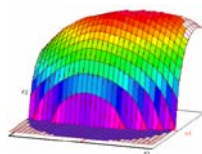




Année Universitaire : 2014-2015



Master Sciences et Techniques CAC Agiq

**Chimiométrie et Analyse Chimique : Application à la gestion
industrielle de la qualité**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

**Développement de matériaux nanocomposites à
base de l'oxyde de graphène et de graphène**

Présenté par:

JERMOUNI Chaymae

Encadré par:

Dr. QAISS Abouelkacem et Dr. BOUHFID Rachid (MASCiR)

Pr. EL Houssine ALILOU (FST de Fès)

Soutenu Le 23 Juin 2015 devant le jury composé de :

- Pr. EL Houssine ALILOU
- Pr. Adiba KANDRI RODI
- Pr. Hicham CHTIOUI

Stage effectué à : MASCiR -RABAT

Remerciements

Il m'est agréable de m'acquitter d'une dette de reconnaissance auprès de toutes les personnes qui m'ont soutenu et qui sont intervenues dans la réussite de ce projet de fin d'étude.

Au terme de mon stage de fin d'étude, j'exprime mes remerciements à **Dr. QAISS Abouelkacem** et **Dr. BOUHFID Rachid** mes encadrants de stage, pour m'avoir donné l'opportunité de passer ce stage, et pour leurs directives et conduites dont ils m'avaient épargné à chaque fois qu'ils étaient sollicités.

Ma gratitude s'adresse également à **Pr. ALILOU** pour son encadrement pédagogique très consistant ainsi que pour l'intérêt avec lequel il a suivi la progression de mon travail, pour ses conseils efficaces et ses judicieuses directives tout au long de ma période de projet.

Merci aux membres de jury et à tous le corps professoral de la FST et à toute l'équipe composite et nanocomposite qui ont contribué directement ou indirectement à l'aboutissement de mon projet.

Enfin, je ne peux pas clore cette page de remerciements sans évoquer mes parents, mes proches et tous ceux avec qui, de près ou de loin, j'ai passé ces dernières années, je leur suis très redevable.

Merci

Dédicace

A ma mère à mon père, symbole de l'affection, qui m'ont toujours soutenu, accordé leur amour et leurs attentions. Qu'ils veuillent me pardonner pour leurs sacrifices.

A mes sœurs pour leur dévouement et encouragement.

Aux membres de ma famille et à tous mes professeurs et mes amies.

Veillez accepter ici l'hommage de ma gratitude, si grande qu'elle puisse Être, ne sera jamais à la hauteur de votre éloquence et de votre dévouement.

Chaymae JERMOUNI

Table des matières

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : Présentation du contexte de travail

1. Introduction 3

2. MAScIR 3

 2.1. Présentation 3

 2.2. Plateformes technologiques 3

 2.3. Fiche signalétique de MAScIR 4

3. Organigramme de MAScIR..... 4

**4. Plateforme d'accueil : nanomatériaux et nanotechnologies-
INANOTECH-**..... 6

 4.1. Présentation 6

 4.2. Composites et nanocomposites 6

 4.3. Matériaux et nanomatériaux 6

 4.4. Optique et photonique..... 6

 4.5. Valorisation des ressources naturelles du Maroc 7

5. Conclusion..... 7

Chapitre 2 : Définition de la problématique et du plan d'action

1. Introduction 8

2. Mise au point de la problématique..... 8

3. Définition du projet 8

4. La démarche d'étude 9

5. Plan d'action du projet..... 9

6. Conclusion..... 11

Chapitre 3: Etude bibliographique

1. Introduction	12
2. Les matériaux composites	12
3. Les nanocomposites et leur différence avec les composites classiques	13
4. Classification des nanocomposites	13
4.1. Les nanocomposites à matrice métallique	13
4.2. Les nanocomposites à matrice céramique	13
4.3. Les nanocomposites à matrice organique	14
5. Le graphite	14
6. Le graphène	16
7. Les voies de synthèse du graphène	17
7.1. Synthèse de feuillets de haute qualité	17
7.2. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite	18
7.3. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphite	19
8. Caractérisation de l'oxyde de graphène et de graphène	20
8.1. Présentation	20
8.2. Propriétés structurales	20
9. Caractérisation des nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN	21
9.1. Propriétés mécaniques	21
9.2. Propriétés rhéologiques	21
10. Conclusion	21

Chapitre 4: Développement de matériaux nanocomposites à base d'oxyde de graphène et de graphène

1. Introduction	22
2. Présentation de l'étude expérimentale	22
3. Matériaux de base	22
3.1. Choix de la matrice polymère	22
3.2. Graphite naturel	23

4. Préparation des nanocharges : L'oxyde de graphène et le graphène..	24
4.1. La préparation de l'oxyde de graphène.....	24
4.2. Préparation de graphène	25
5. Caractérisation des nanocharges : Propriétés structurales	26
5.1. Diffraction des rayons X	26
5.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier IRTF	28
6. Préparation des nanocomposites à base d'oxyde de graphène et de graphène	29
6.1. Préparation des Master-Batch ou les mélanges-maîtres	29
6.2. Préparation des nanocomposites.....	31
7. Caractérisation des nanocomposites.....	32
7.1. Propriétés mécaniques	32
7.2. Propriétés rhéologiques	35
7.2.1. Rhéologie à l'état fondu.....	35
7.2.2. Rhéologie à l'état solide RSA	39
7.2.3. Essai de torsion.....	40
8. Conclusion.....	42
 Conclusion et perspectives	 43
Références	44

Liste des figures

<i>Fig.1. 1 : Plateformes de la fondation MAScIR</i>	4
<i>Fig.1. 2 : Organigramme de MAScIR</i>	5
<i>Fig.2. 1 : La démarche d'étude</i>	9
<i>Fig.2. 2 : Diagramme Gant du projet</i>	10
<i>Fig.3. 1 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçante</i> .	14
<i>Fig.3. 2 : Structure moléculaire du graphite et diamant</i>	15
<i>Fig.3. 3 : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène</i>	17
<i>Fig.3. 4 : Représentation schématique des étapes de transfert sur substrat d'un film de graphène synthétisé sur substrat de cuivre par CVD</i>	18
<i>Fig.3. 5 : Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène</i>	19
<i>Fig.3. 6 : Mécanisme de la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine</i>	20
<i>Fig.4. 1 : Schéma de la Préparation de l'oxyde de graphène</i>	24
<i>Fig.4. 2 : Feuillet d'Oxyde de graphène</i>	25
<i>Fig.4. 3 : Schéma de préparation des nanofeuillets de graphène</i>	25
<i>Fig.4. 4 : Diagrammes de DRX de graphite naturel, l'oxyde de graphite (GO) et les nanofeuillets d'oxyde de graphène (GOn)</i>	27
<i>Fig.4. 5 : Diagrammes de DRX de graphite naturel, l'oxyde de graphite (GO) et les nanofeuillets de graphène</i>	27
<i>Fig.4. 6 : Diffractomètre</i>	28
<i>Fig.4. 7 : Spectre FTIR de GNs et GOn</i>	29
<i>Fig.4. 8 : spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier</i>	29
<i>Fig.4. 9 : Préparation du master batch PVDF/GOn</i>	30
<i>Fig.4. 10 : Préparation du master batch PVDF/GN</i>	30
<i>Fig.4. 11 : Schématisation de la Préparation des nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN</i>	32
<i>Fig.4. 12 : Micro extrudeuse et Presse CARVER</i>	32
<i>Fig.4. 13 : Appareil pour l'essai de traction « Instron »</i>	33
<i>Fig.4. 14 : Module de Young vs la fraction massique de GOn/GNs</i>	34
<i>Fig.4. 15 : La déformation en fonction de la fraction massique de GOn/GN</i>	35
<i>Fig.4. 16 : G' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GOn</i>	36

Liste des figures

<i>Fig.4. 17 : G' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GN.....</i>	<i>37</i>
<i>Fig.4. 18 : G'' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GOn.....</i>	<i>37</i>
<i>Fig.4. 19 : G'' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GN.....</i>	<i>38</i>
<i>Fig.4. 20 : La viscosité complexe (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn.....</i>	<i>38</i>
<i>Fig.4. 21 : La viscosité complexe (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GN.....</i>	<i>39</i>
<i>Fig.4. 22 : Module élastique (MPa.) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn.....</i>	<i>40</i>
<i>Fig.4. 23 : Module élastique (MPa.) en fonction de la fréquence F (Hz) de GN.....</i>	<i>40</i>
<i>Fig.4. 24 : Module élastique (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn.....</i>	<i>41</i>
<i>Fig.4. 25 : Module élastique (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) pour de GN.....</i>	<i>41</i>

Liste des Tableaux

<i>Tab.1. 1 : Fiche signalétique de MAScIR.....</i>	<i>4</i>
<i>Tab.2. 1 : Définition du projet.....</i>	<i>9</i>
<i>Tab.2. 2 : Planning du projet</i>	<i>10</i>
<i>Tab.3. 1 : Caractéristiques du graphite et diamant</i>	<i>15</i>
<i>Tab.4. 1 : Les caractéristiques physiques du PVDF utilisé dans cette étude.....</i>	<i>23</i>
<i>Tab.4. 2 : Les caractéristiques physiques du graphite.....</i>	<i>23</i>
<i>Tab.4. 3: Présentation des produits chimiques de base</i>	<i>23</i>
<i>Tab.4. 4 : Teneur en poids de MB et de PVDF</i>	<i>31</i>
<i>Tab.4. 5 : résumé de pourcentage d'augmentation de module de Young en fonction (E).....</i>	<i>34</i>

Glossaire

D

DMF	N;N-DiMethylFormamide
DRX	Diffraction des Rayons-X

G

G'	Module Elastique
G''	Module Visqueux
GN	Graphène
GO	Oxyde de Graphite
GOn	Oxyde de Graphène

H

H ₂ SO ₄	Acide Sulfurique
--------------------------------	------------------

I

INANOTECH	Nanomatériaux et Nanotechnologies
ISO	International Organization for Standardization
IRFT	Infrarouge à Transformé de Fourier

K

KMnO ₄	Permanganate de Potassium
-------------------	---------------------------

M

MASCIR	Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research
MMC	Composites à Matrice Métallique

N

NFG	Nanofeuillet de Graphène
NMP	N-methyl-2-Pyrrolidone
(N ₂ H ₄ , H ₂ O)	Hydrate d'Hydrazine

P

PVDF	PolyFluorure de Vinylidène
------	----------------------------

Q

QQOQCP Quoi Qui Ou Quand Comment Pourquoi

R

RSA Rhéologie à l'Etat solide

S

SiC Carbure de Silicium

U

UV Ultra-Violet

Introduction générale

Le processus de réforme économique durable et global constitue la condition essentielle pour qu'un pays en développement puisse s'engager dans la voie de la croissance économique et de la création de richesses. Les taux de cette croissance sont largement déterminés par le nombre de chercheurs dans le domaine scientifique et le degré de leur interaction avec l'environnement. Il est clair, alors, que toute réforme économique doit se baser sur la recherche scientifique comme un pilier de développement économique. [1]

La recherche scientifique est d'une grande utilité, grâce aux connaissances qu'elle génère, elle contribue au développement des méthodes et de conception des produits pouvant être utiles ou nécessaires à l'essor de l'économie.

Consciente de l'importance de la recherche scientifique, la fondation MAScIR vise à promouvoir l'excellence dans la recherche appliquée et la technologie, pour le développement d'une économie fondée sur la connaissance au Maroc, grâce à ses services de recherche et développement offerts à ses partenaires et clients.

Dans ce contexte s'inscrit mon projet de fin d'étude, qui étudie l'effet de l'incorporation des nanofeuillets du graphène et de l'oxyde du graphène sur les propriétés mécaniques et rhéologiques de la matrice polymère. Électrique

Le présent rapport s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier est consacré à la présentation du lieu d'étude, la fondation MAScIR et les différentes plateformes au sein de MAScIR, et spécialement la plateforme nanomatériaux et nanotechnologies -INANOTECH-.

Le second est dédié à la présentation de la problématique, de la démarche suivie de l'étude et du plan d'action.

Le troisième s'agit d'un chapitre important dans l'étude, il présente une revue bibliographique sur les matériaux nanocomposites, ainsi qu'un aperçu général sur le graphène et les différentes méthodes de son obtention, puis il explicite les différentes méthodes de caractérisation du graphène et des nanocomposites.

Quand au quatrième est réservé aux résultats obtenus en termes de caractérisation des nanofeuillets de graphène, des nanofeuillets d'oxyde de graphène et des nanocomposites. Ces résultats seront interprétés et discutés.

Enfin ce mémoire est couronné par une conclusion et perspectives.

Chapitre 1 :

Présentation du contexte de travail

1. Introduction

MAScIR (Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research) est une fondation de recherche et d'innovation à caractère scientifique et technologique.

Le présent chapitre constitue un aperçu général sur l'organisme d'accueil MAScIR et une présentation abrégée de la plateforme d'accueil nanomatériaux et nanotechnologies.

2. MAScIR

2.1. Présentation

MAScIR est une fondation publique à but non lucratif qui a pour objectif la promotion de la recherche scientifique et le développement technologique en vue d'accompagner le développement du Maroc et participer au développement d'une nouvelle économie de savoir.

La Fondation se veut présenter là où les enjeux de la société l'exigent et intervient dans des domaines tels que l'énergie, l'eau, l'environnement et la santé. Outre les moyens scientifiques de pointe dont elle dispose, elle rassemble d'éminents chercheurs et ingénieurs, marocains et étrangers, œuvrant dans des domaines aussi innovants que complémentaires.

Initialement fondée en mars 2007, MAScIR est un contributeur clé du développement sur le marché de la science et la technologie au Maroc et dans la région, grâce à l'expertise et le savoir-faire de ses équipes de recherche et d'ingénieurs.

MAScIR, en partenariat avec les universités, les instituts et l'industrie, offre des innovations technologiques et crée la valeur ajoutée à ses clients.

Le siège de la Fondation est basé à Rabat Design Center, un environnement qui lui assure une infrastructure industrielle de pointe, un centre d'incubation pour les entreprises innovantes ainsi qu'une offre de formation sur site et un lien avec les universités et les instituts de formation.

2.2. Plateformes technologiques

La fondation dispose de trois plates-formes de recherche et d'innovation, contenant des équipes formées par des chercheurs, doctorants et ingénieurs marocains et étrangers.

