



**Emmanuel BEYOU**

Ingénierie des Matériaux Polymères  
Université Claude Bernard Lyon1  
IMP@UCBL



# Greffage de polymères sur des surfaces graphitiques

Atelier de prospective du GFP/16 Avril 2013

# Nanocomposites à base de feuillets de graphène

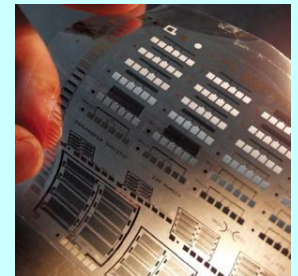


## Applications

- Matériaux à blindage électromagnétique
- Matériaux dissipateurs d'électricité statique
- Electrodes flexibles
- Matériaux d'interface thermique

Charge conducteur électrique

Charge conducteur thermique

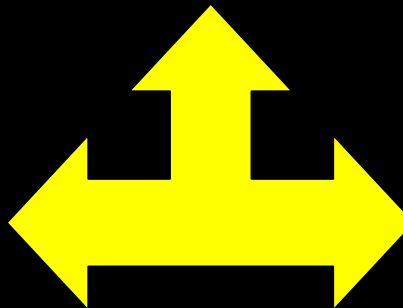




**Verrou scientifique** : dispersion des feuillets de graphène dans les solvants organiques et les matrices polymères

Compatibilisation assurée par une fonctionnalisation des feuillets

**Non covalente**



**Covalente**

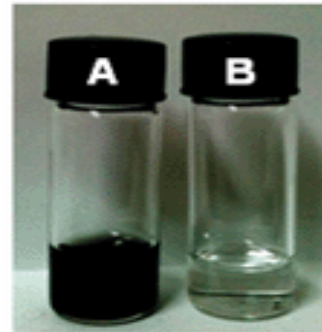
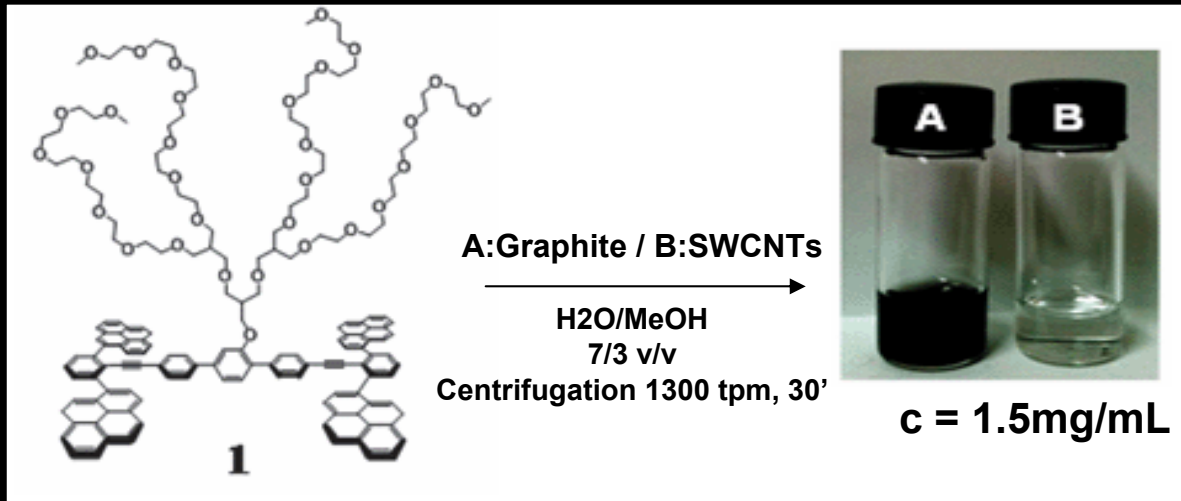
Méthode « douce » :  
interactions de type  $\pi-\pi$

