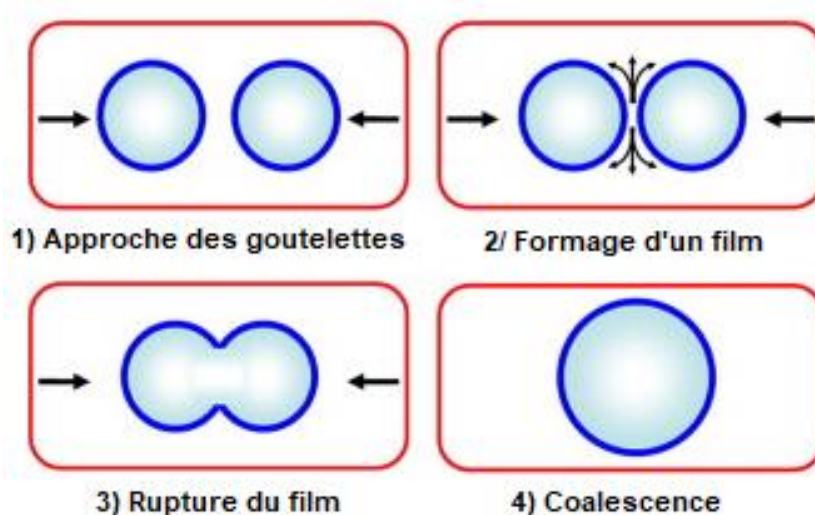


Figure III. 3 : Phénomènes de rupture des gouttes et coalescence¹⁷

La compatibilisation vise alors à améliorer les propriétés d'affinité entre les deux phases de ces mélanges A et B, notamment en jouant sur la morphologie des phases¹⁹. D'autre part, l'adhésion interfaciale joue un rôle très important, car elle détermine les propriétés mécaniques finales du mélange²⁰.

Une autre stratégie complètement différente pour la compatibilité des mélanges de polymères repose sur l'addition d'un mélange de produit chimique de bas poids moléculaire. Le compatibilisant proprement dit, un copolymère ramifié, séquencé ou greffé, est formé au cours d'un processus de mélange réactif. Différentes procédures peuvent être distinguées, en fonction des produits chimiques ajoutés (Figure III.4):

¹⁸ V. Massardier, « Etat de L'art Concernant la Compatibilité des Matières Plastiques », Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires, Université de l'INSA de Lyon, France, 2001.

¹⁹ P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers, « Rheology and morphology of compatibilized polymer blends », Current Opinion in Colloid & Interface Science, 5, 457-463, 2001.

²⁰ A. CAYLA, « Elaboration de détecteurs souples de température – Mise en œuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone », Thèse de doctorat en Mécanique Energétique Matériaux, Université des Sciences et Technologies L'Ille, école doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur, Ille, France, 2010.

- Un peroxyde, qui active les polyoléfines inertes et conduit à la formation de copolymères ramifiés (Figure III.4a) ;
- Une substance chimique bifonctionnelle formant des copolymères séquencés (Figure III.4b) ;
- Un mélange d'un peroxyde et d'un produit chimique bifonctionnel, qui conduit à la formation de copolymères ramifiés/greffés (Figure III.4c et Figure III.4d)²¹.

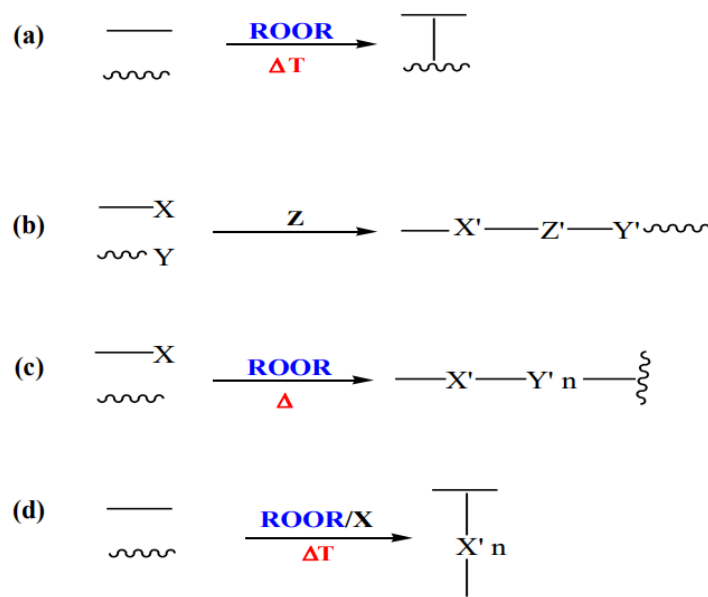


Figure III.4 : Réactions chimiques de compatibilisation rencontrées après l'ajout de produits chimiques à bas poids moléculaire²¹

III.2.3 Consécration de l'effet de la compatibilisation

De nombreuses études ont été réalisées sur les deux types de compatibilisation, mais étant donné le grand nombre de paramètres à prendre en compte (masses molaires, nature chimique, etc.), les conclusions ne peuvent être générales et ne concernent que des systèmes précis. Néanmoins, trois effets principaux sont attendus grâce à la compatibilisation²⁰ :

III.2.3.1 Diminution de l'énergie interfaciale

En se positionnant à l'interface, le copolymère compatibilisant joue le rôle de surfactant et de ce fait provoque une diminution de la tension interfaciale. Ceci a été examiné expérimentalement par des mesures de tension interfaciale entre le polymère constituant la

²¹C. Koning, M. V. Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, « Strategies for compatibilization of polymer blends », Progress of Polymer Science, 4, 707-757, 1998.

phase dispersée et un mélange matrice/compatibilisant²². La diminution de la tension interfaciale mesurée dépend de la nature et de la structure du copolymère compatibilisant².

III.2.3.2 Stabilisation de la morphologie

Sundararaj et Macosko²³ ont expliqué la suppression de la coalescence en termes d'interaction stérique entre les gouttelettes résultant de la compression entre les couches de copolymères blocs attachés aux interfaces. Comme on peut le voir sur la Figure III.5, deux gouttelettes qui ont une couche de copolymère di-bloc ou de copolymère greffé à l'interface ont moins tendance à coalescer puisque les copolymères forment une enveloppe autour de la gouttelette. Les auteurs ont prédit que la suppression de la coalescence est plus efficace avec des copolymères blocs de hautes masses molaires.

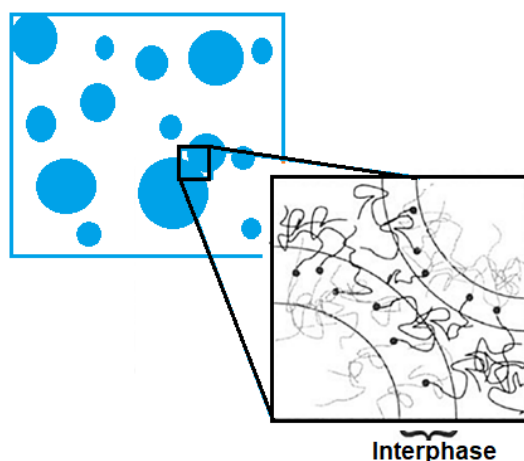


Figure III.5 : Illustration du rôle de la présence du compatibilisant à l'interface dans la suppression de la coalescence²³

III.2.3.3 Diminution de la taille de la phase dispersée

La diminution de la taille moyenne des gouttelettes de la phase dispersée en présence du compatibilisant ne résulte pas seulement de la diminution de la tension interfaciale entre les phases, son effet est superposé à la suppression de la coalescence. Certains auteurs ont cherché à séparer l'effet de la diminution de la tension interfaciale et l'effet de la suppression de la coalescence²². Il a été établi que la suppression de la coalescence est au moins égal à celui lié à la diminution de la tension interfaciale.

²²J. Lepers, B. Favis, C. Lacroix, « The influence of partial emulsification on coalescence suppression and interfacial tension reduction in PP/PET blends », Journal of Polymer science: part B: polymer physics, 9, 939-951, 1999.

²³U. Sundararaj, C. W. Macosko, « Drop breakup and coalescence in polymer blends - the effects of concentration and compatibilization », Macromolecules, 8, 2647-2657, 1995.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Pour parvenir à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'atteindre les effets cités précédemment. Deux méthodes peuvent faire appel à la synthèse préalable de compatibilisants ou à des modifications de polymères au cours du mélange sont envisageables² :

➤ Compatibilisation par création de liaisons physiques

Ce mode de compatibilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique. Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux. De plus, il est souvent possible de les fabriquer en greffant des fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple, dans l'optique d'une compatibilisation du mélange ABS/PA. On greffe également l'anhydride maléique sur le PP²⁴, les élastomères²⁵. Mais on trouve aussi, déjà formulés, des PP-g-MA²⁶.

La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est encore favorable du point de vue de l'adhésion, de la dispersion et de la stabilisation des phases. Une fois la réaction achevée, on se retrouve dans une situation similaire à la précédente car on a un copolymère à l'interface constitué d'un bloc de A et d'un bloc de B. Cependant, une partie du polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur la Figure III.6¹⁸:

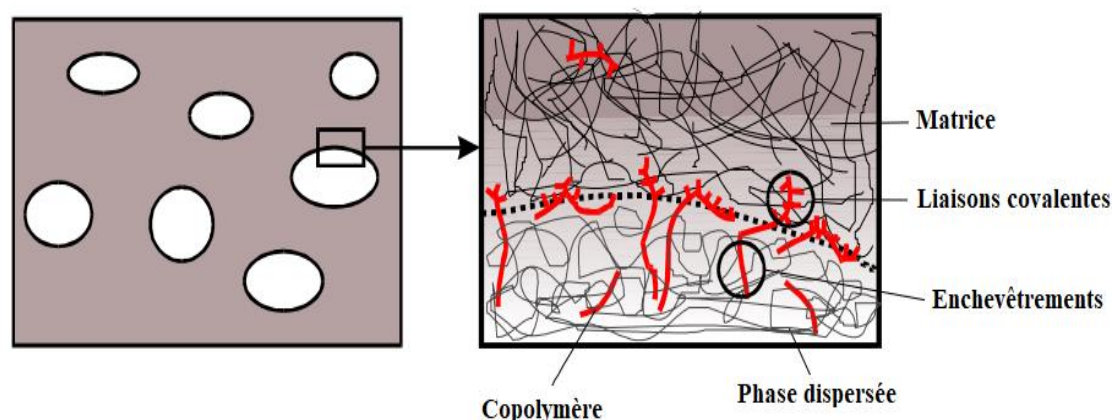


Figure III.6 : Schéma illustratif de compatibilisation par réactions chimiques¹⁸

²⁴N. Subramanian, T. J. Nelson, « Mechanical properties of blends of nylon 6 with chemically modified polypropylene », Polymer plastics technology and engineering, 6, 635-646, 1993.

²⁵L. L. Ban, M. J. Doyle, MM. Disko, GR. Smith, « Morphology of ethylene-co-propylene rubber-modified nylon 66 blends », Polymer communications, 6, 163-166, 1988.

²⁶C. C. Chen, E. Fontan, K. Min, J. L. White, « An investigation of instability of blends of nylons with polyethylenes and polystyrenes and effects of compatibilizing agents », Polymer Engineering and Science, 2, 69-80, 1988.

➤ Compatibilisation par création de liaisons chimiques

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur la Figure III.7 :

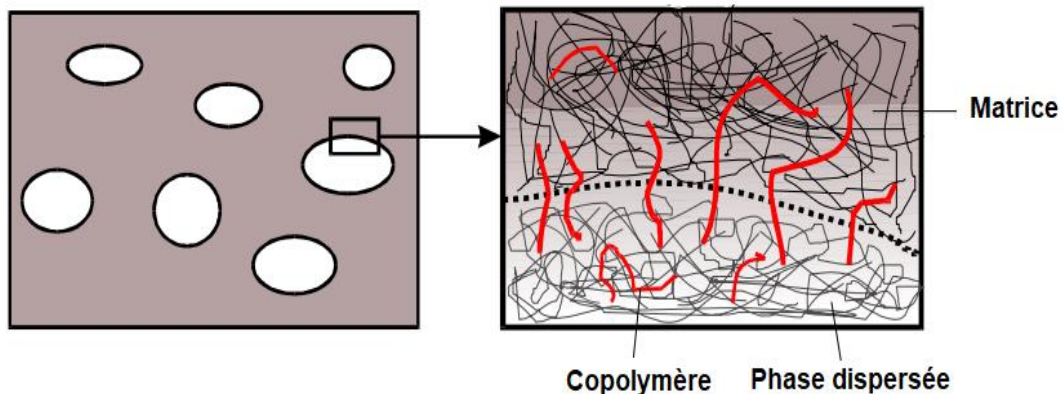


Figure III.7 : Schéma illustratif de compatibilisation par réactions physiques¹⁸

Dans un mélange ternaire formé des deux homopolymères (A et B) et du copolymère (copolymère block AB ou greffé A-g-B), ce dernier se place à l'interface séparant les deux homopolymères. La tension interfaciale s'en trouve alors sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables. Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte alors une meilleure adhésion entre les domaines. Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire s'enchevêtrer efficacement le copolymère¹⁸.

III.3 Les mélanges polypropylène/élastomères (TPO)

Les thermoplastiques élastomères représentent une nouvelle classe de matériaux à base d'un élastomère et d'un plastomère et leurs propriétés peuvent être plus facilement contrôlées en faisant varier le rapport massique élastomère/plastomère dans le mélange. Ces matériaux possèdent l'élasticité de la phase élastomère et la thermoplasticité d'un plastique et pouvant aussi retenir les propriétés des deux constituants telles que la résistance au rayonnement

ultraviolet et à l'ozone, la résistance aux solvants et une température de déformation élevée²⁷. Par ailleurs, ces matériaux peuvent être mis en forme par extrusion, injection ou aussi par soufflage donnant des produits commerciaux attractifs présentant une bonne résistance à la traction (conférée par le constituant thermoplastique) et une excellente résistance aux chocs (conférée par le constituant élastomère).

Les matériaux obtenus peuvent aussi être recyclés plusieurs fois sans que leurs propriétés subissent des dégradations notables²⁸. En conséquence, beaucoup de matériaux thermoplastique élastomère ont été développés pour des applications diverses dans les industries automobile, électrique et médicale.

La majorité des thermoplastiques élastomères à matrice polyoléfine sont fabriqués à partir de caoutchoucs synthétiques tels que les caoutchoucs éthylène-propylène-diène monomère (EPDM), styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS), éthylène propylène (EPR) et le butadiène acrylonitrile (NBR) ou à partir de ces caoutchoucs modifiés.

Généralement, il est facile de combiner un constituant de type caoutchouc avec un constituant de type thermoplastique ayant des polarités et des paramètres de solubilité similaires pour produire un matériau thermoplastique possédant des applications pratiques tels que le polypropylène/l'éthylène-propylène-diène monomère (PP/EPDM), le polychlorure de vinyle/butadiène acrylonitrile (PVC/NBR) et le nylon butadiène acrylonitrile (nylon/ NBR).

Les mélanges polypropylène/caoutchouc naturel (PP/NR) ont été aussi beaucoup étudiés car ces mélanges associent une température élevée du polypropylène et une stabilité dimensionnelle élevée, aux hautes températures, du caoutchouc naturel²⁹. Toutefois, il est difficile de produire un matériau thermoplastique élastomère en utilisant un plastomère et un élastomère ayant des polarités et des paramètres de solubilité différents. Cela est dû à l'existence de tensions interfaciale élevées entre les deux phases polymères. Ce problème peut être résolu par l'adjonction d'agent de compatibilisation pour améliorer l'adhésion interfaciale entre les deux phases²⁷.

²⁷ S. H. Zhu, C. M. Chan, Y X Zhang, « Poly-(vinylchloride)/styrene-butadiene rubber blends prepared by dynamic vulcanization with nitrile rubber as the compatibilizer », Journal of Applied Polymer Science, 3, 621-631, 1995.

²⁸ S.M.L Silva, M. A. Lopez-Manchado, M. Arroyo, « Thermoplastic olefin/clay nanocomposites. Effect of matrix composition and organoclay and compatibilizer structure on morphology/properties relationship », Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12, 4456-4464, 2007.

²⁹ J. S. Oh, A. I. Isayev, M. A. Rogunova, « Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends », Polymer, 8, 2337-2349, 2003.

En général, le caoutchouc (naturel ou synthétique) est utilisé pour améliorer la résistance aux chocs au détriment de la rigidité et de la résistance à la traction, alors que l'ajout de renfort inorganique peut améliorer la rigidité et la résistance de traction mais provoque une diminution de la résistance aux chocs. Pour remédier à tout ceci et essayer d'équilibrer entre résistance aux chocs, rigidité et résistance de traction, des recherches sont entreprises sur les systèmes polymère/caoutchouc/renfort inorganique dans lesquels l'utilisation simultanée du caoutchouc et d'un renfort inorganique est prévue d'améliorer en même temps la résistance aux chocs et la rigidité ou résistance aux chocs. Pour des applications industrielles de tels matériaux, le constituant élastomère est ajouté au constituant thermoplastique dans une proportion qui varie généralement entre 5 et 15 % en poids et cela dans le but d'optimiser la résistance aux chocs ou l'allongement à la rupture³⁰.

III.3.1 Les mélanges polypropylène/copolymère éthylène-acétate de vinyle (PP/EVA)

Depuis quelques temps déjà, plusieurs mélanges de polymères ont été développés pour différents objectifs :

- ✓ Préparer des matériaux aux propriétés spécifiques ;
- ✓ Développer des produits aux interactions synergiques ;
- ✓ Un intérêt de recyclage.

Habituellement, les mélanges sont des systèmes binaires ou ternaires similaires ou à caractéristiques moléculaires différentes. Le PP a été mélangé avec divers élastomères, tels que l'EPR²⁷, l'EPDM²⁸, le PEO²⁹, le SEBS³¹, et l'EVA³⁰, pour améliorer sa ténacité. Le système binaire (PP/EVA), combine deux éléments distincts et commercialement importants: un thermoplastique semi-cristallin (PP) et un élastomère (EVA)⁶. En effet, les études sur le système PP/EVA se sont intéressées beaucoup plus à l'évolution de la morphologie à différentes phases de sa préparation, afin de déterminer le développement de ces propriétés¹.

III.3.1.1 Le polypropylène (Matrice)

Le PP est un thermoplastique de la famille des polyoléfines. Le mode de synthèse le plus répandu actuellement est le procédé de catalyse hétérogène de type Ziegler-Natta ou, plus récemment, sur des catalyseurs métallocènes qui produit du polypropylène stéréospécifique.

³⁰ R. Primet, « Des plastiques techniques », Rhone Poulenc, Techno Nathan, Paris, 1990.

³¹ A. L. N. Da Silva, M. I. B. Tavares, D. P. Politano, F. M. B. Coutinho, M. C. G. Rocha, « Polymer blend based on polyolefin elastomer and polypropylene », Journal of Applied Polymer Science, 66, 2005–2014, 1997.

Les premiers sont généralement le produit de la réaction d'un composé organométallique appartenant aux groupes IA à IIIA avec un composé de métal de transition des groupes IVB à VIII (Figure III.8). Bien que la littérature scientifique fasse état d'un grand nombre de combinaisons de composés catalytiques permettant de produire du polypropylène isotactique, dans la pratique commerciale, la combinaison la plus couramment utilisée est basée sur le tri- et le tétrachlorure de titane avec le monochloro-diéthyl aluminium. Un adjuvant organique, généralement un ester de diacide aromatique, réagit aussi bien avec les ingrédients inorganiques solides des catalyseurs qu'avec les cocatalyseurs organoaluminiques. De tels catalyseurs agissent sur le propylène pour produire un polymère isotactique très cristallin.

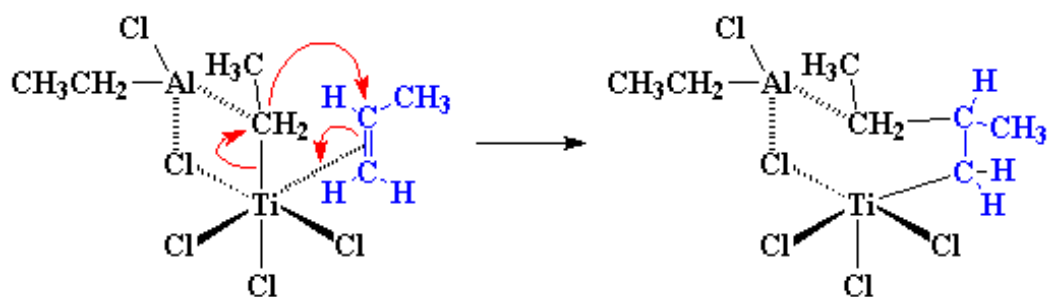


Figure III.8 : Mécanisme de polymérisation catalytique de Ziegler Natta du propylène¹

Le polypropylène est le polymère dont le taux de croissance est le plus élevé au monde. La raison de ce succès est liée à l'adaptabilité du polypropylène qui peut bien être injecté, extrudé, thermoformé, filé ou soufflé, ce qui lui permet de se substituer aisément aux matériaux traditionnels ou à d'autres matières plastiques¹.

Le polypropylène autorise de multiples utilisations, du fait de ces nombreux avantages (faible coût, basse densité, bonnes propriétés mécaniques et physiques...). C'est le plus important polymère de synthèse, sa température de transition vitreuse (0° C) et sa température de fusion pouvant atteindre 170 °C font prévoir un intervalle de température d'utilisation relativement vaste.

III.3.1.2 Le copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA)

Fabriquée depuis le début des années 1950, le copolymère éthylène-acétate de vinyle ou l'EVA est issu de la copolymérisation de l'éthylène avec l'acétate de vinyle. Il est très flexible et prend l'aspect de caoutchouc³².

³² J. P. Mercier, E. Maréchal, « Chimie des polymères : synthèse, réactions, dégradations », PRUP Presses polytechniques, Amazon, France, 448p, 1996.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle sont utilisés purs ou en mélange avec les matières thermoplastiques ou des hydrocarbures paraffiniques. Ils servent notamment à la préparation de colles du type "Hot-Melt".

L'EVA est actuellement produit par copolymérisation de coordination de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (VA) à haute température et haute pression en présence de nouveaux catalyseurs complexes de palladium portant des ligands alkylphosphine-sulfonate comme le montre la Figure III.9. Avec l'augmentation de la proportion de comonomère polaire VA, les produits passent de polyéthylène modifié à des produits analogues aux caoutchoucs³³.

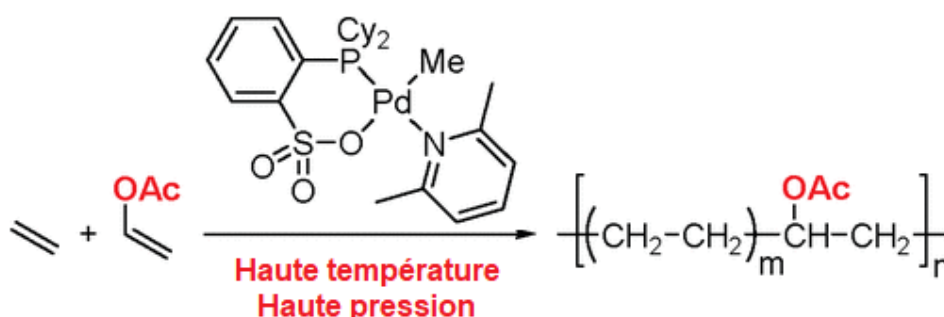


Figure III.9 : Synthèse du poly(éthylène-acétate de vinyle)³³

L'EVA est un élastomère permettant de générer des matériaux semblant être « en gomme » par leur douceur et leur souplesse. La teneur en acétate de vinyle (VAc) détermine le degré d'élasticité, c'est-à-dire qu'en tant que copolymère aléatoire semi-cristallin représentatif, l'EVA est un polymère amphotère typique composé de segments hydrophobes et hydrophiles, et on s'attend à ce que ses propriétés physiques et mécaniques varient largement avec la composition du copolymère. Par exemple, les copolymères de l'EVA deviennent complètement amorphes lorsque la teneur en VAc dépasse 50 % en poids. Pour un EVA à faible teneur en (VAc), l'incorporation de VAc dans le squelette de polyéthylène augmente la polarité et la clarté des films polymères tout en réduisant la cristallinité et la rigidité³⁴. Il est rapporté que plus la quantité de VAc est faible, plus le copolymère s'apparente à des polyéthylènes, avec une cristallisation plus élevée, mais une teneur en VAc croissante empêche la cristallisation des chaînes de polyéthylène adjacentes et la structure de l'EVA est amorphe et caoutchouteuse.

³³ O. BOUNEKTA, « Etude des mécanismes de fonctionnalisation et d'interactions à l'interface nanoparticule-matrice polymère : impact sur les propriétés finales des nanocomposites », Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, 2020.

³⁴ W. Z. Xu, P. A. Charpentier, « Light-selective nanofilms of quantum dot-poly (ethylene-co-vinyl acetate) synthesized with supercritical CO₂ », Journal of Physical Chemistry C, 16, 6859-6870, 2009.

Les études reportent qu'avec un taux dépassant 43 % en poids de VAc, la structure générée est plutôt amorphe². Les EVA présentent également plusieurs avantages citons entre autres une bonne transparence et brillance, une bonne résistance aux basses températures, à la fissuration par tension, et aux rayons UV. L'EVA a une légère odeur caractéristique particulière de vinaigre (acétate) et fait la concurrence aux produits en caoutchouc, ainsi qu'à certains polymères dans beaucoup d'applications électriques².

III.3.2 Incompatibilité des mélanges (PP/EVA)

Le principal inconvénient dans la préparation des mélanges de polymères PP/EVA est l'immiscibilité des composants de ce mélange qui conduit à une séparation de phase. Ainsi, avec le contrôle de la tension interfaciale comme paramètre déterminant la morphologie, les propriétés physiques et mécaniques peuvent être adaptées³⁵.

L'importance de l'interface dans des systèmes polymères multiphasiques est depuis longtemps reconnue. Les interactions physiques et chimiques aux limites entre deux phases contrôlent les performances globales de mélanges de polymères immiscibles. Des propriétés physiques et mécaniques satisfaisantes de mélanges de polymères immiscibles doivent être reliées à une tension interfaciale faible et à une adhésion forte entre les phases³⁶, pour cela on peut avoir recours à des compatibilisants qui sont généralement des copolymères synthétisés indépendamment du mélange ou générés in situ au cours du mélange¹⁸.

III.3.3 Morphologie des mélanges PP/EVA

Aujourd'hui, les scientifiques ainsi que les industriels ont trouvé l'importance de l'étude de la morphologie afin d'adapter les propriétés du produit pour une production de haute qualité³⁰.

Thomas et George³⁷, ont étudié la morphologie et les propriétés des mélanges PP/EVA.

Les propriétés mécaniques dynamiques telles que le module de stockage, le module de perte et les propriétés d'amortissement ont été étudiées sur une large gamme de températures. Les effets du rapport de mélange et de la réticulation dynamique de la phase élastomère sur les propriétés mécaniques dynamiques ont également été étudiés. Les résultats obtenus indiquent

³⁵V. Goodarzi, H. Seyed Jafari, H.A. Khonakdar, J. Seyfi, « *Morphology, rheology and dynamic mechanical properties of PP/EVA/clay nanocomposites* », Journal of Polymer Research 6,1829-1839, 2011.

³⁶F. Teyssandier, « *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon* », Thèse de doctorat, École doctorale des matériaux polymères et composites l'INSA de Lyon, France, 2011.

³⁷S. Thomas, A. George, « *Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from blends of polypropylene with copolymers of ethylene with vinyl acetate* », European Polymer Journal, 11, 1451-1458, 1992.

que les mélanges ne sont pas miscibles et qu'ils ont une structure biphasée. Des tentatives ont été faites pour corréler les propriétés mécaniques dynamiques avec la morphologie du système. Différents modèles composites ont été utilisés pour ajuster les données viscoélastiques expérimentales

Ramhez-vargas et al⁶, ont montré par l'utilisation de l'analyse infrarouge d'abord sur des films minces qu'une transition s'est produite vers la compatibilité entre les deux composants à des concentrations supérieures à 40 % EVA. La vérification de la transition a été confirmée par une analyse morphologique MEB affirmant le changement morphologique vers la compatibilité comme le montre la Figure III.10 :

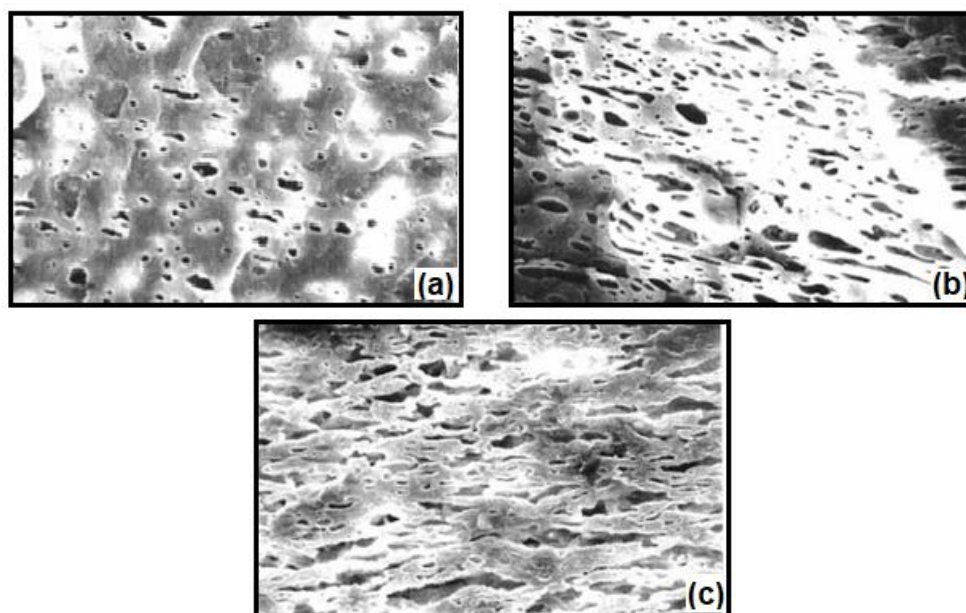


Figure III.10 : Micrographes des différentes compositions de PP/EVA : (a) 80/20, (b) 60/40 et (c) 40/60⁶

III.3.4 Propriétés des mélanges PP/EVA

III.3.4.1 Propriétés rhéologiques

Cupta et al⁴ ont fait une étude expérimentale sur le comportement rhéologique du mélange PP/EVA à l'état fondu, et ont déduit qu'une évolution de la diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement pour une valeur de 12 % en poids de VAc, et une température de 210 °C comme le montre la Figure III.11. Il a été trouvé que la viscosité en solution du mélange PP/EVA tend à converger vers celle du PP en raison du glissement des chaînes ou des molécules les unes par rapport aux autres lors de l'augmentation du taux de cisaillement⁴.

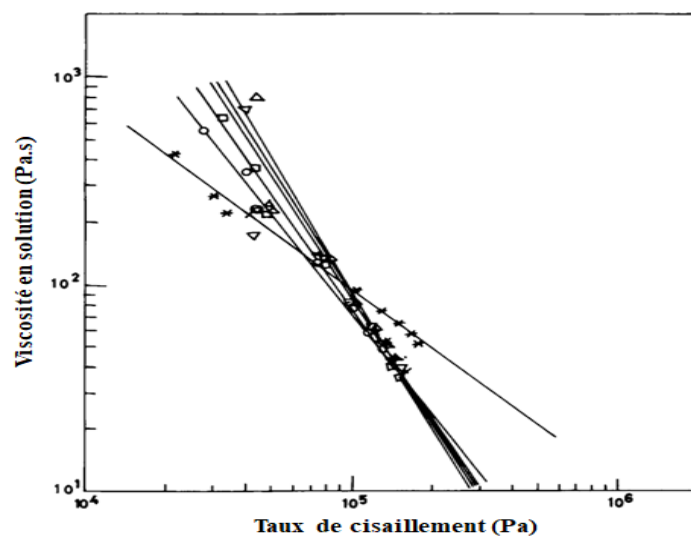


Figure III.11 : Viscosité en solution du : PP (O), EVA (*) et du mélange PP/EVA à différentes fractions en poids (%) : 10 (Δ), 20 (□), 30 (▼), 40 (x)⁴

III.3.4.2 Propriétés thermiques

Maciel et al⁵ ont étudiés le comportement mécanique, et thermique du mélange PP/EVA en fonction de la température. Le mélange a été soumis à deux processus d'extrusion (P1), et (P2). La Figure III.12 montre les endothermes de fusion du mélange de l'EVA et du mélange PP/EVA. Les auteurs ont remarqué un pic endothermique à 48 °C correspondant à l'enthalpie de fusion de la partie cristalline de la section du PE du copolymère EVA, d'autres endothermes sont aussi présents dans la courbe PP/EVA (40/60). Un second pic à 76 °C qui correspond à la seconde région cristalline de l'EVA, le seuil endothermique localisé à 173 °C est assigné au PP du mélange⁵.

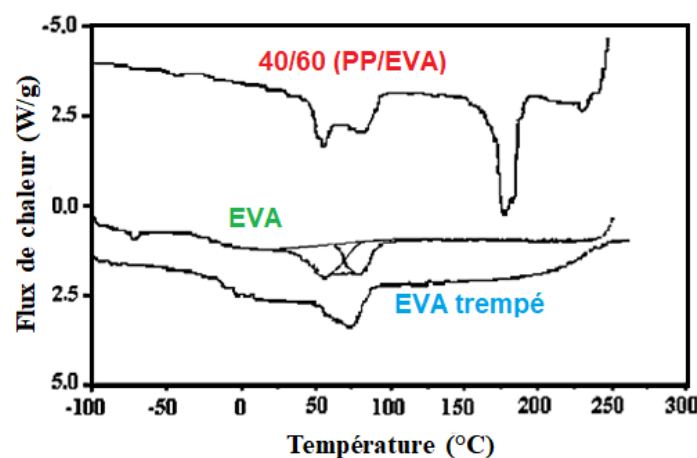


Figure 12 : Endothermes de fusion du : mélange PP/EVA, EVA pur, et l'EVA trempé dans l'azote liquide⁵

III.3.4.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont utilisées comme indicateurs de la qualité et la durabilité du matériau. Parmi les propriétés testées citons la résistance à la traction et l'allongement, qui peuvent être obtenues à partir du diagramme contrainte/déformation. Le but de telles expériences est de donner une idée de la performance qu'un objet produit avec une telle formulation aura quand il est soumis aux contraintes de la vie courante².

Maciel et al⁵ ont aussi étudiés les propriétés des comportements mécaniques du mélange PP/EVA en fonction de la température⁵. La Figure III.13 montre le comportement mécanique des mélanges sous contrainte et température avec différentes compositions. Dans la Figure III.13a les courbes du PP pur, ainsi que les mélanges contenant de grandes concentrations en PP, présentent un faible pic donc une faible déformation. Pour les courbes de l'EVA, et ses mélanges la déformation augmente avec l'augmentation de la contrainte.

Quant aux courbes contrainte-déformation de l'EVA à basses températures (Figures III.13b-13c), contenant 60 %, et 80 % d'EVA. Les mélanges présentent une similarité aux celles du PP pur à basses températures, en plus d'une présence d'un pic de déformation à de petites contraintes, ce qui s'explique par une transition vers un comportement ductile.

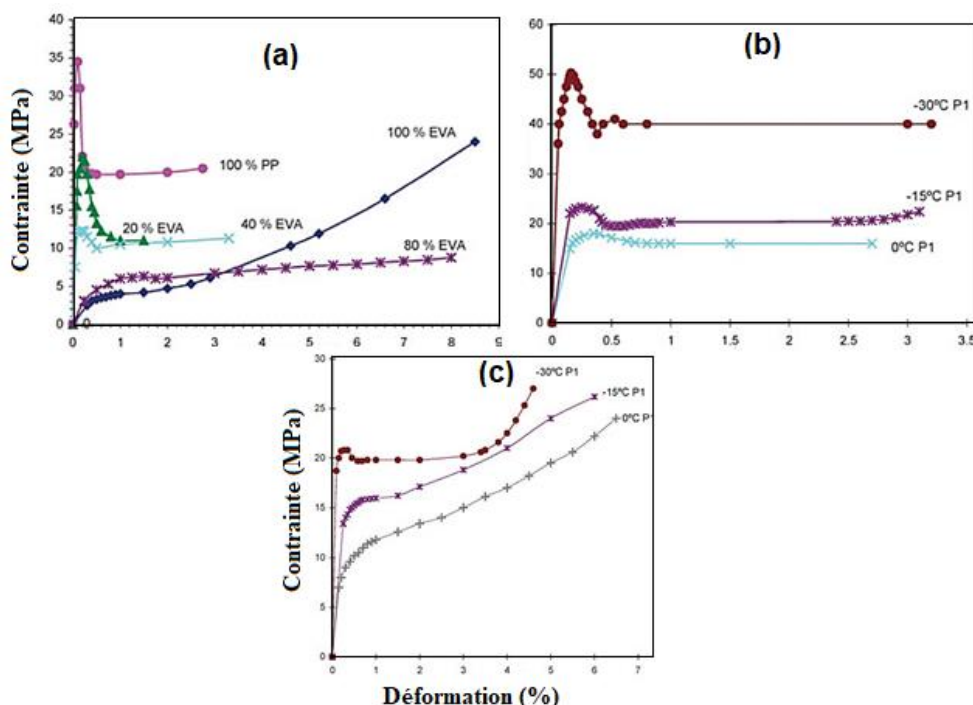


Figure III.13 : Courbes contrainte-déformation de : (a) PP, et de l'EVA purs avec leurs mélanges, (b) PP/EVA (40/60) et (c) PP/EVA (40/60) (20/80), à 0°, (-15°), et (-30°C) successivement⁵

III.3.5 Compatibilisation des mélanges PP/EVA

Les analyses dynamique-mécanique, et morphologiques réalisées sur le mélange PP/EVA, ont révélé deux différentes températures de transitions, ainsi qu'une séparation de phases³⁸, cela peut s'expliquer par l'immiscibilité du mélange, mais cette dernière a évolué en augmentant les taux de l'EVA dans le mélange³⁹.