La figure en dessous présente les plates-formes de recherche et d'innovation de MAScIR :

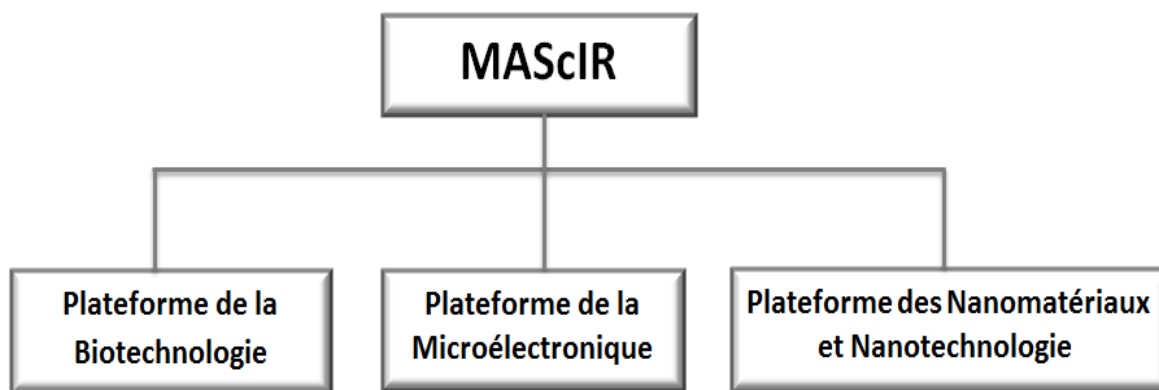


Fig.1. 1 : Plateformes de la fondation MAScIR

2.3. Fiche signalétique de MAScIR

Raison sociale	Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research
Forme juridique	Institution publique à but non lucratif
Activité	Offrir des services de développement technologique et d'innovation aux partenaires et clients, en particulier dans les domaines de l'environnement, de l'énergie, de la santé et de la valorisation des ressources naturelles Marocaines
Date de Création	Mars 2007
Adresse	Rabat Design Center, Madinat Al Irfane, Rabat
Effectif	Plus que 100 personnes
Réalisations en 2014	65 publications ; 24 brevets.

Tab.1. 1 : Fiche signalétique de MAScIR

3. Organigramme de MAScIR

La Fondation MAScIR s'organise sous 4 pôles. Cette architecture organisationnelle se présente dans la figure suivante :

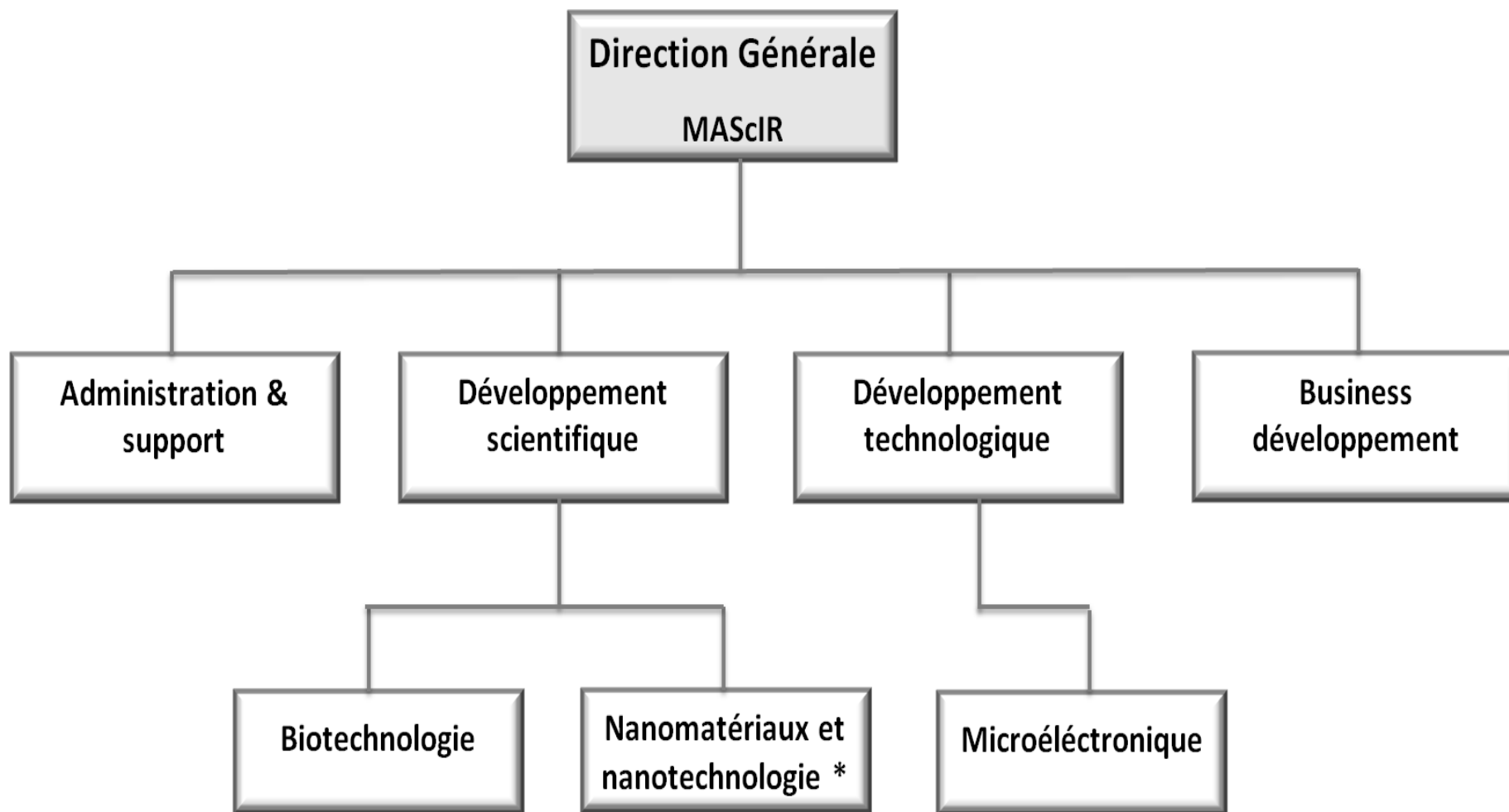


Fig.1. 2 : Organigramme de MAScIR

* : Plateforme de mon stage

4. Plateforme d'accueil : nanomatériaux et nanotechnologies- INANOTECH-

4.1. Présentation

La plateforme nanomatériaux et nanotechnologies – INANOTECH contient plusieurs équipes qui travaillent sur des différents sujets de recherche et des projets industriels.

La mission du centre consiste à concevoir, inventer et d'encourager la recherche et le développement des applications des nanotechnologies, favorisant ainsi le transfert de technologie à l'industrie afin de répondre à la demande du marché.

Cette plateforme travaille dans divers domaines, et pour cela il dispose de quatre équipes :

- Composites et nanocomposites ;
- Matériaux et nanomatériaux ;
- Optique et photonique ;
- Valorisation des ressources naturelles du Maroc (VARENA).

4.2. Composites et nanocomposites

C'est le groupe de travail avec lequel nous avons réalisé notre projet, il mène des recherches appliquées sur la fabrication, la transformation et le prototypage de matériaux composites et nanocomposites pour les applications automobiles et aéronautiques, les emballages alimentaires et textiles high-tech.

4.3. Matériaux et nanomatériaux

L'équipe des matériaux et nanomatériaux travaille sur la recherche innovatrice axée sur la fabrication de matériaux magnétiques multifonctionnels et piézo-électrique.

Ce groupe travaille sur la synthèse des ferrites spinelles simples et dopés (métaux de transition, terres rares, ...), des semi-conducteurs magnétiques dilués DMS, et des couches minces.

4.4. Optique et photonique

Cette équipe travaille sur la promotion de l'innovation par la recherche dans le domaine photonique. Les chercheurs procèdent actuellement à la recherche dans le domaine biomédical photonique, et cible la recherche dans le domaine de stratégie de l'énergie, de l'électronique grand public et de la défense.

4.5. Valorisation des ressources naturelles du Maroc

Une équipe multifonctionnelle travaille sur la valorisation des ressources naturelles marocaines en soutenant l'industrie marocaine à la mise en œuvre des programmes de recherche et développement (R & D) axés sur la valorisation des produits industriels.

5. Conclusion

La fondation MAScIR, est la première infrastructure physique et technologique de ressources humaines de haute qualité dans les domaines de la nanotechnologie, la biotechnologie et la microélectronique, elle constitue un pôle d'excellence dans les domaines précités, et ce pour attirer les investisseurs étrangers et favoriser l'incubation d'entreprises innovantes,

Après avoir présenté la fondation MAScIR et la plateforme technologique INANOTECH. Le prochain chapitre sera consacré à la définition de la problématique et du plan d'action.

Chapitre 2 :
**Définition de la problématique et du
plan d'action**

1. Introduction

Obtenir les résultats attendus et répondre aux problématiques, sont les atouts principaux de toute démarche efficace permettant d'obtenir des résultats tangibles. Le but de ce chapitre est de présenter la problématique, la démarche suivie et le plan d'action.

2. Mise au point de la problématique

La définition de la problématique est une étape primordiale, elle permet de bien comprendre le problème, afin de bien mener le projet et trouver les résultats escomptés.

La problématique de notre projet de fin d'étude peut être résumée dans l'amélioration des propriétés des nanocomposites avec un faible taux de la charge. Les améliorations obtenues au niveau des propriétés des nanocomposites peuvent élargir le champ d'application des polymères thermoplastiques dans les domaines industriels, et pour élargir lesdits champs, il est primordial de penser à des méthodes pour améliorer ses propriétés.

Les défis à atteindre est de trouver la bonne méthode pour la production de grandes quantités de l'oxyde de graphène et de graphène avec une qualité structurale élevée, et leur incorporation dans la matrice polymère (PVDF), pour fabriquer des nanocomposites multifonctionnels avec un taux de chargement très bas, ainsi la distribution et dispersion de ces deux nanocharges dans le polymère doit être homogène, et l'obtention d'un degré élevé d'interaction entre les nanocharges et les chaînes macromoléculaires, parce que le graphène et l'oxyde de graphène ont une forte tendance à s'agglomérer ou à se réorganiser en structure de graphite en raison de lien fort des liaisons de van der Waals.

3. Définition du projet

Toute étude d'analyse implique en effet une phase préalable de « questionnement systématique et exhaustif » qui permet le cadrage de ladite étude. La méthode QQQCP [2] permet d'avoir toutes les dimensions de l'étude et les informations élémentaires suffisantes pour identifier ses aspects essentiels.

Le tableau ci-dessous donne un bref aperçu sur mon projet de fin d'études :

QOOQCP	
Quoi	Activité : Amélioration des propriétés mécaniques et rhéologiques du PVDF ; Produit : Matériauxnanocomposites ; Service : Composites et Nanocomposites ;
Qui	Equipe de recherche : Composites et nanocomposites
Où	Plateforme INANOTECH (MAScIR)
Quand	01/2/2015 au 31/05/2015
Comment	Ajout d'une charge à base de l'oxyde de graphène et du graphène.
Pourquoi	Obtention des nanocomposites à hautes performances. (Propriétés mécaniques et rhéologiques élevées)

Tab.2. 1 : Définition du projet

4. La démarche d'étude

Pour aborder la problématique précitée, notre démarche d'étude s'appuie sur l'obtention du graphène via le graphite par voie chimique et son utilisation comme nanocharge pour le renforcement du polymère PVDF.

Le schéma suivant présente la démarche générale d'étude adoptée :

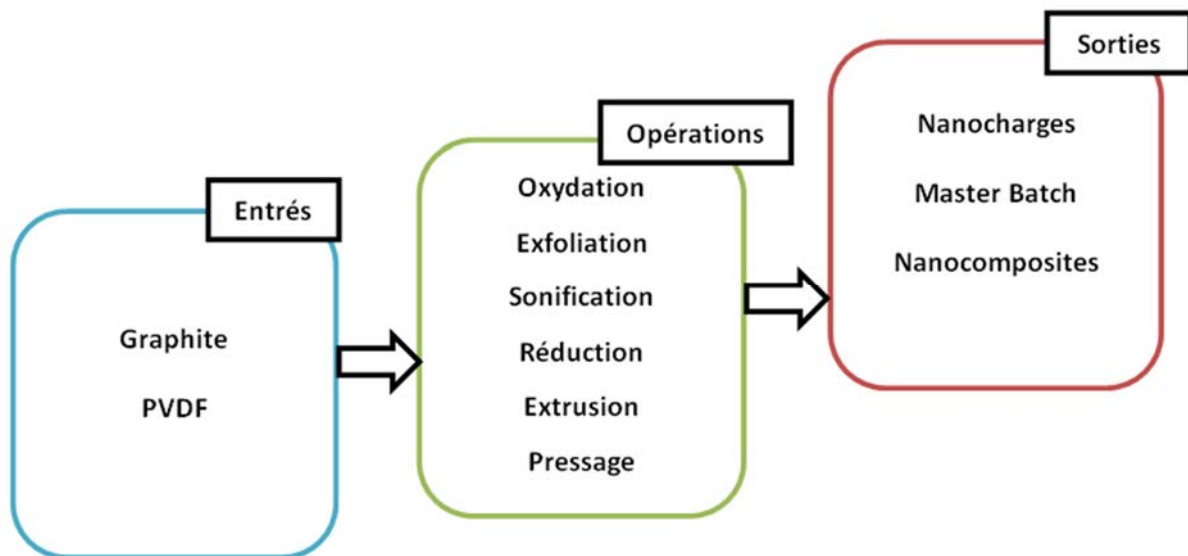


Fig.2. 1 : La démarche d'étude

5. Plan d'action du projet

Afin de bien mener l'étude, nous avons élaboré un plan d'action en tenant compte du temps alloué pour ce projet.