Réaction chimique avec  
modification de la  
structure du substrat

# Fonctionnalisation non covalente

Utilisation de dérivés du pyrène

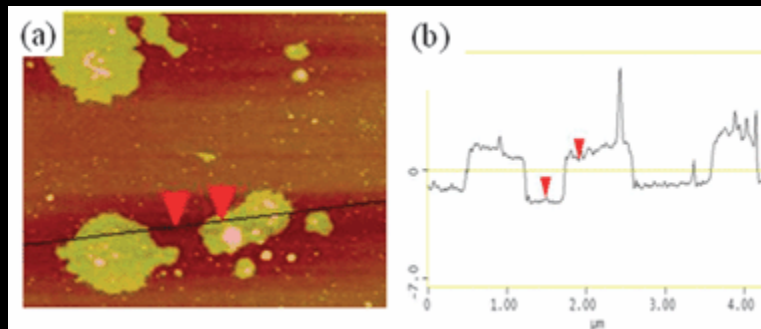
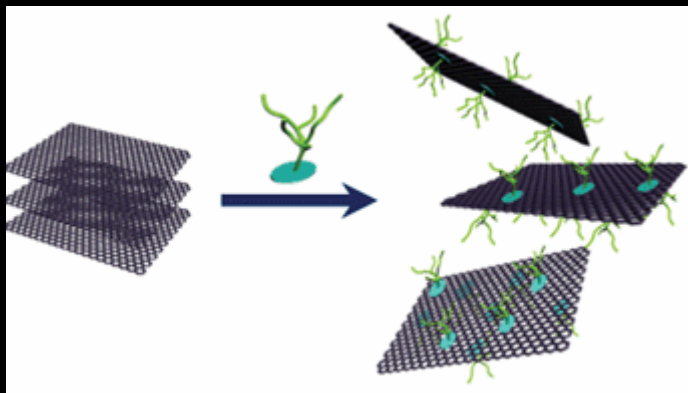
1) Adsorption d'oligo-dendrons de polyether sur graphite



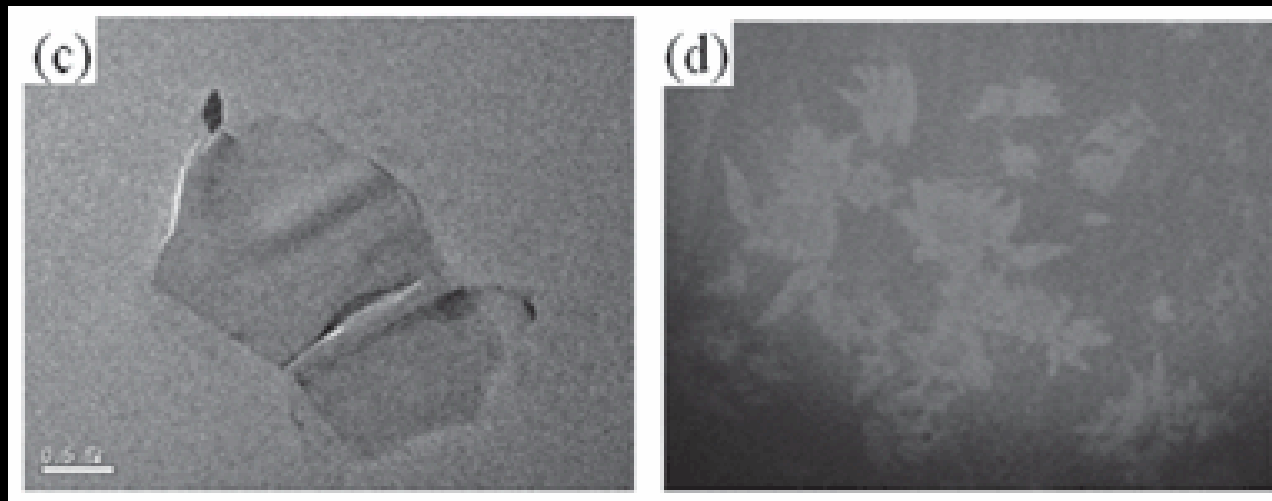
**A** : feuillets de graphène en solution aqueuse de **1**

**B** : SWCNT en solution aqueuse de **1**

**c = 1.5mg/mL**



Analyse AFM  
-2nm d' épaisseur:  
arrangement de  
type sandwich »  
-monofeuillet