Pour induire et palier aux problèmes de la compatibilité dans les mélanges physiques à base de PP, ce dernier a été greffé avec plusieurs composés comme l'anhydride maléique, ou l'acide acrylique⁵. Les travaux de **Maciel et al**⁵, en plus de leur étude réalisée sur les différentes propriétés du mélange PP/EVA, ils ont aussi étudié l'effet du compatibilisant sur le comportement aux chocs du mélange. Le PPMA (PP-greffé-anhydride maléique), EVAOH (EVA-greffé-hydroxyde) sont utilisés comme agents compatibilisant. Ils ont déduit que la taille du domaine des phases diminue avec l'ajout du compatibilisant, pour plusieurs fractions, et cela conduit à un changement de morphologie du système comme le montre la Figure III.14 :

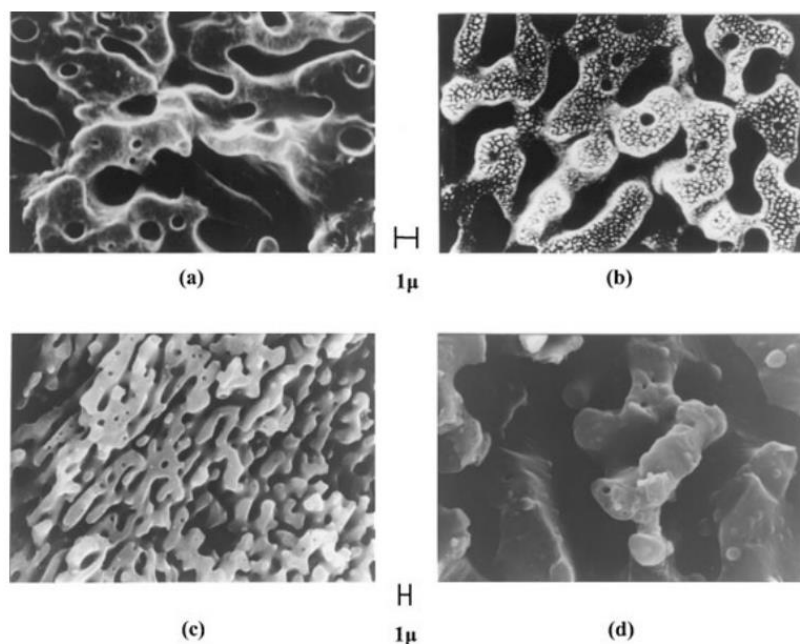


Figure III.14 : Micrographes des mélanges PP/EVA à 60/40 : (a) non compatibilisé, (b) compatibilisé ; et le PP/EVA à 50/50 : (c) non compatibilisé et (d) compatibilisé⁵

³⁸F. J. Medeh-Rodriguez, P. J. Phillips, J. S. Lin, R. Campos, « *The triple melting behavior of poly(ethylene terephthalate): Molecular weight effects* », Journal of Polymer Science Part B, 35, 1757-1774, 1997.

³⁹P. Debye, H. R. Anderson Jr, H. Brumberger, « *Scattering by an Inhomogeneous Solid. II. The Correlation Function and Its Application* », Journal of Applied Physics, 28, 679-683, 1957,

III.4 Les nanocomposites

Un composite est un matériau constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie entre la charge et la matrice. Un nanocomposite sera alors définie comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre⁴⁰. Il est constitué de deux éléments comme le montre la Figure III.15, des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice.

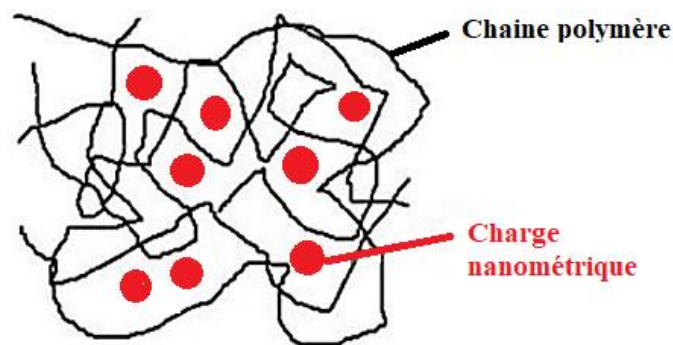


Figure III.15 : Structure d'un nanocomposite³²

Il existe différents types de charges et différentes catégories de polymère. La grande diversité des éléments fait qu'il existe dans la littérature un très grand nombre de systèmes nanocomposites². Le point commun à tous ces systèmes est l'effet nano, qui, lorsque la taille de la charge est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du polymère (son rayon de giration), fait que les propriétés macroscopiques du polymère sont grandement modifiées. La surface de contact entre les charges et le polymère devient grande et ceci augmente l'intensité des interactions entre la charge et le polymère³².

III.4.1 Les nanocharges

On appelle communément "charge" toute addition, dans une matrice, de particules plus ou moins sphéroïdales ou nodulaire, par opposition aux fibres longues, appelées renforts (fibres de verre, de carbone...). Les charges sont le plus souvent des substances minérales, mais elles peuvent aussi être, elles-mêmes, des particules polymères synthétiques ou naturelles⁴¹.

⁴⁰Y. Hattab, « Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères/argiles en milieux agressifs », Thèse de doctorat en science, Génie des Matériaux, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Algérie, 2020.

⁴¹M. Carrega, A. Woessner, Mark B. Lundeborg, Y. Gao, « Highly confined low-loss plasmons in graphene-boron nitride heterostructures », *Nature Materials*, 14, 421-425, 2015.

L'incorporation d'une fraction volumique d'un matériau de faible coût dans une matrice polymère dont le coût est élevé peut baisser le prix de revient du matériau. Si cet ajout ne modifie pas les propriétés d'usage alors l'intérêt est purement économique. L'ajout d'une charge dans un polymère peut "renforcer" ce dernier, c'est à dire améliorer une ou très rarement plusieurs de ses propriétés mécaniques : module d'Young, résistance aux chocs, résistance à l'usure ou à la déchirure.

En pratique, différents types de charges (noir de carbone, silice, argile, whiskers, nanotubes de carbone, graphène, oxyde de graphène...) sont utilisés pour fabriquer des nanocomposites mais leur choix reste très systématique car leurs effets sur le renforcement ne sont pas encore bien établies. Plusieurs paramètres caractérisent les charges : leur structure (taille, forme, facteur d'aspect), leur surface spécifique et leur interaction avec le polymère. Ces paramètres vont conditionner la qualité de la dispersion des charges dans la matrice polymère.

La structure d'une charge se définit sur plusieurs échelles de taille. A petite échelle, les particules primaires se définissent par un assemblage d'éléments indissociables. Ces particules primaires peuvent à leur tour s'assembler entre elles pour former des agrégats plus ou moins gros dont la taille est définie sur une échelle plus grande. Enfin, ces agrégats peuvent eux aussi, suivant la nature des interactions, former des objets de taille plus grande : généralement, il se forme des agglomérats dus à des liaisons faibles et souvent fragiles^{41,42}.

La surface spécifique correspond à la surface développée par unité de masse. Elle s'exprime en m^2/g et est variable suivant le type de charge utilisé. Cette surface spécifique est en moyenne, d'environ $30 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les silices et peut atteindre $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ dans certains cas. Beaucoup d'études ont montré que la surface d'échange entre la charge et le polymère est un facteur important du renforcement mécanique. Les valeurs importantes du rapport surface/volume de ces charges permettent alors d'espérer à des augmentations considérables de l'intensité des interactions entre les constituants

La nature de l'interaction entre la charge et le polymère est liée à l'énergie de surface qui va déterminer leur compatibilité. La modification de la surface des charges permet de moduler cette interaction et d'avoir différents degrés de compatibilité entre les éléments. Ce traitement de surface peut être le greffage de petites molécules (comme des silanes ou des surfactants) ou le greffage de polymère de même nature que la matrice. La chimie de surface va jouer un rôle très important lorsque l'on voudra augmenter ou limiter le nombre d'interactions entre la

charge et le polymère. D'autre part, le développement de ces agents de surface ou de couplage peut permettre d'améliorer l'état de dispersion des charges⁴².

III.4.2 Intérêt du renforcement par les nanocharges

L'intérêt majeur de nanocharges lamellaires réside dans leur facteur de forme élevé par rapport à d'autres smectites⁴⁰.

L'introduction de renforts inorganiques est apparue comme un moyen de modifier le polymère, afin de donner naissance, via un choix judicieux des composants et de la méthode d'élaboration, à des matériaux manifestant d'autres propriétés. L'amélioration potentielle est cependant limitée en général à une caractéristique, un compromis devenant alors inéluctable dans de tels systèmes entre les propriétés recherchées et les indésirables qui peuvent en découler. Une des raisons majeures de l'utilisation de charges inorganiques dans les thermoplastiques est l'augmentation résultante des propriétés mécaniques. Dès les années 60, le polypropylène renforcé par du talc a remplacé pour ces raisons le polystyrène dans des applications domestiques³².

Un autre objectif souvent désiré est l'augmentation de la résistance à la chaleur ou au feu. Les polymères organiques supportent mal les températures élevées et se décomposent rapidement mais les charges améliorent ce comportement⁴³. La charge peut également apporter au polymère une propriété supplémentaire optique, électrique ou magnétique. Par exemple, on ajoute des charges dans les peintures pour colorer, mais également pour améliorer la conduction électrique, l'aspect esthétique et le blanchiment dans le cas de l'ajout de CaCO_3 ⁴⁰.

III.5 Les nanocomposites à base de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène

Dans ce paragraphe, l'incorporation des nanocharges est décrite, et plus particulièrement de l'oxyde de graphène dans des systèmes à matrice thermoplastique en particulier les polyoléfines thermoplastiques à savoir les TPO²⁰.

Les nanocomposites à base de polymères chargés de nanoparticules carbonées notamment le GO ont suscité un intérêt scientifique important au cours des dernières années en raison de l'amélioration marquée des propriétés des polymères à des fractions de charges faibles.

⁴²A. Utracki, « *Melt flow polymer blends* », Polymer Engineering and Science, 11, 602-609, 1983.

⁴³G. Champetier, « *Chimie Macromoléculaire I* », Edition Hermann, Paris, 48-45, 1970.

Les améliorations de propriétés sont communément attribuées à un rapport de forme élevé des plaquettes de GO, à des interactions charge-polymère à l'interface, ainsi qu'à dispersion uniforme des plaquettes dans les matrices de polymère. Le GO offre également la possibilité d'ajuster sa surface afin d'être compatible avec les matrices polymères⁴⁴.

III.5.1 Morphologie des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène

Il est maintenant bien connu que l'adjonction de nanoparticules minérales dans les polymères a pour effet d'améliorer les propriétés de ces derniers. Les études menées sur ce sujet, ont clairement mis en évidence le rôle joué par l'interface polymère-charge et par les aspects de formes des particules et de leur dispersion. Un bon renforcement nécessite une interaction entre les sites actifs présents à la surface des particules et certaines fonctions du polymère.

Toutefois, une mauvaise dispersion d'une charge donnée limite son potentiel renforçant⁴⁵. Nous présentons dans ce qui suit les résultats des études morphologiques, mécaniques et thermiques relatifs à des polyoléfines ou à des mélanges de polymères immiscibles dont les phases organiques sont constituées de PVC, PP, PVA, PVC/EVA, PP/EPR et PP/PB-1, la phase inorganique étant quant à elle constituée, de nanoparticules de GO ou de rGO.

Deshmukh et al⁴⁶ ont étudié par les techniques d'analyse microscopiques la morphologie des films composites PVC/GO préparé par la méthode de mélange colloïdal dans le THF. La Figure III.16 montre les images de la microscopie optique des différents films composites. Il est observé que les nanoparticules de GO sont dispersées d'une manière homogène dans toute la matrice de PVC surtout à de très faibles concentrations de nanocharge. Cependant, lorsque le taux de GO est plus élevé (Figure III.16 (g)), une certaine agrégation des particules a lieu.

Par conséquent, il faut optimiser les propriétés inhérentes de la dispersion de la nanocharge et de la morphologie à l'échelle nanométrique dans une matrice polymère pour un renforcement efficace. En outre, il est difficile de distinguer entre la phase PVC et la phase GO dans les films, car les chaînes de polymères se développent dans les trous ou les galeries de GO⁴⁶.

⁴⁴V. Mittal, « *Functional polymer nanocomposites with graphene: A Review* », Macromolecular Materials and Engineering, 8, 906-931, 2014.

⁴⁵L. Elias, F. Fenouillot, J. C. Majesté, Ph. Cassagnau, « *Morphology and rheology of immiscible polymer blends filled with silica nanoparticles* », Polymer, 20, 6029-6040, 2007.

⁴⁶K. Deshmukh, S. M. Khatake, Girish M. Joshi, « *Surface properties of graphene oxide reinforced polyvinylchloride nanocomposites* », Journal of polymer research, 20, 287-297, 2013.

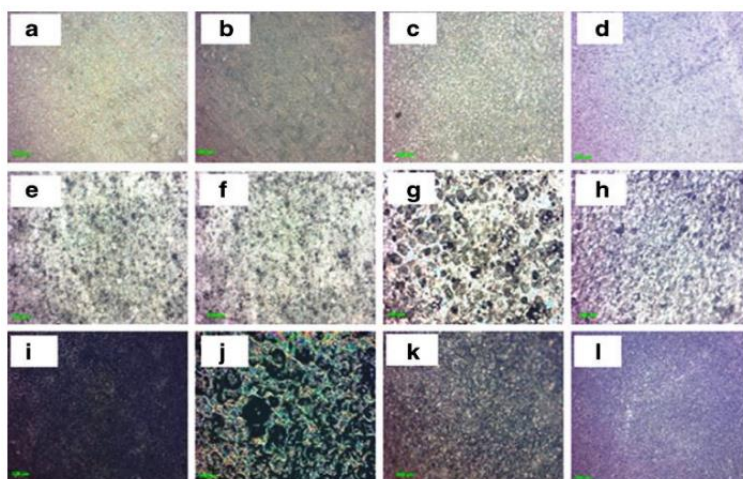


Figure III.16 : Images de microscopie optique des composites PVC/GO (a, b) PVC pur, (c, d) 0.5 (e, f), 1 (g, h), 1.5 (i, j), 2 % en poids (k, l) de GO⁴⁶

Les images morphologiques AFM 3D sont représentées dans la Figure III. 17. Il a été observé que le GO, en tant que nanocharge, a un effet significatif sur la morphologie de la surface des films composites. Les images reflètent une dispersion homogène du GO dans le PVC sans aucune rugosité à la surface du film. L'image AFM du PVC vierge illustre une surface très lisse avec quelques rayures. Pour 0,5 % en poids de GO dans le PVC, la surface est adoucie avec une rugosité moyenne de $0,04 \pm 0,5$. Les augmentations de la rugosité de surface au-dessus de 1 % en poids de GO montrent une rugosité de $800 \pm 0,04$ nm. La rugosité de la surface des films composites PVC/GO augmente drastiquement avec le taux GO, probablement en raison de la dispersion fine du GO dans la matrice PVC. Il est donc possible de régler la surface en contrôlant la charge de GO et en préparant une dispersion homogène.

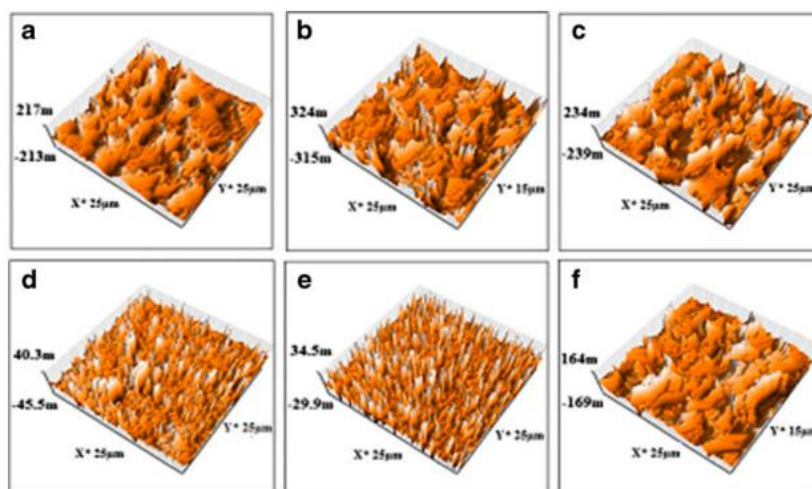


Figure III.17 : Images AFM 3D des composites PVC/ GO (a) PVC pur, (b) 0.5, (c) 1, (d) 1.5, (e) 2, (f) 2.5 % en poids⁴⁶

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Le degré d'exfoliation de GO dans le composite PVC/GO a été déterminé par la microscopie électronique à transmission (MET). La dispersion homogène de la charge dans les matériaux composites est l'une des exigences les plus importantes pour améliorer efficacement les propriétés de la matrice. Les images MET montrées par la Figure III. 18 révèlent que le GO est réparti uniformément dans la matrice PVC et qu'aucun gros agglomérat n'a été observé.

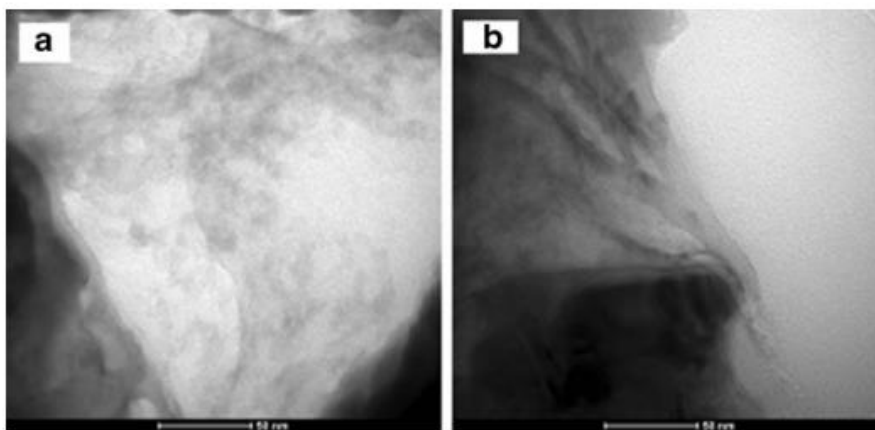


Figure III.18 : Images MET d'un film composite PVC/GO avec 2,5 % en poids de GO⁴⁶

Une représentation schématisée de l'interaction entre le PVC et le GO est illustrée dans la Figure III.19. En effet, la liaison chimique entre le PVC et le GO a lieu en raison de la formation d'une liaison ester. Les fonctions oxygénées du GO peuvent interagir avec le PVC par liaison hydrogène et servir de sites actifs pour ancrer des groupes fonctionnels, ce qui rend le GO compatible avec le PVC.

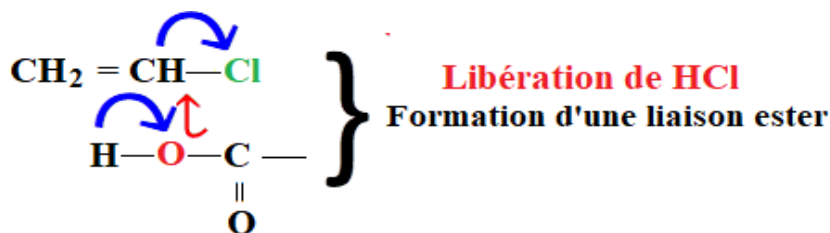


Figure III.19 : Représentation schématisée de l'interaction entre le PVC et le GO⁴⁶

En raison de l'incompatibilité et de la faible énergie d'interaction entre le GO et les polyoléfines non polaires, telles que le polypropylène (PP), les composites préparés par mélange en solution ou à l'état fondu présentent souvent à la fois une mauvaise dispersion du GO et une mauvaise adhésion interfaciale par rapport à ceux des polymères polaires. À ce jour, il existe peu de travaux qui ont permis d'obtenir une bonne dispersion du GO dans le PP. L'amélioration de la dispersion et le renforcement de l'interaction interfaciale restent des défis majeurs pour les nanocomposites PP/GO.

Yuan et al⁴⁷, ont rapporté une nouvelle stratégie pour la fabrication de nanocomposites PP/GO. Pour améliorer la dispersion et la force interfaciale, le GO a été pré-modifié avec de la p-phénylène diamine (PPD) et du chlorure cyanurique (CC), puis greffé avec du polypropylène greffé à l'anhydride maléique (MAPP) dans un solvant. Le chlorure cyanurique a été utilisé pour fournir plus de points réactifs entre l'oxyde de graphène et le polypropylène greffé anhydride maléique. L'oxyde de graphène fonctionnalisé a été incorporé au PP par mélange à l'état fondu. L'effet de l'oxyde de graphène fonctionnalisé sur les propriétés morphologiques des nanocomposites a été démontré et les mécanismes associés ont été discutés. La représentation schématique des différentes étapes de fonctionnalisation de l'oxyde de graphène est donnée sur la Figure III.20.

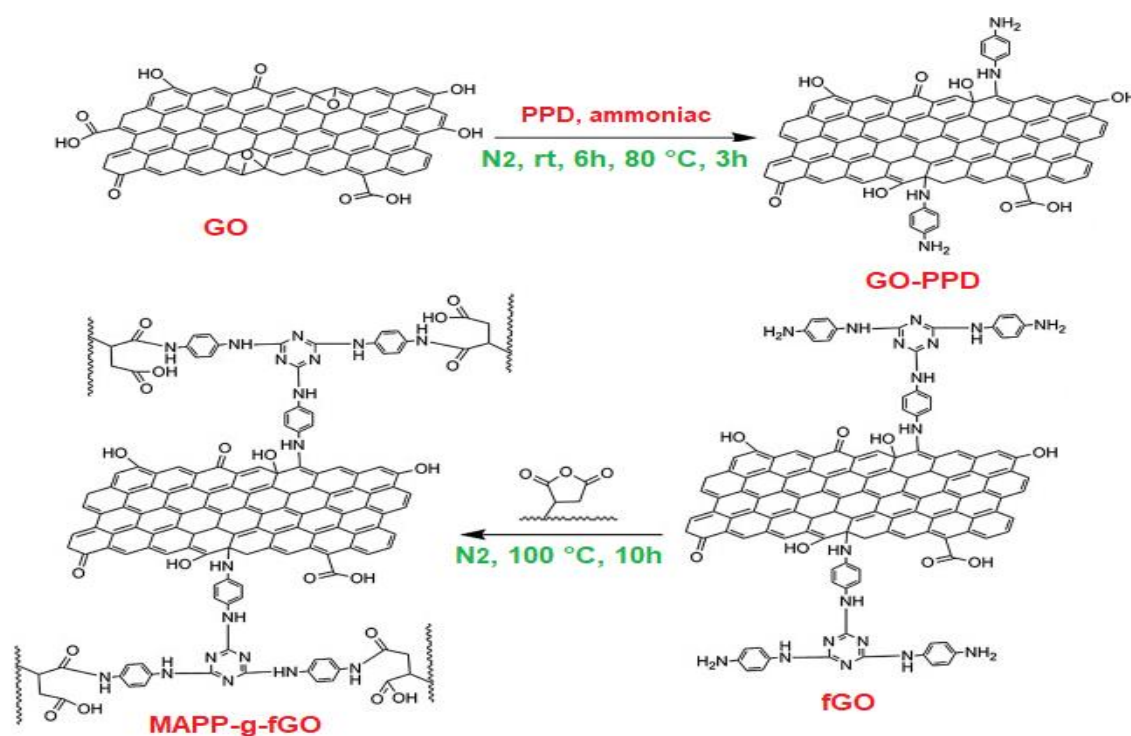


Figure III.20 : Illustration schématique des différentes étapes de fonctionnalisation du GO⁴⁷

Il est bien connu qu'une bonne dispersion des nanoparticules et de fortes interactions interfaciales entre les charges nanométriques et les polymères sont deux facteurs importants pour l'obtention d'un résultat optimal et maximiser les propriétés physico-chimiques des nanocomposites polymères. En outre, les résultats TEM et SEM ont été utilisés par **Yuan et al**⁴⁷ pour évaluer l'état de dispersion des nanoparticules et la force de liaison interfaciale.

⁴⁷ B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. Meow Liew, Y. Hu, « Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties », Chemical Engineering Journal, 411-421, 2014,

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Les résultats révèlent que les nanocomposites PP/fGO élaborés se caractérisent par une morphologie mixte intercalée-exfoliée (Figure III. 21a). Aucun gros agglomérat n'est décelé dans l'image TEM. La Figure III.21b représente l'image SEM de la surface fracturée par cryogénie de l'échantillon composite contenant 1 % en poids de fGO. L'image montre que les nanoparticules (indiquées par des flèches rouges) sont bien dispersées dans la matrice PP à l'échelle du micron. Aucune feuille de fGO n'est retirée de la matrice et aucun vide ne peut être décelé.

La viscosité élevée à l'état fondu et les forces de cisaillement élevée agissant sur l'interface lors de l'élaboration des mélanges à l'état fondu sont attribuées au bon état de dispersion de l'fGO dans la matrice de PP. La Figure III.21c montre une image SEM agrandie de la zone rectangulaire sélectionnée dans la Figure III.21b. L'image montre que les particules de fGO sont recouvertes d'une couche épaisse de polymère adsorbé, ce qui correspond à une forte interaction interfaciale entre les fGO et la matrice PP.

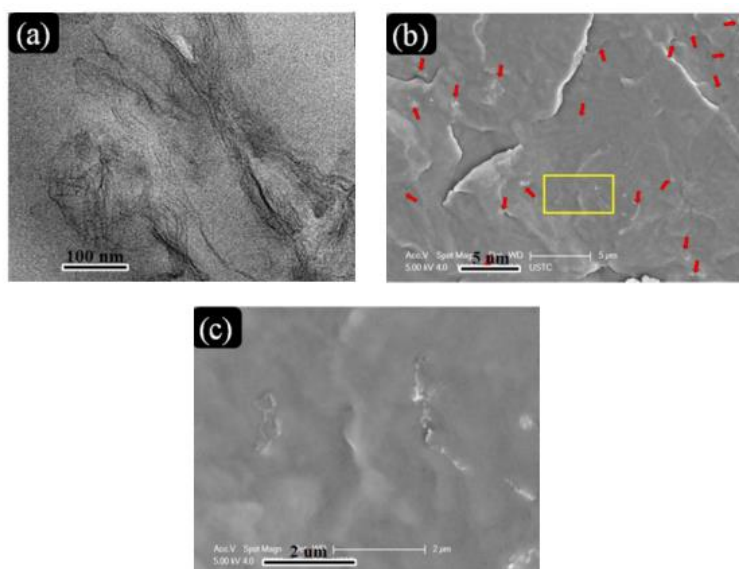


Figure III.21 : Images TEM (a) de la section ultramince et image SEM (b) de la surface fracturée par cryogénie d'un nanocomposite en PP (avec une teneur en fGO de 1 %). Image MEB agrandie (c) de la zone rectangulaire sélectionnée en (b)⁴⁷

Le mélange PVC/EVA qui domine actuellement le marché des élastomères thermoplastiques ne permet pas de satisfaire toutes les applications et les attentes des utilisateurs potentiels. L'incorporation des nanoparticules carbonées telle que l'oxyde de graphène dans ce mélange conduit à des matériaux qui permettent de répondre efficacement aux attentes économiques et pratiques.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Tandis que, l'incompatibilité des systèmes pose malheureusement des difficultés expérimentales. Cependant, l'obtention des mélanges compatibles de PVC avec d'autres polymères ou copolymères donne lieu non seulement à une variation des propriétés finales, mais ils peuvent aussi produire un changement crucial dans la morphologie des matériaux.

Une autre façon de surmonter la compatibilité est le développement d'interactions en introduisant des groupes fonctionnels spécifiques sur les nanocharges ou dans les polymères, comme l'ajout d'un tiers-corps qui peut assurer le contrôle et la stabilité de la morphologie par réaction ou co-interaction entre les sites sur chacune des phases en présence.

Des travaux récents entrepris sur le système PVC/EVA/GO révèle une amélioration de propriétés mécaniques conditionnée par le taux de charge, l'état de dispersion dans la matrice et les interactions interfaciales. Les effets du GO sur la morphologie des nanocomposites PVC/EVA/GO ont été étudiés par **Bouaziz**².

Les observations au MEB des surfaces cryofracturées des mélanges et des nanocomposites sont illustrées dans la Figure III.22. L'étude a montré que le PVC et l'EVA sont complètement immiscibles. En effet les images, montre que l'ajout de l'éthylène acétate de vinyle greffé alcool (EVA-g-OH) a permis d'avoir une meilleure dispersion du GO dans le mélange. L'influence de l'agent compatibilisant se manifeste aussi sur la réduction de la taille de la phase EVA et sa distribution au sein du PVC. Ce résultat a été expliqué par la diminution de la tension interfaciale et la réduction du phénomène de coalescence.

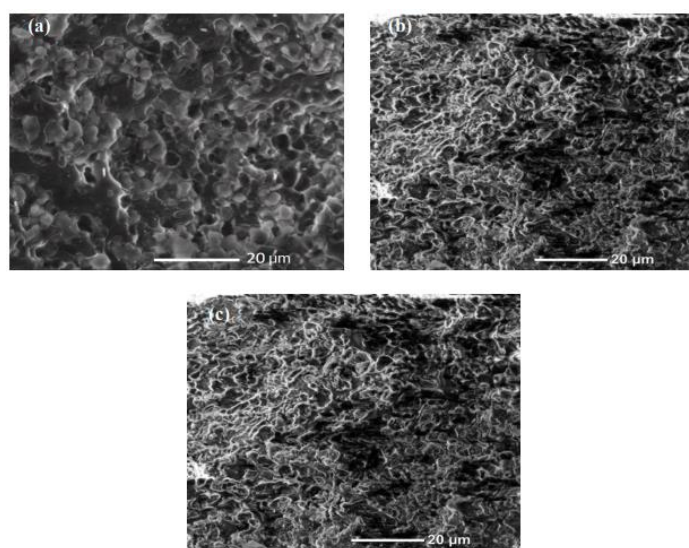


Figure III.22: Images MEB de (a) PVC/EVA, (b) PVC/EVA/GO et
(c) PVC/EVA/EVA-g-OH/GO²

Dans une autre étude conduite par **Doufnoune et al**⁴⁸ l'importance de la modification du rGO ainsi que la compatibilité par un tiers agent polymérique sur la formation des nanocomposites à matrice PP/PB-1 a été bien établie.

Dans une première partie de cette étude, une nouvelle stratégie en deux étapes pour fonctionnaliser le rGO a été proposée. Le rGO préparé a subi une première fonctionnalisation par le glycidoxytriméthoxysilane (GPTMS) pour créer des sites réactifs sur les feuillets de rGO. Le rGO greffé silane (SF-rGO) a subi une seconde fonctionnalisation par des composés organiques tels que le 1,12-dodécanediamine et le 1,12-dodécanediol pour générer respectivement des oxydes de graphène réduits fonctionnalisés (SA-rGO et SAc-rGO). Dans la deuxième partie de ce travail, le SA-rGO et le SAc-rGO ont été testés pour leur utilisation potentielle en tant que charges renforçantes pour les mélanges (PP/PB-1) afin de former des nanocomposites compatibilisés avec un polypropylène greffé acide acrylique (PP-g-AA).

Les examens par MEB montré par la Figure III.23 ont révélé une morphologie biphasée constituée de gouttelettes de PB-1 dispersées dans la matrice de PP. Le MEB a également indiqué que l'incorporation de PP-g-AA dans les mélanges et les nanocomposites a contribué à améliorer l'adhésion et la dispersion de la phase PB-1 et des nanoparticules de FrGO dans la matrice polymère. Les surfaces fracturées plus rugueuses détectées suggèrent que la nanocharge a également joué un rôle supplémentaire en plus de celui des particules de caoutchouc en détournant les fissures et en augmentant leur trajectoire dans une certaine mesure, contribuant ainsi au mécanisme de consommation d'énergie.

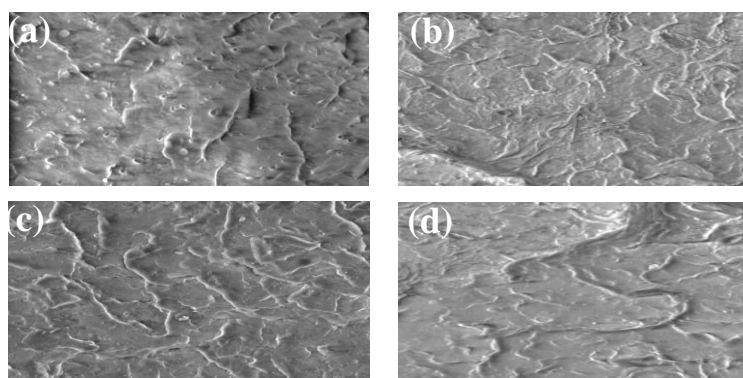


Figure III.23 : Micrographies SEM de (a) PP/PB-1/rGO/PP-g-AA, (b) PP/PB-1/SF-rGO/PP-g-AA, (c) PP/PB-1/SA-rGO/PP-g-AA et (d) PP/PB-1/SAc-rGO/PP-g-AA⁴⁸

⁴⁸R. Doufnoune, T. Baouz, S. Bouchareb, « Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/ polybutene-1 (PP/PB-1) blends », Journal of Adhesion Science and Technology, 33, 1729-1757, 2019.

III.5.2 Propriétés des nanocomposites de polymères thermoplastiques et d'oxyde de graphène

La majorité des études relatives aux systèmes nanocomposites ont mis en évidence l'amélioration notable des propriétés chimiques, mécaniques, et thermiques de polymères purs ou de mélanges de polymères en présence de renforts ou de charges carbonés⁴⁹. D'autres propriétés ont également été mises en évidence avec l'ajout de nanocharges (en plus des propriétés mécaniques, thermiques, et morphologiques), telle que l'augmentation de la biodégradabilité, la stabilité dimensionnelle, les caractéristiques optiques, la conductivité ionique ou encore des propriétés électriques dans les polymères conducteurs (CPC)⁴⁰.

L'association de l'oxyde de graphène à des thermoplastiques permet de renforcer voire d'apporter de nouvelles propriétés à ces matériaux. Le caractère amphiphile de l'oxyde de graphène favorise son emploi dans les polymères hydrophiles. L'incorporation de GO dans les matrices polymères améliorera considérablement les propriétés citées précédemment, qui dépendent de divers facteurs tels que les techniques de traitement, le type et le taux de GO ainsi que le rapport de longueur. Certaines conditions ou méthodes de traitement qui conviennent à une propriété peuvent ne pas l'être à une autre, par exemple le graphène fonctionnalisé en surface améliore généralement les propriétés mécaniques mais détériore les propriétés électriques des nanocomposites. Il est donc très important d'optimiser les différentes conditions pour obtenir les nanocomposites ayant les propriétés souhaitées⁵⁰.

III.5.3.1 Propriétés mécaniques en traction et résistance à l'impact

L'expression « propriétés mécaniques » est souvent employée dans la littérature pour indiquer les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de ténacité (résistance à la propagation de fissures). L'ajout de charges rigides conventionnelles (noir de carbone, talc ou silice) dans un polymère permet l'obtention d'un matériau plus rigide mais également moins tenace. L'augmentation de la rigidité des matériaux est directement liée à une augmentation du module. Mais l'augmentation de ce dernier ne peut avoir lieu pour un nanocomposite que dans le cas d'une morphologie caractérisée par une bonne dispersion et une bonne distribution des nanocharges dans les matrices à chaînes moins flexibles et les thermodurcissables.

⁴⁹ P. Gangwar, S. Singh, N. Khare, « Study of optical properties of graphene oxide and its derivatives using spectroscopic ellipsometry », Applied Physics A 124, 620-627, 2018.

⁵⁰ Z. Luo, P. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, J. M. Kikkawa, « Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide », Applied Physics Letter, 94, 111909-111913, 2009.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

De nombreuses études portées sur le comportement mécanique des nanocomposites ont montré l'intérêt de l'incorporation du GO dans un polymère⁴⁰. Avec un module de Young de $207,6 \pm 23,4$ GPa et une résistance intrinsèque de 120 MPa, le GO est considéré comme étant le second matériau le plus solide et le plus rigide après le graphène, ce qui suggère que l'incorporation de GO dans les polymères peut améliorer considérablement leurs propriétés.

Certaines études ont signalé une amélioration significative des propriétés mécaniques des polymères grâce à l'incorporation de très faible quantité de GO. L'incorporation de nanomatériaux de carbone dans les TPO devrait améliorer les propriétés mécaniques ainsi que d'autres propriétés physiques de ces matrices, ce qui peut être envisagé pour de nombreuses applications, y compris les pièces automobiles intérieures et extérieures².

Les effets de rGO fonctionnalisé sur les propriétés de traction des nanocomposites PP/PB-1/rGO ont été étudiés par **Doufnoue et al**⁴⁸, en utilisant deux rGO doublement modifié par des silanes et des composés organiques à fonctions amines et alcools. Pour améliorer la compatibilité et les propriétés mécaniques finales des mélanges, les interactions interfaciales ont été aussi modifiées par l'ajout de PP-g-AA.