Le tableau ci-dessus présente le planning détaillé du projet :

Définition de la problématique et du plan d'action

	Tâche	Prédécesseur	Durée (j)	Date de début	Date de fin
Phase 1	Phase d'intégration et définition du thème de projet		15	02/02/15	20/02/15
	A	Visite des laboratoires		02/02/15	06/02/15
	B	Formation sur les consignes de sécurité appliquées à MAScIR	A	09/02/15	13/02/15
	C	Formation sur les modes opératoires des différents appareils	B	16/02/15	20/02/15
Phase 2	Recueil des informations		15	23/02/15	13/03/15
	D	Etude bibliographique sur le graphite	C	23/02/15	27/02/15
	E	Etude bibliographique sur les méthodes d'obtention de la nanocharge	D	02/03/15	06/03/15
	F	Etude bibliographique sur les polymères et les méthodes de caractérisation des matériaux	E	09/03/15	13/03/15
Phase 3	Synthèse du nanocomposite PVDF/GNs et PVDF/GO		35	16/03/15	01/05/15
	G	Synthèse d'oxyde de graphène et graphène	F	16/03/15	27/03/15
	H	Caractérisation des nanocharges	G	30/03/15	10/04/15
	I	Identification du polymère compatible avec les nanocharges	H	13/04/15	14/04/15
	J	Synthèse des nanocomposites PVDF/GNs et PVDF/GO	I	15/04/15	01/05/15
Phase 4	Résultats et interprétation		20	04/05/15	29/05/15
	K	Caractérisation des nanocomposites	J	04/05/15	29/05/15

Tab.2. 2 : Planning du projet

La figure suivante représente le digramme Gant [3] du projet :

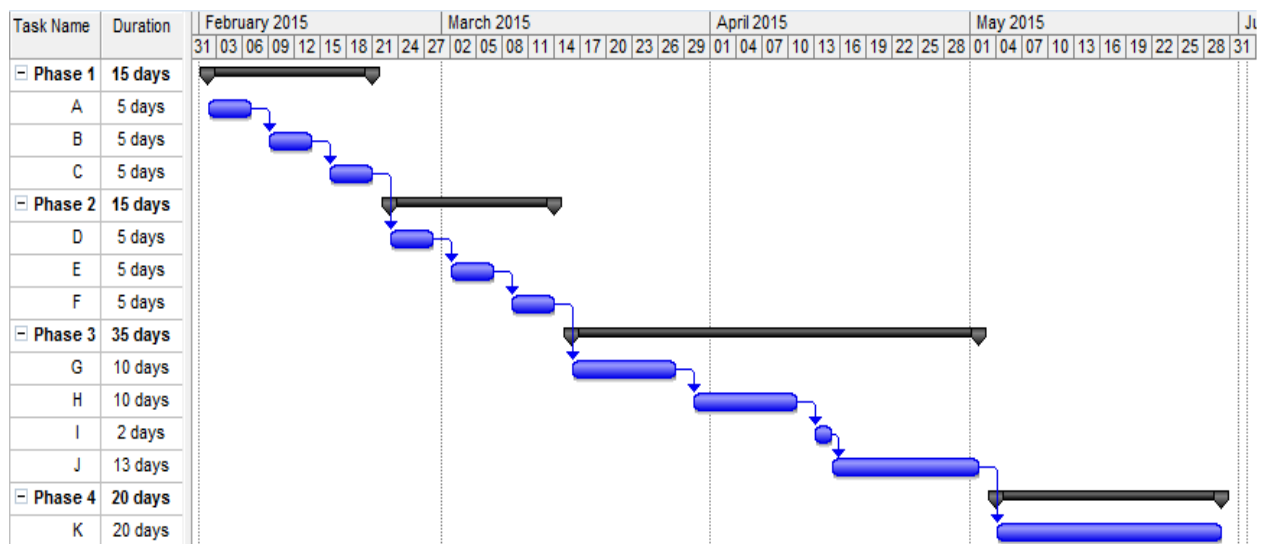


Fig.2. 2 : diagramme Gant du projet

6. Conclusion

La bonne définition de chaque projet d'étude et de son plan d'action est un tremplin pour la réussite de l'étude. En effet, dans ce chapitre nous avons présenté la problématique de notre étude ainsi que la démarche adoptée et le plan d'action.

Chapitre 3 :

Etude bibliographique

1. Introduction

Ce chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les matériaux composites et les matériaux nanocomposites en mettant en avant les intérêts de cette nouvelle classe de matériau.

L'obtention du graphène à partir du graphite et son utilisation comme renfort pour les matrices polymères et les techniques de synthèse et de caractérisation des nanocomposites polymères seront également présentées dans ce chapitre.

2. Les matériaux composites

Le matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément.

Les matériaux composites sont composés d'une matrice organique-polymère thermodurcissable ou thermoplastique et d'une structure de renfort pouvant se présenter sous forme de particules, de mats, de fibres courtes, longues ou continues. Les renforts les plus couramment utilisés sont les fibres, généralement de verre, de carbone ou d'aramide.

Suivant les caractéristiques de la matrice et des renforts, on distingue généralement deux grandes familles : les composites de grande diffusion, peu onéreux, qui occupent une large part du marché et les composites à hautes performances. Ces derniers, généralement renforcés de fibres continues de carbone ou d'aramide, sont réservés à des secteurs de forte valeur ajoutée : aéronautique, médical, sports et loisirs.

Les polymères thermodurcissables sont mis en forme par chauffage lors d'une transformation irréversible. Les principales résines thermodurcissables sont les polyesters insaturés, très largement utilisés, les résines époxydes et les résines phénoliques. Tandis que les polymères thermoplastiques durcissent au cours du refroidissement. Le processus de transformation chimique qui les fabrique est réversible. Les principales résines thermoplastiques utilisées dans les composites sont le polypropylène, les polyamides et le polyéther-éther-cétone. [4-5]

3. Les nanocomposites et leur différence avec les composites classiques

Les nanocomposites constituent une classe de matériaux à part entière. En effet bien qu'ils aient la même composition que les composites classiques, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre.

Les composites avec des renforts micrométriques ont montré certaines de leurs limites. Le premier intérêt réside dans la surface inter-faciale entre les nano-charges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Leurs propriétés résultent de compromis : l'amélioration de la résistance, par exemple, se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique.

Les nanocomposites peuvent pallier à certaines de ces limites et présentent des avantages face aux composites classiques à renforts micrométriques.

4. Classification des nanocomposites

On peut appliquer la classification classique des nanocomposites suivant la nature de la matrice, dans l'ordre croissant de la température d'utilisation. Les matériaux composites à matrice organique ne peuvent être utilisés que dans un domaine de températures ne dépassant pas 200 à 300°C, alors que les autres types de composites sont utilisés au-delà : jusqu'à 600 degrés pour une matrice métallique et jusqu'à 1000 degrés pour une matrice céramique.

4.1. Les nanocomposites à matrice métallique

Dont certains procédés de fabrication s'inspirent de la métallurgie des poudres. Les particules de seconde phase peuvent être des oxydes, borures, carbures, nitrures. Les composites à matrice métallique encore appelés MMCs se sont développés grâce à la facilité et à la maîtrise des procédés de fabrication ainsi qu'à leur faible coût.

4.2. Les nanocomposites à matrice céramique

Ils sont utilisés pour des applications à plus haute température comme des oxydes, carbures ou nitrures. L'utilisation des céramiques est limitée notamment par leur ténacité à rupture, leur résistance à la fatigue et aux chocs thermiques. Pour résoudre ces problèmes, l'incorporation d'une seconde phase ductile dans la matrice céramique est une solution.

4.3. Les nanocomposites à matrice organique

Aussi appelés composites à matrice polymère, ils sont sûrement les plus développés du fait de l'importance commerciale de ces derniers et de la maîtrise (coût et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication. Ils sont constitués d'une matrice constituée d'un matériau polymère, La deuxième phase qui est dispersée dans la matrice, est de dimensions nanométriques.

Il est très connu que les nanocomposites à base des nanocharges carboniques et ceux à base d'argiles sont les plus étudiés et les plus répondus dans le domaine industriel. La petite taille de cette phase conduit à des propriétés uniques. En raison de la taille nanométrique de la phase de renfort, l'interface est significativement plus élevée que dans les composites classiques.

La figure suivante présente la classification des nanocomposites polymères selon le type de la charge renforçante : [6-8]

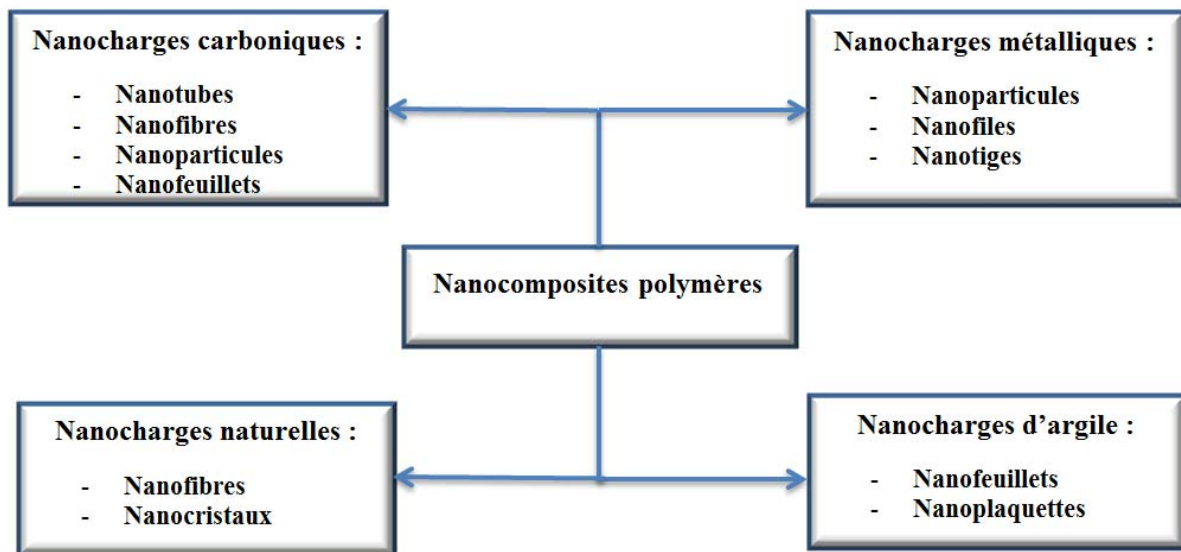


Fig.3. 1 : Classification des nanocomposites polymères selon le type de la nanocharge renforçante

5. Le graphite

Le graphite est l'un des deux minéraux naturels composés uniquement de l'élément carbone (C), l'autre étant diamant. Bien que le graphite et le diamant aient la même composition chimique, elles diffèrent considérablement dans leur agencement interne d'atomes de carbone. Un cristal de diamant contient un cadre tétraédrique solide d'atomes de carbone donc c'est l'une des substances les plus dures sur terre.

En revanche, le graphite a une structure hexagonale compacte entièrement basée sur le carbone, formé de couches empilées, faiblement liés composées d'anneaux hexagonaux interconnectés d'atomes de carbone qui en fait l'un des matériaux les plus doux connus, encore sa structure cyclique liée peut être utilisé comme une source de force (Perkins, 2002). Ces différences structurelles fondamentales reflètent les conditions de température et de pression inférieurs en vertu de laquelle le graphite formé rapport à diamant.

Une comparaison de la structure moléculaire du graphite et du diamant est présentée dans la figure ci-dessous :

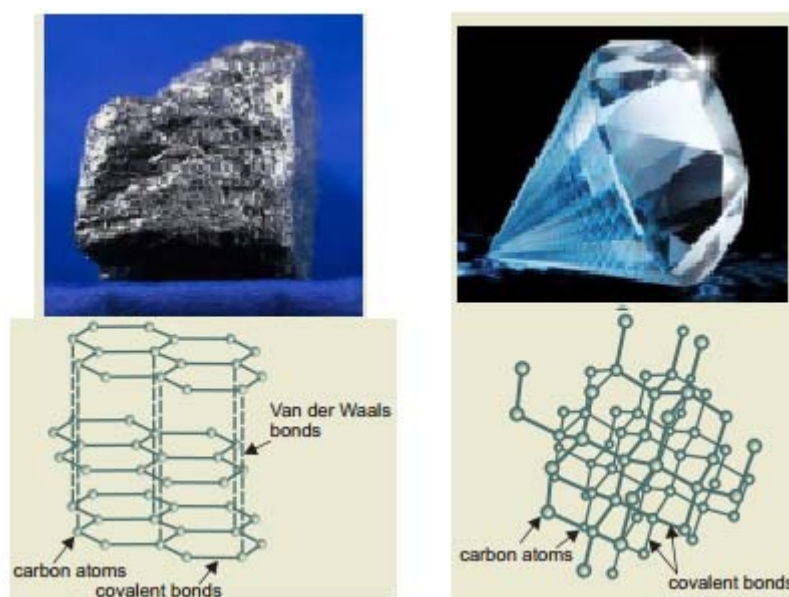


Fig.3. 2 : Structure moléculaire du graphite et diamant

Dans le graphite, chaque atome de carbone a adopté la configuration sp^2 , à savoir que les électrons de cœur du carbone (1s), qui ne servent pas aux liaisons ne sont pas perturbés ; donc l'hybridation ne concerne que les électrons 2s et 2p. Le tableau suivant donne un aperçu sur quelques propriétés du graphite et du diamant :

Graphite	Diamant
<i>Doux</i>	<i>Dur</i>
<i>Sale à toucher</i>	<i>Propre à toucher</i>
<i>Bon conducteur électrique</i>	<i>Non-conducteur</i>
<i>Lubrifiant</i>	<i>abrasif</i>
<i>Opaque</i>	<i>Transparent</i>
<i>Valeur : Centaines de dollars par tonne</i>	<i>Millions de dollars par tonne</i>

Tab.3. 1 : Caractéristiques du graphite et diamant

Cette hybridation permet la formation de plans où les atomes de carbone sont disposés en « nid d'abeille », un tel plan isolé est appelé graphène, et l'empilement de ces plans suivant la structure hexagonale compacte constitue le graphite.[9-10]

1. Le graphène

Le graphène est produit à partir du graphite, qui est en fait une succession de milliards de couches de graphène. Ce dernier se présente comme un feuillet monocouche bidimensionnelle, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (celle de l'atome de carbone, son seul constituant). Des propriétés physiques inédites sont associées à la structure en feuillet monocouche du graphène : les scientifiques le décrivent comme étant le matériau le plus fin et l'un des plus résistants connu à ce jour et il a suscité un intérêt vaste ces dernières années et considéré comme le matériau le plus étudié.

Au sein du graphite les plans sont séparés les uns des autres par une distance de 3.4 Å. Les interactions de van der Waals entre les feuillets sont faibles mais il est cependant difficile d'exfolier les différents plans jusqu'à obtenir une monocouche. Obtenir du graphène à partir de graphite revient donc à trouver un moyen de minimiser les interactions de van der Waals. [11-14]

Le graphène a été utilisé comme nanocharge, et aussi il est l'élément structurel de base des variétés allotropiques. Il peut être enveloppé pour former des fullerènes de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 1D. Il a une grande surface spécifique théorique, haute résistance mécanique et le module de Young, (~ 50 GPa), conductivité thermique (à 27 ° C) (~ 5000 W / m), et il a une grande transmission optique, et cette bonne électrique conductivité mérite l'attention pour beaucoup d'applications. Une de ces applications intéressantes de GN est l'obtention de polymère / GNs nanocomposite. [15-16]

La structure de graphène est exempt de défauts, à tous les atomes du même genre, reliés entre eux par des liens forts et souples : c'est est l'origine des propriétés extraordinaires de ce matériau. En outre, les électrons peuvent se déplacer dans le réseau de graphène sans rencontrer d'obstacles dus à des imperfections de structure ou présence d'hétéroatomes. Par conséquent, les électrons peuvent se déplacer beaucoup plus rapide que ce qu'ils font dans les métaux ou les semi-conducteurs.