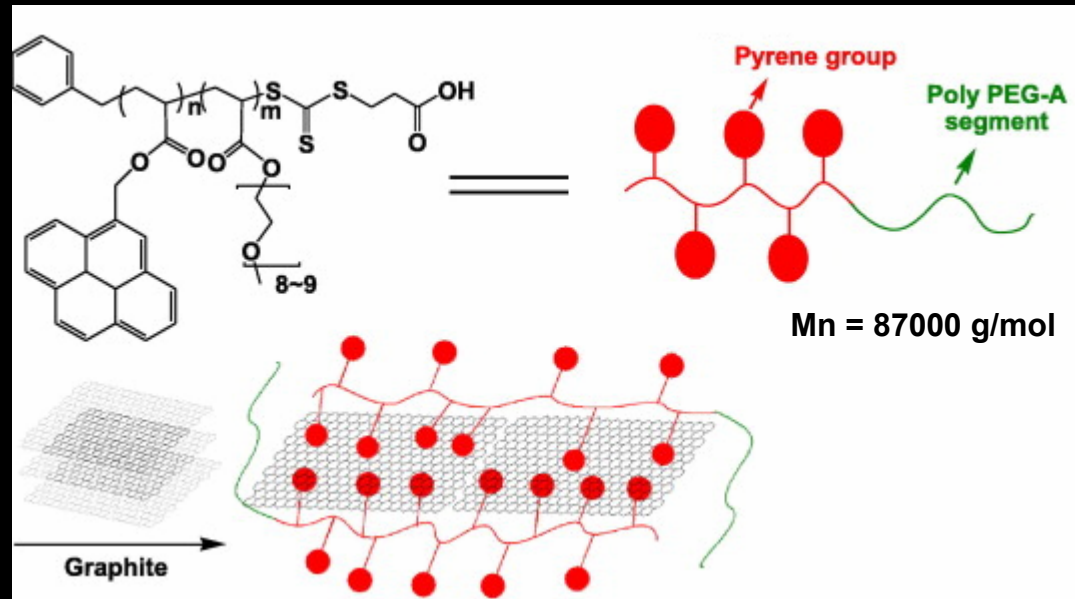


Analyses TEM (c) et SEM (d) : diamètre = 2-4 μm

## 2) Adsorption d'un copolymère à blocs amphiphile sur graphite

poly(pyrene methyl acrylate)-bloc-poly(ethylene glycol acrylate)