Dans le Tableau III.1 sont enregistrées les valeurs de la contrainte à la rupture, le module de Young, l'allongement à la rupture et la résistance à l'impact des nanocomposites contenant différents types de rGO fonctionnalisés. L'étude a montré que lorsque la rigidité et la résistance sont d'une importance capitale, le nanocomposite PP/PB-1/Sac-rGO/PP-g-AA semble être le plus performant. Toutefois, lorsque la ductilité et la ténacité sont des caractéristiques de conception souhaitées, le mélange binaire PP/PB-1 serait le matériau adéquat, sauf si l'application ciblée nécessite un nanocomposite pour des améliorations concomitantes, comme par exemple des propriétés de barrière et/ou de résistance au feu supplémentaires, dans ce cas le PP/PB-1/rGO serait le matériau adéquat.

La réduction observée de la ductilité des nanocomposites a été liée à une mobilité moléculaire réduite et restreinte induite à la fois par l'effet de rigidification de la zone interfaciale par les nombreuses réactions possibles entre les groupes acide du PP-g-AA et les hydroxyles et/ou glycidoxy de surface des rGOs. Ces réactions possibles peuvent améliorer l'adhésion et les interactions entre la matrice de la nanocharge.

Tableau III.1 : Propriétés de traction et résistance à l'impact du PP vierge, du mélange et nanocomposites PP/PB-1 non compatibilisés et compatibilisés avec le PP-g-AA⁴⁸

Matériaux	Propriétés			
	Contrainte, σ (MPa)	Module, E (MPa)	Elongation, ε (%)	Résistance à l'impact (kJ/m ²)
PP	36.0 ± 0.2	1500.0 ± 14	39 ± 11	4.6 ± 2
PP/PB-1	32.0 ± 0.6	980.0 ± 20	117 ± 17	27.1 ± 5
PP/PB-1/PP-g-AA	31.0 ± 0.8	987.5 ± 12	79 ± 10	16.8 ± 3
PP/PB-1/rGO	33.9 ± 0.2	1020.0 ± 12	102 ± 16	16.6 ± 4
PP/PB-1/rGO/PP-g-AA	36.2 ± 0.6	1101.0 ± 15	74 ± 11	12.1 ± 5
PP/PB-1/SF-rGO	37.0 ± 0.7	1027.0 ± 11	98 ± 11	16.1 ± 4
PP/PB-1/SA-rGO	42.0 ± 0.4	1101.0 ± 10	95 ± 15	15.7 ± 2.5
PP/PB-1/SAc-rGO	42.6 ± 0.9	1100.0 ± 12	88 ± 12	15.0 ± 5
PP/PB-1/SF-rGO/PP-g-AA	49.2 ± 0.2	1430.0 ± 9	69 ± 11	12.7 ± 2.2
PP/PB-1/SA-rGO/PP-g-AA	52.1 ± 0.7	1522.0 ± 11	54 ± 10	8.4 ± 4
PP/PB-1/SAc-rGO/PP-g-AA	52.6 ± 1.2	1523.0 ± 9	52 ± 12	7.1 ± 5

Une autre étude menée par **Doufnoune et al**⁵¹ a porté sur les mélanges PP/EPR. Tous les nanocomposites ont été préparés par la méthode des mélanges maitres. Les nanoparticules de rGO ont été intercalées avec la dodécylamine (DDA) et fonctionnalisées selon la technique du greffage covalent à l'aide de deux silanes commerciaux à savoir : le N-(β -aminoethyl)- γ aminopropyltrimethoxysilane (Z-6020) et l'aminopropyltriethoxysilane (A-1100) puis introduites dans la matrice polymère à des taux massiques de 0,5, 1, 1,5 et 2 % en poids. Trois types d'agents compatibilisants ont été utilisés au cours de ce travail afin de promouvoir l'interaction entre les différentes phases impliquées, à savoir : l'EPR fonctionnalisé maléate de diéthyle (EPR-g-DEM), l'EPR fonctionnalisé méthacrylate de glycidyle (EPR-g-GMA) et l'EPR fonctionnalisé anhydride maléique (EPR-g-MAH).

Les propriétés mécaniques (résistance à la traction et à l'impact) des différents matériaux ont été étudiées. Les résultats montrent que l'ajout du rGO brut au mélange PP/EPR augmente la résistance à la traction et le module de Young. Une amélioration significative de ces propriétés a été obtenue pour les nanocomposites formulés à partir de rGO vierge ou fonctionnalisé et de l'EPR-g-DEM. A titre d'exemple la Figure III.24 illustre les variations de la contrainte et du module de Young de quelques nanocomposites étudiés.

⁵¹R. Doufnoune, N. Haddaoui, « Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites », Journal of Polymer Research, 24, 138-154, 2017.

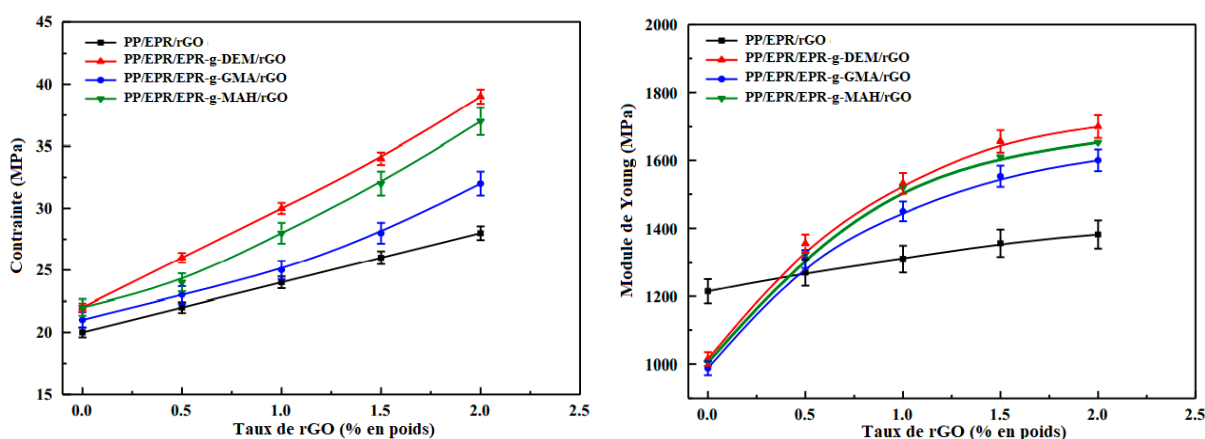


Figure III.24 : Effets du taux de rGO et des agents compatibilisants sur la contrainte et le module de Young des nanocomposites⁵¹

III.5.3.2 Propriétés thermiques

L'amélioration de la tenue à haute température, ou encore la tenue au feu sont des propriétés recherchées dans les nanocomposites à charges lamellaires. Le comportement thermique concerne implicitement les propriétés du matériau soumis à une large gamme de températures, c'est-à-dire de l'état vitreux jusqu'à sa dégradation thermique, en passant par la transition vitreuse et sa fusion lorsqu'il s'agit d'un semi-cristallin⁴³.

L'incorporation de l'oxyde de graphène peut améliorer de manière significative les propriétés de transport thermique des nanocomposites polymère/oxyde de graphène, qui étendent leurs champs d'applications. La stabilité thermique peut être évaluée via l'ATG sous atmosphère inerte. Prenons l'exemple du mélange PVC/EVA et son composite PVC/EVA/GO, les profils de courbe de perte de masse du mélange PVC/EVA montre deux étapes distinctes dont la première correspond à la déshydrochloration du PVC et à la réaction de désacétylation de l'EVA, la seconde indique la région de formation des unités polyènes dans les deux polymères.

L'effet de la présence des nanoparticules de GO et du compatibilisant apparait clairement sur la stabilité thermique des matériaux étudiés (Figure III.25). L'auteur note que le début de décomposition augmente de 20 °C pour l'échantillon PVC/EVA/GO. Dans le cas du PVC/EVA/EVA-g-OH/GO, la température de décomposition est décalée vers le haut de 35 °C. L'amélioration attendue a été expliquée par l'effet barrière des particules de GO par rapport aux gaz volatils formés lors de la dégradation thermique. Cet effet est développé en

présence de l'agent compatibilisant qui peut être attribué à la dispersion et à l'orientation uniforme des feuillets de GO dans la matrice. L'amélioration de la stabilité thermique dans les nanocomposites est également attribuée à une meilleure adhésion entre le polymère et les particules GO et aux interactions développées conjointement entre le PVC, l'EVA et le GO par l'intermédiaire de l'agent compatibilisant².

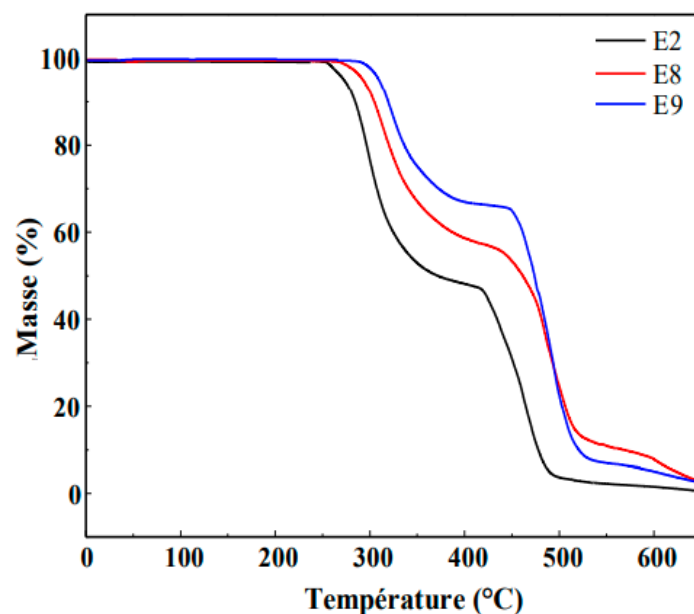


Figure III.25: Thermogrammes ATG du PVC/EVA (E2), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)²

III.5.3.3 Propriétés électriques

Le GO présente une faible conductivité électrique tandis que le rGO possède une conductivité électrique importante en raison de la restitution du caractère aromatique après réduction partielle ou totale. Ainsi, l'incorporation de petites quantités de rGO peut entraîner une augmentation de la conductivité électrique dans l'hôte de matrices polymères. Il a été observé que la conductivité électrique du polymère isolant peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur en ajoutant une très petite quantité de GO ou rGO dans les polymères.

On sait aussi que la conductivité électrique des nanocomposites augmente avec l'augmentation de la charge jusqu'à une valeur de concentration critique de la charge, où une augmentation spectaculaire de la conductivité est observée. Cette concentration critique de charge est appelée concentration de seuil de percolation électrique, où la charge forme un réseau conducteur tridimensionnel au sein de la matrice. Plusieurs études ont été menées sur la conductivité électrique.

Les données obtenues associées à la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO ont été tracées en fonction du taux de GO. A tension fixe de 3V, et pour les faibles taux de GO, la conductivité électrique du composite est proche du polymère pur. Dans la région de percolation, l'ordre de grandeur de la conductivité des composites est d'environ 10^{10} . La Figure III.26 montre l'évolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux d'incorporation de GO. De plus, le potentiel électrique des nanocomposites PVC/GO a été calculé par résolution numérique de l'équation de Laplace par la méthode des éléments finis dans des conditions aux limites définies. Le seuil de percolation est atteint à un taux de 2,3 % de GO, ce qui montre qu'au seuil de percolation, un tunnel quantique s'est formé à travers les feuillets voisins de GO. L'ajout de GO au-delà du seuil de percolation électrique ne modifie pas la conductivité électrique, car les électrons empruntent le chemin conducteur le plus facile⁵².

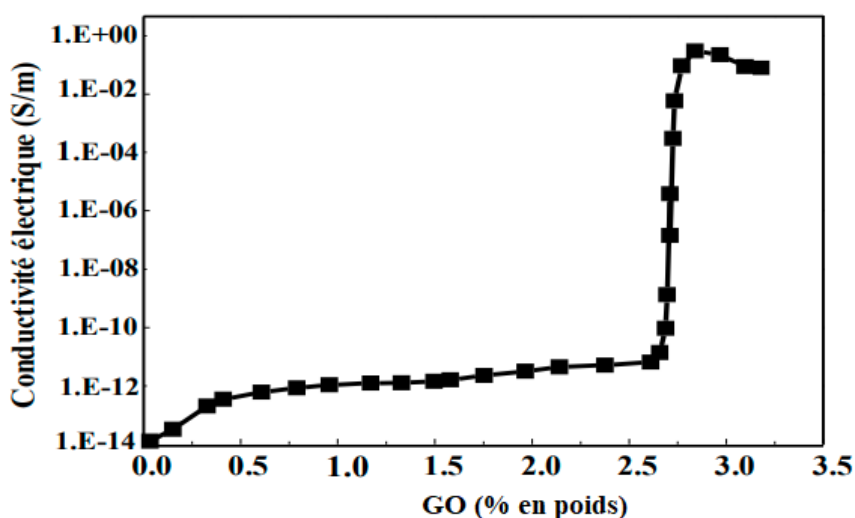


Figure III.26 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PVC/GO en fonction du taux de GO⁵²

III.5.3.4 Propriétés optiques

En raison de sa configuration électronique, l'oxyde de graphène (GO) possède un certain nombre de propriétés optiques remarquables. Il présente des spectres d'absorption et de Raman dépendant de la structure qui décrivent sa composition chimique et le degré de désordre induit par la fonctionnalisation. Contrairement au graphène, le GO présente une photoluminescence dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge en fonction de sa

⁵²S. Feizi, S. Malekie, F. Ziaie, « Study on PVC/graphene oxide nanocomposite electrical percolation threshold by finite element method », Conference: 12th International Seminar on Polymer Science and Technology, At: Islamic Azad University, Tehran, Iran.2-5 November 2016.

structure. Les origines de cette émission a été fortement discutées dans la littérature en abordant les principaux travaux théoriques et expérimentaux qui attribuent la photoluminescence du GO soit à l'émission à partir de domaines confinés de carbone graphitique sp^2 , soit à l'émission à partir d'environnements électroniques localisés au niveau des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, soit à des combinaisons de ces scénarios et d'autres encore. Ces mécanismes permettent de corrélérer les spectres d'émission du GO à différentes longueurs d'onde et suggèrent des explications possibles pour la variation de son émission en fonction de l'excitation. Il a été démontré que des traitements supplémentaires, notamment la réduction, l'oxydation et la fonctionnalisation, affectent fortement les propriétés optiques du GO, suggérant une voie pour leur modification contrôlable pour une variété d'applications optoélectroniques telles que la photo-détection, la photo-électrochimie et les dispositifs photovoltaïques. Ainsi donc, l'utilisation du GO pour fabriquer des films polymères nanocomposites pourrait conduire à des matériaux aux propriétés optiques intéressantes^{50,51}.

III.5.3.5 Propriétés rhéologiques

Les mesures rhéologiques, telles que l'indice de fluidité qui mesure la fluidité des polymères à chaud, sont généralement utilisées pour identifier qualitativement les interactions chimiques entre les constituants des systèmes polymères et pour donner un aperçu de leur aptitude à la transformation. Ainsi, une augmentation de la viscosité reflète des interactions fortes entre les composants et une mise en œuvre difficile.

Les effets de rGO vierge et fonctionnalisé sur les propriétés rhéologiques des nanocomposites PP/PB-1/rGO avec ou sans compatibilisation ont été étudiés par **Doufnoune et al**⁴⁸. Les données de l'indice de fluidité (IF) du PP pur, des mélanges PP/PB-1 et des nanocomposites sont présentées dans la Figure III.27. Il est clair que l'ajout de rGO a entraîné une baisse importante de IF par rapport au PP pur ou au mélange PP/PB-1.

Une chute considérable a été enregistrée également pour les nanocomposites compatibilisés contenant du rGO fonctionnalisé. En effet, par rapport aux nanocomposites non compatibilisés contenant du SF-rGO, du SA-rGO et du SAc-rGO comme nanocharges, leurs homologues compatibilisés ont subi une diminution de 31 %, 33 % et 32 % de IF respectivement. Les auteurs ont attribué les résultats obtenus aux interactions efficaces et étendues entre les groupes fonctionnels greffés sur les surfaces de rGO (SF-rGO, SA-rGO et SAc-rGO) et les groupes fonctionnels acides du PP-g-AA.

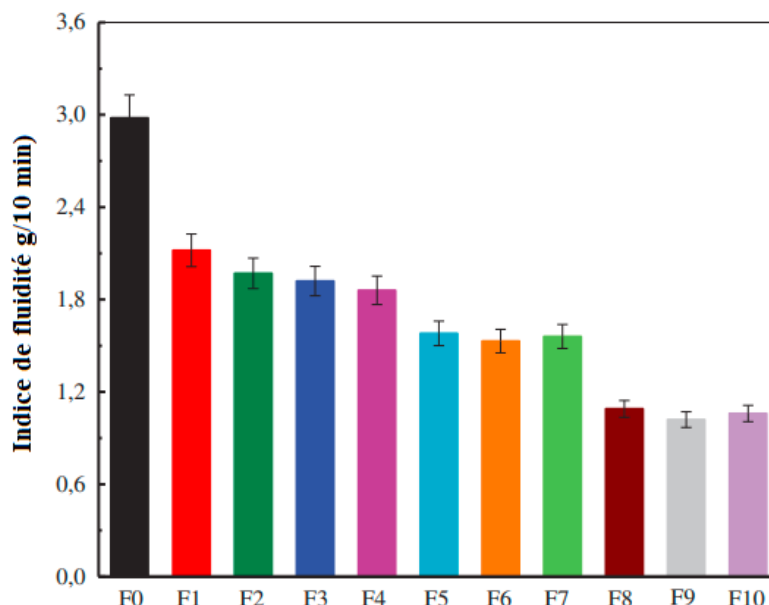


Figure III.27 : Indice de fluidité du : PP (F0), PP/PB-1 (F1), PP/PB-1/PP-g-AA (F2), PP/PB-1/rGO (F3), PP/PB-1/rGO/PP-g-AA (F4), PP/PB-1/SF-rGO (F5), PP/PB-1/SA-rGO (F6), PP/PB-1/SAc-rGO (F7), PP/PB-1/SF-rGO/PP-g-AA (F8), PP/PB-1/SA-rGO/PP-g-AA (F9), PP/PB-1/SAc-rGO/PP-g-AA (F10)⁴⁸

Une étude rhéologique dynamique, effectuée par **Bouaziz**² sur les nanocomposites PVC/EVA/GO, a déterminé que la présence d'une forte interaction interfaciale entre les chaînes de polymères et les nanoparticules de GO conduit à un accroissement de la viscosité. En effet, par mesure rhéologique sur Brabender, l'auteur confirme les résultats trouvés par Doufnoune et al mentionnés précédemment pour les mélanges nanocomposites PP/PB-1/rGO.

Le comportement rhéologique du PVC, du mélange PVC/EVA et des nanocomposites PVC/EVA/GO et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO est représenté sur la Figure III.28. Les mélanges ont été réalisés dans une chambre fermée sous pression et à température de 180 °C avec un cisaillement intense de 60 tr/min imposé par la rotation des rotors. Les courbes couple-temps montrent un comportement rhéologique très distinct entre les différents matériaux étudiés.

L'augmentation de la viscosité montrée dans la première partie du plastogramme est associée à la résistance à l'écoulement présentée par les différents matériaux étudiés. Il est à noter que la viscosité est une fonction directe du couple, en conséquence l'augmentation de la viscosité couplée au cisaillement génère une accumulation de la chaleur par friction. Il en résulte un accroissement de la température de la masse fondue et le couple diminue brusquement. Enfin, un palier est observé indiquant la fusion totale et la viscosité finale des matériaux.

Il ressort des résultats obtenus une augmentation du couple maximale pour le mélange ternaire PVC/EVA/GO par rapport au mélange vierge PVC/EVA et au nanocomposite PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (Figure III.28). En revanche la présence du compatibilisant a entraîné une diminution du couple. Cette faible résistance du matériau au cisaillement a été expliquée par l'auteur à une conséquence de la présence simultanée de l'EVA et l'EVA-g-OH. Au caractère ductile de l'EVA s'additionne celui de l'EVA-g-OH, augmentant ainsi l'action plastifiante et lubrifiante de l'EVA sur le mélange.

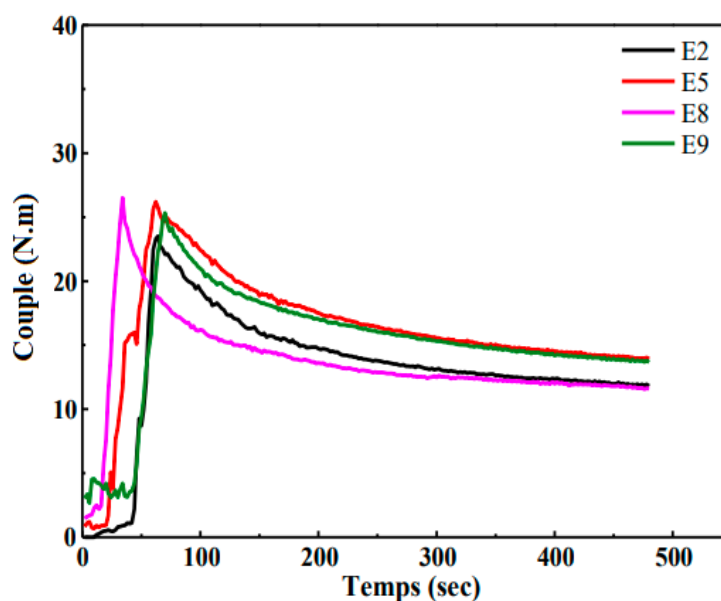


Figure III.28 : Courbe couple-temps du PVC (E2), PVC/EVA (E5), PVC/EVA/GO (E8) et PVC/EVA/EVA-g-OH/GO (E9)²

III.5.3.6 Propriétés barrières

Les propriétés barrières d'un polymère sont très importantes pour de nombreuses applications d'emballage et de protection telles que l'industrie agro-alimentaire, les produits pharmaceutiques et les dispositifs électroniques (par exemple, les écrans souples). Il faut rappeler qu'un matériau polymère est un agencement plus ou moins ordonné et compact de chaînes macromoléculaires présentant une certaine mobilité les unes par rapport aux autres, mais également en leur sein même au niveau des segments de chaînes. Au sein du matériau, il existe des volumes libres. Ces volumes libres sont, en effet des sites d'accueil potentiels pour les petites molécules dissoutes, qui peuvent se déplacer au sein du polymère. Puisque les mécanismes de transport au sein d'un polymère sont en partie conditionnés par la mobilité des chaînes macromoléculaires, tout facteur ayant une influence sur ces mouvements, pourra jouer un rôle quant aux propriétés barrières des matériaux.

Chapitre III : Emergence des nanocomposites polymères/oxyde de graphène

Pour améliorer les propriétés barrières d'un polymère, on peut avoir recours à l'association de la phase organique polymère à une phase inorganique reconnue pour avoir de meilleures propriétés barrières intrinsèques que les polymères. La dispersion de charges inorganiques au sein des matrices polymères conduit généralement à une meilleure imperméabilité du fait de la création d'un phénomène de tortuosité. De plus l'utilisation de renforts de taille nanométrique lorsque ceux-ci sont bien dispersés dans le polymère, n'affecte pas la transparence du matériau. En effet, la présence de nanocharges à hautes propriétés barrières à une matrice organique peut renforcer de façon importante ses propriétés tout en conservant la transparence (Figure III.29). L'oxyde de graphène a récemment été incorporé dans des matrices de polyoléfines en tant que nanocharge en raison de ses remarquables propriétés barrières aux gaz.

Il est bien admis que pour obtenir les propriétés barrières optimales, il faut parfaitement contrôler la dispersion et la distribution des entités. Ainsi, lorsque la distribution et la dispersion sont optimisées, le phénomène de tortuosité augmente, et les propriétés barrière seront donc améliorées. En outre, il est important que ces charges développent des interactions suffisantes avec la matrice pour éviter des défauts de dispersion et la formation d'interfaces diffusives. En effet, dans la zone située autour de la charge, les propriétés de diffusion peuvent être différentes de celles de la matrice⁵³.

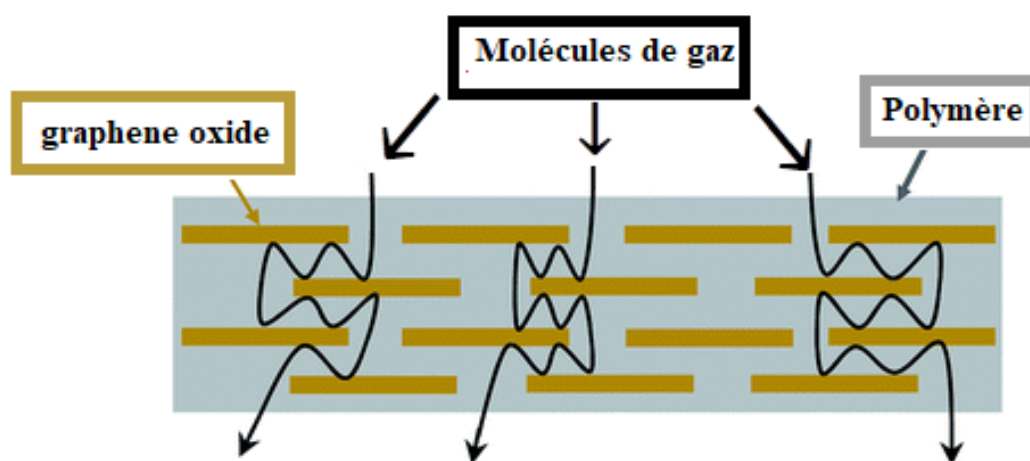


Figure III.29 : Chemin tortueux" créé par des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans une matrice polymère⁵³

⁵³Y. Guan, « Barrier Properties of Polymer Nanocomposites with Graphene Oxide and Its Derivatives: Mechanism and Applications in Anticorrosive Coatings », Thèse de Doctorat, Université de Southern Mississippi, USA, 2017.

Les travaux de **Liu et al**⁵⁴ montrent l'importance des zones interfaciales sur les propriétés de transport de l'hydrogène gazeux dans des films nanocomposites à base de PVA. L'effet barrière augmente avec l'augmentation du pourcentage massique de l'oxyde de graphène introduit dans la matrice. Ce phénomène est alors expliqué par de fortes interactions interfaciales, traduisant le fait que ce n'est pas uniquement la tortuosité qui régit les propriétés de transport, mais aussi la nature des zones de contact entre les constituants formant le matériau.

Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de rappeler les notions importantes concernant les polymères composites et plus particulièrement les nanocomposites, ceux réalisés à partir de mélanges de polymères immiscibles (biphasiques).

L'utilisation des mélanges de polymères afin d'améliorer les propriétés des produits finis a participé significativement dans l'augmentation de la production des matières plastiques. Ces mélanges de polymères, dont les propriétés peuvent être très supérieures à celles des constituants (synergisme). Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants. La majorité des mélanges de polymères se caractérise par une structure multiphasée. Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une «compatibilisation» est nécessaire. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés interfaciales des mélanges de polymères immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présentent. En raison du paramètre d'interaction hydrodynamique très faible, le mélange PP/EVA est incompatible. L'ajout d'un agent compatibilisant dans le mélange est alors plus que nécessaire afin de développer des matériaux aux propriétés nouvelles ou améliorées.

En fin, en plus de performances ajoutées au mélange après compatibilisation on peut aussi parler des matériaux renforcés par des charges à faible taux (le GO dans notre étude), et qui présentent une amélioration globale de leurs propriétés. Cela est dû à la dispersion potentielle d'un grand nombre de nanofeuillets sous forme unitaire qui apportent leurs propriétés et qui modifient le comportement des macromolécules, et donc la qualité du produit pour une application adéquate.

⁵⁴H. Liu , P. Bandyopadhyay , N. Kim , B. Moon , H. L. Joong, « Surface modified graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composite for enhanced hydrogen gas barrier film », Polymer Testing, 49-56, 2016.

Chapitre IV

Matériaux, méthodologie & techniques expérimentales de caractérisation

SOMMAIRE

IV.1	Introduction	85
IV.2	Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques	85
IV.2.1	Polypropylène (PP)	85
IV.2.2	Copolymère d'éthylène acétate de vinyle (EVA)	86
IV.2.3	Graphite	87
IV.2.4	Amorceur radicalaire (DCP)	88
IV.2.5	Monomère de greffage.....	89
IV.2.5.1	Anhydride maléique (MAH)	89
IV.2.5.2	Butane 1,4-diol.....	90
IV.2.5.3	Acide butane 1,4-dicarboxylique	91
IV.2.5.4	Butane 1,4-diamine	92
IV.2.6	Agents compatibilisants.....	93
IV.2.7	Réactifs d'oxydation du graphite en oxyde de graphène et les agents de silanisation	93
IV.2.7.1	γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS)	95
IV.2.7.2	γ -Mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS)	96
IV.3	Stratégie de synthèse et d'élaboration des matériaux	97
IV.3.1	Synthèse de l'oxyde de graphène (GO).....	97
IV.3.2	Traitement par silanisation des nanoparticules de GO	97
IV.3.3	Préparation des agents compatibilisants	100
IV.3.4	Elaboration des mélanges nanocomposites	100
IV.4	Différentes techniques de caractérisations	102
IV.4.1	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	102
IV.4.2	Spectroscopie RAMAN	102
IV.4.3	Diffraction des rayons X (DRX)	103
IV.4.4	Microscopie à force atomique (AFM)	103
IV.4.5	Microscopie électronique à balayage (MEB)	104
IV.4.6	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	104
IV.4.7	Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	105
IV.4.8	Propriétés mécaniques en traction et résistance à l'impact	105
IV.4.8.1	Propriétés en traction	105
IV.4.8.2	Propriétés de résistance au choc « Résilience Charpy »	107
Conclusion		107

Chapitre IV

Matériaux, méthodologie et techniques expérimentales de caractérisation

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux utilisés dans ce travail de thèse et nous décrirons dans un premier temps les étapes de l'oxydation et l'exfoliation du graphite en oxyde de graphite puis en feuillets monocouches d'oxyde de graphène. Après quoi la méthodologie et les conditions opératoires de fonctionnalisation de l'oxyde de graphène, de préparation des trois types d'agents compatibilisants et d'élaboration des différents matériaux nanocomposites seront présentées. Nous finirons par énumérer les différentes techniques d'analyse et les appareils utilisés pour caractériser aux mieux les produits synthétisés à base d'oxyde de graphène, des agents compatibilisants et des nanocomposites. Ces techniques de caractérisation de pointe sont : la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB), les analyses thermogravimétriques (ATG/DTG), les analyses calorimétriques (DSC) et les essais mécaniques.

IV.2 Présentation des matériaux utilisés et leurs caractéristiques

IV.2.1 Polypropylène (PP)

Le polypropylène de sigle PP est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation (bouteille, mobilier, automobile, etc...). Il est bon marché, alimentaire, très résistant à la fatigue et à la flexion, très peu dense, chimiquement inerte et recyclable. Par contre, il est sensible aux UV et il est fragile (cassant) à basse température. La résilience du PP peut être améliorée en le malaxant avec les élastomères EPR ou EPDM.

Le polypropylène étudié dans ce travail est un homopolymère isotactique de grade extrusion vendu par la compagnie «Repsol Química S.A.» (Espagne) sous la référence ISPLEN® PP040 GIE. Il est obtenu par polymérisation coordinative du monomère propylène en présence des catalyseurs de Ziegler-Natta (Figure IV.1).

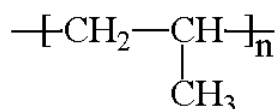


Figure IV.1 : Structure du polypropylène¹

Le Tableau VI.1 résume les principales propriétés du PP indiquées sur la fiche technique ou à défauts des valeurs moyennes déterminées expérimentalement¹.

Tableau IV.1 : Principales propriétés du polypropylène¹

Propriétés	Unités	Valeurs
Résistance aux chocs, a_k	Kj/m ²	4.4
Indice de fluidité	g/10 min	3
Taux de cristallinité	%	45
Température de fusion	°C	167
Module de flexion	MPa	1500

IV.2.2 Copolymère d'éthylène acétate de vinyle (EVA)

L'éthylène-acétate de vinyle de sigle EVA est un polymère thermoplastique semi-cristallin qu'on retrouve dans de nombreux secteurs d'activité comme les colles thermofusibles, les films étirables, le médical, et l'automobile, etc... La présence de la séquence acétate de vinyle génère un polymère à caractère caoutchouteux. En effet, le motif acétate a pour effet de réduire la cristallinité et donc la rigidité, ce qui donne un polymère présentant une grande souplesse et une meilleure résistance aux chocs. Par contre, il résiste mal à la chaleur et aux solvants.

L'EVA utilisé dans ce travail est un polymère fabriqué par le procédé haute pression, commercialisé par la compagnie « Hanwha Chemical » (Corée du sud) sous la référence Hanwha EVA 1316. Il est issu de la copolymérisation radicalaire de l'éthylène avec l'acétate de vinyle (Figure IV.2)².

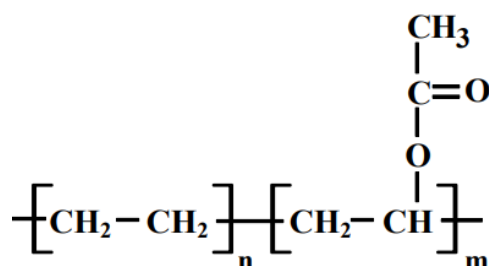


Figure IV.2 : Structure chimique de l'éthylène acétate de vinyle²

¹Fiche technique du polypropylène fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/substance/polypropylenep123459003070>, consulté le 15 Décembre 2018.

Le Tableau VI.2 résume les principales propriétés de l'EVA indiquées sur la fiche technique ou à défauts des valeurs moyennes déterminées expérimentalement².

Tableau IV.2 : Principales propriétés de l'éthylène acétate de vinyle²

Propriétés	Unités	Valeurs
Teneur en unité acétate vinyle	%	19
Allongement à la rupture	%	850
Indice de fluidité	g/10 min	1.8
Taux de cristallinité	%	9
Température de fusion	°C	85

IV.2.3 Graphite

Le graphite est une espèce minérale qui constitue l'un des allotropes naturels du carbone (Figure IV.3). C'est un élément natif dont les gîtes se sont formés aux dépens de roches carbonées (roches riches en carbone, du type charbon). Il se présente sous forme de masses lamellaires compactes ou pulvérulentes; rarement en lamelles hexagonales; souvent en paillettes irrégulières disséminées. En raison de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. Il offre un toucher gras, tache les doigts et laisse sur le papier une trace noirâtre.

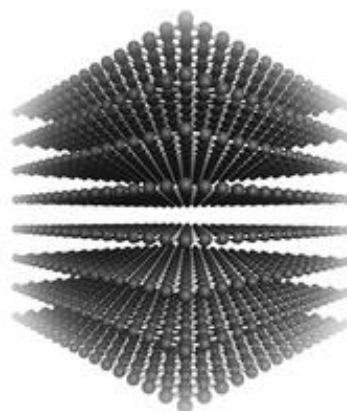


Figure IV.3 : Structure en feuillets du graphite³

Le graphite utilisé dans cette étude pour la synthèse de l'oxyde de graphène est une poudre de taille $< 20 \mu\text{m}$, fourni par la société Sigma-Aldrich sous la référence CAS 7782-42-5. Ses caractéristiques physiques et chimiques sont rassemblées dans le Tableau IV.3.

²Fiche technique de l'éthylène-acétate de vinyle 1316 fournie par la compagnie HANWHA, disponible en ligne sur le site : <https://petropooyan.com/wp-content/uploads/2021/10/EVA-1316.pdf>, consulté le 12 Octobre 2018.

Tableau IV.3 : Caractéristiques physico-chimiques du graphite³

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Forme physique	-	Poudre
Masse molaire	g/mol	12.0107
Couleur	-	Du gris foncé au noir
Pureté	%	99
Température de fusion	°C	3652-3697
Masse volumique (à 25 °C)	g/cm ³	2.09

IV.2.4 Amorceur radicalaire (DCP)

Le choix de l'amorceur radicalaire est en fonction des conditions du procédé de transformation, où les températures sont de l'ordre de 130 et 200 °C. Le facteur déterminant à tenir compte dans la sélection de l'amorceur est le temps de demi-vie notée. En pratique, on utilise les générateurs de radicaux libres dans des conditions où leur durée de demi-vie ($t_{1/2}$) est de l'ordre de 10 h⁴.

L'amorceur radicalaire employé dans cette étude est le peroxyde de dicumyle (Figure IV.4) vendu par la société Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 80-43-3. Il est issu de la réaction entre le 2-phényl-2-propanol avec le mélange peroxyde d'hydrogène/urée à 35 °C en présence d'un acide minéral.

C'est un solide granulaire qui se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée, d'odeur caractéristique, pratiquement insoluble dans l'eau, mais bien soluble dans les alcools et la plupart des solvants organiques⁴.

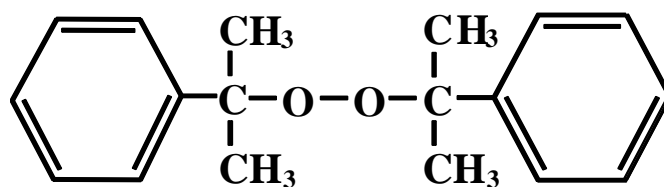


Figure IV.4 : Structure du peroxyde de dicumyle⁴

³Fiche technique du graphite fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site : <https://www.sigmaaldrich.com>, consulté le 21 Janvier 2018.

⁴R. Doufnoune, N. Haddaoui, « Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites », Journal of Polymer Research, 9, 138-154, 2017.

Le Tableau IV.4 résume les caractéristiques les plus générales telles que décrites par le fournisseur⁴.