Aussi l'oxyde de graphène peut être utilisé dans nombreux domaines, car il a des propriétés très importantes, comme dans la production de films conducteurs transparents, et l'Oxyde de graphène se mélange facilement avec de nombreux polymères, formant les nanocomposites, et améliore considérablement les propriétés du polymère d'origine, ce qui inclut le module d'élasticité, résistance à la traction, la conductivité électrique et la stabilité thermique.

La figure suivante représente toutes les formes graphitiques qui peuvent être construites par le graphène :

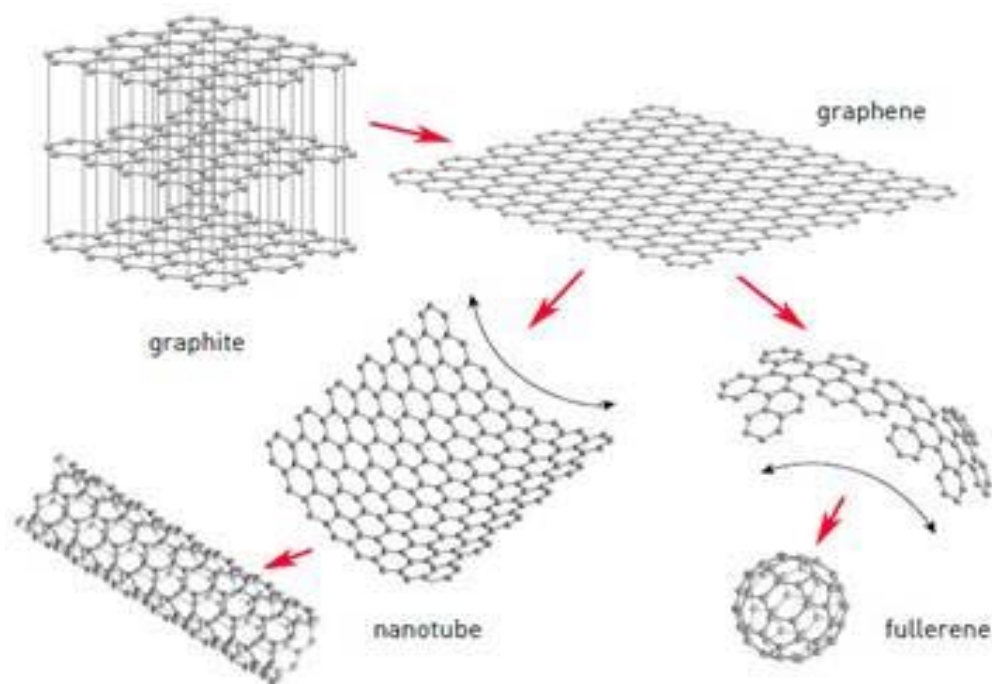


Fig.3. 3 : Représentation de toutes les formes graphitiques construites par le graphène

2. Les voies de synthèse du graphène

2.1. Synthèse de feuillets de haute qualité

Ils existent différentes voies de synthèse pour obtenir des feuillets de graphène de haute qualité. L'exfoliation mécanique de feuillets de graphène depuis un cristal de graphite par la méthode dite "du scotch" a permis l'essor des recherches dans le domaine. Ce graphène est d'excellente qualité mais disponible en quantités infimes. Son utilisation est donc restreinte aux études de physique fondamentale. Son rendement extrêmement faible fait qu'il est impossible d'envisager une production à grande échelle de graphène par cette voie.

Le recuit à très haute température du carbure de silicium (SiC) forme également du graphène de bonne qualité mais il est solidaire d'un substrat rare et cher ou CVD (décomposition catalytique d'un gaz carboné sur une surface métallique). Cependant, ces techniques de croissance sur surface ne permettent pas d'obtenir des feuillets de graphène en grande quantité et à moindre coût. En effet, la croissance épitaxiale requiert une enceinte sous ultravide et un matériau de départ extrêmement cher (des wafers de SiC cristallin) tandis que la croissance CVD nécessite l'emploi d'un catalyseur métallique (nickel ou cuivre) qu'il faut éliminer par la suite via une étape de transfert vers une autre surface (figure 3.4).

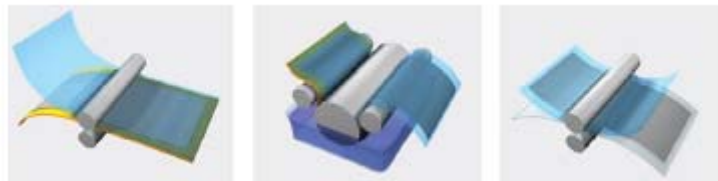


Fig. 3. 4 : Représentation schématique des étapes de transfert sur substrat d'un film de graphène synthétisé sur substrat de cuivre par CVD

L'exfoliation directe du graphite à travers la sonification à l'avantage de produire des nanofeuillets, en grande quantité qui peut être utilisée dans les applications de nanocomposites, l'exfoliation peut être réalisée en milieux organiques et aqueux (en présence de tensioactifs).

L'exfoliation en milieu organique est efficace pour obtenir des feuillets de graphène en solution à moindre coût. De nombreux solvants ont été identifiés comme étant de très bons candidats pour l'exfoliation du graphite comme le diméthylformamide (DMF) et la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), mais la séparation des nanofeuillets exfoliés à partir de la quantité non exfoliée du graphite présente un problème majeur, parce que cette technique ne permet pas une exfoliation totale du graphite. D'autre part, la méthode de dissolution du graphite dans l'acide chlorosulfonique a le potentiel de production des nanofeuillets de graphène en grande quantité, mais la nature dangereuse de l'acide utilisé et le coût de son élimination peut limiter l'efficacité de cette technique.

2.2. Production du graphène par la réduction thermique d'oxyde de graphite

La méthode de réduction de l'oxyde de graphite pur obtenir le graphène a été reportée par Schniepp [17]. Cependant, des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits peut être obtenus par un chauffage rapide d'oxyde de graphite dans un environnement inerte et à haute température. Et le chauffage d'OG à 1050 °C pendant 30 s dans un environnement inerte

résulte dans la réduction et l'exfoliation d'oxyde de graphite tout en produisant des nanofeuillets de graphène thermiquement réduits.

2.3. Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène

Les feuillets de graphène étant très difficilement séparables les uns des autres, la première étape consiste à oxyder la matière première, le graphite. L'incorporation de molécules d'oxygène, réalisée par la méthode de Hummers [18], écarte les feuillets les uns des autres et favorisent leur décollement. La poudre obtenue - l'oxyde de graphite - est ensuite mise en suspension dans l'eau ou dans un solvant et placée dans un sonificateur. Les ondes sonores de haute fréquence permettent d'exfolier les feuilles d'oxyde de graphène en formant des " paillettes ", qui sont constituées de couches successives de graphène de 200 à 500 nanomètres d'épaisseur.

La réduction chimique est une méthode qui s'appuie sur la dispersion stable de l'oxyde de graphène suivi par une réduction des nanofeuillets d'oxyde de graphène exfolié, des dispersions stables de l'oxyde de graphène peuvent être obtenu en utilisant l'eau ou des solvants organiques à l'aide d'un traitement de sonification ou agitation mécanique. La réduction chimique consiste à enlever les groupes contenant l'oxygène présents sur la surface et le bord de l'oxyde de graphène par des réducteurs chimiques tels que l'hydrate d'hydrazine le diméthylhydrazine, le borohydrure de sodium suivi par l'hydrazine, l'hydroquinone, le TiO_2 irradiée par UV, les composés contenant du soufre, la Vitamine C, les atomes de Fer et l'hydroxyde de sodium, l'hydrazine ou ses dérivés sont bien acceptés comme agents réducteurs pour leur efficacité de réduction de l'oxyde de graphène.

La figure suivante représente le processus d'obtention d'oxyde du graphène à partir du graphite :

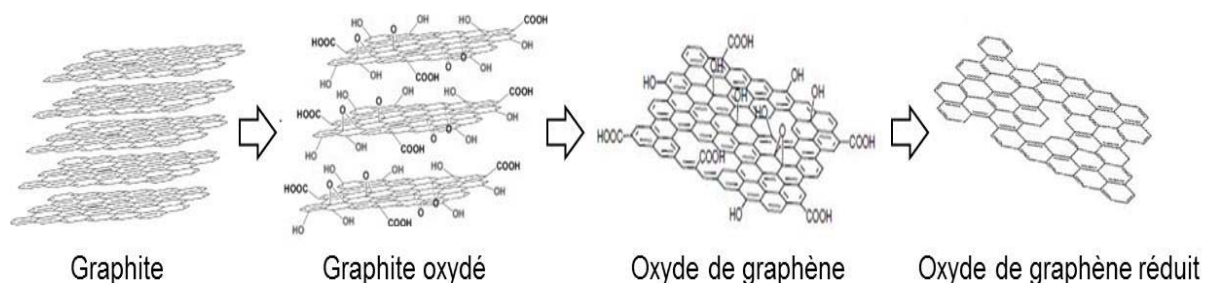


Fig.3. 5 : Production du graphène par la réduction chimique d'oxyde de graphène

La méthode de réduction chimique résulte en général dans la production grande quantité des nanofeuillets de graphène intacte et de haute qualité sans défauts structuraux.

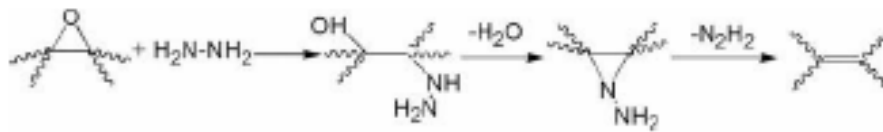


Fig.3. 6 : Mécanisme de la réduction chimique d'oxyde de graphène en utilisant l'hydrate d'hydrazine

3. Caractérisation de l'oxyde de graphène et de graphène

3.1. Présentation

La vérification des méthodes de préparation est une étape primordiale, surtout celles basées sur la réduction chimique de l'oxyde de graphène pour la production de feuilles individuelles de graphène. En effet, la taille de ces feuilles et leur structure chimique sont importantes dans le cas de l'utilisation de ces feuillets pour le renforcement des matrices polymères. Dans cette section, nous présentons brièvement les techniques les mieux adaptées pour la caractérisation des feuilles de graphène avec une qualité structurale déterminée.

3.2. Propriétés structurales

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

- **La diffraction des rayons-X (DRX)** : est utilisée pour la confirmation de l'intercalation du graphite (oxyde de graphite) et aussi pour la confirmation de l'exfoliation totale des nanofeuillets de graphène.
- **La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)** : Peut être utilisée pour savoir les groupes fonctionnels avant et après la réduction chimique et pour la vérification de l'absence des groupes contenant l'oxygène dans la structure du graphène.

4. Caractérisation des nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN

4.1. Propriétés mécaniques

L'étude des propriétés mécaniques permet de savoir la rigidité de notre matériau, à savoir la qualité de dispersion/distribution des nanofeuillets de l'oxyde de graphène et de graphène au sein de la matrice PVDF, et aussi la compatibilité raisonnable entre ces nanocharges avec le PVDF.

4.2. Propriétés rhéologiques

L'étude des propriétés rhéologiques de ces systèmes polymères nous sert à comprendre l'influence de l'addition des nanofeuillets de l'oxyde de graphène et de graphène sur le comportement rhéologique de la matrice polymère PVDF, aussi caractériser la qualité de la dispersion de NFG dans la matrice de PVDF et étudier le niveau de formation d'un réseau continu des NFG au sein de la matrice PVDF et le degré d'interaction des NFG avec les chaînes macromoléculaires du PVDF.

5. Conclusion

Ce chapitre a présenté une étude fondamentale sur les matériaux nanocomposites et la classification de ces matériaux en fonction de leur charge, le graphène et son utilisation dans la fabrication des nanocomposites polymères, ainsi que les voies de synthèse et de caractérisation de l'oxyde de graphène et de graphène.

Chapitre 4 :

**Développement de matériaux
nanocomposites à base d'oxyde de
graphène et de graphène**

1. Introduction

Ce chapitre présentera la synthèse organique de l'oxyde de graphène et du graphène, ainsi la technique de préparation des nanocomposites polymères, après il présentera la caractérisation structurale des deux nanocharges et la caractérisation mécanique et rhéologique des matériaux nanocomposites.

2. Présentation de l'étude expérimentale

Notre stratégie de base implique l'oxydation de graphite, l'exfoliation complète de l'oxyde de graphène suivie par une réduction chimique pour produire des feuillets de graphène individuels. Ici, nous décrivons le processus détaillé de la préparation des nanocomposites à matrice PVDF, et la caractérisation de la matière résultante. En particulier, nous présentons des preuves pour soutenir l'affirmation selon laquelle l'oxyde de graphite peut être complètement exfolié en feuillets d'oxyde de graphène individuels et l'utilisation de ces nanocharges dans le renforcement de la matrice polymère.

Nous verrons la production de l'oxyde de graphène et de graphène via le graphite naturel par voie chimique parce que c'est la technique qui nous permet de produire une grande quantité de graphène avec une haute qualité structurale.

Son principe consiste à oxyder le graphite brut par l'acide sulfurique en présence de l'agent oxydant KMnO_4 , ensuite exfolier l'oxyde de graphite, et l'utilisation de l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique pour obtenir le graphène chimiquement réduit.

Les propriétés intéressantes de l'oxyde de graphène exfolié et du graphène seront exploitées dans la préparation des nanocomposites à base de polymère polyfluorure de vinyldène PVDF renforcé par ces deux nanocharges en utilisant l'approche de Master batch.

Les nanocomposites obtenus ont été analysé par des techniques pour la caractérisation des propriétés mécaniques et rhéologiques.

3. Matériaux de base

3.1. Choix de la matrice polymère

Le polymère thermoplastique Polyfluorure de vinyldène (PVDF) est apprécié pour ses avantages en ce qui concerne la ténacité, la stabilité. Il conserve ses propriétés à supporter les rayons ultraviolets, et il a une bonne résistance au feu et les agents chimiques les plus

corrosifs en plus de son faible cout, et d'ailleurs il a été utilisé en premier lieu pour l'isolation électrique. [18] La matrice poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) utilisée dans cette étude a été fournie par « Arkema », sa référence est Kynar PVDF 1000 HD. Les caractéristiques physiques décrites par le fournisseur sont résumées dans le tableau 4.1.