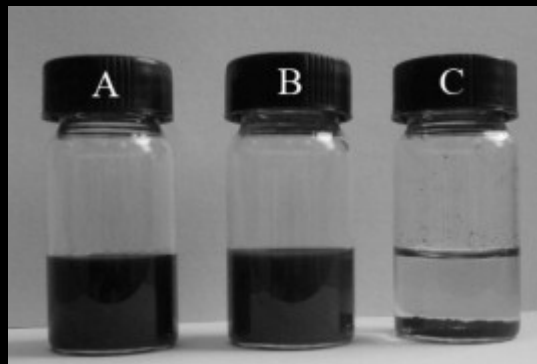
Polymérisation RAFT



$m_{\text{copolymère}}/m_{\text{graphite}} = 5 \text{ à } 40$

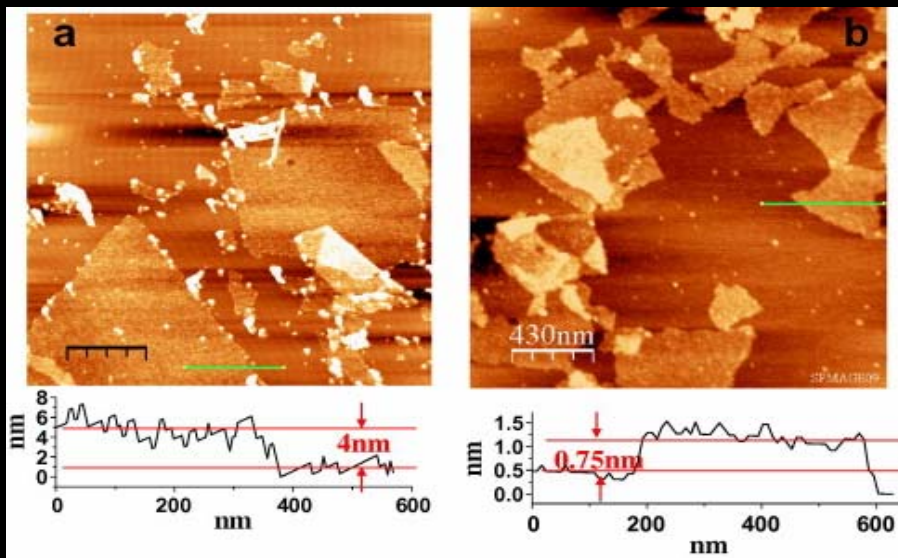
(Solvant = eau ; Sonication 6h à 30°C)

Isolé par centrifugation à 14000 tpm, 15'+ lavage THF



- (A) graphite fonctionnalisé dans l'eau
- (B) Graphite fonctionnalisé dans le DMF
- (C) poudre de graphite dans l'eau  
(après sonication pendant 2 h)

$c = 0.5 \text{ mg/mL}$



Clichés AFM :

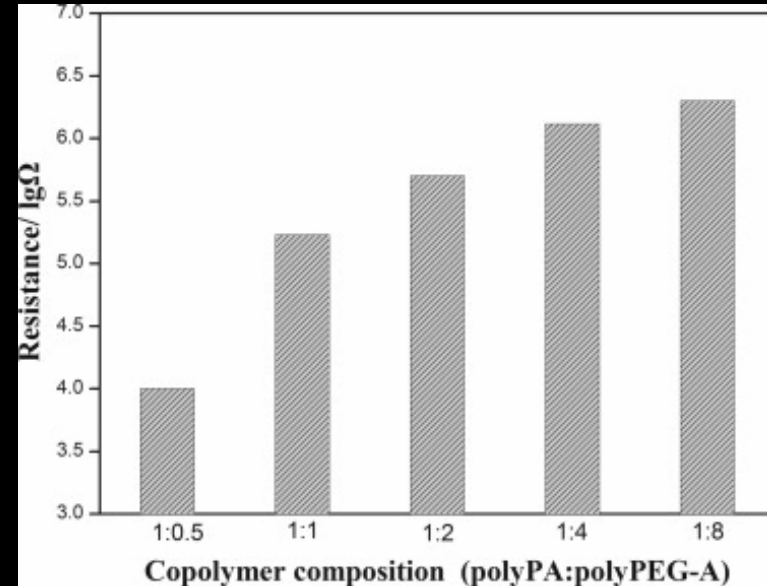
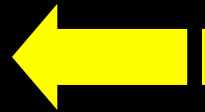
(a) 4nm d' épaisseur = structure « sandwich »

(b) Après traitement thermique, 0.7nm d' épaisseur = monofeuillet

(a) composite avant traitement thermique

(b) composite après traitement à 700°C

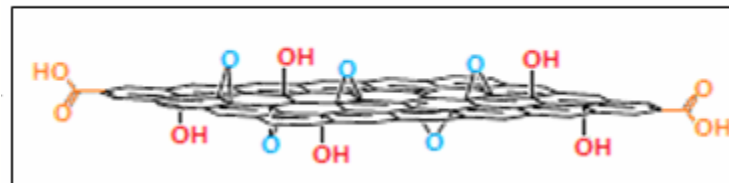
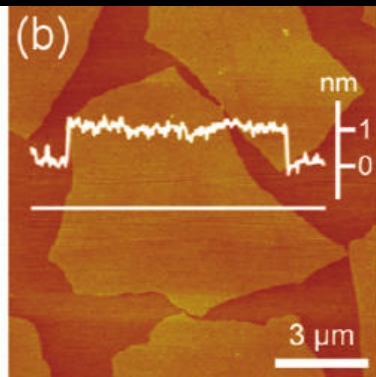
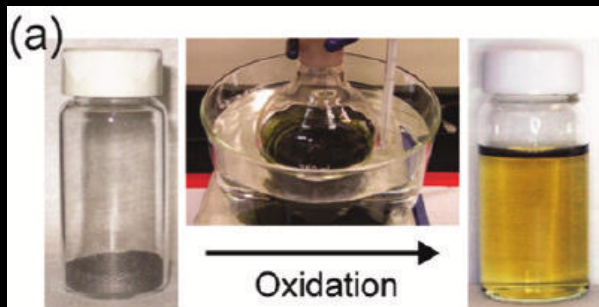
Conductivité électrique modulée en fonction de la longueur du bloc PEG (conductivité moyenne = 50 S/m)