Tableau IV.4 : Caractéristiques physico-chimiques du dicumyle de peroxyde⁴

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	270.37
Pureté	%	> 98
Solubilité dans l'eau	mg/l	0.4-2
Temps de demi-vie, $t_{1/2}$ à 110°C	h	25
Température de décomposition	°C	130
Température de fusion	°C	39-41

Le DCP intervient comme amorceurs dans la polymérisation radicalaire de monomères en polymères thermoplastiques ou dans les réactions de greffage. Il se décompose pour générer des radicaux cumyloxy essentiels à l'abstraction des atomes d'hydrogène du polymère (Figure IV.5). En effet, cette voie est importante dans la mesure où elle peut minimiser les réactions secondaires de greffage notamment pour le cas de l'anhydride maléique⁴.

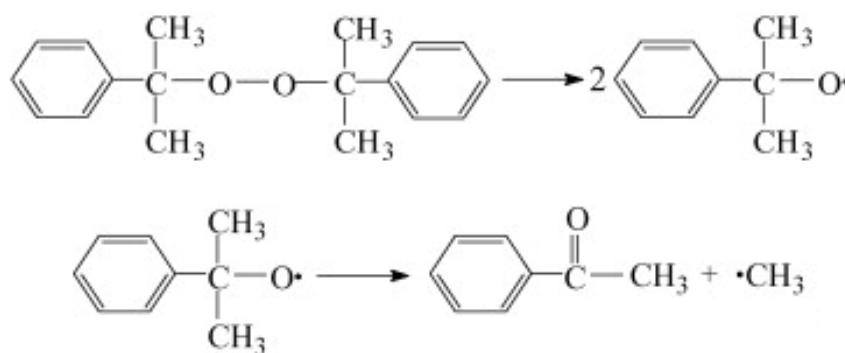


Figure IV.5 : Mécanisme de décomposition du peroxyde de dicumyle⁴

IV.2.5 Monomères de greffage

Les monomères de greffage utilisés dans cette étude sont l'anhydride maléique (MAH), le butane 1,4-diol, le butane 1,4-dicarboxylique et le butane 1,4-diamine. Ces monomères sont fournis par la société Sigma-Aldrich.

IV.2.5.1 Anhydride maléique (MAH)

L'anhydride maléique est un composé qui possède plusieurs propriétés chimiques importantes en raison des fonctions qu'il présente (Figure IV.6). Avec l'eau, il s'hydrolyse facilement

pour donner l'isomère cis-acide maléique. Il réagit avec les alcools pour générer un demi-ester. Il est obtenu par oxydation en phase vapeur du n-butane grâce à des catalyseurs de type VPO (oxyde mixte de vanadium et de phosphore). Le processus global convertit les groupes méthyle en carboxylate et déshydrogène le squelette.

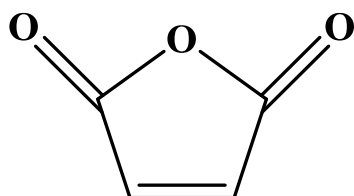


Figure IV.6 : Structure de l'anhydride maléique⁴

L'anhydride maléique utilisé dans cette étude pour le greffage du PP est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 108-31-6. C'est un solide cristallin de couleur blanche, d'odeur irritante et suffocante, soluble dans divers solvants organiques, notamment dans l'acétone, l'acétate d'éthyle et le 1,4-dioxanne. Avec l'eau, il s'hydrolyse lentement pour donner une solution acide. Les caractéristiques les plus générales du MAH sont répertoriées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 : Caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique⁴

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	98,06
Pureté	%	> 95
Solubilité dans l'eau	g/l	402
Température d'ébullition	°C	200.1
Température de fusion	°C	53
Température d'auto-inflammation	°C	477

IV.2.5.2 Butane 1,4-diol

Le butane-1,4-diol est un composé chimique de la famille des diols, constitué d'une chaîne de butane portant un groupe hydroxyle à chaque extrémité (Figure IV.7). C'est l'un des quatre isomères stables du butanediol. Il est obtenu industriellement par hydrogénation du but-2-yne-1,4-diol, lui-même obtenu par réaction de l'acétylène sur deux équivalents de méthanal.

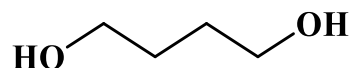


Figure IV.7 : Structure du butane 1,4-diol⁵

La fonction hydroxyle de chaque groupe terminal du butanediol réagit avec différents réactifs monofonctionnels et bifonctionnels. Par exemple avec des acides dicarboxyliques pour obtenir des polyesters, avec des diisocyanates pour obtenir des polyuréthanes, ou avec du phosgène pour obtenir des polycarbonates⁵.

Le diol utilisé dans cette étude pour le greffage est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 110-63-4. Il se présente sous la forme d'un liquide visqueux et incolore, légèrement soluble dans l'éther, miscible à l'eau, soluble dans le méthanol et l'éthanol. Les caractéristiques les plus générales du butane 1,4-diol sont répertoriées dans le Tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Caractéristiques physico-chimiques de du butane 1,4-diol⁵

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	90.12
Pureté	%	98
Solubilité dans l'eau	g/l	Totalement soluble
Température d'ébullition	°C	230
Température de fusion	°C	16
Indice d'hydroxyle	mg/g	1245

IV.2.5.3 Acide butane 1,4- dicarboxylique

L'acide butane 1,4-dicarboxylique, est un composé organique aliphatique portant à ses extrémités deux groupements acides (Figure IV.8). Il est obtenu industriellement par hydrogénation catalytique de l'acide maléique ou l'anhydride maléique. Il est principalement utilisé pour la préparation de l'anhydride succinique, d'ester d'acide succinique et d'autres dérivés.

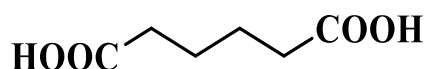


Figure IV.8 : Structure de l'acide butane 1,4-dicarboxylique⁶

⁵Fiche technique du butane 1,4-diol fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site <https://www.chembk.com/en/chem/butane-1,4-diol>, consulté le : 25 Novembre 2022.

Il réagit facilement avec l'ammoniac NH_3 pour donner des succinimides et avec le phénol pour engendrer des succinéides. Il réagit facilement avec les réactifs monofonctionnels ou bifonctionnels comme les alcools ou les amines pour donner respectivement des polyesters ou des polyamides. En solution aqueuse, l'acide succinique s'ionise facilement pour former sa base conjuguée, le succinate⁶.

L'acide dicarboxylique utilisé dans cette étude pour le greffage est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 110-15-6. Il se présente sous la forme d'un solide blanc et inodore au goût très acide. Il est légèrement soluble dans l'eau, les alcools et l'éther diéthylique. Les caractéristiques les plus générales de l'acide butane 1,4-dicarboxylique sont répertoriées dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Caractéristiques physico-chimiques de l'acide butane 1,4-dicarboxylique⁶

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	118,088
Pureté	%	99
Solubilité dans l'eau	g/l	58
Température d'ébullition	°C	235
Température de fusion	°C	185
pKa at 25 °C	-	4.21 et 5.64

IV.2.5.4 Butane 1,4-diamine

Le butane-1,4-diamine appelé encore 1,4-diaminobutane est un composé organique appartenant à la classe des amines (Figure IV.9). Elle est produite à l'échelle industrielle par hydrogénation du succinonitrile, lui-même produit par addition de cyanure d'hydrogène à l'acrylonitrile⁷.

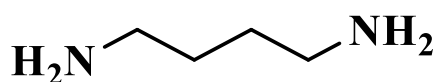


Figure IV.9 : Structure du butane 1,4-diamine⁷

⁶ Fiche technique de l'acide butane 1,4-dicarboxylique fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/sial/398055>, consulté le 27 Décembre 2022.

⁷ Fiche technique du 1,4-Diaminobutane fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/d13208>, consulté le 19 juillet 2021.

La diamine utilisée dans cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 110-60-1. Elle se présente sous la forme de cristaux incolore à légèrement jaunâtre et de forte odeur d'ammoniac. Elle est soluble dans l'eau et insoluble dans les éthers et les alcools. Les caractéristiques les plus générales du butane 1,4-diamine sont regroupées dans le Tableau IV.8.

Tableau IV.8 : Caractéristiques physico-chimiques du butane 1,4-diamine⁷

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	88.15
Pureté	%	98
Solubilité dans l'eau	g/l	Totalement soluble
Température d'ébullition	°C	158 à 160
Température de fusion	°C	27

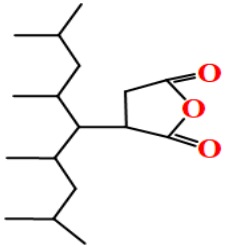
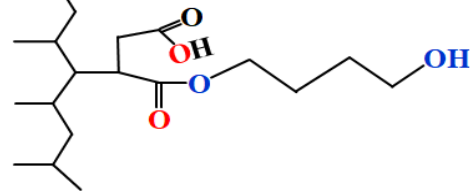
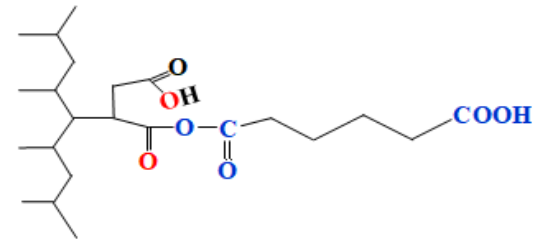
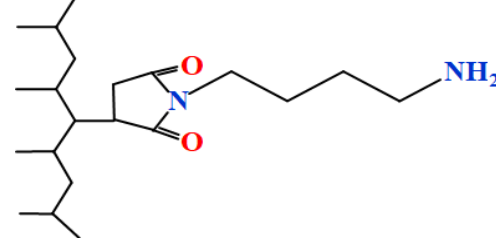
IV.2.6 Agents compatibilisants

Les agents compatibilisants utilisés au cours de ce travail ont été synthétisés au niveau de notre laboratoire (Tableau IV.9). Il s'agit du polypropylène greffé fonction anhydride maléique (PP-g-MAH), polypropylène greffé fonction alcool (PP-g-OH), polypropylène greffé fonction acide carboxylique (PP-g-COOH) et polypropylène greffé fonction amine (PP-g-NH₂). Le processus de greffage des différents monomères présentés ci-dessus consiste en premier lieu à greffer l'anhydride maléique par voie radicalaire, qui par la suite contribuera à la deuxième étape de greffage. Le protocole de synthèse détaillé des trois agents compatibilisants est présenté dans la section IV. 2

IV.2.7 Réactifs d'oxydation du graphite en oxyde de graphène et les agents de silanisation

Tous les réactifs chimiques sélectionnés au cours de cette étude sont de haute pureté et sont utilisés tels quels sans purification préalable. Le permanganate de potassium (KMnO₄, 99 %), l'acide sulfurique (H₂SO₄, 98 %), le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %), le nitrate de sodium (NaNO₃, 98 %), acide chlorhydrique (HCl, 37 %), l'éthanol (C₂H₅OH, 99 % et l'hydroxyde de sodium (NaOH, ≥ 98 %) achetés auprès de Sigma-Aldrich ont été utilisés pour l'oxydation du graphite en oxyde de graphène. Le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS, 99 %), le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS, 99 %), le méthanol (CH₃OH, 99,8 %) et l'eau distillée ont été utilisés pour la silanisation de la surface de l'oxyde de graphène.

Tableau IV.9 : Récapitulatif des différents monomères de greffage et des agents compatibilisants utilisés

Monomère de greffage	Formule des agents compatibilisants	Structure des agents compatibilisants
Anhydride maléique	PP-g-MAH	
Butane 1,4-diol	PP-g-OH	
Butane 1,4-dicarboxylique	PP-g-COOH	
Butane 1,4-diamine	PP-g-NH ₂	

IV.2.7.1 γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS)

Le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane noté GPTMS (Figure IV.10) est un agent de couplage dont l'une des extrémités de la structure est pourvue d'un groupe époxy, qui peut réagir avec des molécules par ouverture de cycle, tels que les amides, les alcools, les thiols et les acides carboxyliques. L'autre extrémité est formée de trois groupes méthoxysilyle inorganiques hydrolysable. Ces groupes peuvent générer des silanols réactifs en présence d'eau ou dans l'air. La double nature de sa réactivité permet au GPTMS de se lier chimiquement aux matériaux inorganiques et aux polymères organiques, fonctionnant ainsi comme promoteur d'adhérence, agent de réticulation et/ou un modificateur de surface⁸.

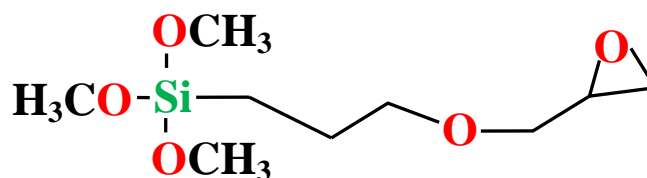


Figure IV.10 : Structure du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane⁸

Le GPTMS utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 2530-83-8. C'est un liquide clair transparent, soluble dans une grande variété de solvants organiques, facilement hydrolysable et peut se condenser facilement pour former des polysiloxanes. Les caractéristiques physico-chimiques typiques du GPTMS sont regroupées dans le Tableau IV.10.

Tableau IV.10 : Caractéristiques physico-chimiques du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane⁸

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	236.34
Masse volumique à 25 °C	g/ml	1.07
Pureté	%	98
Solubilité dans l'eau	g/l	Immiscible
Température d'ébullition	°C	120
Température de fusion	°C	-50 °C

⁸Fiche technique du γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site <https://atamankimya.com/sayfalaralfabe.asp?LanguageID=4&cid=3&id=2862&id2=8344>, consulté le 12 Septembre 2021.

IV.2.7.2 γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS)

Le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane noté MPTMS est un organosilane bifonctionnel possédant un sulfhydryle organique réactif et un groupe méthoxysilyle inorganique hydrolysable (Figure IV.II). En raison de sa réactivité, le thiosylsilane peut établir des ponts moléculaires entre les résines organiques et les matrices inorganiques. Il est largement utilisé dans le caoutchouc naturel et synthétique en tant qu'accélérateur de réticulation. Il est souvent utilisé pour traiter les charges inorganiques telles que les noirs de carbone, et sert d'activateur, d'agent de couplage et d'agent de réticulation dans le caoutchouc et d'autres polymères. Cependant, ces groupes organiques n'ont pas une réactivité suffisante avec les résines synthétiques telles que le polyéthylène et le polypropylène, de sorte que l'effet de couplage est faible⁹.

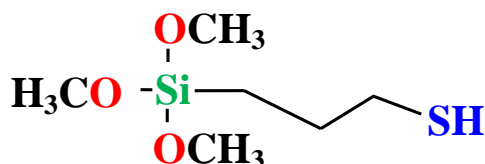


Figure IV.II : Structure du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane⁹

Le MPTMS utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma-Aldrich sous le Numéro CAS 4420-74-0. C'est un liquide jaune pâle, à l'odeur légèrement mercaptan. Il est soluble dans les alcools, les cétones et les hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques (benzène, toluène et xylène). Les caractéristiques physico-chimiques typiques du MPTMS sont regroupées dans le Tableau IV.II.

Tableau IV.II : Caractéristiques physico-chimiques du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane⁹

Caractéristiques	Unités	Valeurs
Masse moléculaire	g/mol	196.34
Masse volumique à 25 °C	g/ml	1.06
Pureté	%	95
Solubilité dans l'eau	g/l	Immiscible
Température d'ébullition	°C	213-215
Température de fusion	°C	-50 °C

⁹ Fiche technique du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane fournie par la compagnie Sigma-Aldrich, disponible en ligne sur le site <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/175617>, consulté le 21 Septembre 2021.

IV.3 Stratégie de synthèse et d'élaboration des matériaux

IV.3.1 Synthèse de l'oxyde de graphène (GO)

Le GO a été synthétisé à partir de la poudre de graphite en utilisant l'approche Hummers avec une légère modification. Typiquement, 1 g de graphite et 1 g de nitrate de sodium (NaNO_3) ont été dispersés dans 96 ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). Le mélange a été maintenu dans un bain de glace sous agitation constante pendant 2 heures. Ensuite, 25 g de permanganate de potassium (KMnO_4) ont été introduite en petites portions à la solution sous agitation pendant 2 h en maintenant toujours la température inférieure à 5 °C. La solution a ensuite été chauffée à 35 ± 3 °C et agitée pendant 12 h. Ensuite, 230 ml d'eau distillée ont été ajoutés au récipient de réaction, en maintenant la température inférieure à 98 °C. La suspension jaune vif ainsi obtenue a été diluée et traitée de nouveau avec 25 ml d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (30% V/V) afin d'éliminer l'excès de KMnO_4 . Le mélange a ensuite été centrifugé à 4000 tr/min pendant 20 min (2-3 fois) afin d'éliminer toutes les particules visibles. Le sédiment a été recueilli et lavé tout d'abord avec de l'acide chlorhydrique (HCl) (5% V/V) puis avec de l'eau distillée. Enfin, le GO obtenu filtré et séché dans une étuve à 90 °C pendant 24 h, broyé, tamisé et conserver dans des contenants hermétiquement fermés, à l'abri de toute contamination. La Figure IV.12 donne la procédure de l'oxydation du graphite en nanoparticules d'oxyde de graphène.

IV.3.2 Traitement par silanisation des nanoparticules de GO

Toutes les expériences de fonctionnalisation du GO sont réalisées via la méthode en solution. Dans une synthèse typique, 1 g de GO a été dispersé dans 50 ml de mélange $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (95:5 V/V) sous sonication continue pendant 40 min pour préparer des suspensions de GO. Ensuite, 4 ml de chaque type de silane ont été ajoutés à la suspension de GO sous agitation intense à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 h à 50 °C. Les échantillons fonctionnalisés ont été filtrés et lavés avec un excès de CH_3OH et d'eau distillée plusieurs fois afin d'éliminer tout silane n'ayant pas réagi. Les nanocharges modifiées résultantes ont été séchées dans une étuve sous vide à 100 °C pendant 24 heures, puis broyées en poudre fine à l'aide d'un mortier en agate. Les nanoparticules de GO modifiées par les deux types de silanes seront désignées dans la suite de ce manuscrit par GPTMS-GO et MPTMS-GO. La Figure IV.13 donne à titre d'exemple la procédure de silanisation des nanoparticules de GO par le GPTMS.

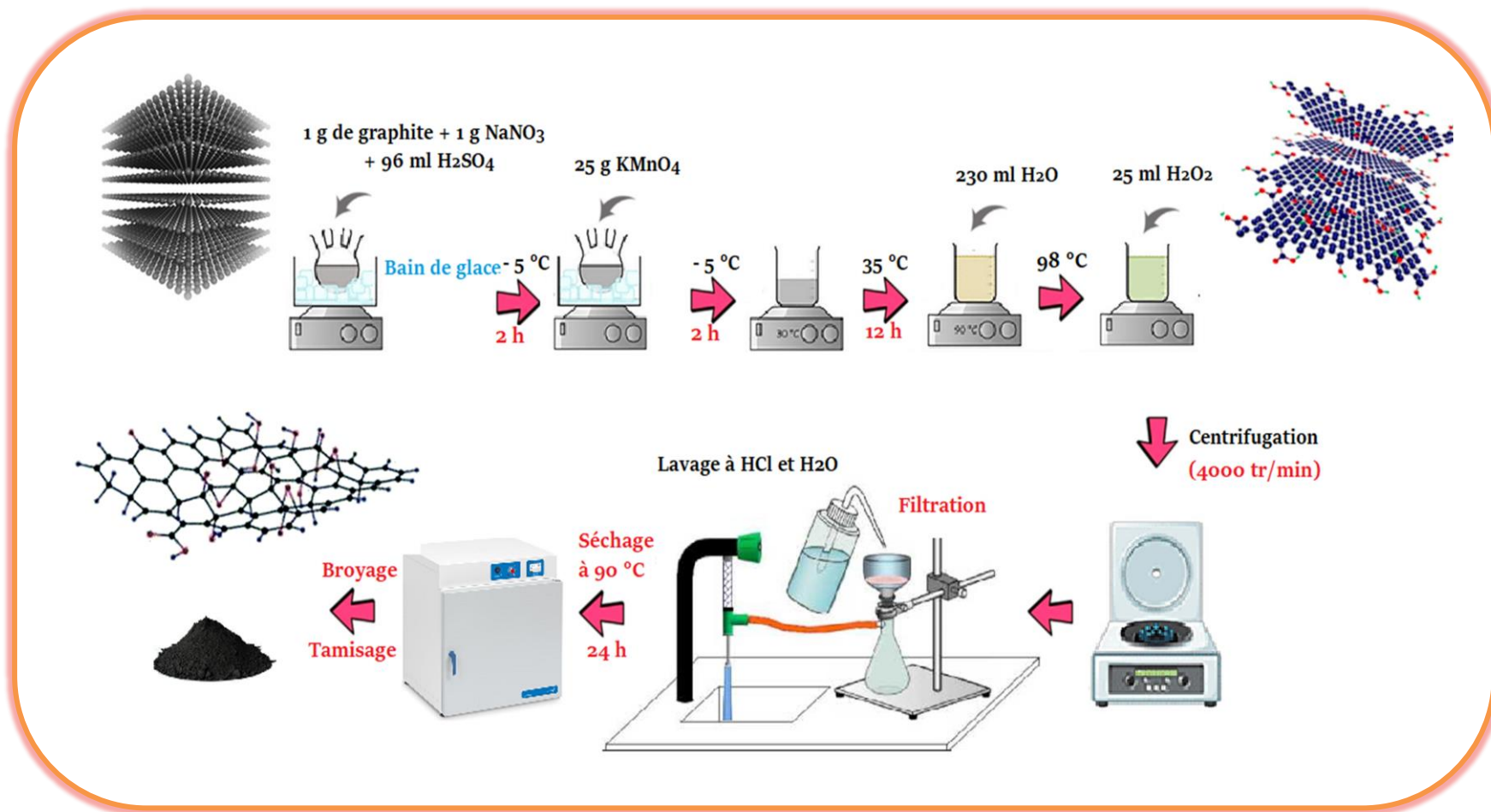


Figure IV.12 : Schéma illustratif de l'oxydation du graphite en oxyde de graphène

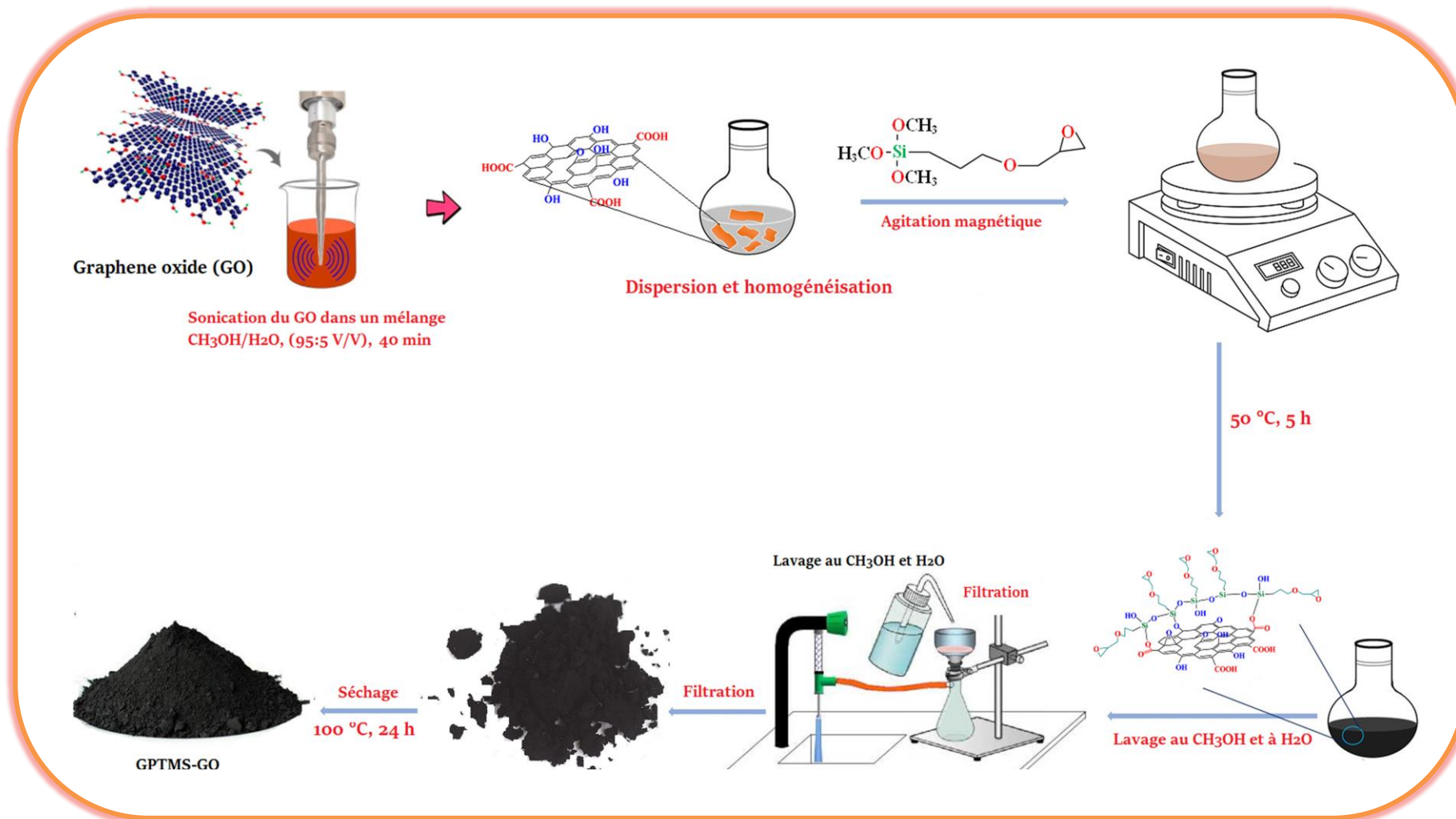


Figure IV.13 : Schéma illustratif de la silanisation des nanoparticules de l'oxyde de graphène par le GPTMS

IV.3.3 Préparation des agents compatibilisants

Les différents agents de couplage ont été préparés par mélange réactif à l'état fondu du polypropylène greffé anhydride maléique avec les trois monomères sélectionnés au cours de cette étude à savoir : le Butane 1,4-diol, le Butane 1,4-dicarboxylique et le Butane 1,4-diamine. Tout d'abord, le polypropylène greffé anhydride maléique a été préparé à l'état fondu en utilisant un plastographe Brabender (PL2100).

Dans une expérience typique, 0,1 % en poids de DCP et 2 % en poids de MAH ont été incorporés dans la chambre de mélange préchauffée à 190 °C pendant 3 minutes à une vitesse constante de 30 tr/min. Ensuite, 2 % en poids de chaque monomère ont été introduits et mélangés pendant 5 min (temps nécessaire à la stabilisation du couple) afin de convertir les groupements anhydride en groupements fonctionnels alcool, acide, et amino, respectivement.

Enfin, le produit obtenu a été retiré de la chambre du plastographe, refroidi, solidifié et granulé. Les polypropylènes greffés préparé à partir de MAH, de dialcool, d'acide dicarboxylique et de diamine seront désignés ci-après dans le manuscrit par PP-g-MAH, PP-g-OH, PP-g-COOH et PP-g-NH₂, respectivement.

IV.3.4 Elaboration des mélanges nanocomposites

Tous les nanocomposites ont été préparés par un processus de mélange en deux étapes dans la chambre du plastographe type Brabender (PL2100). Dans la première étape, les nanocharges GO et les agents compatibilisants ont été mélangés à 190 °C et 30 tr/min pendant 3 minutes pour obtenir des mélanges maîtres. Dans la deuxième étape, les mélanges maîtres ont été malaxés à leur tour à l'état fondu avec le mélange PP/EVA dans un rapport 50/50 en poids, pendant une durée totale de 10 minutes à 190 °C et 30 tr/min. Les nanocomposites obtenus sont composés de 0,7 % en poids de GO non modifié ou modifié (f-GO) et de 20 % en poids d'agents compatibilisants. Les compositions et les codes des mélanges et des nanocomposites préparés sont indiqués dans le Tableau.IV.12.

Tableau IV.12 : Récapitulatif des différentes compositions, et codes des mélanges et des nanocomposites préparés

Formulation	Code	PP/EVA (%)	GO (%)	GPTMS-GO (%)	MPTMS-GO (%)	PP-g-OH (%)	PP-g-COOH (%)	PP-g-NH₂ (%)
PP	C0	100	0	0	0	0	0	0
PP/EVA	C1	100	0	0	0	0	0	0
PP/EVA/GO	C2	99.3	0.7	0	0	0	0	0
PP/EVA/GPTMS-GO	C3	99.3	0	0.7	0	0	0	0
PP/EVA/MPTMS-GO	C4	99.3	0	0	0.7	0	0	0
PP/EVA/GO/PP-g-OH	C5	79.3	0.7	0	0	20	0	0
PP/EVA/GO/PP-g-COOH	C6	79.3	0.7	0	0	0	20	0
PP/EVA/GO/PP-g-NH ₂	C7	79.3	0	0	0	0	0	20
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH	C8	79.3	0	0.7	0	20	0	0
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH	C9	79.3	0	0.7	0	0	20	0
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	C10	79.3	0	0.7	0	0	0	20
PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH	C11	79.3	0	0	0.7	20	0	0
PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH	C12	79.3	0	0	0.7	0	20	0
PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH ₂	C13	79.3	0	0	0.7	0	0	20

IV.4 Différentes techniques de caractérisation

IV.4.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode de réflectance totale atténuée (IRTF) a été utilisée pour analyser la présence de groupes fonctionnels oxygène sur le GO ainsi que la confirmation de la fonctionnalisation du GO avec les silanes. Environ 30 à 40 mg de poudre de GO ont été comprimés en fines pastilles à l'aide d'une presse à pastilles. Les spectres ont été obtenus en mode transmission à l'aide d'un spectrophotomètre Jasco-IR 6000, sur une plage de balayage de 500-4000 cm^{-1} avec une accumulation moyenne de 64 et une résolution de 4 cm^{-1} . Un spectre infrarouge de fond a été effectué pour chaque condition expérimentale afin d'éliminer l'effet du dioxyde de carbone.

La spectroscopie IRTF, qui a également été utilisée pour vérifier les réactions de greffage des différents monomères sur le PP, a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 8400S dans la gamme de 1500-2000 cm^{-1} . Le PP et les PP greffés ont été transformés en films minces par moulage par compression de 0,2-0,3 g entre des feuilles d'aluminium recouvertes de téflon sous une pression de 200 kgf/cm^2 à 200 °C pendant 2 min. Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 1500 à 2000 cm^{-1} et la moyenne de 16 accumulations a été calculée avec une résolution de 4 cm^{-1} .

IV.4.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil puissant pour caractériser le graphène et tous ses dérivés, en particulier l'oxyde de graphène, car il s'agit d'une méthode à la fois rapide et très précise pour l'analyse de la structure des matériaux.

Un appareil Thermo Scientific™ DXR Raman a été utilisé pour les acquisitions de spectre Raman. L'analyse permet d'observer essentiellement les modes vibrationnels et rotationnels dans un matériel lorsqu'il subit une diffusion inélastique d'un faisceau lumineux monochromatique (un rayon laser) afin d'identifier le structure chimique d'un composé.

L'appareil est couplé à un laser vert Nd:YAG (Neodymium-Yttrium Aluminium Garnet) avec une longueur d'onde d'excitation de 532. Un objectif 100x est utilisé avec une ouverture numérique de 0.55 en parallèle à un réseau de diffraction avec une densité de 1000 lignes par millimètres. La puissance mesurée à l'objectif pendant l'acquisition des données est de 0,16 mW et le temps d'exposition est de 30 s. Le temps d'intégration pour l'acquisition d'un spectre Raman était de 60 s pour chaque spectre. Afin d'optimiser le rapport signal/bruit,

des expériences préliminaires ont été menées pour déterminer les meilleures conditions expérimentales. Les données sont acquises sur le logiciel de traitement OMNIC.

IV.4.3 Diffraction des rayons-X (DRX)

C'est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. Il s'agit d'une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

Les spectres DRX, ont été obtenus en mode réflexion à l'aide d'un diffractomètre à rayons X modèle X' Pert Pro (Philips) avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), fonctionnant à 40 kV et 40 mA. Les scans DRX ont été réalisés sur les poudres de GO non modifiées et modifiées, ainsi que sur les échantillons nanocomposites obtenus par compression à la température ambiante, à un pas de balayage de 0,02 et une vitesse de balayage de 4/min.

II.4.4 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Le principe consiste à déplacer une pointe ultrafine à proximité de la surface d'un échantillon, et à mesurer les interactions locales entre les atomes de la surface et la sonde en fonction du déplacement de cette dernière. Dès que la pointe se rapproche de la surface, celle-ci subit une force attractive ou répulsive selon la distance de la liaison. Cette interaction provoque une déviation du levier. La déformation de ce dernier est détectée par un laser et des photodiodes qui transmettent l'information à un ordinateur qui à son tour reconstitue une image de la surface.

Le but de cette mesure est de détecter et connaître l'état des nanocharges à l'échelle atomique. L'appareil utilisé est de marque Bruker. Les images AFM ont été enregistrées en mode contact, et qui consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, elle est donc repoussée du fait du principe de Pauli, et le levier est dévié. La rétroaction s'effectue sur la mesure de la direction de la déviation. Une fréquence de résonance de 350 kHz et une échelle de 4 μm ont été employées. Des échantillons (5 μl , 0,47 mg ml^{-1}) après

sonication ont été déposés sur des micas coupés, puis séchés à l'air avant la caractérisation. Pour rendre compte de la rugosité, nous avons utilisé dans ce travail la rugosité quadratique moyenne RMS (nm), qui est définie par la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts, entre les pics et les creux point par point et elle est mesurée à l'aide d'un logiciel de traitement d'images AFM.

IV.4.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

C'est une technique qui est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, en utilisant le principe des interactions électrons matière. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

Dans le but de visualiser l'effet du processus d'oxydation de graphite ainsi que celle de la fonctionnalisation du GO par le GPTMS, et l'MPTMS, les poudres des échantillons ont été dispersées dans le THF, ensuite quelques gouttes de cette solution ont été déposées sur une grille de cuivre. Le MEB utilisé pour la caractérisation est de type Neoscope à une tension d'accélération de 10 kV.

La caractérisation de la morphologie des différents matériaux nanocomposites a été également effectuée par le MEB et ce pour établir les corrélations structure-propriétés. Les analyses peuvent fournir des informations importantes sur la qualité de dispersion/distribution des nanocharges au sein de la matrice polymère.

Les micrographies MEB des nanocomposites ont été observées comme pour les nanocharges par le microscope électronique à balayage Neoscope avec une tension d'accélération de 10 kV et un grossissement de x2000. Les nanocomposites ont été fracturés préalablement dans de l'azote liquide et les surfaces de fracture ont été recouvertes par pulvérisation cathodique d'une fine couche d'or avant l'examen au MEB.

IV.4.6 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Cette technique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température afin d'analyser sa décomposition thermique et de déterminer sa température de dégradation (ou stabilité) thermique. Les mesures ATG/DTG des nanoparticules de GO brutes et modifiées ainsi que des nanocomposites ont été réalisées sur un instrument TA SDT Q600 V20 9 Build 20. 12 mg environ de chaque échantillon ont été

placés dans des creusets en alumine et chauffés de 25 °C à 800 °C (nanocharges) et de 25 °C à 500 °C (mélanges et nanocomposites) à une vitesse de chauffage de 5 °C/min sous un flux d'azote de 20 ml/min.

IV.4.7 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC permettent de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon et une référence au cours d'un chauffage (ou refroidissement) en maintenant leurs températures égales. Le flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC. Elle sert également à mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité.

Dans cette étude toutes les analyses DSC ont été effectuées sur un calorimètre à balayage différentiel Netzsch thermal Analyzer dans un environnement d'azote sec à un débit de 20 ml/min. Tous les échantillons ont été placés dans des récipients DSC en aluminium hermétiquement fermés et chauffés à 200 °C à une vitesse de chauffe constante de 20 °C/min et maintenus à cette température pendant 1 minute pour éliminer l'historique thermique antérieure. Les échantillons ont ensuite été refroidis jusqu'à la température ambiante à une vitesse de -20 °C/min, et un deuxième balayage de chauffage jusqu'à 200 °C à une vitesse de 20 °C/min a été enregistré. Les échelles de température et de flux thermique ont été étalonnées à l'aide d'un étalon d'indium/zinc de grande pureté.

IV.4.8 Propriétés mécaniques en traction et résistance à l'impact

IV.4.8.1 Propriétés en traction

Les mesures des propriétés de traction ont été effectuées à l'aide d'une machine d'essai universelle type MTS Criterion Modèle 43. Les essais ont été réalisés à température ambiante à une vitesse de la traverse de 5 mm/min selon la norme ASTM D638. Les échantillons (10 g) ont été moulés à l'aide d'une presse à chaud à 200 °C et 200 bars pendant 10 minutes, puis refroidis pendant 12 minutes à température ambiante avant d'être démoulés. Les échantillons ont été par la suite découpés en forme d'haltères (Figure IV.14).