<i>Propriétés</i>	<i>Unité</i>	<i>Valeur</i>	<i>ISO</i>
<i>Indice de fluidité (230°C/2.16 kg)</i>	<i>g/10min</i>	<i>1,1</i>	<i>ISO 1133</i>
<i>Densité</i>	<i>g/cm³</i>	<i>1,77</i>	<i>ASTM D792</i>
<i>La Contrainte de traction au rendement</i>	<i>MPa</i>	<i>50</i>	<i>ISO 527-1/-2</i>
<i>La déformation de traction au rendement</i>	<i>%</i>	<i>9</i>	<i>ISO 527-1/-2</i>
<i>Module de traction</i>	<i>MPa</i>	<i>2000</i>	<i>ISO 527-1/-2</i>
<i>Module de flexion</i>	<i>MPa</i>	<i>1650</i>	<i>ASTM D790</i>
<i>Température de fusion</i>	<i>°C</i>	<i>169</i>	<i>ISO 11357-1/-3</i>

Tab.4. 1 : Les caractéristiques physiques du PVDF utilisé dans cette étude

3.2. Graphite naturel

Le graphite utilisé dans cette étude a été fourni par «ASbury» avec un pourcentage de 95%.de pureté Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le tableau 4.2.

<i>Numéro de référence</i>	<i>Taille des Particules</i>	<i>surface</i>	<i>Masse molaire</i>	<i>Résistivité</i>
<i>3775</i>	<i>9 µm</i>	<i>27 m²/g</i>	<i>12,01</i>	<i>0,041 Ωcm</i>

Tab.4. 2 : Les caractéristiques physiques du graphite

Les produits chimiques utilisés sont résumés dans le tableau 4.3 :

<i>Produit</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Référence</i>
<i>Acide sulfurique (H₂SO₄)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>7664-93-9</i>
<i>Acide chlorhydrique (HCl)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>7647-01-0</i>
<i>Permanganate de potassium (KMnO₄)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>7722-64-7</i>
<i>Hydraté d'hydrazine (N₂H₄, H₂O)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>302-01-2</i>
<i>Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>7722-84-1</i>
<i>N, N-diméthylformamide(DMF)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>68-12-2</i>
<i>Ammoniaque (NH₃)</i>	<i>Sigma Aldrich</i>	<i>7664-41-7</i>

Tab.4. 3: Présentation des produits chimiques de base

4. Préparation des nanocharges : l'oxyde de graphène et le graphène

4.1. La préparation de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphite (GO) a été préparé selon le procédé d'Hummers [19], le graphite (5g) a été suspendu à froid (0°C, dans un bain de glace) (125ml) d'acide sulfurique concentré dans un ballon à fond rond de 250 ml équipé d'un barreau d'agitation magnétique. Le permanganate de potassium (KMnO₄), 15g) a été ensuite ajouté progressivement sous agitation et en refroidissement de telle sorte que la température ne dépasse pas 20°C. L'agitation est ensuite poursuivie pendant 2 h à 35 ° C, suivi par l'addition d'eau distillée (550 ml) puis agité pendant 15 minutes supplémentaires. Enfin, le contenu du flacon a été versé dans de l'eau distillée (280 ml) et une quantité suffisante de peroxyde d'hydrogène (15 ml) a été ajoutée pour détruire l'excès de permanganate (indiquée par un changement de couleur du noir de jaune). L'oxyde de graphite est séparé de la phase liquide par centrifugation (trois fois par l'eau distillée et trois fois par une solution d'HCl dans l'eau (01:10 v/v de dilution commercial HCL concentré (12.1N) sous les conditions (10000 rpm et 20 minutes pour chaque centrifugation) jusqu'à ce que les sulfates ne sont plus détectés dans le filtrat.

L'oxyde de graphite est ensuite exfolié dans 200 ml du solvant DMF pendant 45 minutes pour obtenir une suspension colloïdale d'oxyde de graphène par ultrasonification.

La figure 4.1 illustre le processus de préparation de l'oxyde de graphène :

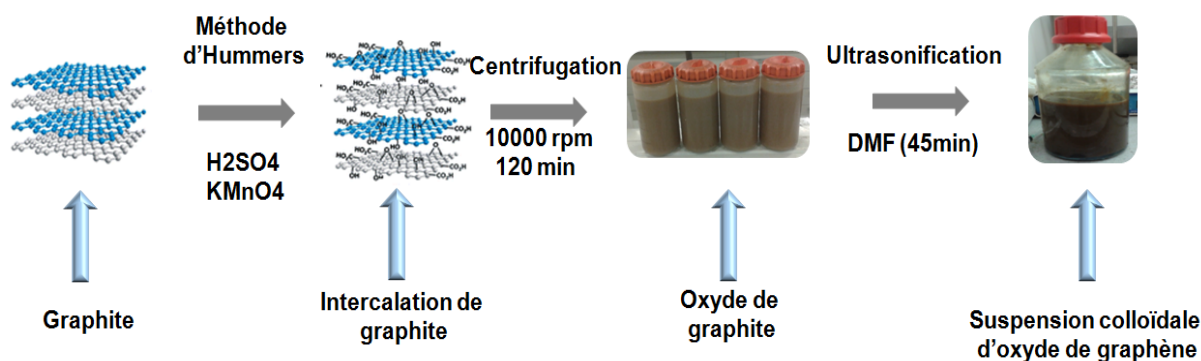


Fig.4. 1 : Schéma de la Préparation de l'oxyde de graphène.

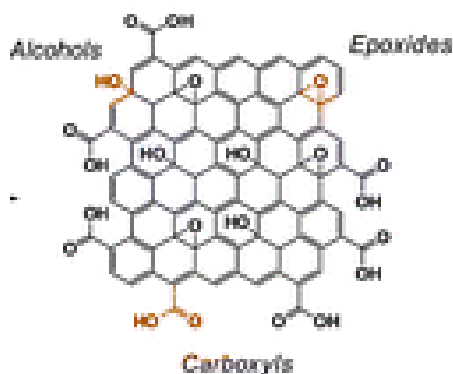


Fig.4. 2 : Feuille d'Oxyde de graphène

4.2. Préparation de graphène

La préparation de graphène est effectuée par La réduction chimique de l'oxyde de graphène par l'hydrate d'hydrazine pour désoxygéner l'oxyde de graphène afin de préparer le graphène chimiquement réduit.

5 ml d'hydrazine a été ajouté à la suspension de l'oxyde graphène exfolié dans le DMF. La solution a été chauffée dans un bain d'huile à 80 ° C pendant 2h, puis la solution d'ammoniaque est ajoutée pour ajuster le pH à environ 10.

La réaction proposée par Stankovitch et al [20], pour la réduction d'oxyde de graphène en graphène avec hydrazine est représentée dans la figure 3.6.

La réduction chimique de feuillets d'oxyde de graphène est montrée dans la figure 4.3, en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme réducteur chimique mène au changement de la couleur brune en couleur noire et les feuilles de graphène chimiquement réduits sont confirmées par L'analyse IRTF.

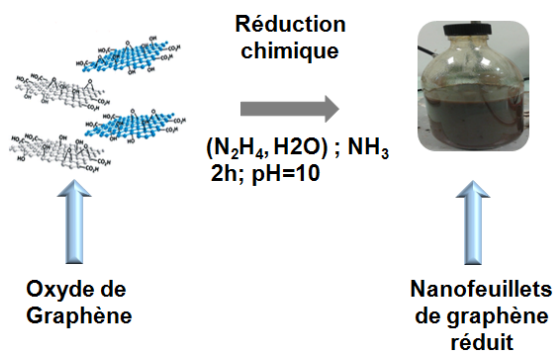


Fig.4. 3 : Schéma de préparation des nanofeuillets de graphène

5. Caractérisation des nanocharges : Propriétés structurales

5.1. Diffraction des rayons X

La DRX est utilisée pour l'identification de la composition chimique et la structure cristallographique du graphite, de GOn, et de GN. Les échantillons en poudre ont été utilisés pour les analyses de DRX en utilisant un diffractomètre Bruker D8 Discover équipé avec une source de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54 \text{ nm}$), et un détecteur GADDS. La plage angulaire (2θ) a été numérisé à partir de 2° à 15° ; et la tension de fonctionnement et le courant utilisé sont respectivement de 40 kV et 75 mA

Les figures 4.4 et 4.5 montrent le processus d'oxydation de graphite, l'exfoliation et la réduction chimique du graphène par diffraction des rayons X,

Les diagrammes montrent une comparaison entre la structure cristalline de graphite, de l'oxyde de graphite, de l'oxyde de graphène exfolié et de graphène chimiquement réduit. Comme il a été observé pour l'oxyde de graphène et de graphène obtenu par la réduction chimique d'oxyde de graphène exfolié dans le DMF, le spectre des rayons-X d'oxyde de graphène exfolié dans le DMF et le spectre de l'oxyde de graphène montre l'absence de pic caractéristique de diffraction en comparaison avec le graphite ($2\theta = 26,23^\circ$) et l'oxyde de graphite ($2\theta = 10^\circ$). Ce qui indique l'absence de la structure périodique pour l'oxyde de graphène exfolié et pour le graphène.

La distance du graphite est intercalée par différents groupes fonctionnels ou espèces moléculaires, causant un changement significatif de l'espacement intercalaire de 0,36 nm dans la structure du graphite à 0.9 nm dans la structure d'oxyde du graphite.

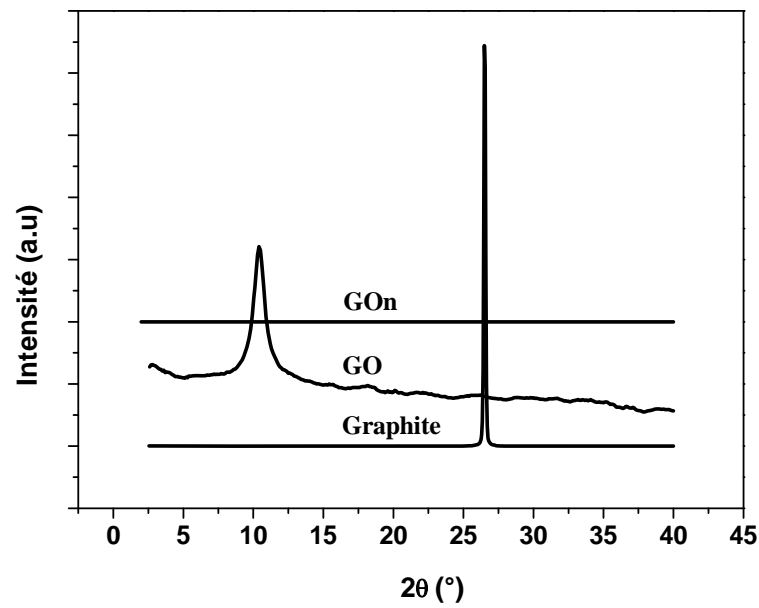


Fig.4. 4 : Diagrammes de DRX de graphite naturel, l'oxyde de graphène (GO) et les nanofeuillets d'oxyde de graphène (GOn)

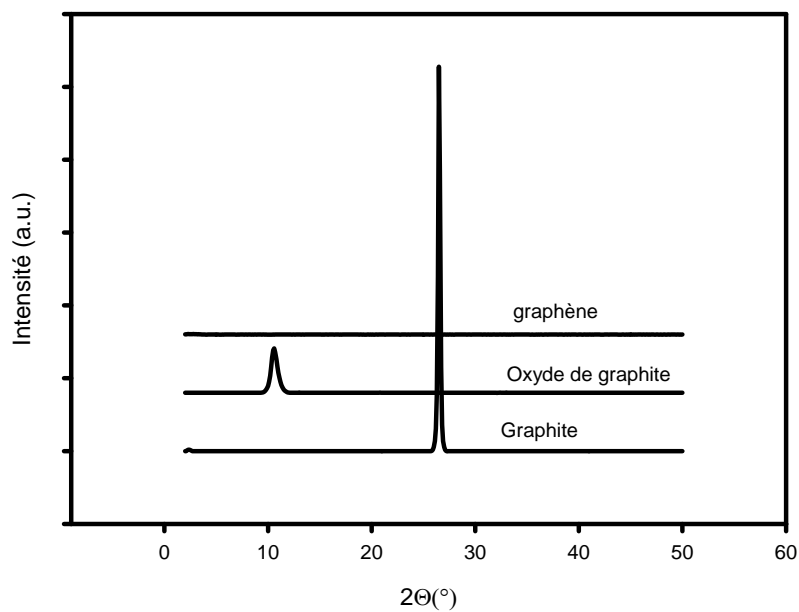


Fig.4. 5 : Diagrammes de DRX de graphite naturel, l'oxyde de graphène (GO) et les nanofeuillets de graphène (GN)

La figure 4.6 représente l'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X :



Fig.4. 6 : Diffractomètre

5.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier IRTF

Les spectres IRTF obtenus pour l'oxyde de graphène et de graphène sont représentés dans la figure 4.7. L'existence de multiples bandes de transmission confirment la présence d'une variété de groupes d'oxygène sur les surfaces et les bords de chaque plan de l'oxyde de graphène. Dans le spectre de graphène, le pic à 1136 cm^{-1} a été attribué à la bande =C-H et la bande aromatique C-H, et le pic à 1630 cm^{-1} a été attribué à la bande aromatique C-C.

Pour le GOn, les pics à 1750 , 1652 , 1410 et 1280 cm^{-1} correspondent respectivement à la vibration C=O, H₂O, C-OH, et C-O-C, et lorsque les pics à 1070 cm^{-1} représentent les groupes C-O.

D'après ces résultats, on peut conclure que cette technique nous a permis de savoir la structure chimique de notre produit, et de vérifier l'enlèvement totale des groupes contenant l'oxygène après l'exfoliation et la réduction chimique de l'oxyde du graphène en des nanofeuillets du graphène chimiquement réduits.

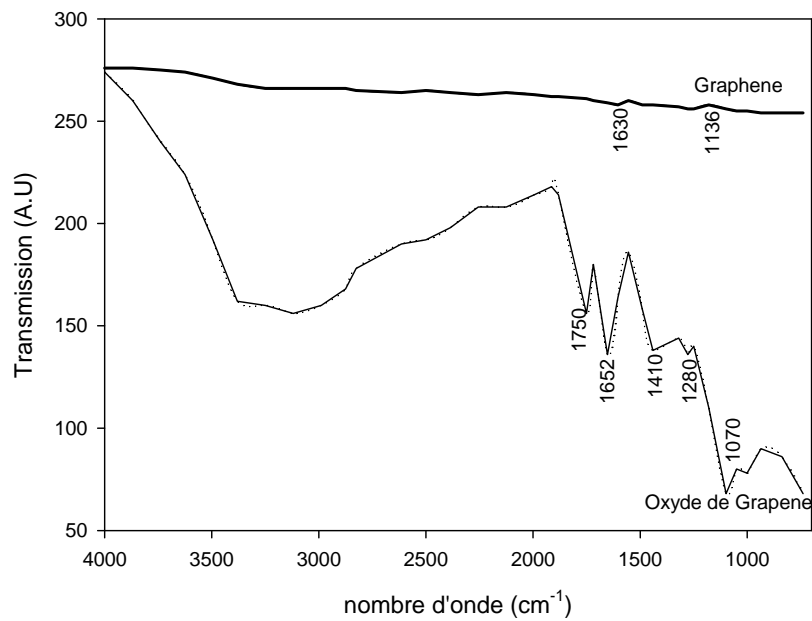


Fig.4. 7 : Spectre FTIR de GNs et GOn

La figure 4.8 représente l'appareil utilisé pour la Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRFT) :



Fig.4. 8 : spectrophotomètre Infrarouge à transformée de Fourier

6. Préparation des nanocomposites à base d'oxyde de graphène et de graphène

6.1. Préparation des Master-Batch ou les mélanges-maîtres

Les deux Master-batch à base d'oxyde de graphène et de graphène (PVDF 90% / GN et PVDF 90% / 10% de GOn) ont été préparé par le mélange en solution dans le solvant DMF.