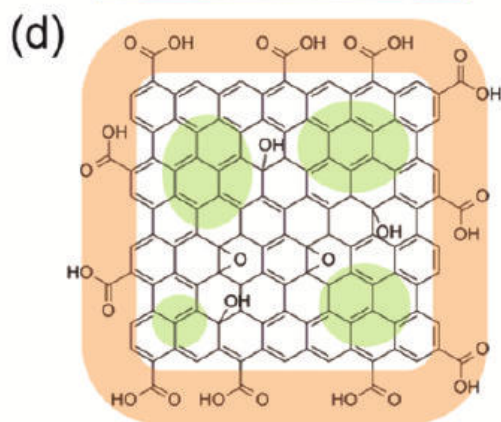
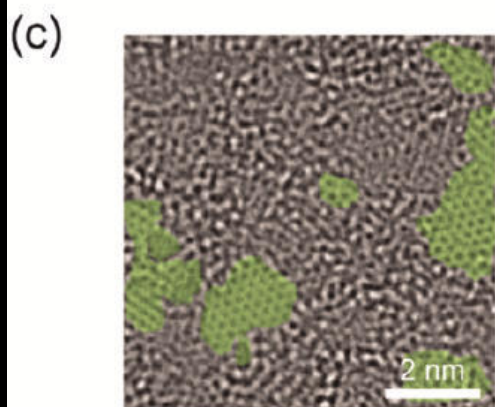
Films composites issus de la filtration de suspensions dans eau ou DMF

# Adsorption de polymères sur graphite oxydé (GO)

## Synthèse et propriétés du GO



Représentation d'un feuillet de GO suivant le modèle Lerf-Klinowski



a) Dispersions de GO stables dans eau, DMF, THF, éthylène glycol à  $c = 0.5 \text{ mg/mL}$

b)  $e_{\text{th}} = 0.34 \text{ nm}$  ;  $e_{\text{AFM}} = 0.9-1.3 \text{ nm}$  ; DRX :  $d_{\text{interfeuillet}} = 7.9 \text{ \AA}$  (GO) contre  $3.4 \text{ \AA}$

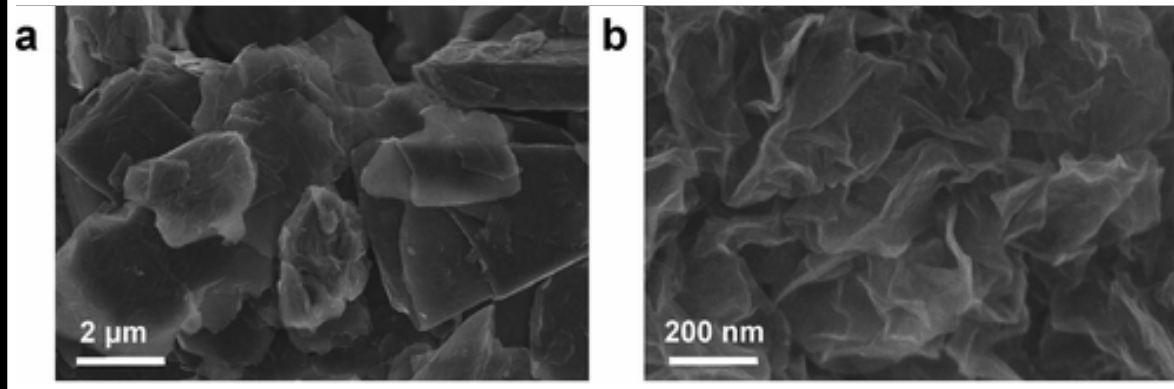
(c) et (d)  $\text{AFM}$  :  $\text{sp}^2$  graphitic nanopatches en vert