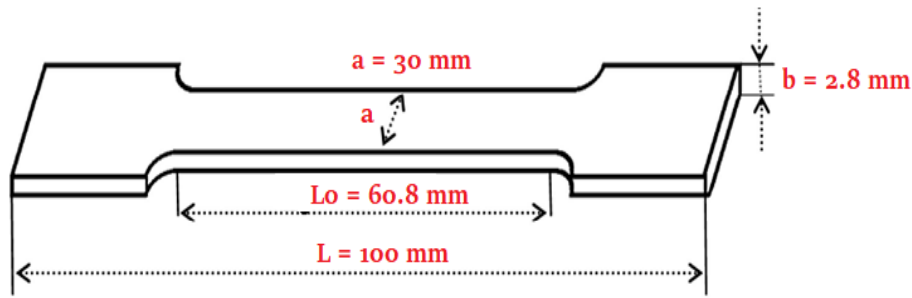


Figure IV.14 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de traction¹⁰

Les caractéristiques mesurées de l'essai de traction sont :

✓ *Contrainte à la rupture* : c'est la charge de traction supportée par l'éprouvette à l'instant de sa rupture par unité de surface, elle est donnée par l'expression (IV.1):

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ [MPa]} \quad \text{[IV.1]}$$

✓ *Module d'élasticité* : c'est le rapport de la contrainte à la déformation correspondante dans la limite de contraintes qu'une matière peut supporter, il s'exprime par l'équation (IV.2) :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \quad \text{[IV.2]}$$

✓ *Déformation à la rupture* : c'est l'augmentation de la distance entre les repères sur la partie calibrée de l'éprouvette produite par une charge de traction au moment de la rupture de l'éprouvette, elle est indiquée en pourcentage sous la forme de l'équation (IV.3) :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} [\%] \quad \text{[IV.3]}$$

Où : l_0 : longueur initiale et l : longueur finale.

Les valeurs obtenues sont nominales dès lors que la variation de la section S ainsi que l'évaluation précise des déformations locales ne sont pas prises en compte. Le but de ces essais est de pouvoir comparer les matériaux obtenus en termes de rigidité et de ténacité, évalués respectivement par la contrainte, le module et la déformation à la rupture. Pour chaque échantillon, cinq éprouvettes sont testées afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

¹⁰Traction, Disponible en ligne sur le site <http://www.lyc-de-gaulle-pulversheim.ac-strasbourg.fr>, consulté le : 10 juin 2021

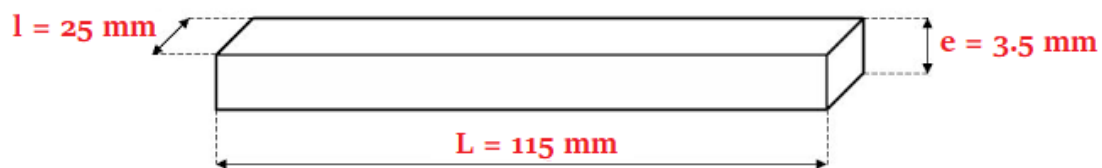
IV.4.8.2 Propriétés de résistance au choc « Résilience Charpy »

La résistance à l'impact ou résilience a été mesurée à température ambiante selon les spécifications de la norme ASTM D 256-88 (Figure IV.15) en utilisant un pendule d'impact Ceast 9050, et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie de fracture. L'éprouvette préparée est alors encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. Les valeurs reportées sont les moyennes de cinq mesures pour chaque échantillon.

La résilience (a_N) sur une éprouvette lisse a pour valeur (expression IV.4):

$$a_N = \frac{A_N}{S} = \frac{A_N}{e \cdot l} \quad [IV.4]$$

Où : l : largeur de l'éprouvette et e : épaisseur de l'éprouvette



Figures IV.15 : Dimensions et forme de l'éprouvette utilisée pour les essais de résistance au choc

Conclusion

Ce projet de thèse a pour objectif de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés optimisées. On rappelle que cette étude concerne des nanocomposites à base d'un mélange de polymères immiscibles (PP/EVA) et de nanoparticules d'oxyde de graphène modifiées ou non en surface.

Ce chapitre a été consacré essentiellement à la présentation et à la description de l'ensemble des matériaux étudiés ainsi que la méthodologie et les techniques expérimentales de caractérisation. Les différents protocoles et méthodes d'analyse ont été détaillés afin de collecter le maximum d'informations pertinentes pour ce travail de thèse. Certaines informations essentielles à la compréhension de quelques-unes des techniques présentées ont été rappelées en détails dans le chapitre. Une attention particulière a été portée sur les stratégies mises en œuvre et les conditions opératoires pour la synthèse et la modification de l'oxyde de graphène, la préparation des différents agents compatibilisants et l'élaboration des matériaux nanocomposites.

Chapitre IV : Matériaux, méthodologie et techniques expérimentales de caractérisation

La caractérisation des nanocharges a été principalement effectuée par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à balayage (MEB) et les analyses thermogravimétriques (ATG/DTG). De plus, pour les nanocomposites, des caractérisations mécaniques supplémentaires (Traction et résistance à l'impact) ont été effectuées.

Chapitre V

Résultats & discussion

Chapitre V

Résultats et discussion

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons et interpréterons les résultats des analyses effectuées sur les divers échantillons étudiés. A travers le contenu de la première section de ce chapitre nous explorant par le biais de plusieurs méthodes et techniques de caractérisation, l'efficacité de l'approche d'oxydation adoptée pour la synthèse de l'oxyde de graphène et de fonctionnalisation chimique des feuillets carbonés par des organosilanes. Les analyses par microscopie à force atomique (AFM), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie Raman, spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et les analyses thermogravimétriques (ATG/DTG) ont été utilisées pour caractériser aux mieux les nanocharges. Dans la seconde section de ce chapitre, nous nous concentrerons sur les différentes propriétés et les améliorations qui peuvent être apportées en utilisant les nanocharges comme agents de renforcement pour les mélanges PP/EVA. Le but ultime étant de voir l'effet combiné de l'ajout des nanoparticules de charges modifiées et des agents compatibilisants sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques des nanocomposites élaborés.

V.2 Caractérisation de l'oxyde de graphène et ses dérivés silanisés

La préparation de l'oxyde de graphite via la méthode de Hummers modifiée conduit à l'introduction d'une variété de fonctions chimiques à base d'oxygène à la surface et entre les plans réticulaires du réseau cristallin carboné. En effet, analogue au graphite, qui est composé d'un empilement de feuillets de graphène, l'oxyde de graphite est composé de feuillets d'oxyde de graphène empilés avec un espacement intercouche entre 6 et 10 Å en fonction de la quantité de molécules de H₂O qui peut être intercalées entre les plans du graphite durant les processus d'oxydation. Bien que la structure précise de l'oxyde de graphite reste encore un sujet de débat, elle a fait l'objet d'une multitude d'études aussi bien expérimentales que théoriques. Expérimentalement, il a été démontré que le traitement d'oxydation produit la formation de nombreux groupes fonctionnels oxygénés : parmi eux les groupes époxydes, hydroxyles et acides carboxyliques. Théoriquement, le modèle de **Lerf-Klinowski** discuté de façon approfondie dans la chapitre I de cette thèse est le plus adapté aux études expérimentales. Récemment, de nombreuses études ont montré que l'oxyde de graphite constitue une plateforme idéale pour effectuer diverses réactions chimiques. Cependant, il convient de distinguer entre l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène. D'un point de vu

chimique, l'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène (GO) sont similaires, mais structurellement totalement différents. La production des nanofeuillets individuels ou multiples de GO nécessite une étape préliminaire d'exfoliation thermique ou chimique dans des liquides appropriés. Dans cette dernière technique, le caractère hydrophile et le large espacement intercouche du GO peuvent grandement faciliter l'exfoliation en milieu aqueux à l'aide d'un traitement par sonication ou agitation mécanique. D'autant plus, les fonctions oxygénées introduites sur la surface des feuillets peuvent constituer des sites particulièrement réactifs pour greffer d'autres molécules organiques via des réactions chimiques. Le greffage des molécules porteuses de groupements silanols telles que les organosilanes est l'une des réactions les plus intéressantes. Cependant, les mécanismes de greffage de ces molécules ne sont toujours pas bien maîtrisés et leurs interprétations ne font toujours pas l'unanimité des chercheurs. Dans la suite de ce paragraphe, nous développeront et discuterons, entre autres, l'efficacité de la réaction d'oxydation du graphite et la présence des fonctions oxygénées dans la structure du GO ainsi que sa fonctionnalisation par silanisation en se basant sur plusieurs techniques d'analyses.

V.2.1 Analyses microscopiques MEB et AFM

L'analyse morphologique des différents échantillons sont illustrés dans la Figure V.1, ces images donnent une preuve évidente pour confirmer non seulement l'efficacité de l'approche d'oxydation adoptée mais aussi la réussite de la fonctionnalisation chimique du GO par les organosilanes.

La caractérisation du graphite brut par MEB est illustrée par la Figure V.1 (a). L'image montre une structure bien ordonnée avec des feuillets de graphène extrêmement proches et une surface large, lisse et uniforme. Elle confirme également que les nanofeuillets de graphite ne sont pas des graphènes individuels, mais consistent en plusieurs couches de feuilles de graphite. Le traitement chimique d'oxydation a donné lieu à du graphite intercalé. En effet, la Figure V.1 (b) montre qu'après le traitement, les particules sont formées de couches multiples. Les groupements oxygénés encombrant ancrés sur les bordures et les surfaces planes des feuillets de graphène pendant le processus d'oxydation, ont conduit à une forte expansion ; c'est-à-dire une augmentation importante de l'espace inter-feuillet, de plus, il devient facile de rompre le réseau carbonique surtout au niveau des lacunes structurelles qui jouent le rôle de sites initiant l'apparition d'importantes craquelures ; ceci conduit à une forte réduction de la taille des feuillets de graphène, ces feuillets ont une grande tendance à s'auto-assembler en raison notamment de l'établissement des ponts hydrogène entre les fonctions oxygénées.

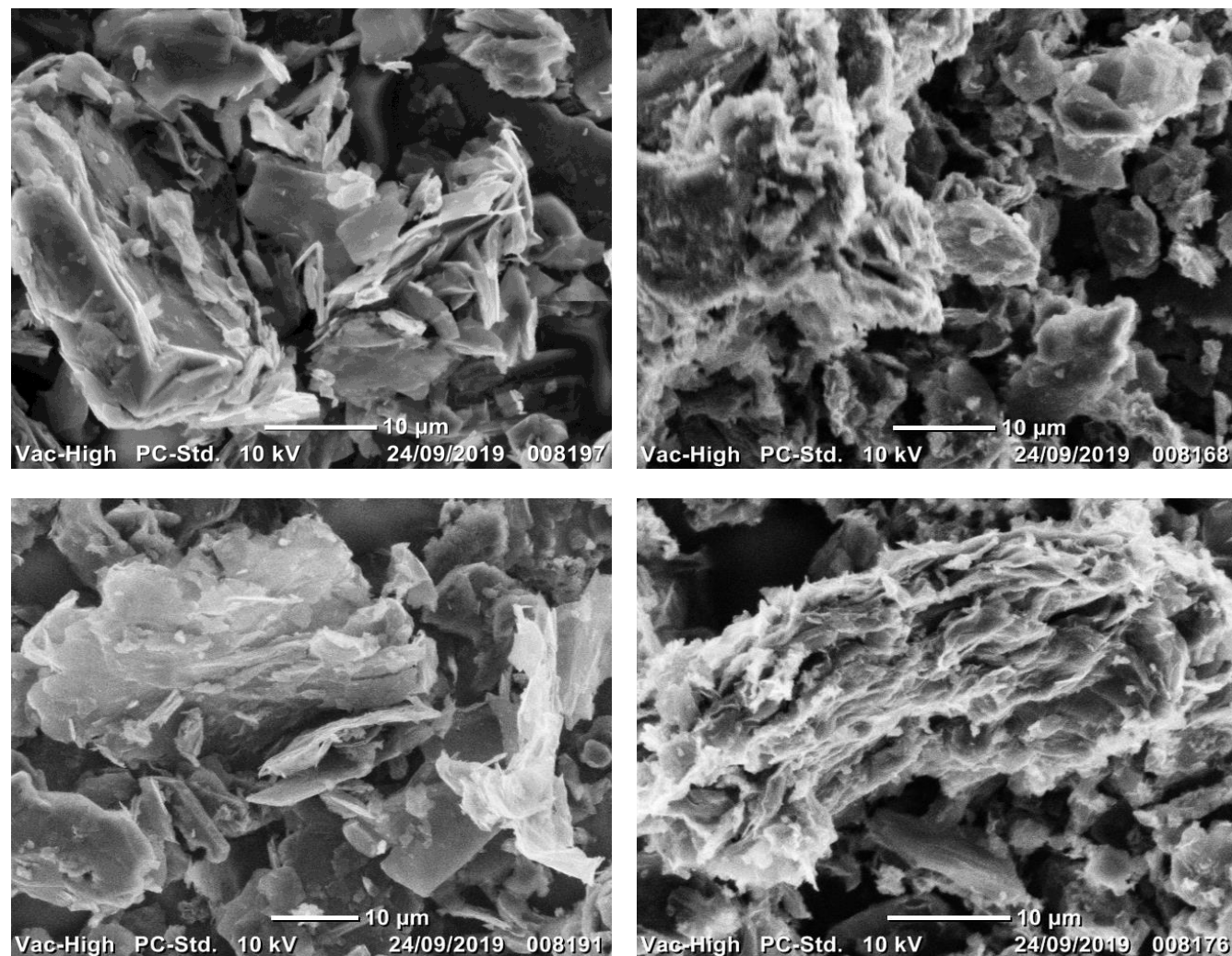


Figure V.1: Images MEB de: (a) graphite brut, (b) GO, (c) GPTMS-GO et (d) MPTMS-GO

La fonctionnalisation chimique du GO par les molécules d'organosilanes favorise d'avantage l'expansion des galeries du réseau carboné et empêche leur ré-agglomération, ce qui attribue aux nanoparticules un autre aspect morphologique différent de celui qui apparaît dans le cas du graphite pur et du GO. En effet, la Figure V.1 (c) et la Figure V.1 (d) révèlent que les feuillets épais des particules de GPTMS-GO et MPTMS-GO ont été décomposés en plusieurs couches minces de faible épaisseur. Ces observations valident avec succès le processus de silanisation du GO engagé dans cette étude.

La Figure V.2 montre les images AFM des particules de graphite pur, GO, GPTMS-GO et MPTMS-GO. En effet, la microscopie AFM est une technique d'imagerie de surface très utilisée en raison de sa haute résolution. En plus de renseigner sur la topographie de surface, l'AFM permet de mesurer la rugosité. Le logiciel d'analyse et de présentation des images contient des algorithmes puissants qui permettent de mesurer et de présenter les résultats des recherches incluant : l'analyse en coupe transversale, la mesure de la rugosité et l'analyse des profondeurs.

Des inspections au microscope à force atomique de l'oxyde de graphène (Figure V.2 (b)) montrent que les oxygènes pontants distordent la couche de carbone, créant une rugosité intrinsèque prononcée dans les couches. En revanche dans le graphite pur, les feuillets semblent plus aux moins lisses (Figure V.2 (a)).

La Figure V.2 (c) et la Figure V.2 (d) présentent les images AFM obtenues pour les nanocharges GPTMS-GO et MPTMS-GO, respectivement. D'après les résultats obtenus, il s'avère que la rugosité de surface a diminuée par rapport à celle du GO. Cette diminution pourrait être attribuée au recouvrement de la surface des feuillets du GO par des couches uniformes et homogènes d'organosilanes.

V.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure V.3 montre les spectres IRTF du graphite et du GO synthétisé. Le spectre IRTF du graphite (Figure V.3 (a)) présente une bande très faible à 1580 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation C=C du cycle aromatique polycyclique du graphène^{1,2}. Cependant, pour le GO (Figure 3 (b)), plusieurs bandes apparaissent : la large bande autour de 3404 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation O-H du groupe C-OH, et les bandes à 2979 et 2896 cm^{-1} sont attribuées au mode d'élongation asymétrique et symétrique C-H de la vibration CH_2 .

¹L.J. Bellamy, « *The infrared spectra of complex molecules* », 3rd ed, New York (NY): John Wiley & Sons, Inc, 1975.

²R.A. Friedel, G.L. Carlson, « *Infrared spectra of ground graphite* », Journal of Physical Chemistry, 1149–1151, 1971; 75.

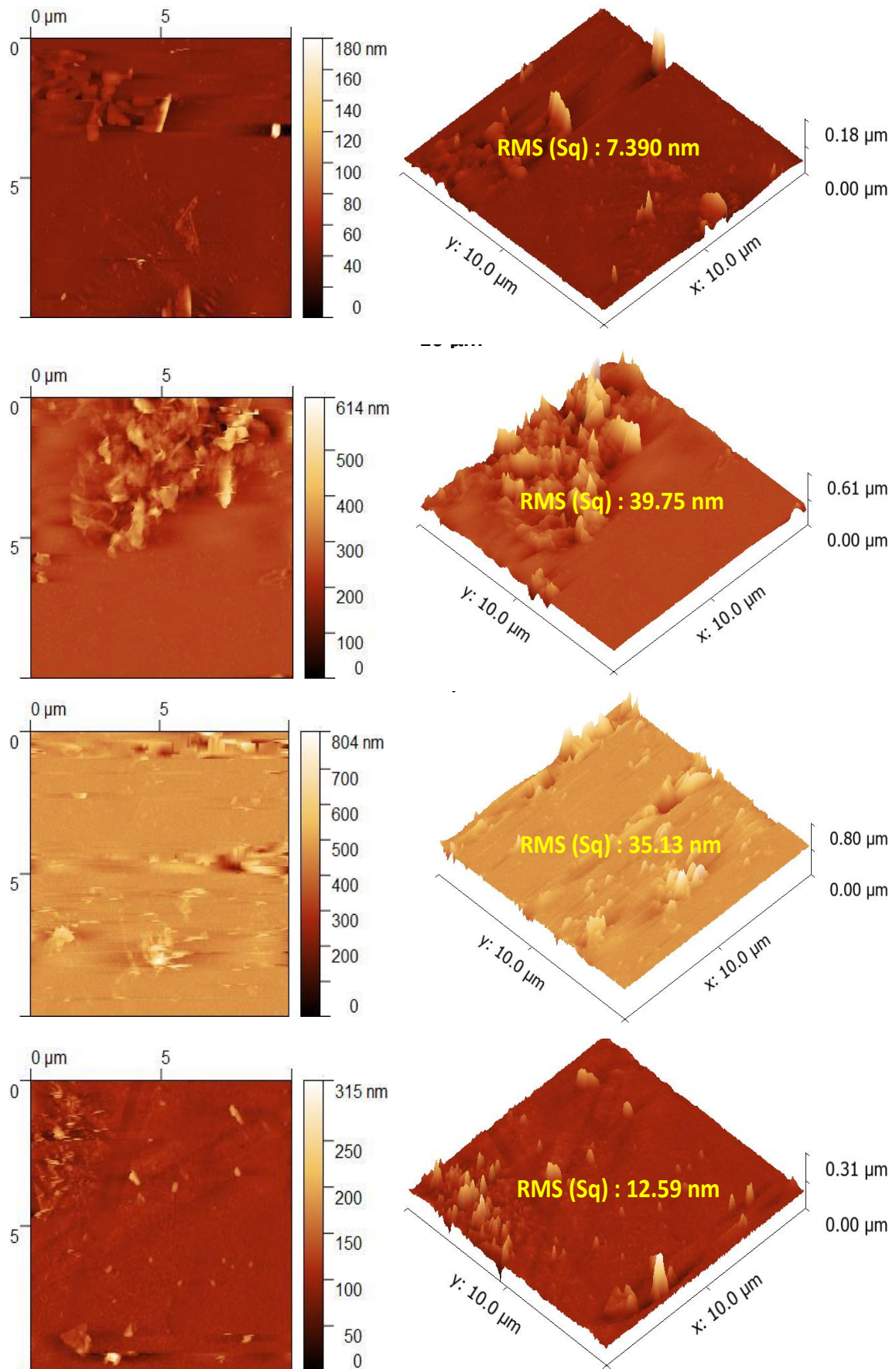


Figure V.2: Images AFM de: (a) graphite brut, (b) GO, (c) GPTMS-GO et (d) MPTMS-GO

La bande à 1715 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation du carboxyle C=O tandis que la bande à 1631 cm^{-1} est due à la vibration de flexion H-O-H de l'eau de surface. De plus, les bandes à 1404 , 1228 , 1050 , et 960 cm^{-1} sont attribuées à la déformation O-H, aux vibrations d'élongation C-O (époxy), C-O (alcoxy) et C-O (époxy ou peroxyde), respectivement. Toutes les fréquences attribuées à des modes vibratoires distincts à l'intérieur du GO confirment l'oxydation du graphite en GO^{3,4}.

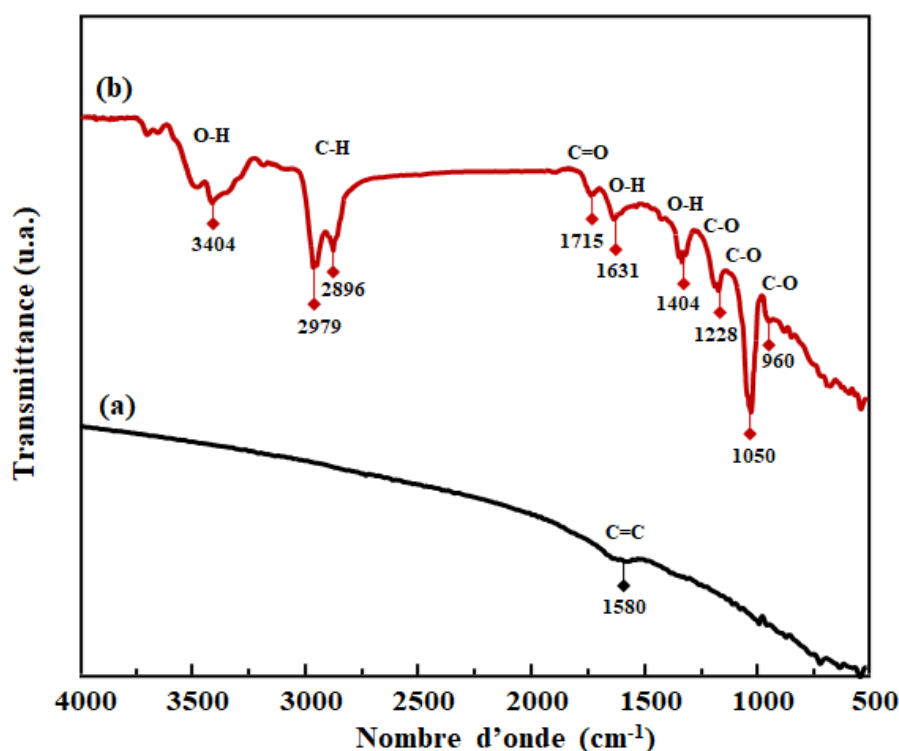


Figure V.3: Spectres IRTF de : (a) graphite pur, (b) oxyde de graphène (GO)

Une analyse IRTF a également été conduite pour étudier l'efficacité du traitement par silanisation du GO. La Figure V.4 montre les spectres IRTF du GO, du GPTMS pur et du GO modifié avec du GPTMS. Le spectre IRTF de GPTMS-GO (Figure V.4 (c)) montre plusieurs bandes d'absorption caractéristiques de nouveaux groupes fonctionnels. Plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des nouveaux groupes fonctionnels présents sur la surface du GO. La bande apparaissant à 3675 cm^{-1} est attribuée à la liaison O-H des groupes fonctionnels Si-OH. Les deux bandes distinctes à 2983 et 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'allongement des liaisons C-H du CH_2 du groupe propyle.

³R. Doufnoune, T. Baouz, S. Bouchareb, « Influence of functionalized reduced graphene oxide and compatibilizer on mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/polybutene-1 (PP/PB-1) blends », Journal of Adhesion Science and Technology, 1729–1757, 2019.

⁴R. Doufnoune, N. Haddaoui, « Effects of surface functionalized partially reduced graphene oxide and different compatibilizers on the properties and structure of PP/EPR nanocomposites », Journal of Polymer Research, 138–154, 2017.

Les bandes identifiées à 1380, 1234, 1053, et 897 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation C-H/C-O, Si-O-Si et C-O des groupes du cycle époxy, respectivement. Ces fréquences citées suggèrent que le GPTMS a été greffé avec succès sur la surface du GO⁵.

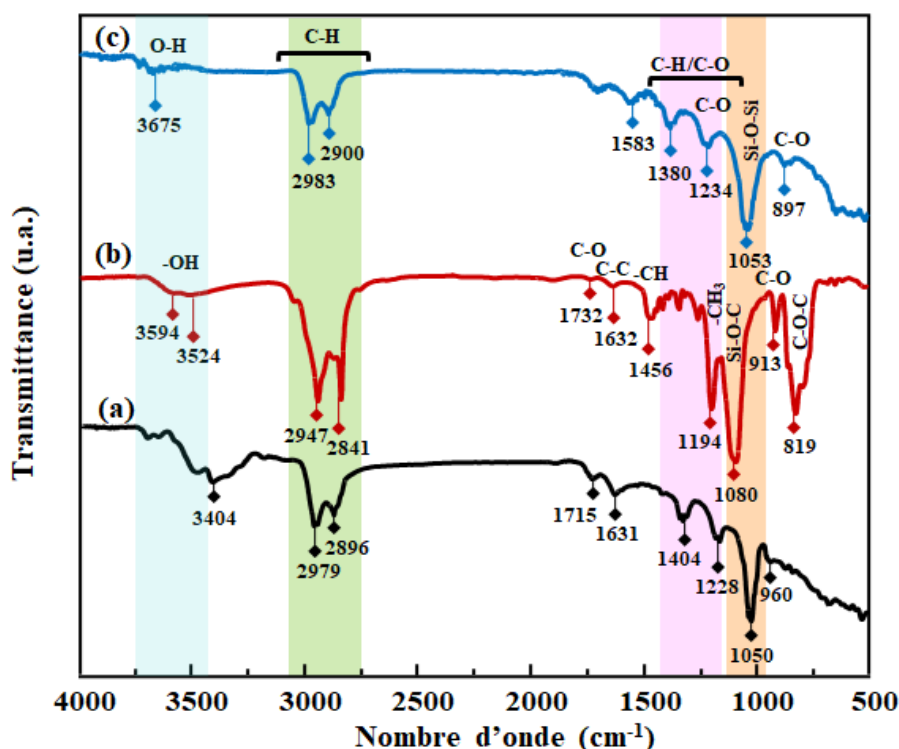


Figure V.4 : Spectres IRTF de : (a) oxyde de graphène (GO), (b) silane pur (GPTMS), (c) GPTMS-GO

La Figure V.5 montre les spectres IRTF du GO, du MPTMS pur et du GO modifié par le MPTMS. Le spectre du MPTMS-GO (Figure V.5(c)) présente deux bandes centrées à 3600 et 3518 cm^{-1} qui sont liées aux vibrations d'élongation des groupes libres O-H et Si-OH libres. Les deux bandes fortes à 2941 et 2847 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de CH_2 de la chaîne silane, respectivement. La bande d'absorption à 2550 cm^{-1} est attribuée aux groupes S-H du MPTMS.

En outre, les bandes d'absorption détectées à 1456, 1344 et 763 cm^{-1} sont dues aux vibrations de flexion CH_2 , de déformation C-H et d'élongation C-H du fragment propyle de silane, tandis que les bandes apparaissant à 1074 et 802 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations Si-O-Si asymétriques et symétriques^{1,3}. La Figure V.6 décrit le schéma du mécanisme réactionnel de la synthèse du GO et la réaction entre les fonctions oxygénées à la surface du GO et les groupes silanols du GPTMS et du MPTMS.

⁵Z. Guezout, R. Doufnoune, N. Haddaoui, « Effect of graphene oxide on the properties of compatibilized polypropylene/ethylene-propylene-rubber blend », Journal of Polymer Research, 24, 129-143, 2017.

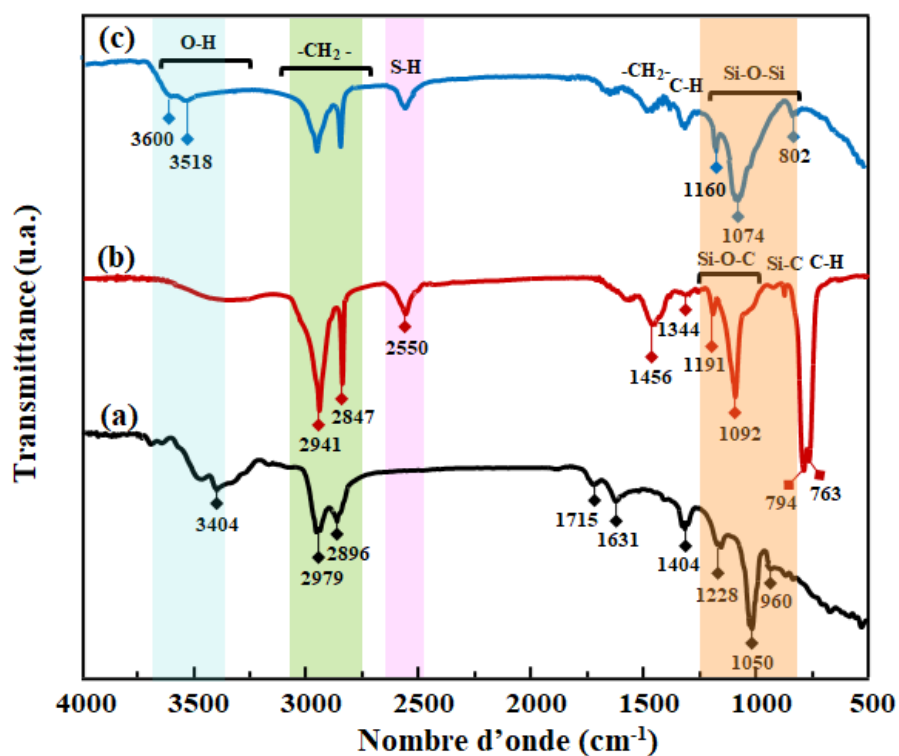


Figure V. 5 : Spectres IRTF de : (a) oxyde de graphène (GO), (b) silane pur (MPTMS), (c) MPTMS-GO

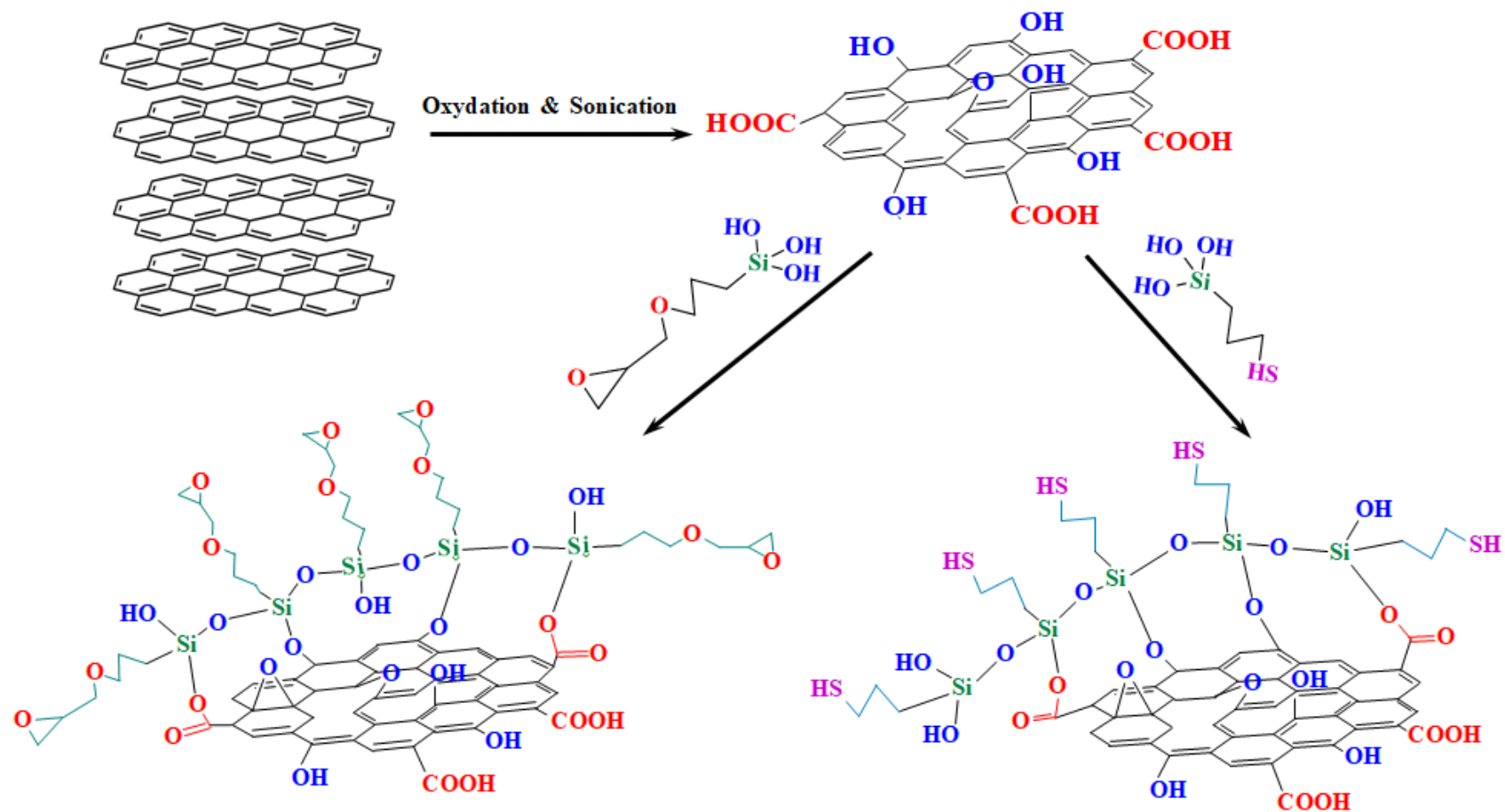


Figure V.6 : Représentation schématique de la formation du GO et de la réaction des groupes fonctionnels oxygènes à la surface du GO avec les groupes silanols du GPTMS et de l'MPTMS

V.2.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil très puissant utilisé pour caractériser les matériaux à base de graphène. La Figure V.7 compare les spectres Raman du graphite brut, du GO, GPTMS-GO, et ceux de l'MPTMS-GO. Les spectres présentent deux bandes dominantes, appelées bande D et bande G, respectivement. La bande D est attribuée à l'état de liaison sp^3 attribué à la présence de désordre ou de défauts structuraux. La bande G correspond au mouvement d'élongation des atomes de carbone liés à sp^2 , ce qui reflète la structure hautement cristalline du graphite.

Pour le spectre Raman du graphite (Figure V.7 (a)), la bande D et la bande G apparaissent à 1354 et 1580 cm^{-1} , respectivement. La bande située à 2700 cm^{-1} connue sous le nom de bande 2D (également nommée G) est due au Raman de second ordre de la bande D. Elle est le résultat d'un processus de vibration du réseau à deux phonons, qui explique une structure empilée du graphite le long de l'axe-c^{6,7}.

Après le traitement d'oxydation (Figure V.7 (b)), on observe que l'intensité de la bande D augmente et que la bande G est élargie et décalée vers le bleu à 1587 cm^{-1} . Cela indique que la microstructure du GO est « modifiée » en raison du mouvement de respiration des atomes sp^2 induit par la fixation de groupes fonctionnels oxygènes sur les bords et le plan basal du carbone^{8,9,10}. La bande D + G du spectre Raman du GO située à 2943 cm^{-1} est également associée à des défauts de structure dans le GO.

Les spectres Raman de GPTMS-GO (Figure V.7 (c)) et MPTMS-GO (Figure V.7 (d)) ne montrent pas de changement dans l'intensité ou dans la position de la bande D. Cependant, on observe que le GPTMS-GO est plus stable que l'MPTMS-GO. Tandis qu'il est observé que la bande G s'est déplacée de 1587 à 1590 cm^{-1} , et est attribuée à la silanisation effective. La légère augmentation de l'intensité des bandes 2D et D + G par rapport à GO, suggère l'existence de certains défauts de surface.

⁶L. Wang, J. Zhao, Y.Y. Sun, « Characteristics of Raman spectra for graphene oxide from ab initio simulations », Journal of Physical Chemistry, 184503, 2011.

⁷K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, « Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets ». Nano Letters, 36-41, 2008.

⁸S. Bouchareb, R. Doufnoune, F. Riahi, « Non-covalent functionalization of graphene oxide using self-assembly of silver-triphenylphosphine for bactericidal formulations », Materials Chemistry and Physics, 122598, 2020.

⁹Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, « Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy », Carbon, 145-152, 2009.

¹⁰EI. Biru, H. Iovu, « Graphene nanocomposites studied by Raman spectroscopy », Raman Spectroscopy, 179-201, 2018.