On a dissout 22,5 g de PVDF dans 250 mL du solvant DMF dans un ballon à fond rond de 1000 ml, sous agitation à 80°C dans un bain d'huile. L'agitation a été poursuivie jusqu'à la solubilisation complète de PVDF. 2.5 de l'oxyde de graphène et 2.5 de graphène ont été mélangés séparément avec 200 ml du solvant DMF et le PVDF solubilisé a été ajouté à cette suspension, ensuite le mélange a été agité pendant 2 h dans un bain d'huile à 80°C.

La suspension a été versée dans une grande quantité d'eau distillée et le flocculent solide de GOn et de GN a été précipité. Le solide obtenu est récupéré après filtration et a été séché dans un four à 60 ° C pendant 85 h. Le solide séché a été broyé en poudre et le master batch PVDF 90%/GN et PVDF 90%/10% de GOn a été obtenu. La figure 4.9 représente les étapes de préparation de master-batch à matrice polymère PVDF renforcée par l'oxyde de graphène. La figure 4.10 représente les étapes de préparation de master-batch à matrice polymère PVDF renforcée par le graphène.

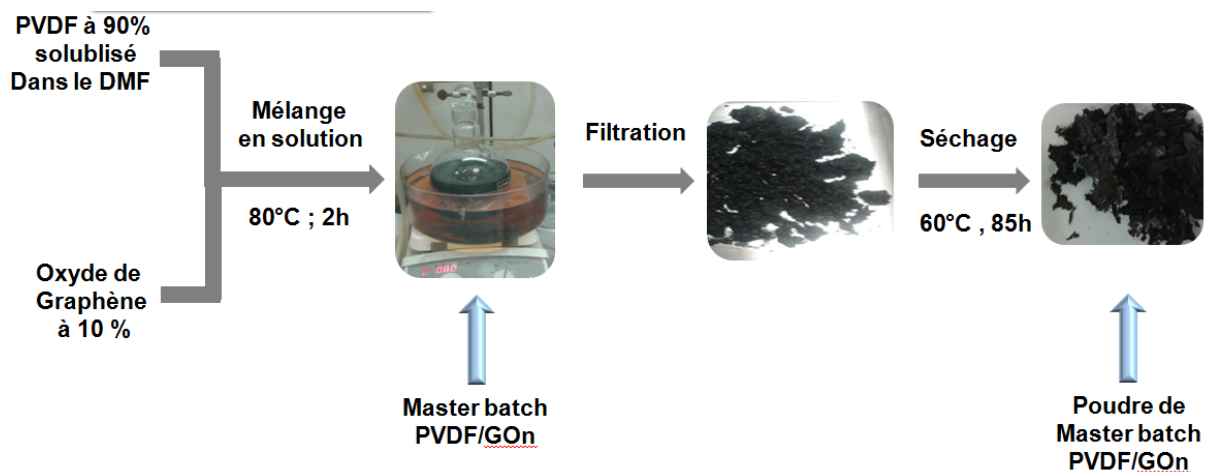


Fig.4. 9 : Préparation du master batch PVDF/GOn

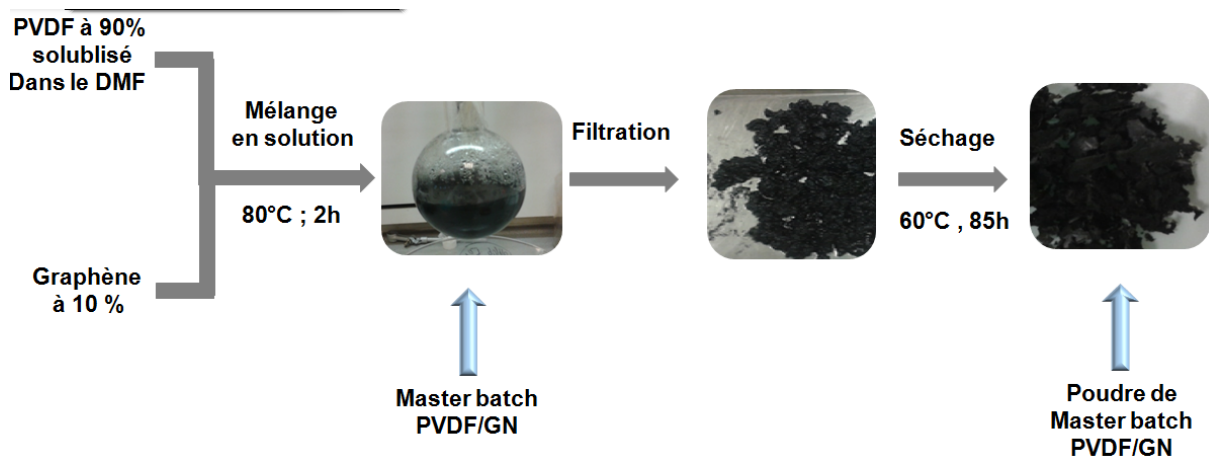


Fig.4. 10 : Préparation du master batch PVDF/GN

6.2. Préparation des nanocomposites

La préparation des nanocomposites à base du PVDF/Master Batch, à des concentrations de 1, 2, 3 et 4% comme concentration finale des deux nanocharges GOn et GN sont résumées dans le tableau 4.4.

<i>MB</i>		<i>PVDF</i>		<i>GOs/GNs</i>
<i>(%)</i>	<i>(g)</i>	<i>(%)</i>	<i>(g)</i>	<i>(%)</i>
10	2	90	18	1
20	4	80	16	2
30	6	70	14	3
40	8	60	12	4

Tab.4. 4 : Teneur en poids de MB et de PVDF

Il est nécessaire de les mélanger dans un cylindre rotatif pour avoir un mélange homogénéisé à l'état solide (20 g comme masse totale pour chaque échantillon), puis le mélange a été passé dans le HAAK MINILAB une micro-extrudeuse pour l'extrusion et l'obtention des cordons longs de notre matériau. Ces cordons ont été passés dans le granulateur afin d'avoir des petits morceaux bien granulés. Tous les échantillons ont été moulés en utilisant la presse CARVER avec une force de serrage de 15 tonnes et les plaques ont été chauffées à une température de 250 °C. La presse répond aux exigences de la norme ASTM D4703 à la préparation des nanocomposites pour les tests de traction et les tests rhéologiques.

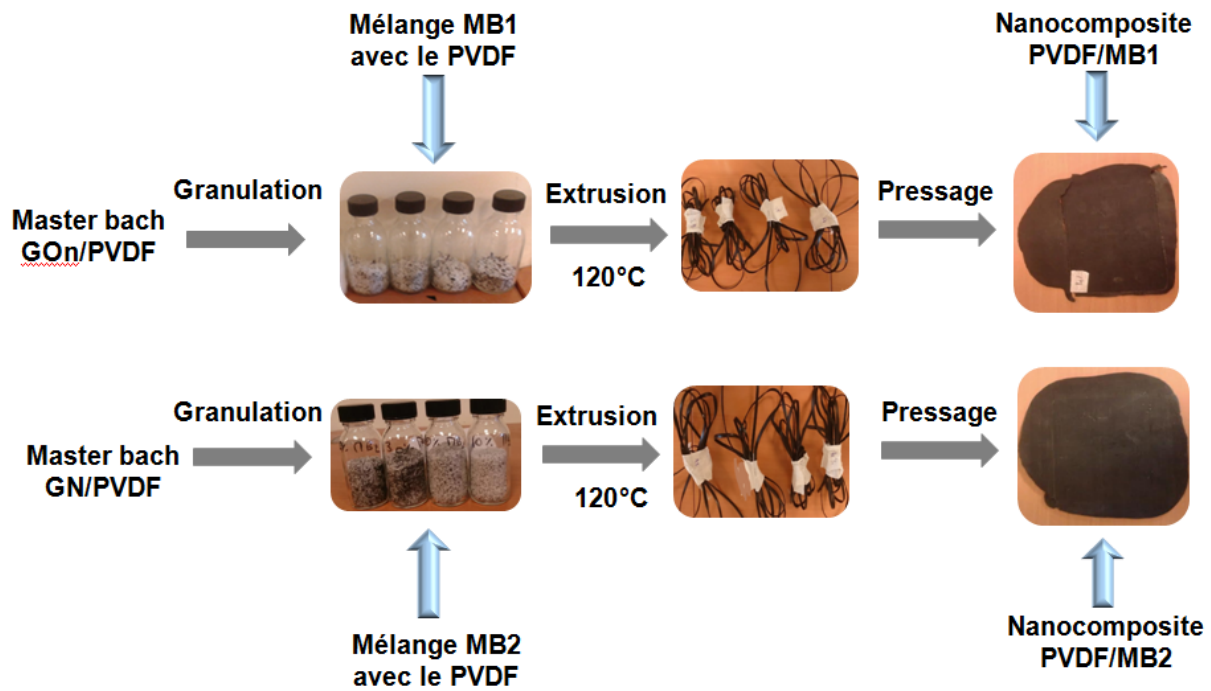


Fig.4. 11 : Schématisation de la Préparation des nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN

La figure 4.12 représente la micro extrudeuse et la presse CARVER utilisée comme technique de préparation des matériaux nanocomposites :



Fig.4. 12 : Micro extrudeuse et Presse CARVER

7. Caractérisation des nanocomposites

7.1. Propriétés mécaniques

Les essais de traction de cinq échantillons de chaque type de nanocomposite ont été effectués selon la norme ISO 527-1 : 2012 [10]. Ils ont été réalisés sur une machine d'essai universel INSTRON 8821S (Instron, États-Unis) (Figure 4.13) à une vitesse de traverse de 5 mm/min en utilisant une cellule de charge de 5 kN. Le module de Young, la résistance à la

traction et l'allongement à la rupture du PVDF / GOn et PVDF / GN ont été obtenues à partir du logiciel de la machine de force de traction.

La figure 4.13 représente la machine utilisée pour l'essai de traction :



Fig.4. 13 : Appareil pour l'essai de traction « Instron »

La figure 4.14 représente l'évolution du module de Young en fonction du taux de chargement des nanocomposites PVDF/MB1 et PVDF/MB2. Le Module de Young augmente de 1232 MPa pour PVDF seul à 1620,84 MPa, ce qui correspond à 31,56% avec l'ajout de GN.

Pour les nanocomposites chargés par l'oxyde de graphène, le Module de Young évolue de 1232 MPa pour le PVDF seul à 1321,35 MPa, ce qui correspond à 7,25% avec l'ajout de GOn jusqu'à 3% puis nous remarquons une diminution au-delà de 3%. Le tableau 4.5 représente le résumé des pourcentages d'augmentation de module de Young à différentes concentrations.

wt (%)	E (Mpa) GOn	%d'augmentation de E	E (Mpa) GN	%d'augmentation de E
0	1232,95	-	1232,95	-
1	1253,26	1,65	1461,68	18,55
2	1307,12	6,02	1533,56	24,38
3	1321,36	7,17	1620,84	31,46
4	1098,55	-10,90	1243,69	0,87

Tab.4. 5 : Résumé de pourcentage d'augmentation de module de Young en fonction (E)

On remarque sur la figure 4.15 que la déformation diminue avec l'ajout de GN à un pourcentage de diminution de 36,35 et 56,98 respectivement pour le GOn et le GN à 4%.

D'après ces résultats nous pouvons déduire que les propriétés mécaniques intéressantes telles que le module de Young et la déformation des deux nanocomposites renforcés par GOn et GN augmentent les propriétés mécaniques de la matrice (PVDF), mais le GN a un effet plus significatif que le GOn pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Ce qui peut être expliqué par la compatibilité élevée entre le PVDF et le GN en raison de la grande surface spécifique de graphène et la structure de GN qui est réduite des groupes contenant l'oxygène qui empêchent la bonne homogénéisation et la bonne dispersion des charges dans la matrice.

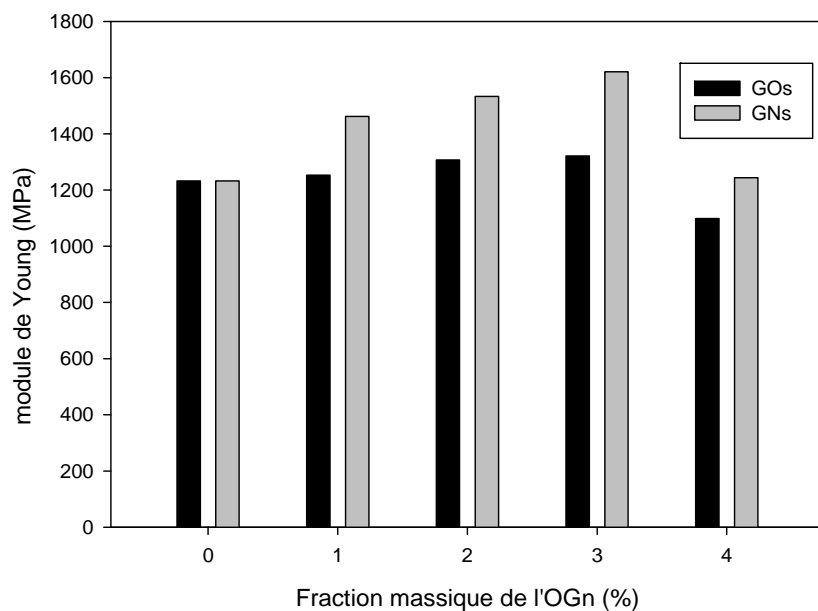


Fig.4. 14 : Module de Young vs la fraction massique de GOn/GNs.