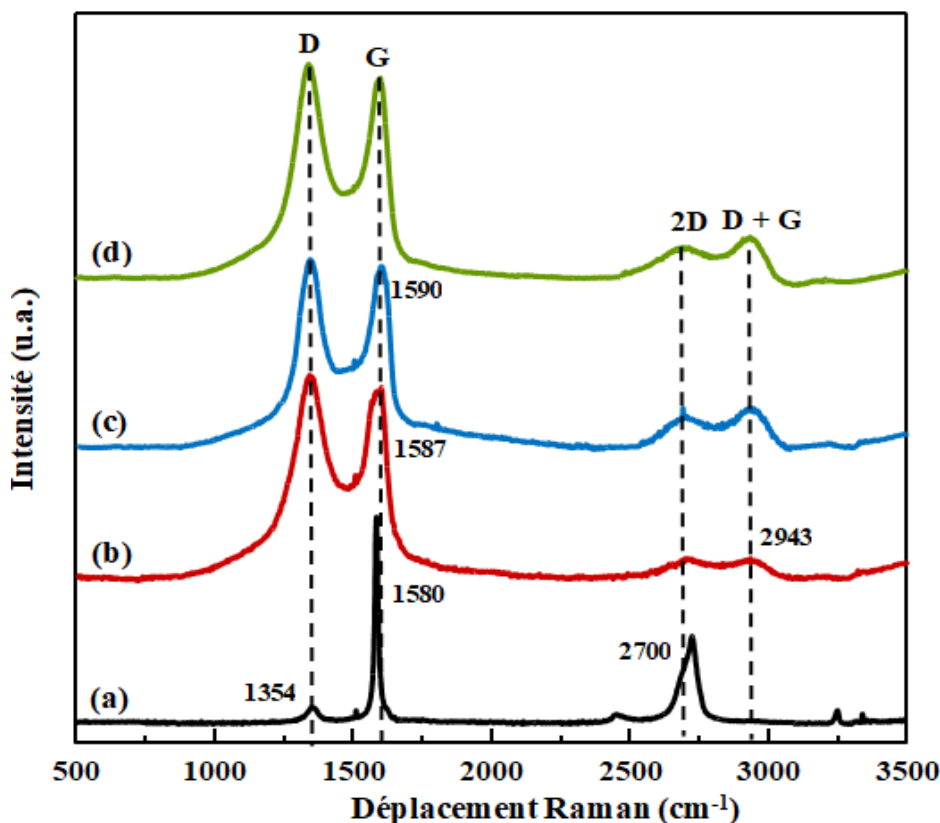


Figure V.7 : Spectres Raman de : (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et d) MPTMS-GO

V.2.4 Diffraction des rayons-X (DRX)

La DRX est une technique puissante pour sonder la structure des matériaux cristallins. Les spectres DRX du graphite brut, du GO, du GPTMS-GO et du MPTMS-GO sont illustrés dans la Figure V.8. Comme le montre les Figures V.8 (a, b), la poudre de graphite présente un pic (002) intense à $2\theta = 26,5^\circ$, où le diagramme DRX du GO s'est déplacé de $26,5^\circ$ à $11,05^\circ$. L'espace intercouche d_{002} entre les couches de graphène calculé à partir de l'équation de la loi de Bragg passe de 3,54 à 8,03 Å, ce qui suggère l'introduction de plusieurs groupes fonctionnels sur la surface du graphite et confirment les résultats obtenus par spectroscopies IRTF et Raman^{3,4,8}.

Pour GPTMS-GO (Figure V.8 (c)) et MPTMS-GO (Figure V.6 (d)), les diagrammes DRX montrent clairement que le pic (002) s'est déplacé de $11,05^\circ$ à $7,2^\circ$ et à $8,69^\circ$ et les valeurs d_{002} sont passées de 8,03 Å pour GO à 12,32 et 10,2 Å pour GPTMS-GO et MPTMS-GO, respectivement. L'augmentation de l'espacement basal indique que les molécules de silane ont été intercalées dans les couches de GO. De plus, le pic DRX observé pour le GO et le GO modifié est plus large que celui du graphite brut, ce qui s'explique par la diminution de la taille des cristallites de tous les matériaux synthétisés.

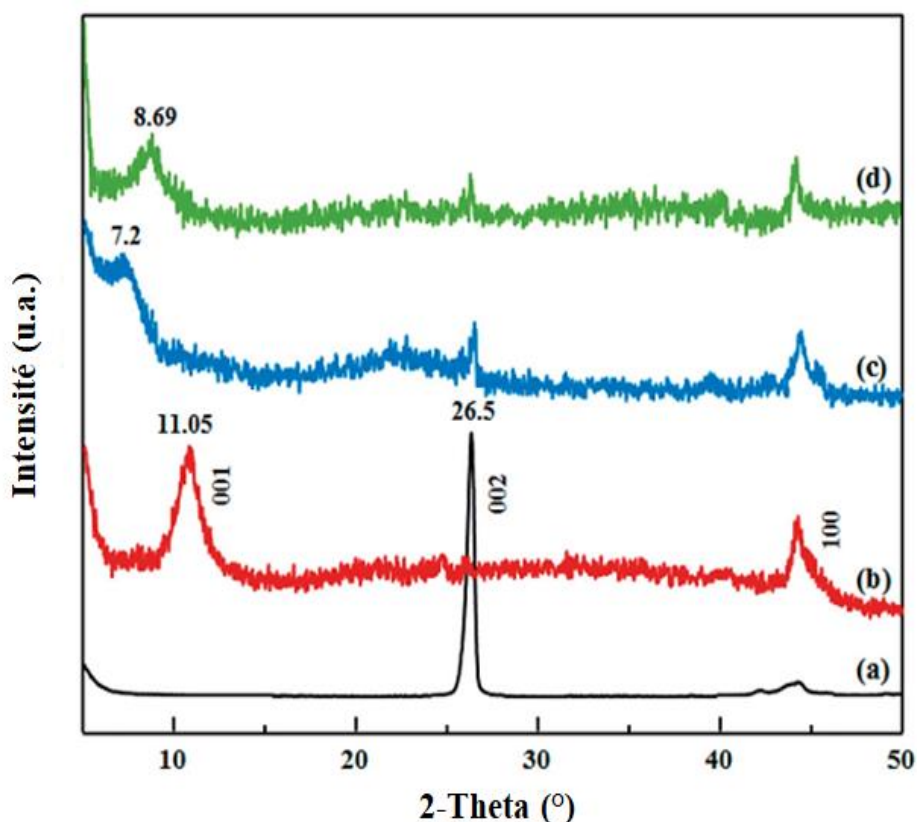


Figure V.8 : Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et (d) MPTMS-GO

V.2.5 L'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle (ATG/DTG)

Afin de confirmer l'efficacité de la synthèse du GO et de sa fonctionnalisation et d'évaluer leur stabilité respective, des mesures ATG ont été effectuées pour caractériser les produits. La Figure V.9 présente les thermogrammes ATG et DTG du graphite brut, GO, et du GO silanisé (GPTMS-GO et MPTMS-GO). La Figure V.9 (a) montre que l'échantillon de graphite présente une bonne stabilité jusqu'à 800 °C ; tandis que le GO (Figure V.9 (b)) est thermiquement instable et deux pertes en masse bien définies sont identifiées.

Dans la première étape, la perte de masse à une température inférieure à 100 °C résulte de la résorption de l'eau physisorbée. La deuxième étape, à partir de 205 °C, résulte de la décomposition de l'eau interstitielle et de l'élimination des groupes fonctionnels à base d'oxygène qui produisent des gaz tels que CO, CO₂ et H₂O^{3,4}. Une perte de masse totale plus importante du GO (54 %) comparée à celle du graphite (2 %) indique la présence d'une grande quantité d'eau et de groupes fonctionnels oxygénés à la surface et sur les bordures des feuillets du GO.

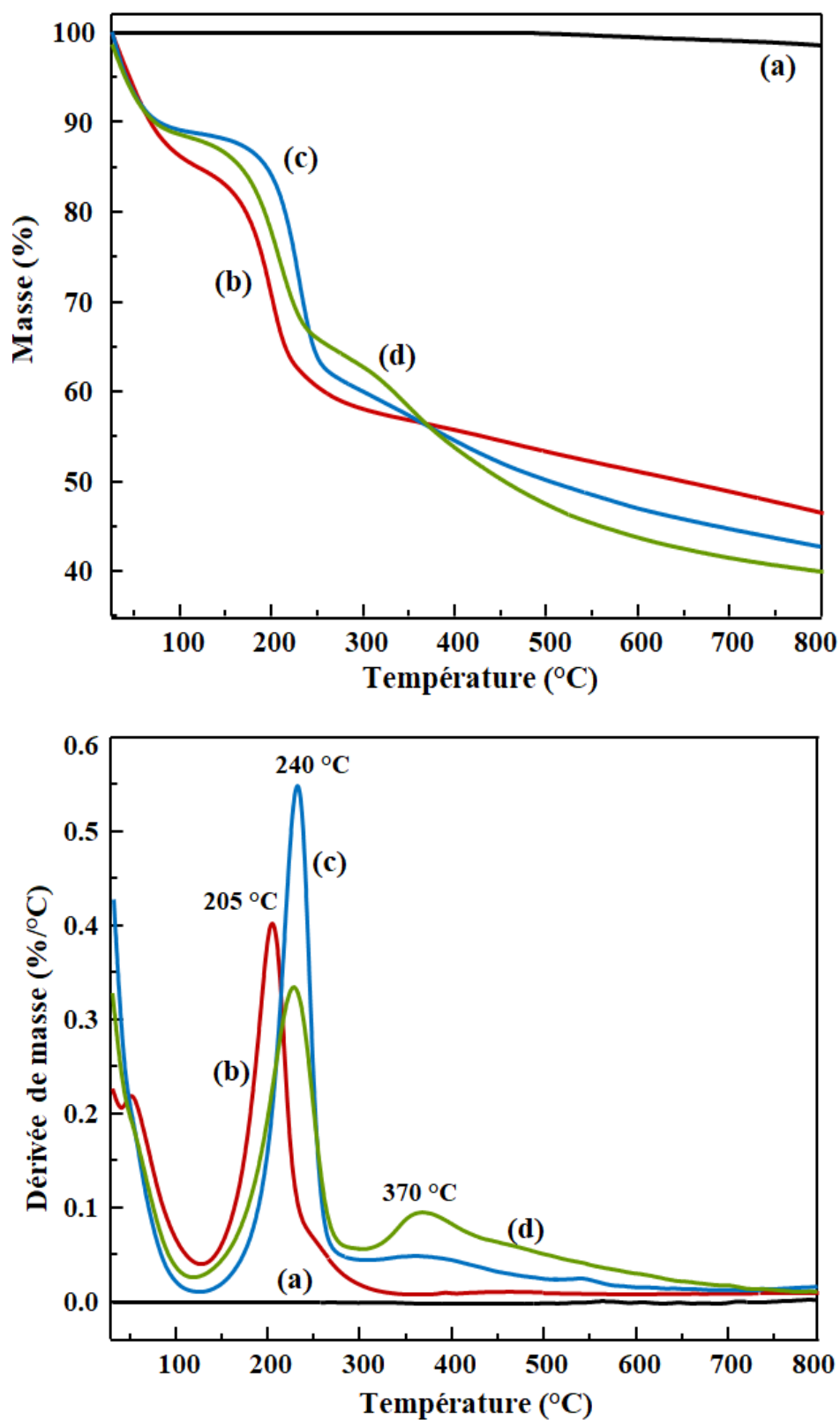


Figure V.9: Thermogrammes ATG/DTG de: (a) graphite pur, (b) GO, (c) GPTMS-GO, et (d) MPTMS-GO

Les thermogrammes ATG de GPTMS-GO (Figure V.9 (c)) et MPTMS-GO (Figure V.9 (d)) présentent également une perte de masse en deux étapes. La première, qui se produit à 240 °C, est due à la libération des fonctions oxygénées résiduels qui ont été libérés lors de l'élaboration du produit et qui n'ont pas participé à la réaction avec les molécules de GPTMS ou avec l'MPTMS ou encore à la décomposition des molécules de silane physiquement adsorbées. La seconde, apparaissant à 370 °C, peut être attribuée à la décomposition des molécules de silanes intercalées et chimiquement attachées à la surface du GO. L'augmentation des valeurs de la perte de masse totale après les réactions de silanisation, avec près de 3 % pour le GPTMS-GO (de 54 à 57 %) et 6 % pour l'MPTMS-GO (de 54 à 60 %), par rapport à celle du GO, pourrait être attribuée au fait que les silanes réagissent à la surface du GO par l'intermédiaire des fonctions éthers ou esters.

V.3 Caractérisation des agents compatibilisants synthétisés

Les spectres IRTF dans les plages de 3600-3200 et 2000-1550 cm^{-1} du PP pur et des différents agents compatibilisants synthétisés sont présentés dans la Figure V.10. Comparé au spectre du PP (Figure V.10 (a)), le spectre du PP-g-MAH (Figure V. 10 (b)) montre quatre nouvelles bandes caractéristiques à 1856, 1787, 1712, et 1634 cm^{-1} . Les bandes à 1856 et 1787 cm^{-1} sont attribuées aux deux modes de vibrations antisymétriques et symétriques C=O dans les groupes anhydride cyclique. Les bandes situées à 3289 et 1712 cm^{-1} sont dues aux vibrations d'élongation O-H et aux vibrations d'élongation symétriques des groupes C=O^{3,11} de l'acide maléique. Ceci indique que certains des anhydrides cycliques greffés sur le PP ont été convertis en formes diacides. Dans la Figure V.10 (c) qui présente le spectre IRTF du PP-g-OH, la bande d'absorption pointue observée à 3565 cm^{-1} est attribuée aux groupes hydroxyle isolés ou libres de la fonction alcool. La large bande entre 3560 et 3210 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation O-H de l'alcool et/ou de l'acide carboxylique¹¹. En outre, la nouvelle bande à 1740 cm^{-1} est due au mode d'élongation C=O des groupes esters ; ce qui soutient fortement la réaction d'estérification du PP-g-MAH et du 1,4-butanediol. La vibration C=O à 1700 cm^{-1} est le résultat des groupes acide carboxylique résiduels. La Figure V.10 (d) présente le spectre IRTF du PP-g-COOH. La large bande à 3300 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation O-H de l'acide carboxylique. La présence des bandes d'élongation de l'anhydride à 1826 et 1759 cm^{-1} prouve la liaison chimique de l'acide 1,4-butanedicarboxylique aux groupes fonctionnels du PP-g-MAH. Les vibrations d'élongation du carbonyle à 1725 cm^{-1} peuvent être liées aux vibrations C=O symétriques des groupes COOH.

Dans la Figure V.10 (e) qui présente le spectre IRTF du PP-g-NH₂, les bandes d'absorption à 3405 et 1596 cm⁻¹ peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison N-H des groupes amine primaire, respectivement^{11,12}. La forte bande observée à 1706 cm⁻¹ et la bande à 1563 cm⁻¹ est une indication de la présence des groupes amide secondaires formés par des réactions entre les groupes MAH du PP-g-MAH et les groupes amino terminaux du 1,4-butanediolamine. La bande d'absorption à 1706 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations antisymétriques d'élongation C=O des imides cycliques¹³. En outre, la bande observée à 1770 cm⁻¹ est considérée comme le résultat des vibrations d'élongation symétriques. Ces bandes suggèrent la possibilité que l'amide secondaire réagisse avec le second groupe fonctionnel de l'acide maléique en formant des imides cycliques. Un schéma explicatif présenté dans la Figure V.II, donne une illustration des réactions de greffage possibles entre les groupes fonctionnels du 1,4-butanediol, de l'acide 1,4-butanedicarboxylique, de l'acide 1,4-butanedicarboxylique et de la 1,4-butanediamine et les groupes anhydride dans le PP-g-MAH.

V.4 Caractérisation des mélanges et des nanocomposites

V.4.1 Propriétés mécaniques

Une propriété caractéristique inhérente et désavantageuse du PP est sa faible résistance aux chocs, principalement à basse température, en raison de sa cristallinité élevée et de sa température de transition vitreuse relativement élevée (10°C). Pour améliorer la ténacité à basse température, différentes approches ont été adoptées par la copolymérisation avec une petite fraction d'éthylène, ou en incorporant un matériau amorphe, ou bien une phase élastomère thermoplastique discrète pour former des mélanges de PP durcis^{13,14,15}. Cependant, l'augmentation de la ténacité de ces mélanges s'accompagne généralement d'une diminution de la rigidité et de la dureté. L'inclusion de charges minérales de taille nanométrique dans les mélanges de PP durcis est un moyen efficace d'améliorer la ténacité pour obtenir une bonne combinaison entre ténacité, rigidité et résistance^{3,4}.

¹¹Z. Demjen, B. Pukanszky, J. Nay « Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene », Polymer, 1763-1773, 1999.

¹²G. Socrates « Infrared characteristic group frequencies tables and charts », 3rd ed. New York (NY): John Wiley & Sons, 2001.

¹³B.Z. Jang, D.R. Uhlmann, J.B. Vander Sande, « Rubber-toughening in polypropylene », Journal of Applied Polymer Science, 2485-2504, 1985.

¹⁴J.Z. Liang, Li. RKY. « Rubber toughening in polypropylene: a review », Journal of Applied Polymer Science, 409, 2000.

¹⁵J. E. Stamhuis, « Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene », Journal of Polymer Compositions, 202-207, 1984.

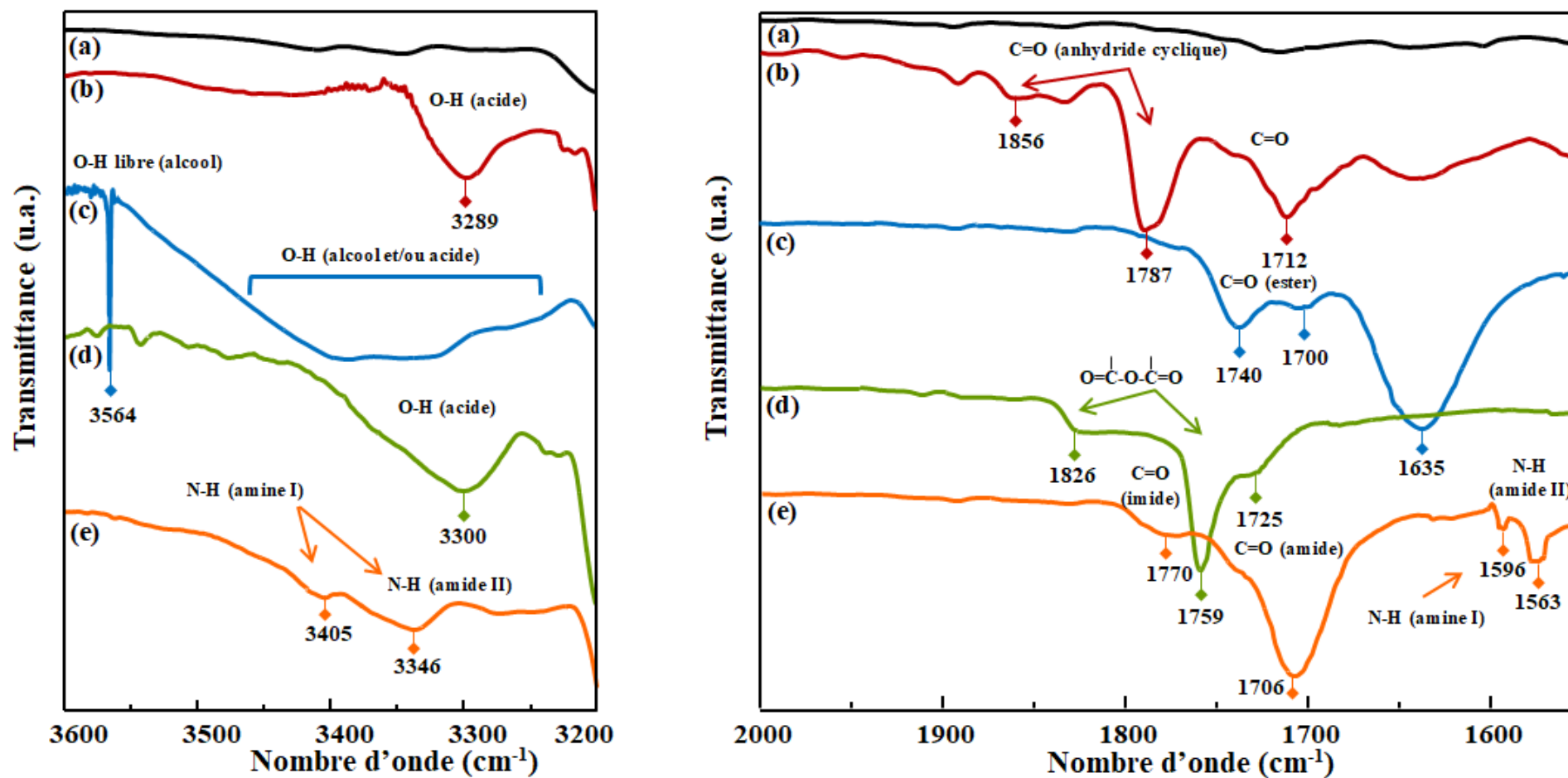


Figure V.10 : Spectres IRTF dans les gammes de 360-3200 cm^{-1} , et 2000-1550 cm^{-1} de : (a) PP, (b) PP-g-MAH, (c) PP-g-OH, (d) PP-g-COOH, et (e) PP-g-NH₂

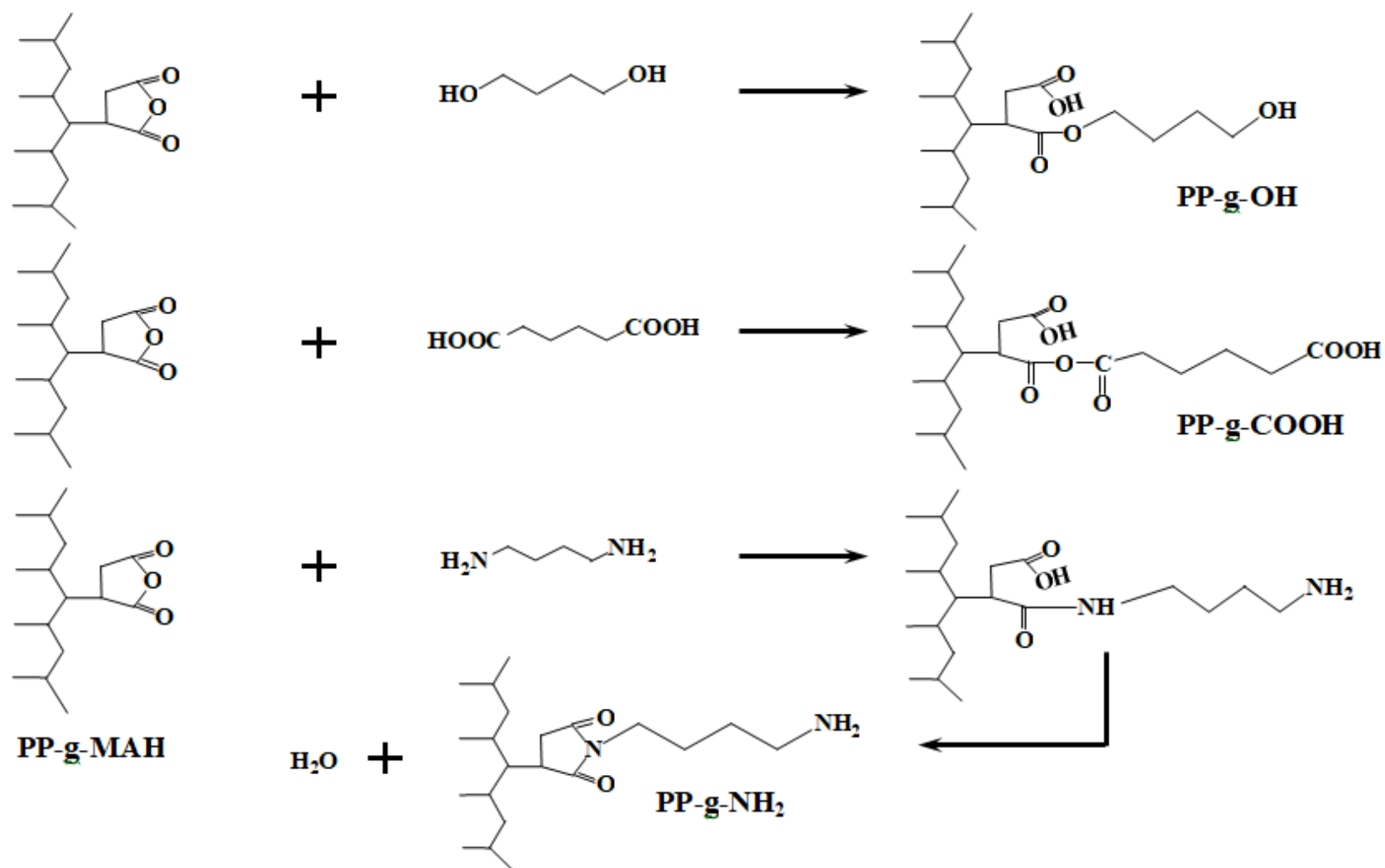


Figure V.11 : Illustration schématique des réactions de greffage possibles entre les groupes fonctionnels du 1,4-butanediol, de l'acide 1,4-butanedicarboxylique et de la 1,4-butanediamine et les groupes anhydrides du PP-g-MAH

Les propriétés de traction et d'impact des matériaux de contrôle sont présentées avec les écarts types correspondants dans le Tableau V.1. Les données relatives au PP pur sont incluses à titre de comparaison, il est clairement vu que l'ajout de l'EVA dans le PP a entraîné une réduction des valeurs de la contrainte à la traction (σ), du module de Young (E) et une augmentation de l'élongation à la rupture (ϵ) et de la résistance au choc (R_c). La diminution de la contrainte et du module peut être expliquée par le remplacement du PP par une phase flexible d'élastomère, et le développement d'une nouvelle morphologie due à l'ajout de l'EVA. Il a été trouvé que la contrainte et le E du mélange PP/EVA ont diminué de 47.2 et 53.3 %, respectivement, par rapport au PP pur.

Il a également été trouvé que la ductilité et la ténacité du PP ont été substantiellement modifiées suite à l'ajout de l'EVA, comme on peut le voir dans le Tableau V.1, le PP a une élongation à la rupture de 39 %, mais cette valeur a augmenté de 160.6 % ; soit une augmentation de 1594 %. Il est également noté que la R_c a augmenté de 629 % (de 3.5 à 25.5 kJ/m²) par rapport au PP pur.

Dans de nombreux PP renforcés par les élastomères, les principales sources de la ténacité sont la cavitation autour des particules de l'élastomère et la déformation par cisaillement de la matrice, qui facilitent l'absorption d'énergie pendant le processus de déformation³.

Les propriétés mécaniques du nanocomposite PP/EVA/GO sont également répertoriées dans le Tableau V.1. L'incorporation du GO dans la matrice PP/EVA a conduit à une augmentation de σ et E du nanocomposite, par rapport au mélange sans nanocharge. Par exemple, σ a augmenté de 19 MPa pour le mélange PP/EVA à 21.2 MPa pour le nanocomposite PP/EVA/GO, et le E a augmenté de 700 MPa pour le mélange PP/EVA à 860 MPa pour le nanocomposite PP/EVA/GO, soit une augmentation de 12 et 23 %, respectivement. À l'inverse, l'incorporation des nanoparticules de GO dans le mélange PP/EVA a provoqué une diminution de ϵ et de R_c du nanocomposite comme le montre le Tableau V.1, l'allongement à la rupture et la résistance au choc ont diminué de 46 et 34 %, respectivement, par rapport au mélange PP/EVA pur.

Ces résultats sont similaires à ceux des études précédentes^{3,4,5}. Les auteurs ont découvert que l'incorporation de GO ou de rGO dans les mélanges PP/EPR et PP/PB1 présentait des effets de renforcement favorables à la fois en termes de résistance et de module, mais que cela se faisait au détriment de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs. La diminution de la ductilité et de la ténacité du nanocomposite peut s'expliquer par la présence d'agglomérats indésirables de nanocharge (GO) dans la matrice polymère, qui peuvent agir comme un concentrateur de contraintes sous des charges mécaniques de traction et d'impact.

Tableau V.1 : Propriétés de la résistance à la traction, et au choc des différentes compositions : PP, PP/EVA, PP/EVA/GO

Propriétés	Echantillons		
	PP	PP/EVA	PP/EVA/GO
Contrainte à la traction (σ, MPa)	36.0 ± 0.2	19 ± 0.5	21.2 ± 0.2
Module de Young (E, MPa)	1500 ± 14	700 ± 19	861 ± 21
Allongement à la rupture (%)	39 ± 11	660.6 ± 21	356.2 ± 15
Résistance au choc (kJ/m^2)	3.5 ± 2	25.5 ± 1	16.9 ± 1.2

V.4.1.1 Effet de la silanisation du GO sur les propriétés mécaniques

La Figure V.12 montre les propriétés de traction du mélange PP/EVA contenant des nanoparticules de GO fonctionnalisé (f-GO). Comme attendu, le GO silanisé a eu un effet significatif sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Comparé au nanocomposite PP/EVA/GO, les valeurs de σ et E des nanocomposites renforcés avec du GO silanisé ont augmenté de façon spectaculaire.

De plus, les valeurs de σ et E des nanocomposites à base de f-GO reflètent une nette distinction de performance entre le GPTMS-GO et le MPTMS-GO dans le mélange PP/EVA. L'ajout du GPTMS-GO au mélange a entraîné une amélioration significative de la résistance à la traction de 83,5 %. Une amélioration de σ de 31 % est obtenue dans le cas du nanocomposite PP/EVA/MPTMS-GO. D'un autre côté, une augmentation du module de 70 % et 65 % est observée dans le cas des nanocomposites PP/EVA/GPTMS-GO et PP/EVA/MPTMS-GO, respectivement, par rapport au nanocomposite chargé de GO non modifié (PP/EVA/GO). Ces résultats indiquent clairement que les nanoparticules de GO modifiées avec des molécules de silane ont une meilleure dispersion dans la matrice polymère que le GO vierge. Des améliorations similaires en termes de rigidité et de résistance des nanocomposites à nanocharges fonctionnalisées ont été rapportées par d'autres chercheurs^{3,5}. En général, le renforcement observé dans les nanocomposites à base de polymère avec des nanoparticules fonctionnalisées en surface dépend principalement du degré de dispersabilité et de désagglomération et/ou de désagrégation des nanoparticules, qui jouent un rôle important dans l'augmentation des valeurs de σ et E des matériaux³.

L'influence de la fonctionnalisation des nanoparticules de GO par les silanes sur l'allongement à la rupture et la résistance au choc des nanocomposites est présentée dans la Figure V.12. Il a été constaté que les nanocomposites contenant le GPTMS-GO et l'MPTMS-GO présentaient

un allongement à la rupture et une résistance au choc plus faibles que le nanocomposite à nanocharge pure. L'ajout de nanoparticules de GO silanisées au mélange PP/EVA a conduit à une diminution de ces deux propriétés. Comme le montre la Figure V.12, l'allongement à la rupture et la résistance au choc ont diminué de 67 et 38 %, pour le nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO, respectivement. Les valeurs d'allongement à la rupture et de résistance au choc pour le nanocomposite PP/EVA/MPTMS-GO ont diminué de 43 et 27 %, respectivement, par rapport à ceux du nanocomposite de référence PP/EVA/GO. Ces résultats pourraient être associés à la restriction de la mobilité des chaînes de polymères sous charge due à l'incorporation des nanocharges fonctionnalisées (f-GO) dans le mélange PP/EVA.

V.4.1.2 Effet de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques

La Figure V.13 présente l'effet des compatibilisants sur les propriétés mécaniques du nanocomposite PP/EVA/GO. L'ajout des compatibilisants a provoqué des effets de renforcement souhaitables sur la contrainte et le module.

L'augmentation de σ et E du nanocomposite PP/EVA/GO en raison de l'ajout des agents compatibilisants a entraîné des effets de renforcement souhaitables. Ce renforcement pourrait être attribué à la meilleure dispersion du GO dans la matrice PP/EVA. L'ajout du PP-g-NH₂ au nanocomposite PP/EVA/GO a entraîné une amélioration marquée de 55,2 % (de 21,2 à 32,9 MPa) de la valeur de σ et de 107,2 % (de 861 à 1784 MPa) de la valeur de E, par rapport au nanocomposite sans compatibilisant. La contrainte à la traction du PP/EVA/GO avec les agents de compatibilisation PP-g-OH et PP-g-COOH a augmenté de 12 % (de 21,2 à 23,7 MPa), et de 50 % (de 21,2 à 31,8 MPa), respectivement. De la même manière, le module a augmenté de 65,5 % (de 861 à 1425 MPa) et de 102,3 % (de 861 à 1742 MPa) respectivement. Cependant, comme le montre clairement la Figure V.13, cette augmentation de σ et E semble être faite au détriment de R_c et de \mathcal{E} . La diminution des valeurs de l'allongement à la rupture et de la résistance au choc avec l'incorporation des agents compatibilisants pourrait être due à la diminution de la déformabilité de l'interface rigide entre les nanoparticules de GO et les chaînes de polymère^{3,4}. Les effets des agents compatibilisants sur la résistance au choc des nanocomposites sont également présentés dans la Figure V.13. Les résultats ont révélé que l'ajout de l'agent de compatibilité PP-g-OH a produit une légère diminution de la résistance à l'impact du nanocomposite PP/EVA/GO. En présence du PP-g-OH, l'échantillon présente une diminution de 6,5 % (de 16,9 à 15,8 kJ/m²) de la résistance au choc, comme le montre la Figure V.13. Une diminution de R_c , par rapport au nanocomposite préparé sans agent compatibilisant. Cependant, les valeurs de R_c les plus faibles ont été obtenues pour les nanocomposites PP/EVA/GO compatibilisés avec les agents

compatibilisants PP-g-COOH et PP-g-NH₂ dans le nanocomposite PP/EVA/GO, avec des valeurs de 14.5 et 13.3 kJ/cm², soit une diminution de 14,2 et 21,3 %, respectivement, par rapport au nanocomposite non compatibilisé.

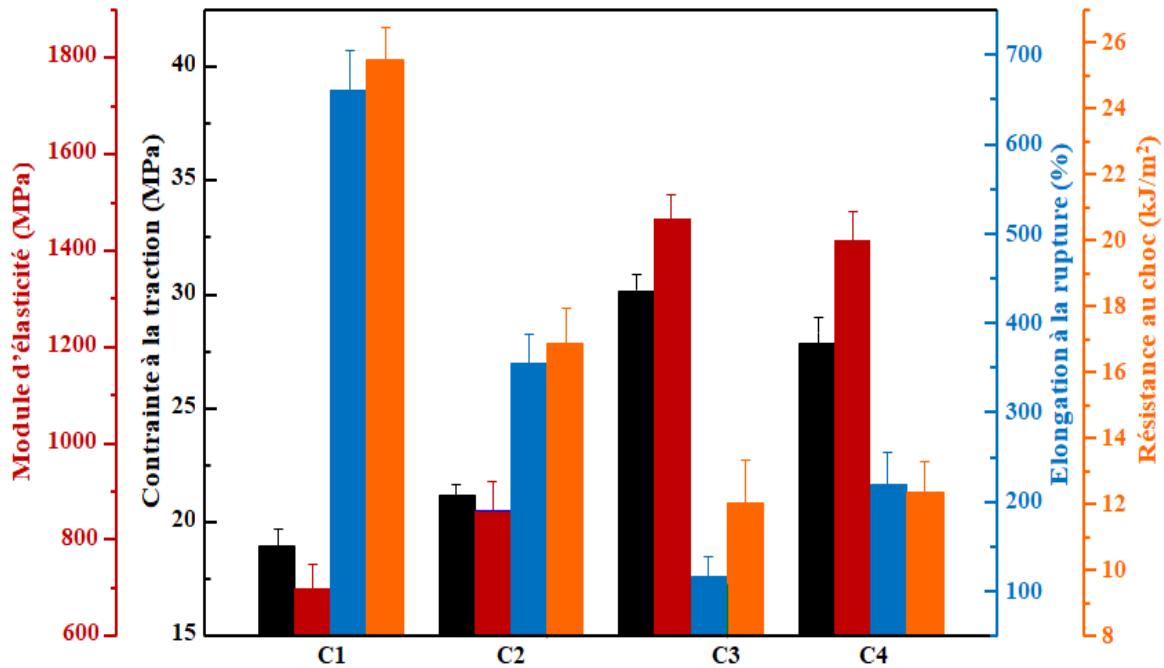


Figure V.12 : Propriétés mécaniques du mélange : (C1) PP/EVA, et des nanocomposites, (C2) PP/EVA/GO, (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, et (C4) PP/EVA/MPTMS-GO

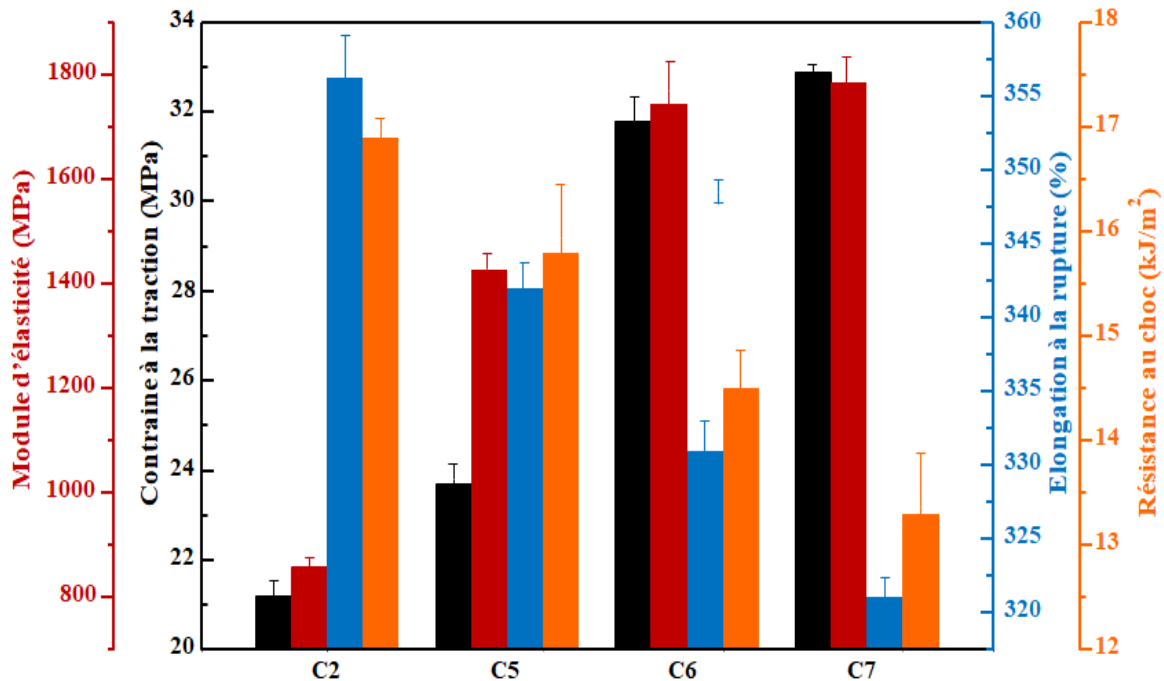


Figure V.13: Propriétés mécaniques des nanocomposites: (C2) PP/EVA/GO, (C5) PP/EVA/GO/PP-g-OH, (C6) PP/EVA/GO/PP-g-COOH, et (C7) PP/EVA/GO/PP-g-NH₂

V.4.1.3 Effets combinés de la silanisation et la compatibilisation

La Figure V.13 montre les effets combinés de la silanisation du GO et de l'ajout des différents systèmes de compatibilisation sur les propriétés en traction des nanocomposites. Il est clairement apparu que l'effet de renforcement atteint un maximum pour les systèmes nanocomposites avec le GPTMS-GO en le GPTMS-GO en présence du PP-g-NH₂ comme agent compatibilisant, comparé aux systèmes sans agent compatibilisant et à toutes les autres combinaisons de nanocomposites. Comme le montre la Figure V.13 (a), σ et E ont augmenté de 30,1 et 1460 MPa pour le nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO non compatibilisé à 38,3 et 1922 MPa, ce qui correspond à une augmentation d'environ 27 et 32 % de la valeur de la contrainte, respectivement, pour le système PP/EVA/GPTMSGO/PP-g-NH₂. De même, par rapport au nanocomposite non-compabilisé, la contrainte et le module du système nanocomposite avec la combinaison GPTMS-GO et PP-g-COOH sont augmentés d'environ 15 % (de 30,1 à 34,6 MPa) et 22 % (de 1460 à 1780 MPa), respectivement. Cette amélioration pourraient être attribuée à un degré élevé de dispersion de la charge, résultant en une interaction interfaciale forte et importante entre les groupes glycidoxo greffés sur la surface du GO et les groupes fonctionnels polaires des compatibilisants PP-g-COOH et PP-g-NH₂ (Figure V.14).

Des niveaux élevés d'interactions interfaciales jouent un rôle fondamental dans la performance des nanocomposites^{16,17}. La présence d'agents de couplage silane réactifs à la surface du GO et d'agents compatibilisants réactifs à la surface peut réduire la différence d'énergie de surface entre les particules de nanocharge et la matrice polymère. La conséquence sera une dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice du mélange PP/EVA et une meilleure compatibilité entre les différentes phases, ce qui a permis une propagation efficace de la tension et donc un TS et un module E plus élevés des nanocomposites¹⁸.

Cependant, il est important de noter que les propriétés de traction du système nanocomposite système nanocomposite préparé avec GPTMS-GO et PP-g-OH ont montré une amélioration insignifiante des propriétés de traction par rapport au système nanocomposite préparé avec GPTMS-GO sans agent compatibilisant.

¹⁶ J. Chen, B. Liu, X. Gao, « A review of the interfacial characteristics of polymer nanocomposites containing carbon nanotubes », Journal of RSC Advances, 28048–28085, 2018.

¹⁷ X. Han, H. Kong, T. Chen, « Effect of p-p stacking interfacial interaction on the properties of graphene/poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) composites », Nanomaterials, 2158–2167, 2021.

¹⁸ T. Nanda, G. Sharma, R. Mehta, « Mechanisms for enhanced impact strength of epoxy based nanocomposites reinforced with silicate platelets », Materials Research Express, 065061, 2019.

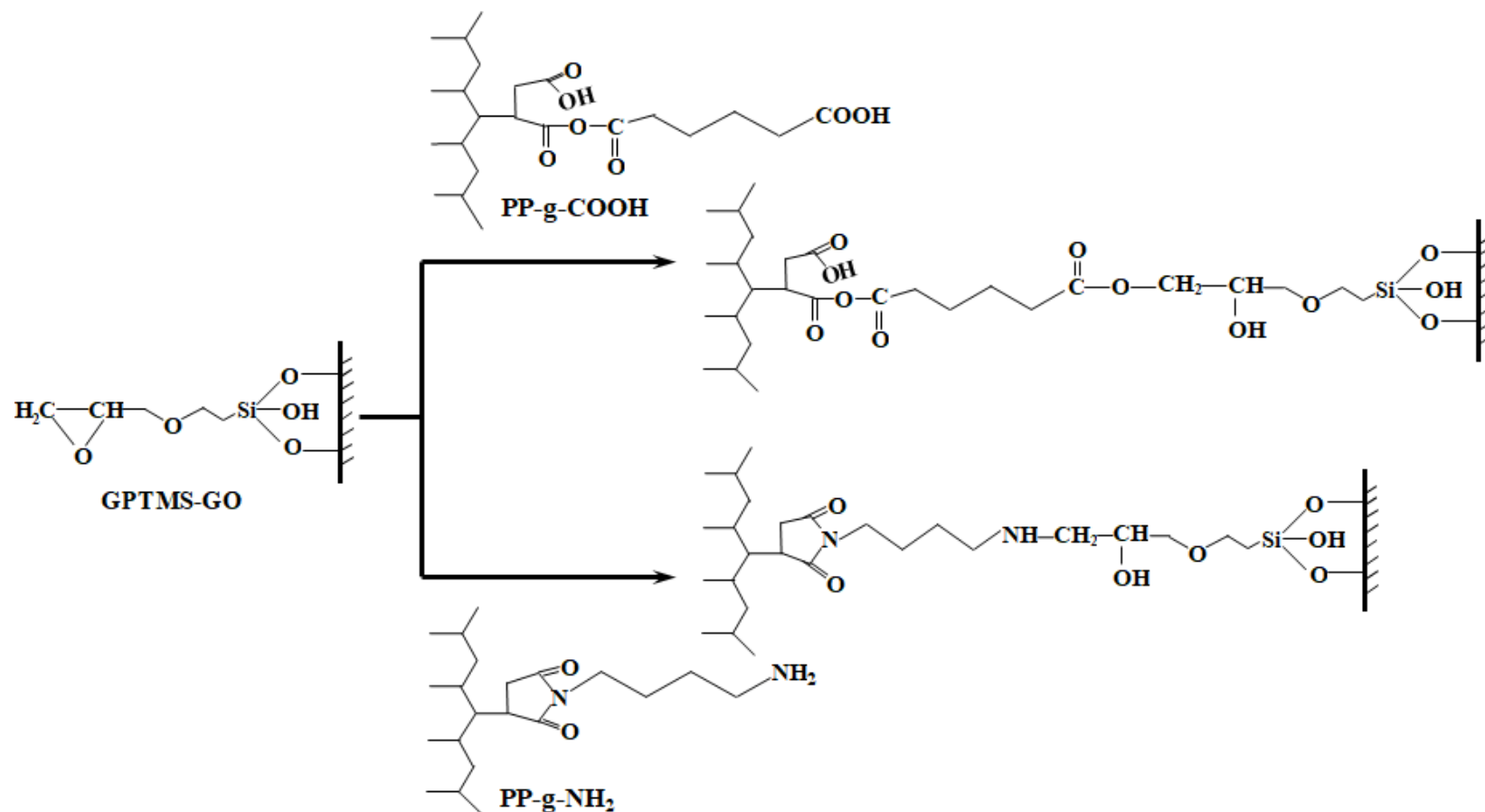


Figure.V.14 : Représentation schématique des réactions chimiques typiques se produisant entre les groupes glycidoxy des molécules de GPTMS greffées sur la surface de GO et l'acide carboxylique ainsi que les groupes amino dans les PP-g-COOH et PP-g-NH₂ respectivement

En outre, l'amélioration relativement faible de σ et E observée pour le nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO avec l'agent de compatibilité PP-g-OH par rapport aux systèmes nanocomposites préparés avec l'ajout des agents de compatibilisation PP-g-COOH et PP-g-NH₂ peut être attribuée aux interactions limitées entre les fongicides, et peut être attribuée aux interactions limitées entre le f-GO et le PP-g-OH.

Des niveaux élevés d'interactions interfaciales jouent un rôle fondamental dans la performance des nanocomposites^{19,20}. La présence d'agents de couplage silane réactifs à la surface du GO et d'agents compatibilisants réactifs peut réduire la différence d'énergie de surface entre les particules de nanocharge et la matrice polymère. La conséquence sera une dispersion homogène des nanoparticules dans le mélange PP/EVA et une meilleure compatibilité entre les différentes phases, ce qui permet une propagation efficace de la tension et donc une contrainte à la traction et un module plus élevés des nanocomposites²¹.

Cependant, il est à noter que les propriétés de traction du système nanocomposite préparé avec le système GPTMS-GO/PP-g-OH ont montré une amélioration insignifiante des propriétés de traction par rapport au système nanocomposite préparé avec le GPTMS-GO sans agent compatibilisant. En outre, l'amélioration relativement faible de σ et E observée pour le système nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH par rapport aux systèmes nanocomposites préparés avec l'ajout de PP-g-COOH et PP-g-NH₂ peut être attribuée aux interactions limitées entre les nanoparticules fonctionnalisées (f-GO) et le PP-g-OH.

Des tendances similaires ont été observées dans les systèmes nanocomposites compatibilisés renforcés avec l'MPTMS-GO. D'après la Figure V.14 (b), on peut voir qu'il y a des différences distinctes dans le degré d'amélioration de la résistance à la traction des nanocomposites. Les effets du renforcement sont meilleurs pour le PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH₂, correspondant à des améliorations de 26 % (de 27,9 à 35,1 MPa) et de 25 % (de 1421 à 1780 MPa) des valeurs de σ et E, par rapport au nanocomposite sans agent compatibilisant. Les valeurs de σ n'ont augmenté que de 8 % (de 27,9 à 30,2 MPa) et 17 % (de 27,9 à 32,7 MPa) dans le cas du PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH et de PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH, respectivement, par rapport au PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH nanocomposite PP/EVA/MPTMS-GO non compatibilisé.

¹⁹ I. Bouaziz, « Composites hybrides organiques/inorganiques : stratégie d'élaboration et de modification chimique-impact sur les performances des matériaux », Thèse de Doctorat en Matériaux Polymères, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, 2020.

²⁰ X. Han, H. Kong, T. Chen, « Effect of p-p stacking interfacial interaction on the properties of graphene/poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) composites », *Nanomaterials*, 2158–2167, 2021.

²¹ T. Nanda, G. Sharma, R. Mehta, « Mechanisms for enhanced impact strength of epoxy based nanocomposites reinforced with silicate platelets », *Materials Research Express*, 065061, 2019.

Les valeurs de E ont été augmentées de 4 % (de 1421 à 1479 MPa) et de 23 % (de 1421 à 1752 MPa) pour les systèmes nanocomposites avec MPTMS-GO/PP-g-COOH les combinaisons MPTMS-GO/PP-g-OH respectivement, par rapport au nanocomposite sans agent compatibilisant.

L'ajout d'un f-GO et de compatibilisants a eu un faible effet sur l'élongation à la rupture des matériaux nanocomposites. Comme le montre la Figure V.14 (a,b), la diminution maximale de l'élongation à la rupture qui est de l'ordre de 10 % a été observée dans le cas du PP/EVA/GPTMS-GO/PP g-NH₂ et les nanocomposites PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH₂. La réduction de l'allongement à la rupture de ces nanocomposites était de 15 % (de 117,2 à 100 %) et de 11 % (de 220,3 à 193 %) par rapport à l'allongement à la rupture des nanocomposites PP/EVA/GPTMS-GO et PP/EVA/MPTMS-GO non compatibilisés, respectivement.

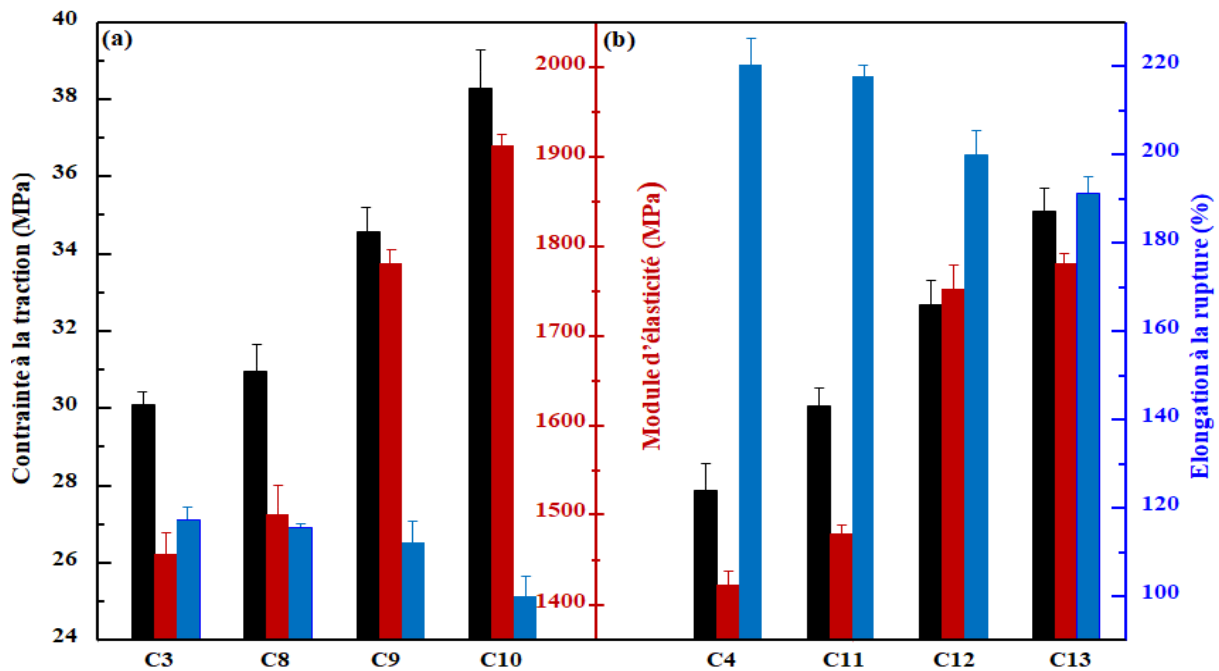


Figure V. 15 : Propriétés en traction des nanocomposites : (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, (C8) PP/EVA/GPTMS GO/PP-g-OH, (C9) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, (C10) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂, (C4) PP/EVA/MPTMS-GO, (C11)PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH, (C12) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH, et (C13) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH₂

L'allongement à la rupture des nanocomposites formulés à partir des systèmes GPTMS-GO/PP-g-OH, GPTMS-GO/PP-g-COOH, MPTMS-GO/PP-g-OH et MPTMS-GO/PP-g-COOH ont diminué de 2,6, 5,3, 2,1 et 4,7 %, respectivement, par rapport à celles des systèmes non compatibilisés. Cette diminution est due à l'amélioration significative de l'adhésion interfaciale entre la matrice polymère et la surface du GO, ce qui a entraîné une restriction du mouvement des chaînes de polymères près de la région interfaciale^{3,4,19}.

L'effet de la silanisation de la surface du GO et des différents agents compatibilisants sur la résistance au choc des nanocomposites est illustré dans la Figure V.16. La variation de résistance au choc a suivi les mêmes tendances que celles de l'allongement à la rupture. Les valeurs de R_c des nanocomposites contenant les combinaisons GPTMS-GO/PP-g-NH₂ et MPTMS-GO/PP-g-NH₂, ont diminué de 23 % (de 12 à 9,2 kJ/m²) et de 21 % (de 12,4 à 9,8 kJ/m²) par rapport aux nanocomposites non compatibilisés.

La résistance au choc des systèmes nanocomposites avec les combinaisons GPTMSGO/PP-g-OH, GPTMS-GO/PP-g-COOH, MPTMS-GO/PP-g-OH, et MPTMS-GO/PP-g-COOH ont diminué de 9,2, 18,3, 3,2 et 13,7 %, respectivement, par rapport aux systèmes nanocomposites sans agents compatibilisants. Cette diminution de R_c est attribuée à l'augmentation de la rigidité et de la fragilité des nanocomposites par l'adjonction de f-GO et de compatibilisants. Ces résultats peuvent être expliqués par les liens covalents forts qui se sont développés entre la matrice polymère et les nanoparticules de GO.

Des résultats comparables ont été obtenus par **Doufnoune et al**^{3,4} sur des matériaux nanocomposites PP/PB-1/rGO et PP/EPR/rGO. Selon ces auteurs, la réduction de l'élongation à la rupture et de la résistance au choc des systèmes nanocomposites compatibilisés à base de rGO silanisé est due à l'effet de renforcement des nanocharges et à l'amélioration de la liaison entre les agents compatibilisants et les groupes fonctionnels ancrés sur la surface des rGOs.

V.4.2 Propriétés thermiques

V.4.2.1 Analyses thermogravimétriques (ATG/DTG)

La Figure V.17 illustre les thermogrammes ATG et dérivés (DTG) pour le PP pur, le mélange PP/EVA, et des systèmes nanocomposites renforcés par des nanoparticules de GO non modifiées et modifiées. De la Figure V.17 (a), on peut observer une seule étape du processus de dégradation du PP avec une température de début de décomposition (T_{onset}) de 365 °C et une température maximale de décomposition (T_{max}) de 462 °C.

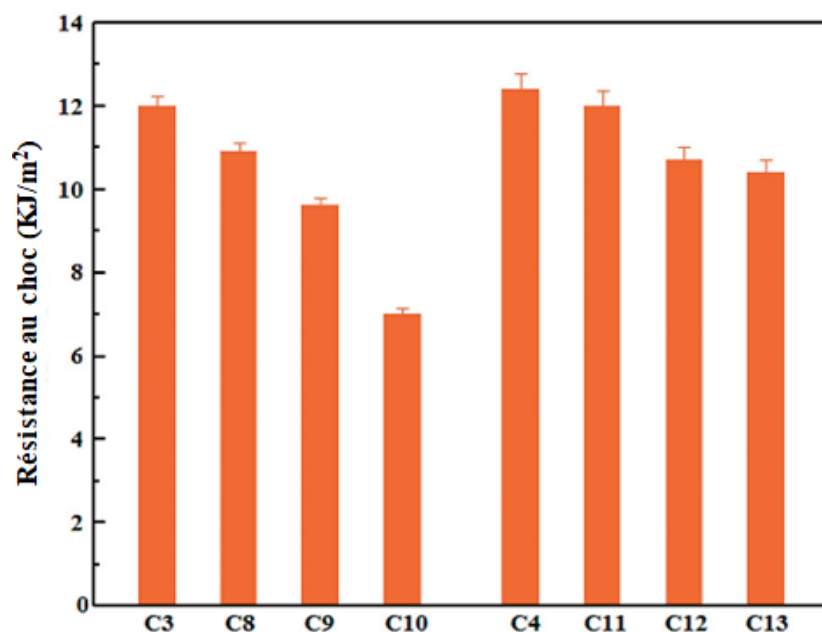


Figure V. 16 : Résistance au choc des différentes compositions de :
 (C3) PP/EVA/GPTMS-GO, (C8) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH,
 (C9) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, (C10) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂, et
 (C4) PP/EVA/MPTMS-GO, (C11) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-OH,
 (C12) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-COOH, et (C13) PP/EVA/MPTMS-GO/PP-g-NH₂

Pour le mélange PP/EVA (Figure V.17 (b)), deux étapes de dégradation sont observées ; une avec une faible intensité qui commence à 340 °C, et est liée à la phase EVA. La deuxième étape de dégradation qui est attribuée à la phase PP commence à environ 412 °C. La T-max du mélange PP/EVA s'est déplacée d'environ 462 à 468 °C, ce qui correspond à une augmentation modérée de 6 °C par rapport au PP pur. L'ajout des nanoparticules de GO qui sont en forme de plaquettes a entraîné une légère amélioration de la stabilité thermique initiale du mélange.

Comme on peut le voir sur la Figure V.17 (c), les valeurs de T-onset et T-max sont passées d'environ 412 à 420 °C et de 468 à 480 °C, respectivement, ce qui correspond à une augmentation de 8 et 12 °C, respectivement, par rapport au mélange PP/EVA. Une amélioration similaire de la stabilité thermique a déjà été rapportée pour d'autres mélanges de polymères/nanocomposites à base de GO^{3,4,5}.

L'amélioration de la stabilité thermique des nanoparticules polymère/feuilletés est due à la formation du carbone qui empêche la diffusion des produits volatils générés pendant la décomposition thermique³. L'introduction du GO silanisé dans le mélange de polymères a encore amélioré la stabilité thermique du mélange PP/EVA où T-onset et T-max ont atteint 435 et 500 °C pour PP/EVA/GPTMS-GO et PP/EVA/MPTMS-GO ; ce qui correspond à une

augmentation d'environ 11 et 20 °C, respectivement, par rapport au système nanocomposite fabriqué avec le GO non modifié (Figure V.17 (d,c)). Ce résultat est en accord avec ce qui a été rapporté par **Guezzout et al**⁴ et **Doufnoune et Haddaoui**⁵ pour le cas des nanocomposites PP/EPR renforcés par des nanoparticules de GO et rGO.

L'effet combiné de l'ajout de GO silanisé et du compatibilisant sur le comportement thermique du mélange PP/EVA est évident en comparant les thermogrammes de PP/EVA/GPTMS-GO, PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et du PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ présentés dans la Figure V.18 du PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂. Il est montré que, la présence simultanée de nanoparticules de f-GO (GPTMS-GO) et d'agents compatibilisants dans le mélange a entraîné une augmentation de la T-max de la phase PP.

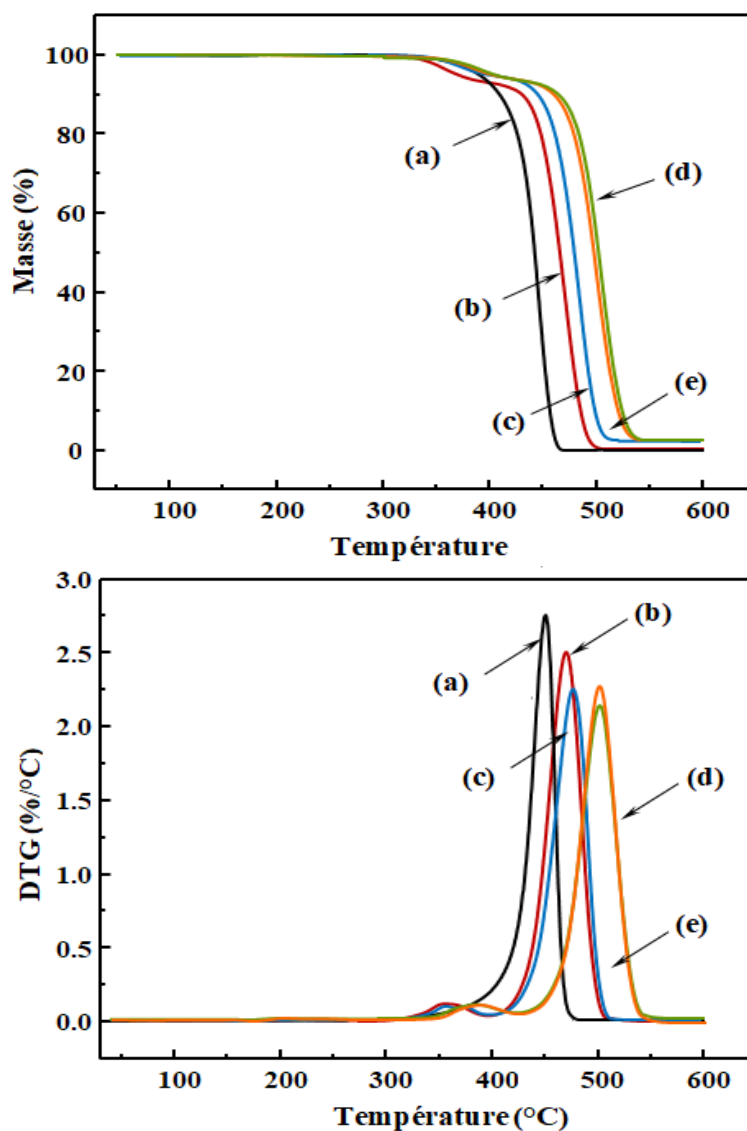


Figure V.17 : Thermogrammes ATG/DTG de : (a) PP pur, (b) mélange PP/EVA, et des nanocomposites (c) PP/EVA/GO, (d) PP/EVA/ GPTMS-GO, et (e) PP/EVA/MPTMS-GO

La température T-max des systèmes nanocomposites PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH et PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH (Figure V.18(b,c)) est passée à 517 °C ; une augmentation de 17 °C par rapport au nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO non compatibilisé (Figure V.18(a)). La valeur de T-max du nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a augmenté de 30 °C (de 500 à 530 °C) par rapport au système PP/EVA/GPTMS-GO. Plusieurs chercheurs ont rapporté que la structure et le degré de dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère et l'interaction interfaciale entre la nanocharge et la matrice jouent un rôle crucial dans l'amélioration de la stabilité thermique^{5,22,23}.

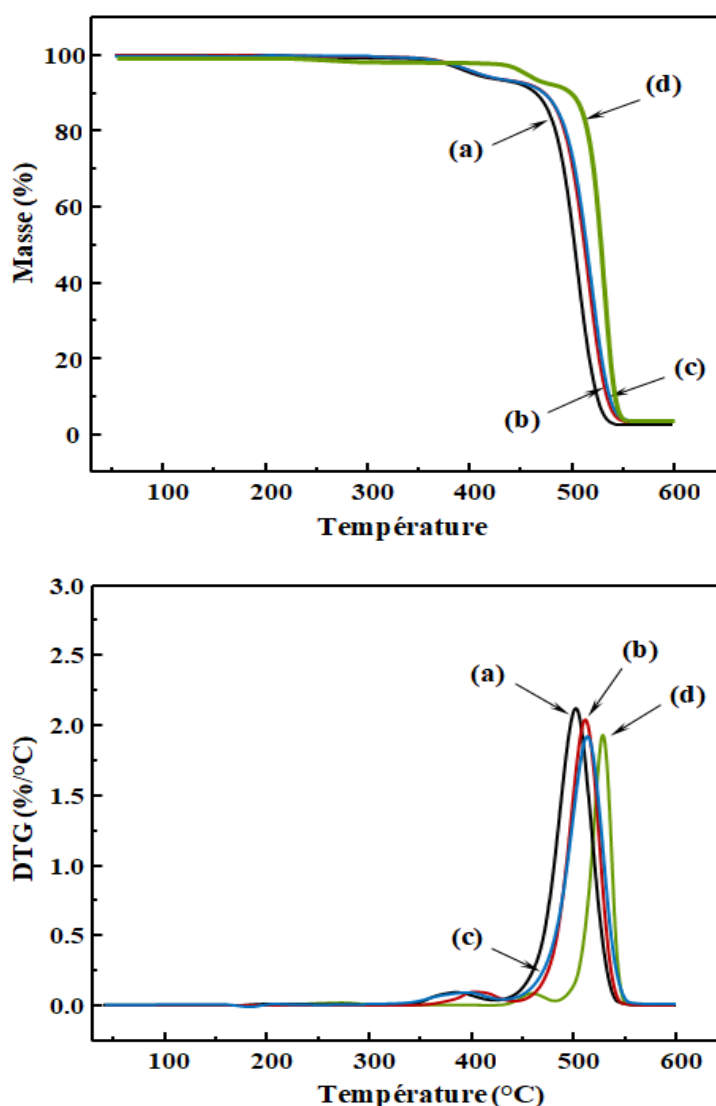


Figure V. 18 : Thermogrammes ATG/DTG des nanocomposites : (a) PP/EVA/GPTMS-GO, (b) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (d) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂

²²H.D. Huang, P.G. Ren, J.Z. Xu, « Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets », Journal of Membrane Science, 110–118, 2014.

²³Y. cui, S.I. Kundalwal, s. Kumar, « Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites », Carbon, 31–98, 2016.

La coexistence des nanocharges fonctionnalisées (f-GO) et d'agents compatibilisants induit des interactions plus favorables entre le mélange de polymères et les nanoparticules de charge, ce qui peut entraver la diffusion des produits de dégradation depuis la masse, par un chemin tortueux. L'augmentation drastique de la résistance à la dégradation thermique peut également être attribuée à la bonne dispersion/distribution du GO silanisé dans la matrice polymère. Il est bien connu que les nanoparticules sous forme plaquettaire sont imperméables aux molécules gazeuses. La formation d'une structure intercalaire/exfoliée favorise l'établissement d'un chemin plus tortueux à travers l'échantillon et le résultat final est une amélioration des propriétés barrières par la réduction du taux d'évolution des produits volatils générés pendant la décomposition^{24,25}.

V.4.2.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC du PP pur, du mélange PP/EVA et des systèmes nanocomposites avec et sans agents compatibilisants renforcés par des nanoparticules de GO non modifiées et modifiées sont présentés dans la Figure V.19. Les valeurs de la température de fusion (T_f), de la température de cristallisation (T_c), de la chaleur de fusion (ΔH_f) et du degré de cristallinité (χ_c) sont résumées dans le Tableau V.2.

Le thermogramme DSC du PP montre un seul pic de fusion endothermique autour de 162 °C. Le mélange PP/EVA et les nanocomposites présentent deux pics de fusion, confirmant l'immiscibilité des deux polymères PP et EVA. Comme on peut le voir sur les thermogrammes de fusion DSC (Figure V.19 (A)), aucun changement sur la valeur de T_f de la phase EVA n'a été observé dans tous les matériaux nanocomposites. D'autre part, la valeur de T_f de la phase PP est restée inchangée avec l'ajout d'EVA ou de GO vierge ou fonctionnalisé. Cependant, une légère augmentation de la valeur de T_f de la phase PP a été observée dans tous les nanocomposites compatibilisés. Ceci pourrait être attribué à la restriction de la mobilité moléculaire du PP pendant la fusion des échantillons, ce qui a conduit à une réduction de l'entropie de la phase PP des chaînes. Des observations similaires ont été rapportées par **Rafiee et al**²⁶, qui ont étudié l'effet des hydroxydes doubles lamellaires (LDH) organomodifiés sur les propriétés thermiques du mélange PP/EVA en présence d'un agent compatibilisant. Les auteurs ont trouvé que la valeur de T_f du PP dans les mélanges

²⁴K. Rissafis, D.N. Bikiaris, « Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers Part I: an overview on thermal decomposition of addition polymers », *Thermochimica Acta*, 1-24, 2011.

²⁵C. Wolf, H. Angellier-Coussy, N. Gontard, « How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: a review », *Journal of Membrane Science*, 393-418, 2018.

²⁶F. Rafiee, M. Otadi, V. Goodarzi, « Thermal and dynamic mechanical properties of PP/EVA nanocomposites containing organo-modified layered double hydroxides », *Composites Part B: Engineering*, 122-130, 2016.

PP/EVA augmentait avec l'incorporation de 1 et 5 % en poids de nanoparticules et de PP-g-MAH comme agent compatibilisant. Cette augmentation de T_f a été attribuée à la formation d'une couche protectrice de LDH contre le transfert de chaleur vers les zones cristallines. La raison de l'augmentation de T_f peut également être due au fait que la phase cristalline dans les nanocomposites est plus épaisse et plus parfaite que celle du PP pur ou du mélange PP/EVA.

L'aire du pic de fusion a été calculée et rapportée comme l'enthalpie de fusion, ΔH_f . Ce dernier est utilisé pour calculer le pourcentage de cristallinité (χ_c) du polymère par l'équation suivante :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 \cdot W_{PP}} \cdot 100$$

où χ_c est le pourcentage de la cristallisation, ΔH_m l'enthalpie de l'échantillon analysé (J/g), W_{pp} est la fraction pondérale de PP dans le mélange et ΔH_f^0 est l'enthalpie correspondant à la valeur de cristallisation thermique standard d'un échantillon de polymère 100 % cristallin. Dans le cas du PP, la valeur de ΔH_f^0 est de 209 J/g²⁷.

Comme on peut le voir dans le Tableau V.2, le degré de cristallinité du PP dans le mélange PP/EVA a diminué de 4,3 % par rapport à celui du PP pur. La valeur de χ_c du PP a également diminuée de 41.2 % dans le mélange PP/EVA à 38 % et à 36,2 % pour les nanocomposites PP/EVA/GO et PP/EVA/GPTMS-GO. Ceci peut être une indication de l'interférence de la phase EVA dans la mobilité moléculaire du PP via l'imposition d'une barrière physique, ce qui entraîne des zones plus amorphes²⁸. Inversement, l'incorporation simultanée des nanoparticules de GO fonctionnalisés et d'agents compatibilisants dans les nanocomposites a conduit à une augmentation significative de χ_c du PP, avec un maximum de 49.3 % pour la composition à base de la combinaison GPTMS-GO/PP-g-NH₂.

Les résultats obtenus à la l'effet nucléant du PP-g-NH₂ qui fournit une surface pour la cristallisation de la matrice PP. Il existe une bonne corrélation entre les résultats obtenus à partir des données DSC et ceux des propriétés mécaniques étudiées. Le système nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ avec un haut degré de cristallinité a donné les valeurs les plus élevées de contrainte à la traction et de module.

²⁷ E.D Carlson, M.T Krejchi, C.D Shah, « Rheological and thermal properties of elastomeric polypropylene », Macromolecules, 5343–5351, 1998.

²⁸ D. Kakkar, N. Maiti, « Effect of flexibility of ethylene vinyl acetate and crystallization of polypropylene on the mechanical properties of i-PP/EVA blends », Journal of Applied Polymer Science, 1905–1912, 2012.

Tableau V.2 : Datas de DSC des nanocomposites : PP, PP/EVA, PP/EVA/GO, et de leurs mélanges compatibilisés

Echantillon	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	χ _c (%)
PP	162	122	95	45.5
PP/EVA	162	122	43	41.2
PP/EVA/GO	161	122	39	38.0
PP/EVA/GPTMS-GO	161	124	38	36.2
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH	165	128	43	46.8
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH	165	130	49	48.0
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	167	134	51	49.3

La Figure V.19(B) montre les thermogrammes de refroidissement DSC des échantillons étudiés. Comme le montre la Figure, le PP pur présente un seul pic exothermique, tandis que deux pics exothermiques distincts sont observés pour le mélange et le système nanocomposite. Ces pics sont attribués à aux températures de cristallisation des phases EVA et PP, respectivement. La présence de deux températures de cristallisation confirme une fois de plus l'immiscibilité des deux polymères qui conduit toujours à une séparation de phase dans leur mélange.

Le Tableau V.2 montre que T_c de la phase PP est de 122 °C et aucune variation significative de cette valeur n'a été observée pour le mélange PP/EVA ainsi que pour les nanocomposites PP/EVA/GO et PP/EVA/GPTMS-GO. Cependant, pour les nanocomposites compatibilisés, l'exotherme de cristallisation s'est déplacé vers des températures plus élevées, comparé à celui des matériaux purs ou non compatibilisés.

Le nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a présenté une valeur de T_c plus élevée que celle des deux autres systèmes compatibilisés, avec une augmentation de 10 °C par rapport à celle du nanocomposite sans compatibilisation. Il semble qu'un meilleur état de dispersion de GO en présence des agents compatibilisants fonctionnels et d'agents de couplage silane favorise une augmentation du nombre de sites de nucléation. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de **Rafiee et al**²⁶ qui ont rapporté que la présence de PP-g-MAH a affecté de manière significative la structure des nanocomposites et a conduit à une augmentation spectaculaire de la valeur de T_c.

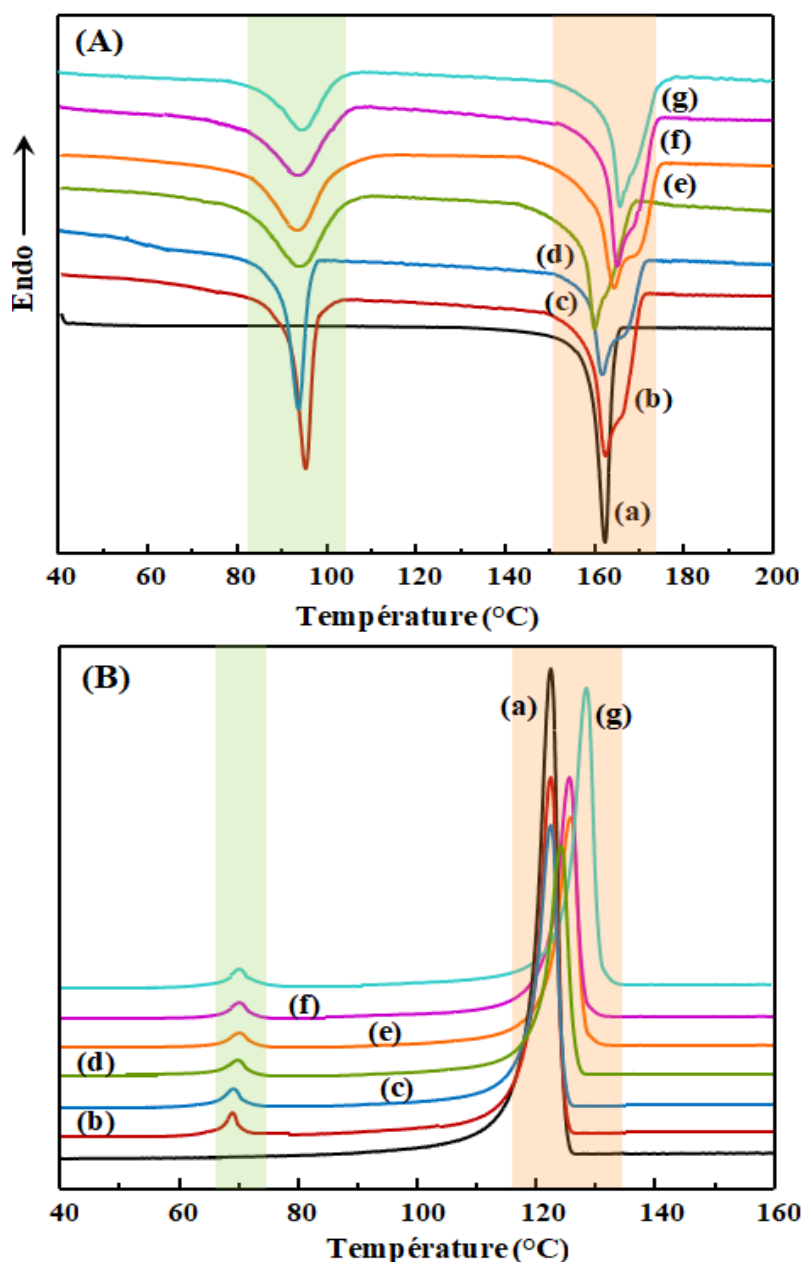


Figure V.19: Thermogrammes DSC de : (a) PP, (b) PP/EVA, (c) PP/EVA/GO, (d) PP/EVA/GPTMS-GO, (e) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (f) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (g) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂
(A) Courbes de chauffage et (B) courbes de refroidissement

V.4.3 Propriétés structurales et microstructurales

V.4.3.1 Diffraction des rayons-X (DRX)

Les diagrammes DRX du PP pur et du mélange PP/EVA sont présentés dans la Figure V.20, où l'intensité en unités arbitraires est tracée en fonction de l'angle de diffraction 2-Theta. Le diagramme DRX du PP pur (Figure V.22 (a)) a montré six pics principaux à 14.1, 16.9, 18.5, 21.5, 25.4, et 28,6° correspondant, respectivement, aux réflexions (110), (040), (130), (111),

(060), et (220) de la phase- α monoclinique^{4,29}. Avec l'incorporation de l'EVA (Figure V.20 (b)), la position de ces réflexions dans le mélange est restée inchangée.