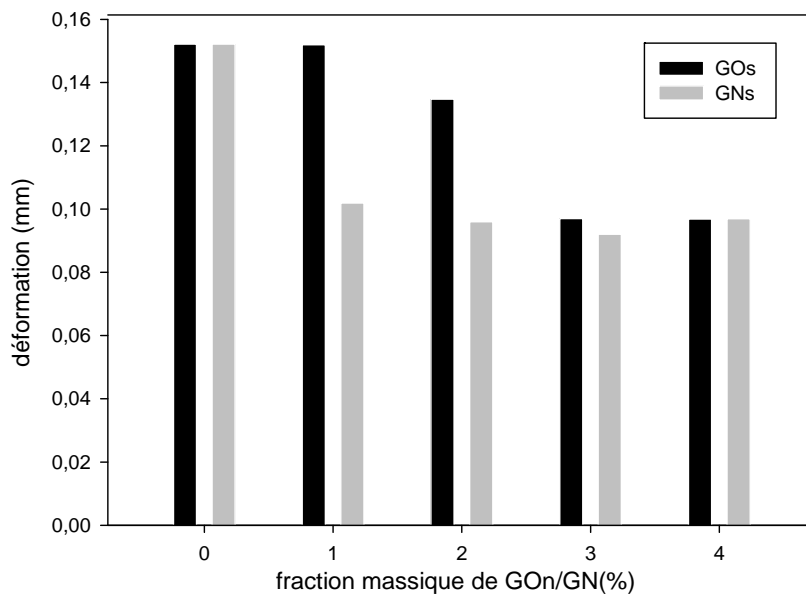


Fig.4. 15 : La déformation en fonction de la fraction massique de GOn/GN

7.2. Propriétés rhéologiques

Avant les mesures rhéologiques, les échantillons sont moulés en tant que disque d'une épaisseur de 0.83 mm et d'un diamètre de 25 mm. Le cisaillement des mesures rhéologiques dynamiques ont été effectuées à 240 ° C sous air et entrent avec 25 mm de plaques parallèles et l'écart de géométrie d'échantillon est de 1mm. Les propriétés viscoélastiques dynamiques ont été déterminées à l'aide de faibles valeurs de déformation qui ont été représentés à l'intérieur de la région viscoélastique linéaire de ces matériaux avec une fréquence de 0,05 à 500 Hz.

Pour les mesures de rhéologie à l'état solide, les échantillons avaient une longueur de 70 mm, 8.5 mm de largeur, et une épaisseur de 0.83 mm.

7.2.1. Rhéologie à l'état fondu

Les propriétés rhéologiques dynamiques des systèmes nanocomposites sont effectuées pour caractériser l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice PVDF, et pour savoir le comportement viscoélastique des matériaux obtenus. La figure 4.16 et la figure 4.17 nous montre l'augmentation du module élastique G' pour les deux nanocomposites avec l'augmentation de la fraction en poids des nanocharges (GOn et GN).

Il a été démontré que le module G' a augmenté de façon plus importante dans le GN que dans le GOn jusqu'à 3% en poids ce qui peut être expliqué par la percolation, donc au-delà de 4% il y'a un changement de la phase dispersée à la phase continue.

La figure 4.18 et la figure 4.19 montrent le module visqueux (G'') des nanocomposites a augmenté avec l'augmentation de la fraction en poids de nanocharges L'augmentation de G'' est plus importante dans le PVDF/GN que dans le PVDF/GOn.

À partir de ces résultats, il peut être déduit que l'augmentation de G' est supérieur à G'' . Elle est due à l'ajout de la charge dans le polymère. Ce qui explique que la structure des nanocomposites polymères est caractérisé par le module élastique G' plus que le module visqueux G'' .

La variation de la viscosité complexe des nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN est représentée dans la figure 4.20 et la figure 4.21, la viscosité complexe est faible à des fréquences élevées ce qui confirme que la phase visqueuse a été diminué.

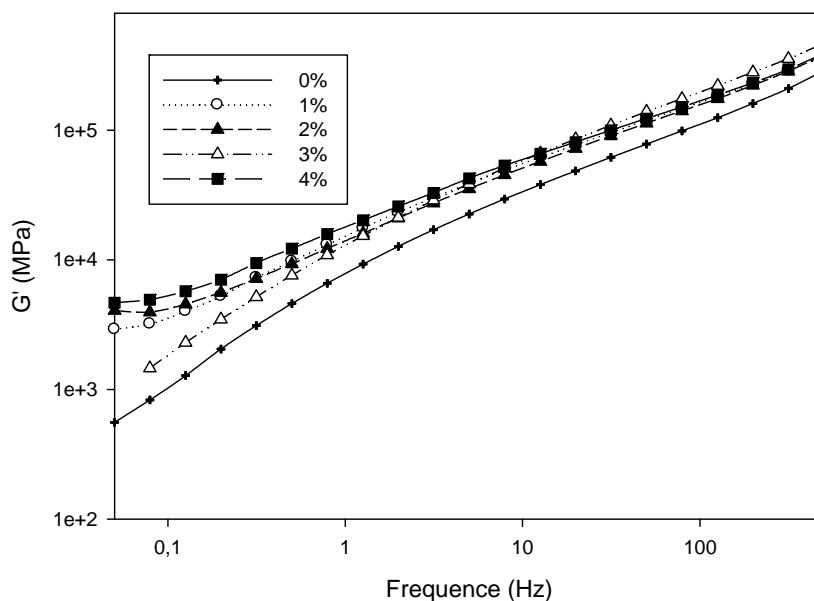


Fig.4. 16 : G' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GOn.

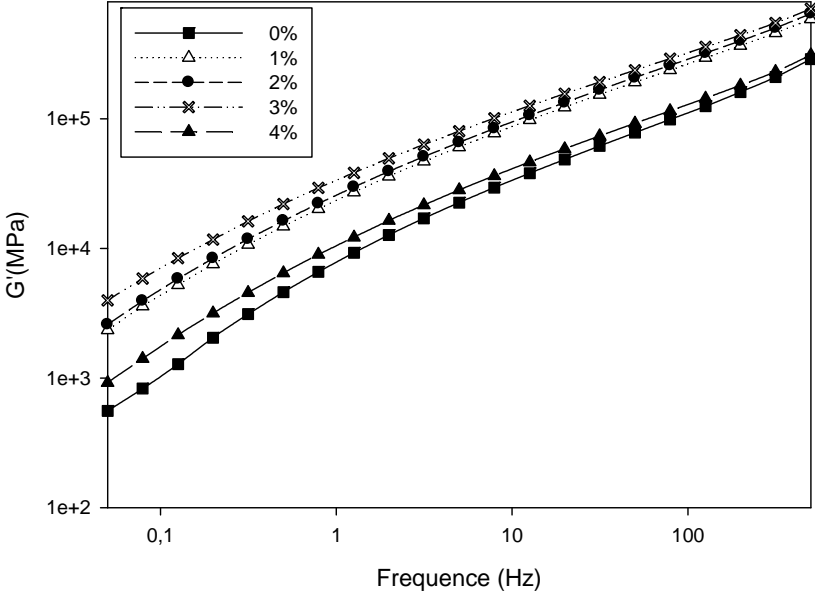


Fig.4. 17 : G' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GN.

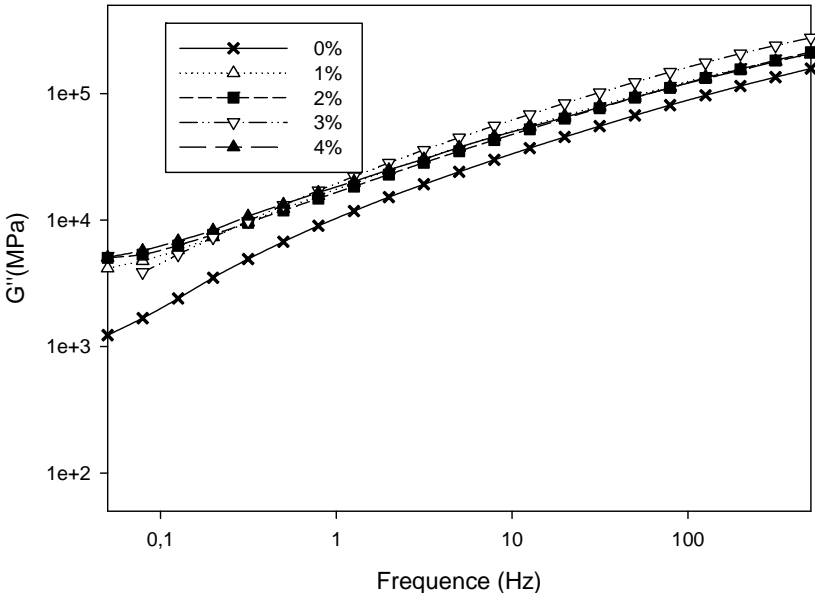


Fig.4. 18 : G'' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GO.

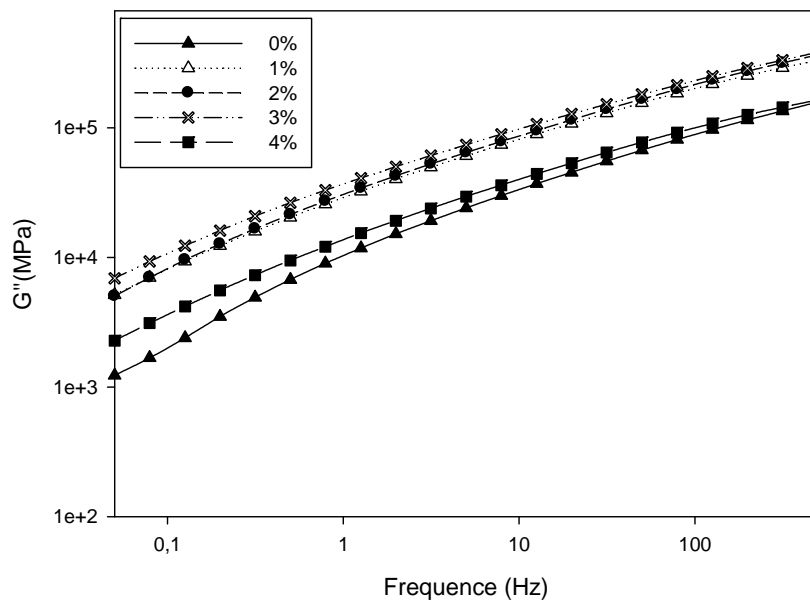


Fig.4. 19 : G'' (MPa) en fonction de la fréquence (Hz) de GN

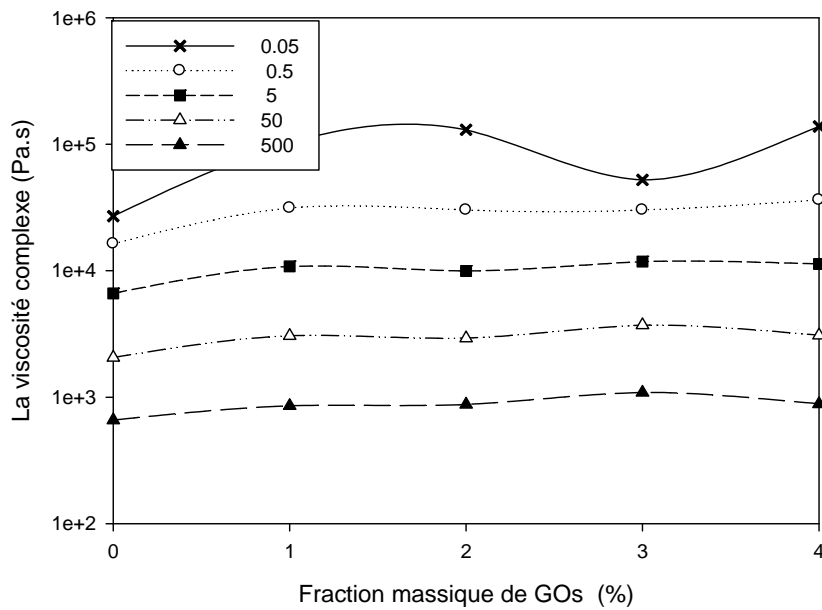


Fig.4. 20 : La viscosité complexe (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn

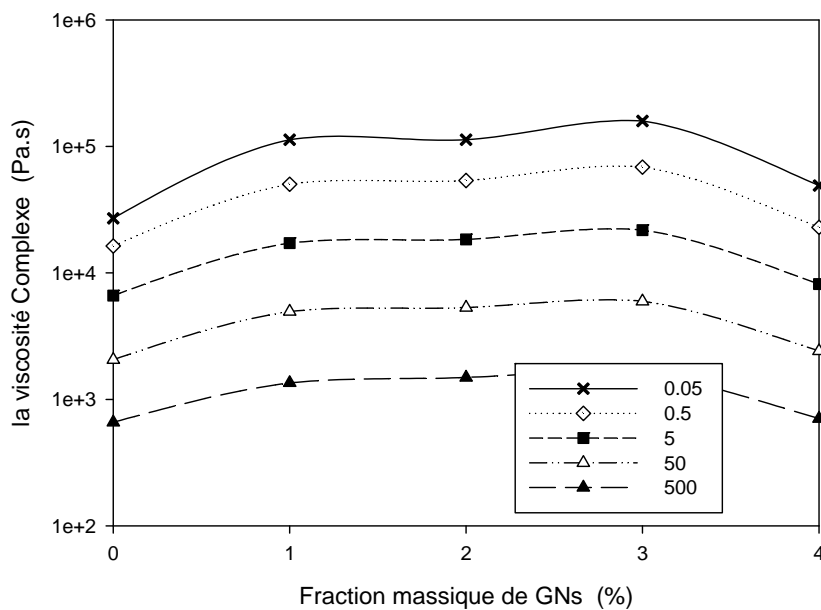


Fig.4. 21 : La viscosité complexe (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GN

7.2.2. Rhéologie à l'état solide RSA

Le module élastique (E') en fonction de la fréquence est représenté dans la figure 4.22 et la figure 4.23 pour les deux nanocomposites. E' augmente avec l'incorporation de la charge de concentration 1, 2, 3 et 4% en poids en tant que quantité finale de nanofeuillets (GOn, GN) pour les deux nanocomposites, cela signifie l'effet des nanocharges sur les propriétés viscoélastiques des matériaux nanocomposites. Donc le caractère élastique des nanocomposites augmente avec l'ajout de la charge dans la matrice PVDF, et ce qui confirme les résultats précédents.