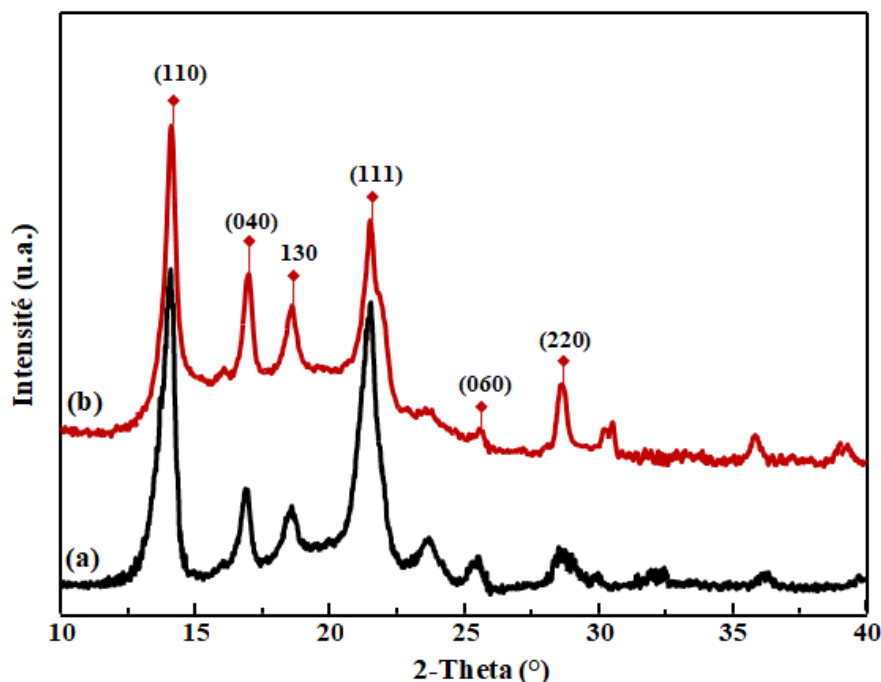


Figure V.20 : Spectres de diffraction des rayons-X de : (a) PP pur, et (b) mélange PP/EVA

La Figure V.21 montre l'effet de la présence des nanoparticules de GO, GPTMS-GO et d'agents compatibilisants sur les diagrammes DRX du mélange PP/EVA dans la gamme 2θ de 2-40°. Pour une meilleure visualisation du déplacement du pic de réflexion 002, les diagrammes DRX des différents matériaux sont tracés séparément avec une échelle amplifiée dans la gamme 2θ . On peut voir que tous les pics de réflexion 002 du GO dans les matériaux nanocomposites se sont déplacés vers des angles plus petits que ceux de GO, ce qui suggère une intercalation des chaînes polymères dans l'espace intercouche du GO (Tableau V.3).

Les diagrammes DRX des nanocomposites PP/EVA/GO (Figure 21 (a)) et PP/EVA/GPTMS-GO (Figure 21 (b)) dans la gamme 2θ de 2-10°. révèlent un pic de réflexion 002 autour de 9 et 5,72°, correspondant à un espacement entre les couches de 9,9 et 15,5 Å, respectivement. Ces expansions de l'espacement basal du GO pur et du f-GO (GPTMS-GO) dans les nanocomposites sont le résultat des interactions favorables entre les groupes acétate polaires de l'EVA et les groupes fonctionnels réactifs, ancrés sur la surface du GO.

²⁹ S.H. Bahrami, Z. Mirzaie, « Polypropylene/modified nanoclay composite-processing and dyeability properties », Journal of Applied Earth Science, 493-501, 2011.

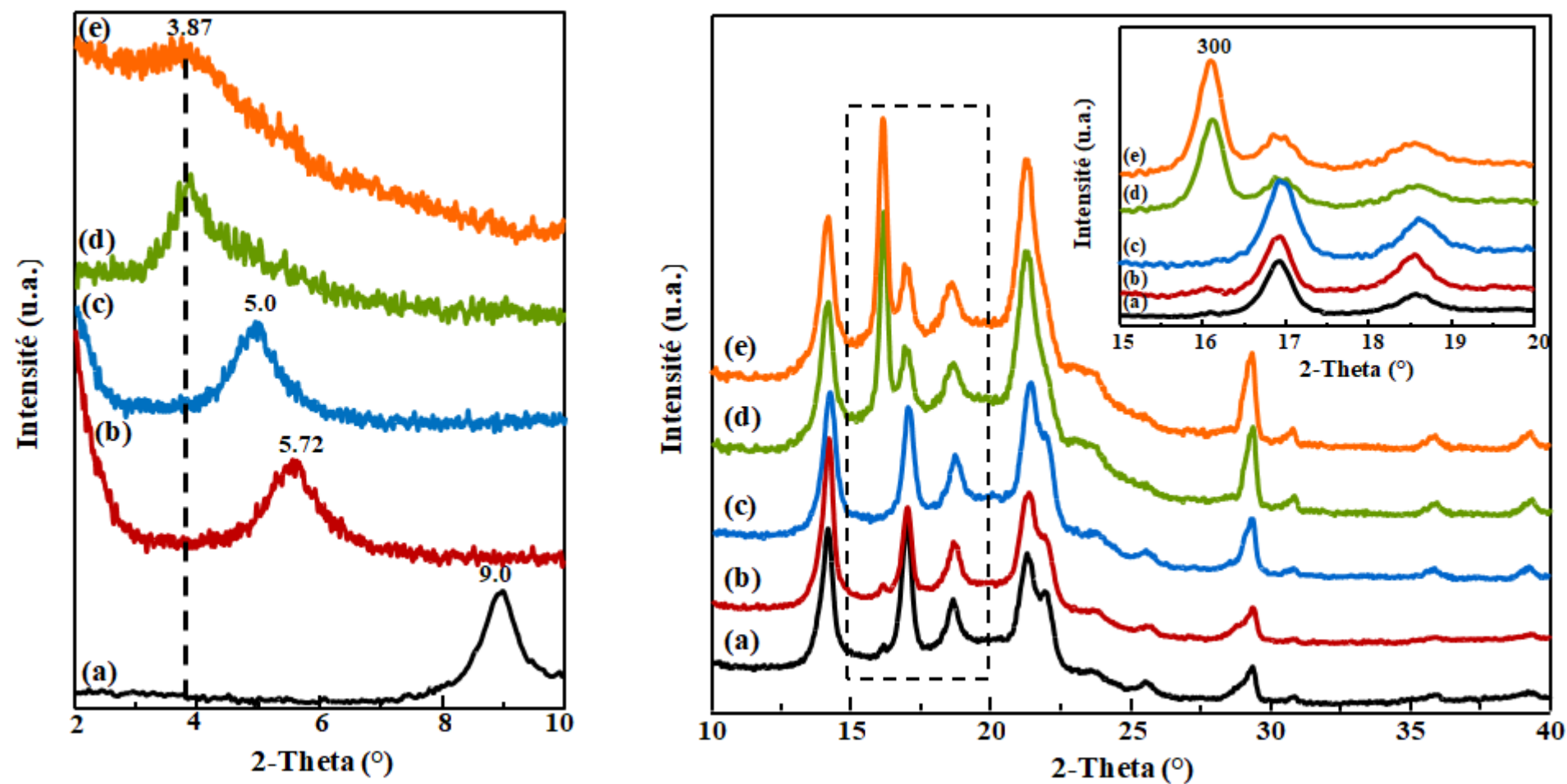


Figure V.21: Spectres de diffraction des rayons-X dans la gamme de 2-10° et 10-40° (2 θ) de : (a) PP/EVA/GO, (b) PP/EVA/GPTMS-GO, (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (d) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (e) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂

Dans l'étude de **Martins et al**³⁰ qui ont préparé deux systèmes nanocomposites binaires à base de PP et d'EVA avec la Cloisite 20 A (argile organophile). Les résultats de la DRX ont indiqué un espacement (d) plus grand pour le nanocomposite à base d'EVA en comparaison avec le nanocomposite à matrice PP, ce qui suggère une plus grande intercalation de l'EVA dans les galeries d'argile. Ceci implique que l'EVA a une bonne interaction avec les nanoparticules d'argile en raison de sa polarité plus élevée comparée à celle du PP.

En présence d'agents compatibilisants, il y a une augmentation supplémentaire de l'espacement entre les couches et de la position du pic de réflexion 002. Pour le système nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, le pic de réflexion 002 s'est déplacé vers des positions 2θ plus basses à environ 5° , correspondant à un espacement intercouche de $17,7 \text{ \AA}$ (Figure V.21 (c)). En présence du PP-g-COOH ou PP-g-NH₂ (Figure V.21 (d) et Figure V.21 (e)), le pic caractéristique 002 du GPTMS-GO a diminué en intensité et s'est déplacé vers $3,87^\circ$, ce qui correspond à un espacement (d) entre les couches de $22,8 \text{ \AA}$ (Tableau V.3). L'expansion prononcée de l'espacement basal intercouche de GO est due aux fortes interactions développées entre les groupes terminaux glycidoxys des molécules de silane greffées sur la surface du GO et les agents compatibilisants polaires, ce qui entraîne la diffusion et l'intercalation des chaînes de polymère dans l'espace intercouche de GO. L'augmentation de l'espacement (d) du GO dans les nanocomposites compatibilisés est une conséquence de la formation de structures intercalées-déaminées dans la matrice polymère. Ceci indique que l'incorporation d'agents compatibilisants polaires contribue à une meilleure dispersion des nanoparticules et conduit à une meilleure adhésion interfaciale entre GO et la matrice polymérique. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de l'essai de traction.

La Figure V.21 présente aussi les diagrammes DRX des différents nanocomposites dans la gamme 2θ de $10-40^\circ$. Dans la Figure V.21 (a-c), les nanocomposites PP/EVA/GO, PP/EVA/GPTMS-GO, et PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH ont montré les mêmes pics aux mêmes positions que ceux des nanocomposites PP et PP/EVA/GO. Dans le cas du PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH et du PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂, les diagrammes DRX (Figure V.23 (d,e)) montrent un nouveau pic intense à $2\theta = 16,2^\circ$ induit par le plan de réflexion (300) de la forme cristalline hexagonale de type (β) des chaînes PP^{31,32}.

³⁰ C.G. Martins, N.M. Larocca, D.R. Paul, « Nanocomposites formed from polypropylene/EVA blends », *Polymer*, 1743-1754, 2009.

³¹ A. Hamza, R.K. Arya, A.D. Palsodkar, « Influence of crystal structure on thermo-mechanical properties of injection molded b-nucleated iPP », *International Polymer Processing*, 545-556, 2021.

³² C. Bendjaouahdou, S. Bensaad, « Aging studies of a polypropylene and natural rubber blend », *International Journal of Industrial Chemistry*, 345-352, 2018.

Tableau V. 3 : Datas de DRX du GO, GPTMS-GO, PP/EVA/GO, PP/EVA/GPTMS-GO et de leurs nanocomposites compatibilisés

Echantillon	2-Theta (°)	Distance intercouche, d_{002} (Å)
GO	11.05	8.03
GPTMS-GO	7.2	12.32
PP/EVA/GO	9	9.9
PP/EVA/GPTMS-GO	5.72	15.5
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH	5	17.7
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH	3.87	22.8
PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH ₂	3.87	22.8

V.4.3.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure V.22 montre les micrographies MEB de la surface cryo-fracturée du PP pur et du mélange PP/EVA. En analysant la micrographie MEB du mélange PP/EVA (Figure V.22 (b)), il est possible de noter l'immiscibilité des composants, où les gouttelettes d'EVA peuvent être vues comme une phase dispersée avec une polydispersité assez importante de particules d'EVA sphériques dans la matrice de PP. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par les tests DSC, où il a été indiqué la présence de deux températures de fusion et de cristallisation différentes ; l'une correspondant à la phase EVA et l'autre à la phase PP. En outre, les microvides observés sur la surface fracturée sont censés être dus à la tension interfaciale élevée et à la faible adhésion entre les phases PP et EVA. La présence des particules d'EVA contribuent de manière significative à l'absorption d'énergie globale pendant la rupture du mélange, en raison de la nature irréversible de la déformation plastique. Elle constitue également une barrière efficace à la propagation des fissures et des craquelures, retardant ainsi la rupture du matériau. En effet, plusieurs études^{3,30,33} ont démontré que l'incorporation d'un élastomère à faible module dans le PP créait des cavitations et entraînait une modification des mécanismes de déformation et d'endommagement. La formation de cavités dans un matériau présentant une structure nodulaire induit la formation de bandes de cisaillement et de fissures aux limites des cavités. Cette constatation présente un intérêt particulier car les processus de déformation sont dissipatifs et favorisent une augmentation substantielle de la ductilité et de la ténacité du PP ; ce qui justifie l'IS élevé du mélange PP/EVA, comparé à celui du PP pur.

³³ R. Deblieck, K. Remerie, W. Van den Fonteyne, « Morphology-based model to describe the low-temperature impact behaviour of rubber toughened polypropylene », Polymers, 2218, 2021.

La micrographie MEB (Figure V.22 (a)) du PP pur montre une surface de fracture relativement lisse et cassante par rapport au mélange PP/EVA. Comme le montre la Figure V.22 (b), plusieurs fissures longues et droites sont clairement visibles sur la surface de fracture du spécimen. Les fissures se transforment en microfissures, puis se propagent rapidement et la rupture fragile en résulte. Cette structure morphologique justifie les faibles valeurs de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture discutés précédemment.

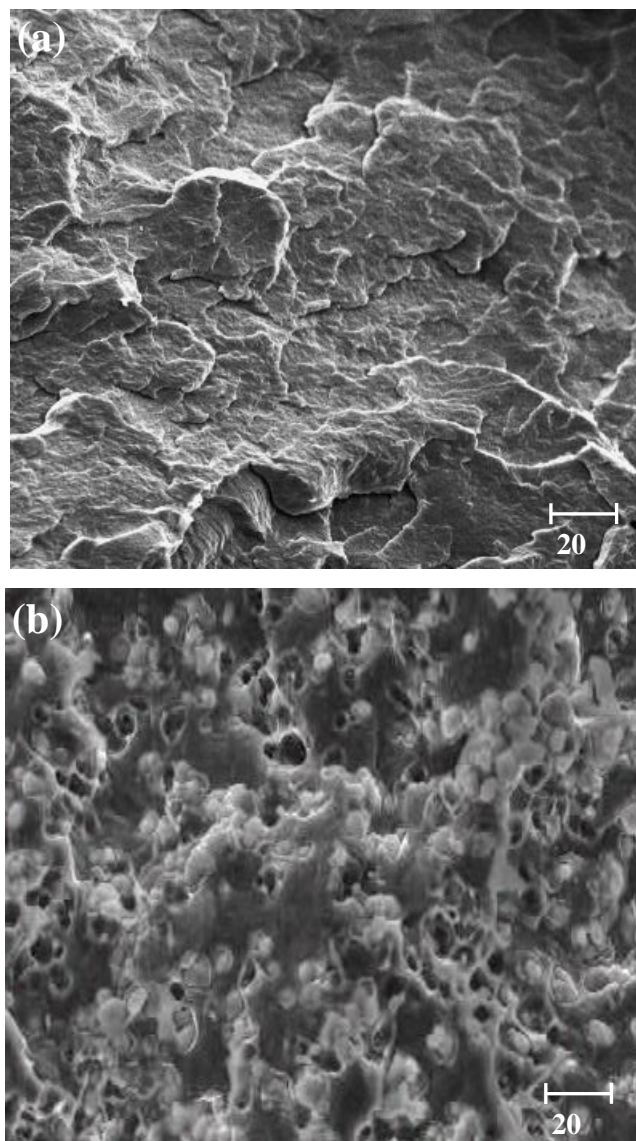


Figure V. 22 : Images MEB de : (a) PP, et mélange (b) PP/EVA

La Figure V.23 présente la morphologie des nanocomposites PP/EVA/GO et PP/EVA/GPTMS-GO, les images MEB révèlent que la morphologie biphasée du mélange est restée inchangée avec l'ajout de GO vierge et silanisé. Cependant, comme le montre les Figures V.23 (a,b), la taille des particules d'EVA est devenue plus petite et plus dispersée dans la matrice de PP par rapport à celle du mélange PP/EVA.

Un effet similaire a été observé par certains chercheurs pour d'autres nanocomposites de mélange de polymères comme les plaquettes de Nylon-6/caoutchouc de poly(éthylène-ran-propylène)/argile³⁴, PP/EPDM/argile³⁵ et PP/EPDM/nanotubes de carbone à paroi simple (SWNTs)³⁶ et deux tentatives d'explications de la réduction de la taille des particules dispersées ont été proposées.

La première est basée sur l'idée que les nanocharges affectent le comportement rhéologique de la matrice fondue par le biais des changements dans la structure (viscosité) du polymère fondu. De nombreuses études précédentes^{34,37} ont rapporté une augmentation de la viscosité de la phase de la matrice, qui conduirait à la réduction du rapport de viscosité de la masse fondue entre la phase continue et la phase dispersée, améliorant ainsi la qualité de la matrice. La deuxième explication est que la présence de nanocharges peut agir comme une barrière pour éviter la coalescence de la phase dispersée. D'autre part, concernant la micrographie MEB du matériau PP/EVA/GPTMS-GO présentée dans la Figure V.17(b), la surface de fracture semble plus homogène, avec une dispersion plus fine et plus uniforme des particules d'EVA dans la phase PP.

Les morphologies des nanocomposites PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH et PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ sont représentées dans les Figures V.24 (a-c). Il ressort que, tous les nanocomposites compatibilisés présentent une morphologie similaire, caractérisée par des surfaces rugueuses et fracturées et des microfissures tortueuses divergentes dans différentes directions. En général, une plus grande rugosité de la morphologie de la fracture suggère un mécanisme de rupture plus dissipateur d'énergie.

Un examen comparatif des micrographies MEB des trois nanocomposites compatibilisés montre que les nanocomposites PP-g-COOH et PP-g-NH₂ présentent une morphologie plus fine avec une dispersion plus homogène de la phase dispersée dans la matrice. Les micrographies MEB ont également révélé que la coexistence des deux compatibilisants et du f-GO entraîne une réduction visible de la taille des domaines des particules d'EVA dans la matrice PP, suggérant de bonnes interactions interfaciales entre les phases.

³⁴ B.B. Khatua, D.J. Lee, H.Y. Kim, « *Effect of organoclay platelets on morphology of nylon-6 and poly(ethylene-ran-propylene) rubber blends* », *Macromolecules*, 2454-2459, 2004.

³⁵ R. Khosrokhavar, G. Naderi, G.R. Bakhshandeh, « *Microstructural evolution of PP/ EPDM/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder* », *International Polymer Processing*, 212-218, 2011.

³⁶ A Narimani, M. Hemmati, « *Effect of single-walled carbon nanotube on the physical, rheological and mechanical properties of thermoplastic elastomer based on PP/EPDM* », *Science and Engineering of Composite Materials*, 15-21, 2014.

³⁷ Y. Wang, F.B. Chen, Y.C. Li, « *Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers* », *Composites Part B: Engineering Journal*, 111-124, 2004.

L'amélioration de l'interface peut être expliquée par la diminution de l'énergie interfaciale, par conséquent, évitant la coalescence des particules ; ce qui a eu pour résultat des TS et E plus élevés des nanocomposites comme cela a été précédemment trouvé dans les résultats des propriétés mécaniques.

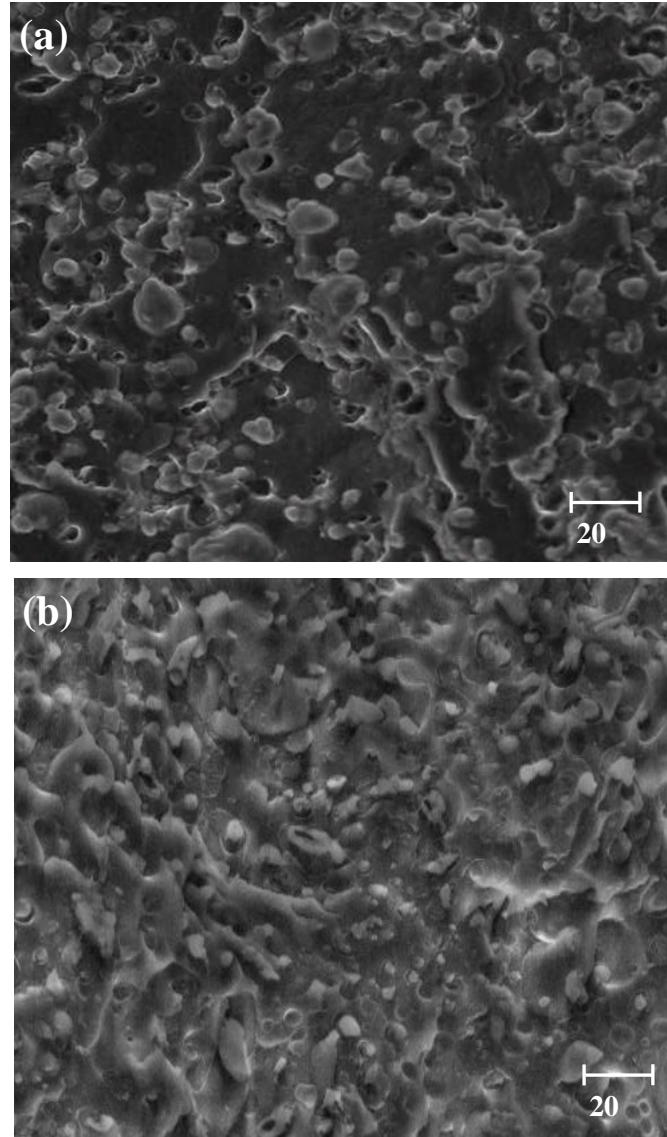


Figure V. 23 : Images MEB de nanocomposites : (a) PP/EVA/GO, et (b) PP/EVA/GPTMS-GO

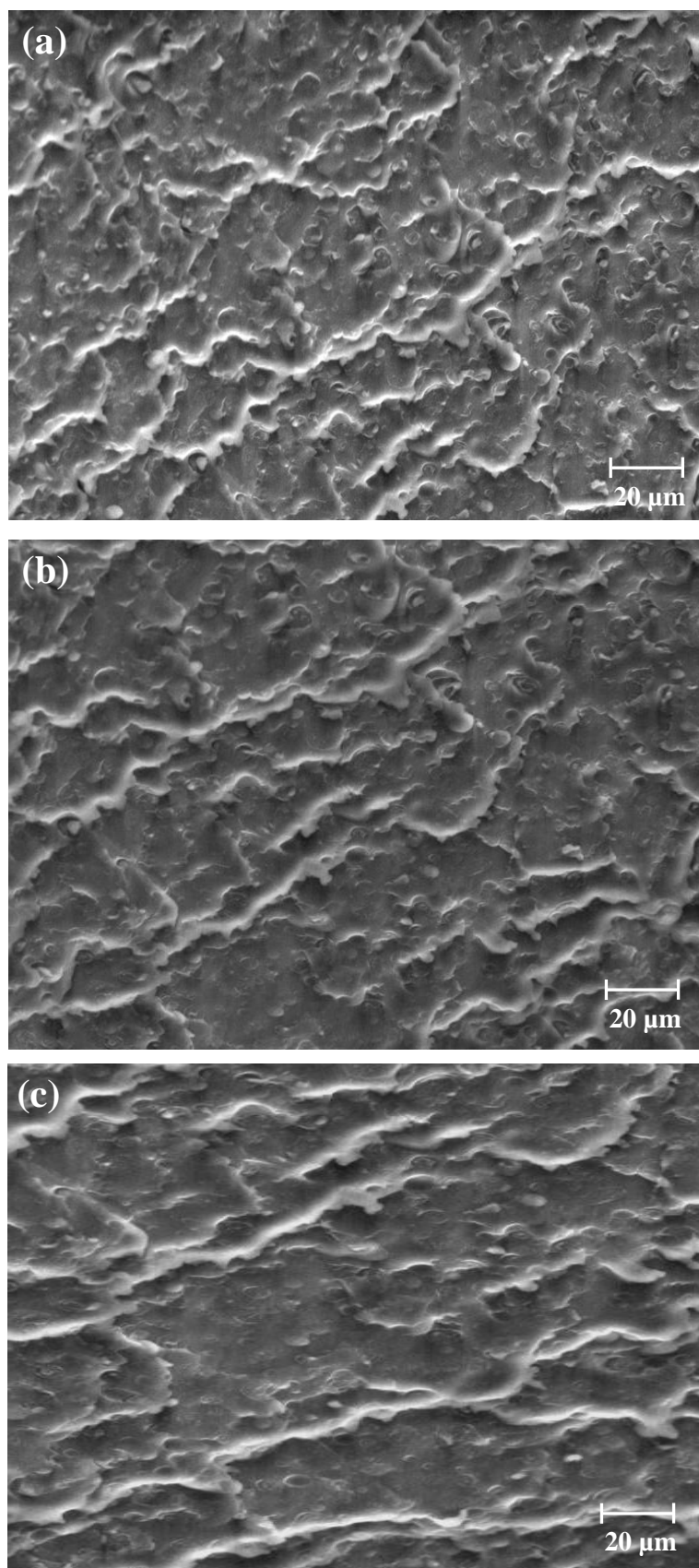


Figure V. 24: Images MEB des nanocomposites: (a) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-OH, (b) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-COOH, et (c) PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂

Conclusion

A travers les résultats discutés dans ce chapitre, et qui ont permis de mettre en évidence les propriétés mécaniques, thermiques, structurales et morphologiques d'un mélange de polypropylène (PP)/copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) renforcé par de l'oxyde de graphène (GO) brut et fonctionnalisé avec des silanes (f-GO).

Tout d'abord le GO a été modifié avec deux silanes à savoir : le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). L'influence de trois systèmes de compatibilisation : (PP-g-OH, PP-g-COOH, et PP-g-NH₂) sur les propriétés des nanocomposites a également été évaluée.

Les spectroscopies IRTF, Raman et DRX ont confirmé le greffage des silanes sur le GO. L'analyse ATG a montré que les f-GO présentaient une stabilité thermique supérieure à celle de GO. D'après les essais mécaniques, le PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a montré une résistance à la traction et une rigidité plus élevées que les autres nanocomposites compatibilisés. Les résultats ATG ont indiqué d'une part que la présence des f-GO et d'agents compatibilisants a provoqué une amélioration drastique de la stabilité thermique. D'autre part les analyses DSC ont révélé que l'ajout des nanoparticules de GO et de f-GO a conduit à une augmentation des températures de fusion et de cristallisation du PP, ainsi que du degré de cristallinité. De plus les diagrammes DRX ont révélé la formation de nanocomposites intercalés-déaminés et la promotion des cristaux de la phase β du PP pour les échantillons contenant le PP-g-COOH et le PP-g-NH₂. Le MEB a montré que l'ajout d'agents compatibilisants réduit considérablement la taille des domaines des particules d'EVA. Enfin, tous les résultats suggèrent que les nanoparticules de GO améliorent les propriétés mécaniques et thermiques et assure une bonne résistance à la traction du mélange PP/EVA.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, des nanocomposites polypropylène/copolymère éthylène-acétate de vinyle/oxyde de graphène (PP/EVA/GO) ont été préparés par la méthode de mélange à l'état fondu afin d'étudier l'influence de la fonctionnalisation de surface du GO et des compatibilisants sur les propriétés et mécaniques, thermiques, structurales et morphologiques. La fonctionnalisation du GO a été réalisée par une réaction de silanisation en utilisant deux agents de couplage silane, à savoir : le γ -glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) et le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS).

La spectroscopie IRTF a confirmé les réactions de silanisation entre les molécules de silane et les groupes fonctionnels ancrés sur la surface du GO. Les mesures de la spectroscopie Raman, la DRX et les analyses ATG ont clairement révélé la réussite de la fonctionnalisation du GO par les silanes. Le mélange PP/EVA contenant du GO et f-GO préparé par la méthode des mélanges maitres à l'état fondu en présence de trois agents compatibilisant à savoir : le polypropylène greffé fonction alcool (PP-g-OH), polypropylène greffé fonction acide carboxylique (PP-g-COOH) et polypropylène greffé fonction amine (PP-g-NH₂) ont également été étudiés. Les résultats des propriétés mécaniques ont suggéré que l'addition de nanoparticules a entraîné une augmentation de la contrainte à la traction et de la rigidité par rapport au mélange PP/EVA pur. L'amélioration était plus prononcée en présence des f-GO et des agents compatibilisants.

Le système nanocomposite préparé avec la combinaison GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a favorisé une interaction adéquate entre les nanoparticules et la phase polymère. En conséquence, le nanocomposite PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a affiché une résistance et une rigidité plus élevées que celles des autres nanocomposites compatibilisés. Cependant, la présence de nanocharges et d'agents compatibilisants semble compromettre à la fois la déformabilité et les propriétés de résistance au choc des nanocomposites.

Les tests ATG des nanocomposites ont montré que l'incorporation des f-GO et des compatibilisants contribue à l'amélioration de la stabilité thermique du mélange PP/EVA. Les résultats DSC ont révélé que les valeurs de la température de fusion, la température de cristallisation et le degré de cristallinité des échantillons compatibilisés ont augmenté par rapport à celles du mélange vierge ou des systèmes nanocomposites sans agents compatibilisants.

Les analyses DRX ont indiqué la formation réussie de structures intercalées-déaminées, et la formation de la phase β -PP dans les nanocomposites compatibilisés avec le PP-g-COOH et le PP-g-NH₂.

Les observations MEB de la surface fracturée ont révélé une morphologie de systèmes biphasés d'un mélange non miscible, de plus, une nette réduction de la taille des domaines dispersés d'EVA s a été observée en présence du compatibilisant.

RESUMÉ

Les nanocomposites PP renforcés par du caoutchouc et présentant des propriétés thermiques et une résistance à la traction souhaitables ont trouvé des applications dans les industries de l'automobile et de l'emballage. Cette étude porte sur les propriétés mécaniques, thermiques, structurales et morphologiques d'un mélange de polypropylène (PP)/copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) renforcé par de l'oxyde de graphène (GO) brut et fonctionnalisé avec des silanes (f-GO). Le GO a été modifié avec deux silanes à savoir: le γ -glycidoxypolytriméthoxysilane (GPTMS) et le γ -mercaptopropyltriméthoxysilane (MPTMS). L'influence de trois systèmes de compatibilisation : (PP-g-OH, PP-g-COOH, et PP-g-NH₂) sur les propriétés des composites a également été évaluée. La spectroscopie infrarouge à transformée (IRTF), les mesures de spectroscopie Raman, et la diffraction des rayons X (DRX) ont apporté la preuve du greffage des silanes sur le GO. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que les f-GO présentaient une stabilité thermique supérieure à celle de GO. D'après les essais mécaniques, le PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ a montré une résistance à la traction et une rigidité plus élevées que les autres nanocomposites compatibilisés. Les résultats ATG ont indiqué que la présence des f-GO et d'agents compatibilisants a provoqué une amélioration drastique de la stabilité thermique. Les analyses DSC ont révélé que l'ajout des nanoparticules de GO et de f-GO a conduit à une augmentation des températures de fusion et de cristallisation du PP, ainsi que du degré de cristallinité. Les diagrammes DRX ont révélé la formation de nanocomposites intercalés-délamérés et la promotion des cristaux de la phase β du PP pour les échantillons contenant le PP-g-COOH et le PP-g-NH₂. La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que l'ajout d'agents compatibilisants réduit considérablement la taille des domaines des particules d'EVA. Tous les résultats suggèrent que les nanoparticules de GO améliorent les propriétés mécaniques et thermiques du mélange PP/EVA.

Mots clés: nanocomposites; mélange polypropylène/copolymère éthylène- vinyle acétate; oxyde de graphène; modification de surface; compatibilisation.

ABSTRACT

Rubber toughened PP nanocomposites with desirable thermal properties and tensile strength found applications in automotive and packaging industries. This study focuses on the properties of mechanical, thermal, structural, and morphological properties of polypropylene (PP)/ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) blend reinforced with graphene oxide (GO) and silane functionalized GO (f-GO). GO was modified with two silanes: γ -glycidoxypolytrimethoxysilane (GPTMS) and γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS). The influence of three compatibilizer systems: (PP-g-OH, PP-g-COOH, and PP-g-NH₂) on the properties of the composites was also evaluated. The structure and thermal behaviour of GO and f-GO were comparatively studied for the first time. The attenuated total reflectance Fourier transform infrared (ATR-FTIR), Raman spectroscopy measurements, and X-ray diffraction (XRD) brought evidence for the successful interactions of silanes with GO. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that f-GO exhibited higher thermal stability compared to GO. According to the mechanical analysis, PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ displayed higher Tensile strength and stiffness than the other compatibilized nanocomposites. TGA results indicated that the presence of both f-GO and compatibilizers caused a drastic improvement in the thermal stability. DSC analyses revealed that the addition of nanoparticles led to an increase in PP melting and crystallization temperatures, as well as the degree of crystallinity. XRD patterns revealed the formation of intercalated-delaminated nanocomposites and the promotion of β -phase crystals of PP for the samples containing PP-g-COOH and PP-g-NH₂. The scanning electron microscopy (SEM) showed that the addition of compatibilizers drastically reduces the domain size of the EVA particles. All results suggest that GO nanoparticles enhance the mechanical and thermal properties of PP/EVA blend.

Keywords: nanocomposites; polypropylene/ethylene-vinyl acetate copolymer blend; graphene oxide; surface modification; compatibilization.

المخلص

وجدت مركبات النانو PP المقواة بالمطاط ذات الخصائص الحرارية المرغوبة وقوة الشد (TS) تطبيقات في صناعات السيارات والتعبئة والتغليف. صناعة السيارات والتعبئة والتغليف. تركز هذه الدراسة على الخصائص الميكانيكية والحرارية والهيكلية والمورفولوجية لمزيج من البولي بروبيلين (PP)/إيثيلين فينيل أسيتات (EVA) كوبوليمر مقوى بأكسيد الجرافين (GO) والسيلان. (GO) و GO وظيفية (f-GO). تم تعديل GO باستخدام سيلانيتين: γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (MPTMS) و γ -mercaptopropyltrimethoxysilane (GPTMS). تم أيضاً تقييم تأثير ثلاثة أنظمة توافق: (PP-g-OH و PP-g-COOH و PP-g-NH₂) على خصائص المركبات. قدم الانعكاس الكلي لتحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، وقياسات رامان الطيفي، وحيود الأشعة السينية (XRD) دليلاً على تفاعلات silane الناجحة مع GO. أظهر التحليل الحراري الوزني (TGA) أن f-GO أظهر ثباتاً حرارياً أعلى من GO. وفقاً للتحليل الميكانيكي، أظهر PP/EVA/GPTMS-GO/PP-g-NH₂ أعلى TS وصلابة من المركبات النانوية الأخرى المتوافقة. أشارت نتائج ATG إلى أن وجود f-GO والموافقات تسبب في تحسن كبير في الاستقرار الحراري. كشفت تحليلات DSC أن إضافة الجسيمات النانوية أدت إلى زيادة درجات حرارة الانصهار والتبلور لـ PP، وكذلك زيادة في معامل الانكسار لـ PP، وكذلك درجة التبلور. كشفت أنماط XRD عن تكوين مركبات نانوية مفصولة مقحمة وتعزيز بلورات طور من PP للعينات التي تحتوي على الجسيمات PP-g-COOH و PP-g-NH₂. أظهر الفحص المجهر الإلكتروني (SEM) المسح المجهر الإلكتروني أن إضافة عوامل التوافق تقلل بشكل كبير من حجم مجال جسيمات EVA. تشير جميع النتائج إلى أن الجسيمات النانوية GO تعمل على تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية لمزيج PP/EVA.

الكلمات المفتاحية: مركبات نانوية؛ مزيج البولي بروبيلين/الإيثيلين - فينيل أسيتات ؛ أكسيد الجرافين؛ تعديل السطح التوافق.