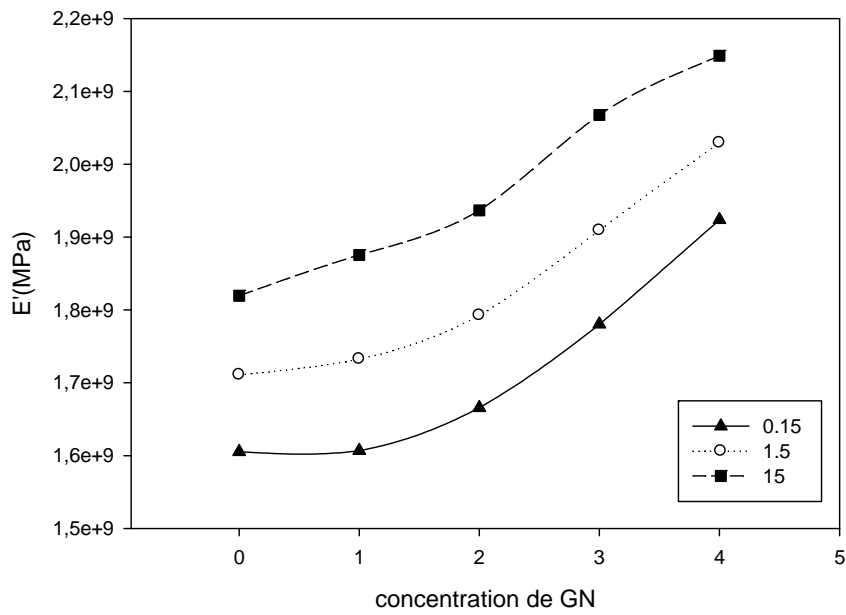


Fig.4. 22 : Module élastique (MPa.) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn

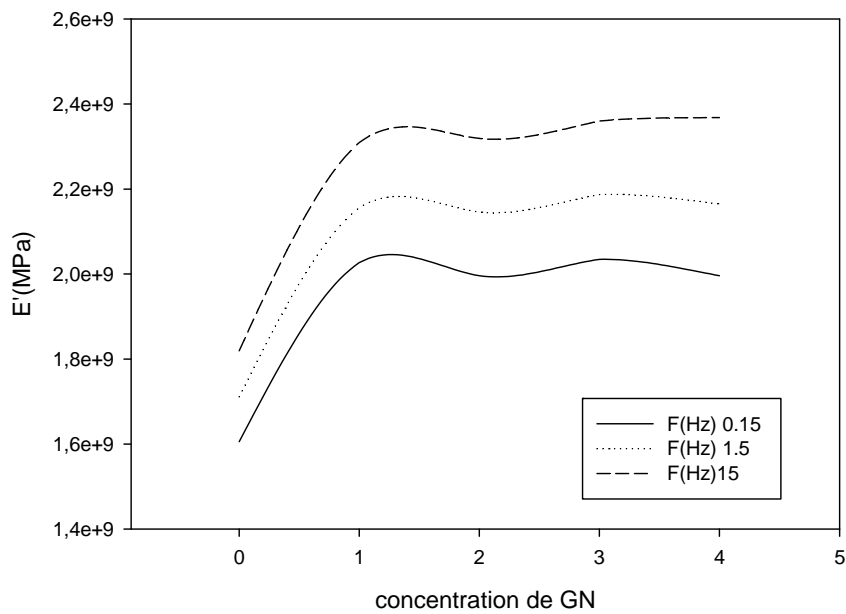


Fig.4. 23 : Module élastique (MPa.) en fonction de la fréquence F (Hz) de GN

7.2.3. Essai de torsion

Le but de ce test est de caractériser l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice polymère PVDF et de déterminer le niveau de capacité du GN et GOn pour entraver le mouvement des chaînes macromoléculaires PVDF, et de caractériser le degré d'interaction interfaciale entre les nanocharges et les chaînes de polymères.

La figure 4.24 et la figure 4.25 représentent le module élastique (G') qui augmente en fonction de la fréquence pour les deux systèmes nanocomposites PVDF/GOn et PVDF/GN avec l'augmentation de la fraction massique des deux nanocharges. Mais on constate que les nanocomposites PVDF/GN ont été caractérisées par un module G' qui a augmenté de façon plus significative que celle observée pour les nanocomposites de PVDF, ce qui indique que les propriétés rhéologiques du PVDF ont été influencés par les propriétés intéressantes des nanocharges à base de graphène plus que celles de l'oxyde de graphène.

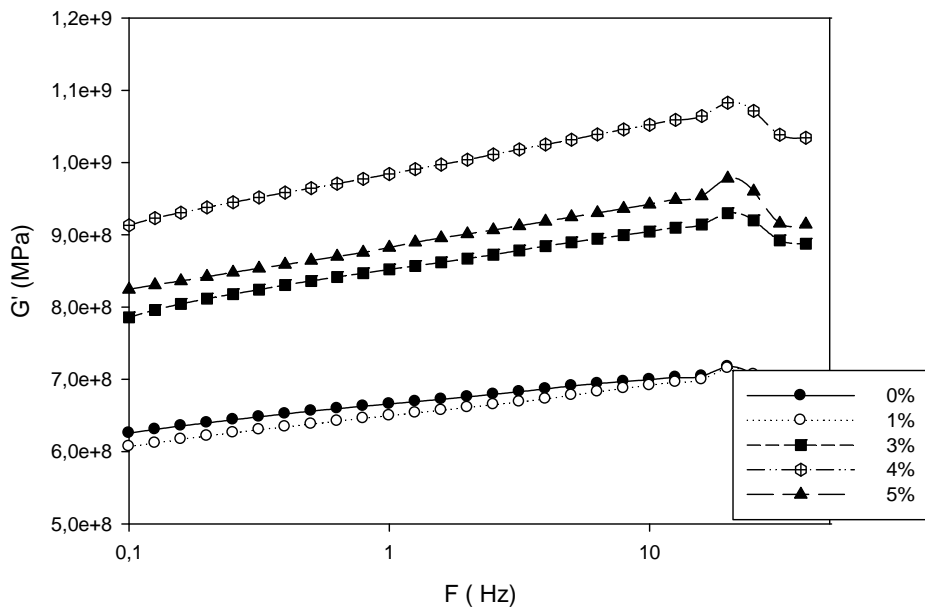


Fig.4. 24 : Module élastique (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) de GOn

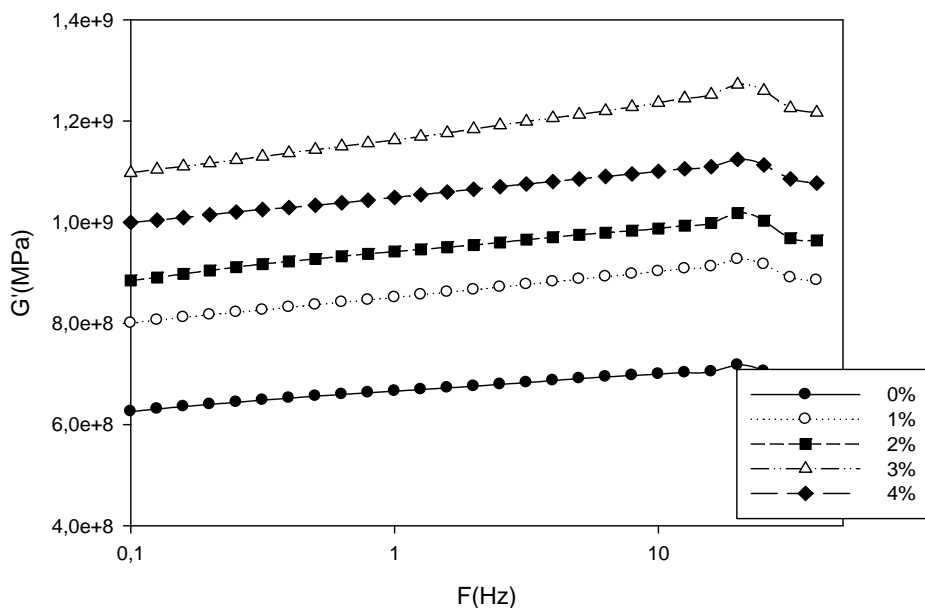


Fig.4. 25 : Module élastique (Pa.s) en fonction de la fréquence F (Hz) pour de GN

8. Conclusion

Dans ce chapitre, Les deux nanocomposites à matrice PVDF fabriqués par le procédé d'extrusion ont été étudiés et comparés avec l'utilisation de plusieurs fraction massique de (0 ; 1; 2; 3 et 4 %) de l'oxyde de graphène et de graphène, afin d'étudier l'effet du taux de chargement sur les propriétés de PVDF.

Les propriétés structurales de ces deux nanocharges ont été évalué par la diffraction des rayons X (DRX), et la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF). Les propriétés mécaniques ont été évaluées et analysées par l'essai de traction.

La dispersion/distribution des nanofeuillets dans la matrice PVDF a été analysée par les mesures rhéologiques dynamiques à faible déformation. Les propriétés ont été largement développées avec l'augmentation du pourcentage de graphène plus que l'oxyde de graphène ; ceci est dû à la bonne qualité de la dispersion/distribution des nanofeuillets du graphène au sein de la matrice polymère et à la forte interaction entre les nanofeuillets et les chaines polymères.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était la production de nouveaux nanocomposites polymères avec des propriétés mécaniques et rhéologiques élevées via l'utilisation des nanofeuillets de l'oxyde de graphène et de graphène, comme des nanocharges pour le renforcement des nanocomposites.

L'étude a porté, sur l'extrusion et la compression des échantillons de nanocomposites à matrice poly (Fluorure de Vinylidène) (PVDF) chargée par le graphène et par l'oxyde de graphène, avec un faible taux de chargement (1, 2, 3 et 4% en tant que quantité finale).

Les nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène ont été obtenus à partir du graphite naturel par voie chimique. Bien que l'oxydation de graphite était essentielle pour l'exfoliation et la réduction chimique.

Les techniques de caractérisation expérimentales telles que la DRX, FTIR ont confirmé l'intercalation des nanofeuillets et que les nanofeuillets de graphène et d'oxyde de graphène ont été formés avec une qualité structurale très élevée.

Après avoir comparé les résultats de ces deux nanocomposites, nous pouvons conclure que le graphène possédait des propriétés supérieures par rapport à l'oxyde de graphène dans le développement des propriétés mécaniques et rhéologiques du nanocomposite, cela est dû à sa structure et grâce à la forte compatibilité avec le PVDF, la caractérisation de ce nanocomposite a montré que le graphène utilisé est uniformément dispersé et distribué au sein de la matrice PVDF.

En Perspectives, il serait intéressant d'ajouter d'autres polymères sur le PVDF et suivre l'évolution des propriétés des nanocomposites. Il serait nécessaire également de suivre les mesures électriques des nanocomposites avec l'ajout de la charge afin d'obtenir des matériaux conducteurs et aussi des isolants électriques sachant que le graphène est considéré comme une charge thermiquement stable avec une conductivité électrique très élevée.

Références

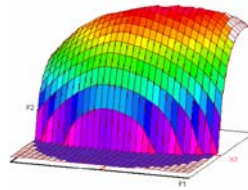
- [1] *Magasine en ligne, La recherche scientifique un pilier du développement économique*, www.lemag.ma
- [2] Sylvie MAYEUR, *Guide Opérationnel de la Qualité, Faut-il tuer la Qualité Totale ?*, édition MAXIMA, 2004.
- [3] COURTOIS ALLAIN, PILLET M. « *Gestion de production* », Editions DUNOD, 2004.
- [4] Frédéric Laurin *Les composites–De l’élaboration du matériau aux performances des structures*, Aussois 2011
- [5] DiGITIP Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie *Les matériaux composites Dynamisme et innovation*, N° 158 - février 2002
- [6] GARCIA-CASAS M. ; CORRALES Teresa ; PEINADO Carmen. *Materiales nanocompuestos, clasificacion, métodos de preparacion y propiedades. Revista de plásticos modernos* 2007, no608, pp. 145-158
- [7] Abdallah Illaik. *Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères / hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Material chemistry. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II*, 2008. French.
- [8] El, Mounir Achaby, Fassi-fehri, Omar. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques. Submitted on 28 Apr 2013*
- [9] *Organique, Chimie. Le carbone sous toutes ses formes. 1985*
- [10] Monthieux, Marc Kuznetsov, Vladimir Iijima, Sumio Abrahamson, John. *Nanotube de carbone* 2008
- [11] Sasha Stankovich^{1,4}, Dmitriy A. Dikin^{1,4}, Geoffrey H. B. Dommett¹, Kevin M. Kohlhaas¹, Eric J. Zimney¹, Eric A. Stach³, Richard D. Piner¹, SonBinh T. Nguyen² & Rodney S. Ruoff¹ *Graphene-based composite materials*, *Nature* 442, 282-286 (20 July 2006) | doi:10.1038/nature04969
- [12] Ujjal Kumar Sur, *Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science Academic Editor: Balaprasad Ankamwar*
- [13] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, et al. *Adv Mater*, 22 (2010), pp. 3906–3924
- [14] A.K. Geim, K.S. Novoselov *Nat Mater*, 6 (2007), pp. 183–191
- [15] R. Bouhfid, F.Z Arrakhiz, A. Qaiss. *Effect of Graphene Nanosheets on the Mechanical, Electrical, and Rheological Properties of Polyamide6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends*, Wiley Online Library, 2014 Society of Plastics Engineers
- [16] S. Basua and P. Bhattacharyya, *Actuator B.*, 173, 1 (2012)

[17] Hannes C. Schniepp, Je-Luen Li, ‡ Michael . McAllister, Hiroaki Sai, Margarita Herrera-Alonso, † Douglas H. Adamson, § Robert K. Prud'homme, Roberto Car, Dudley A. Saville, † and Ilhan A. Aksay. *Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide*. pp 8535–8539. 2006 American Chemical Society

[18] Aleksandra Vinogradov^a & Frank Holloway. *Electro-mechanical properties of the piezoelectric polymer PVDF*. 26 Oct 2011

[19] Bouhfid, F.Z Arrakhiz, A. Qaiss. *Effect of Graphene Nanosheets on the Mechanical, Electrical, and Rheological Properties of Polyamide6/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends*, Wiley Online Library, 2014 Society of Plastics Engineers

[20] Sasha Stankovich^a, Dmitriy A. Dikina, Richard D. Pinera, Kevin A. Kohlhaasa, Alfred Kleinhammesc, Yuanyuan Ji, Yue Wu, SonBinh T. Nguyenb, , , Rodney S. Ruoffa *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. article in carbon · june 2007



Master ST CAC Agiq

**Mémoire de fin d'études pour
l'obtention du Diplôme de Master**

Sciences et Techniques

Nom et prénom: JERMOUNI Chaymae

Année Universitaire : 2014/2015

Titre : Développement de matériaux nanocomposites à base de l'oxyde de graphène et de graphène

Résumé

Les nanocomposites de poly (fluorure de vinylidène) (PVDF) avec les nanofeuillets de l'oxyde de graphène et de graphène réduit chimiquement ont été préparé par le procédé d'extrusion-compression. La vérification de la méthode de préparation des nanocharges est une étape critique, en effet, la structure chimique est importante dans le cas de l'utilisation de ces feuillettes pour le renforcement de la matrice polymère donc leur caractérisation est effectuée par L'IRTF et la DRX. L'addition de ces deux nanocharges dans la matrice de PVDF a entraîné des changements de comportement des propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux résultants. On outre l'augmentation était plus significative dans les nanocomposites renforcés par le graphène. Cette amélioration pourrait élargir les applications pour ces nanocomposites de matrice polymère PVDF.

Mots clés : Graphène ; Oxyde de graphène ; nanocomposite ; propriétés mécaniques ; propriétés rhéologiques.