W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J Am Chem Soc*, 1958, 80, 1339

A. Lerf, H. Y. et al. *J. Phy. Chem. B*, 1998, 102, 4477 ; I. Paredes, et al. *Langmuir*, 2008, 24, 10560



## Images SEM :



a) **Graphite** : empilements de formes irrégulières épaisses    b) **GO** : « Flocons » avec des plis ondulés

## Restauration de la conduction électrique du GO

### réduction du GO après fonctionnalisation

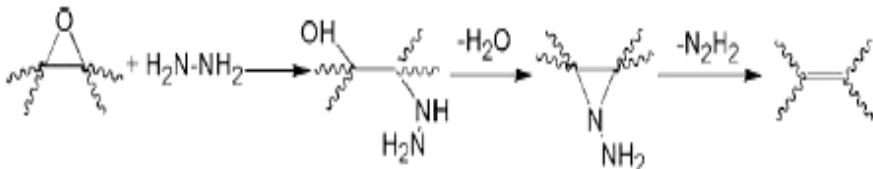
chimique

thermique  
« voie sèche »

thermique  
« voie solvant »

T = 600-1000°C

T = 100-200°C ;  
H<sub>2</sub>O, NMP, DMF



# Suivi DRX des étapes d'oxydation du graphite et de réduction du GO

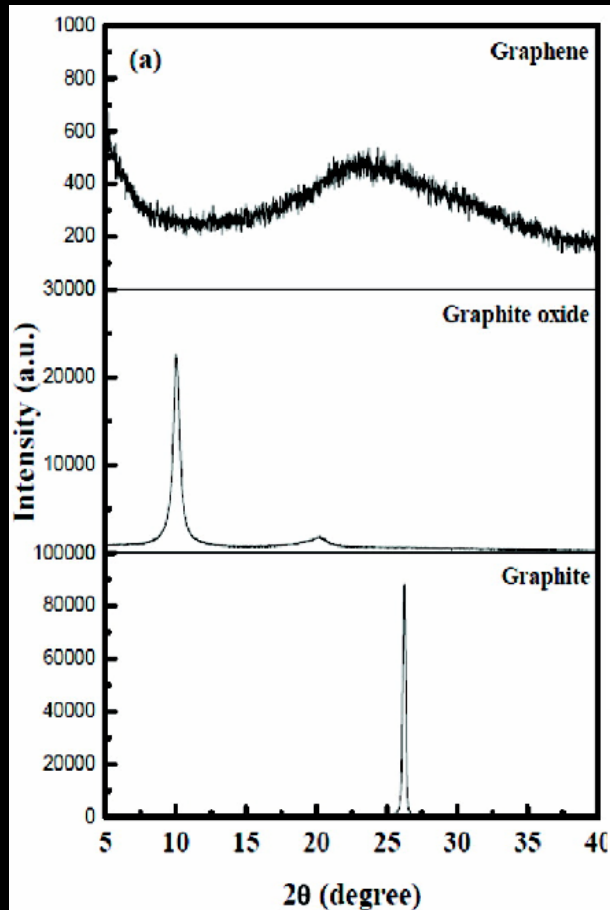
d-spacing :  
0.37nm

réduction  
thermique

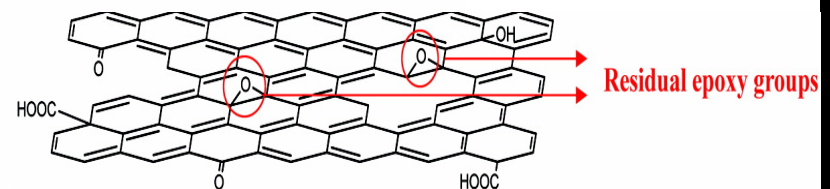
d-spacing :  
0.88nm

oxydation

d-spacing :  
0.34nm



Graphene

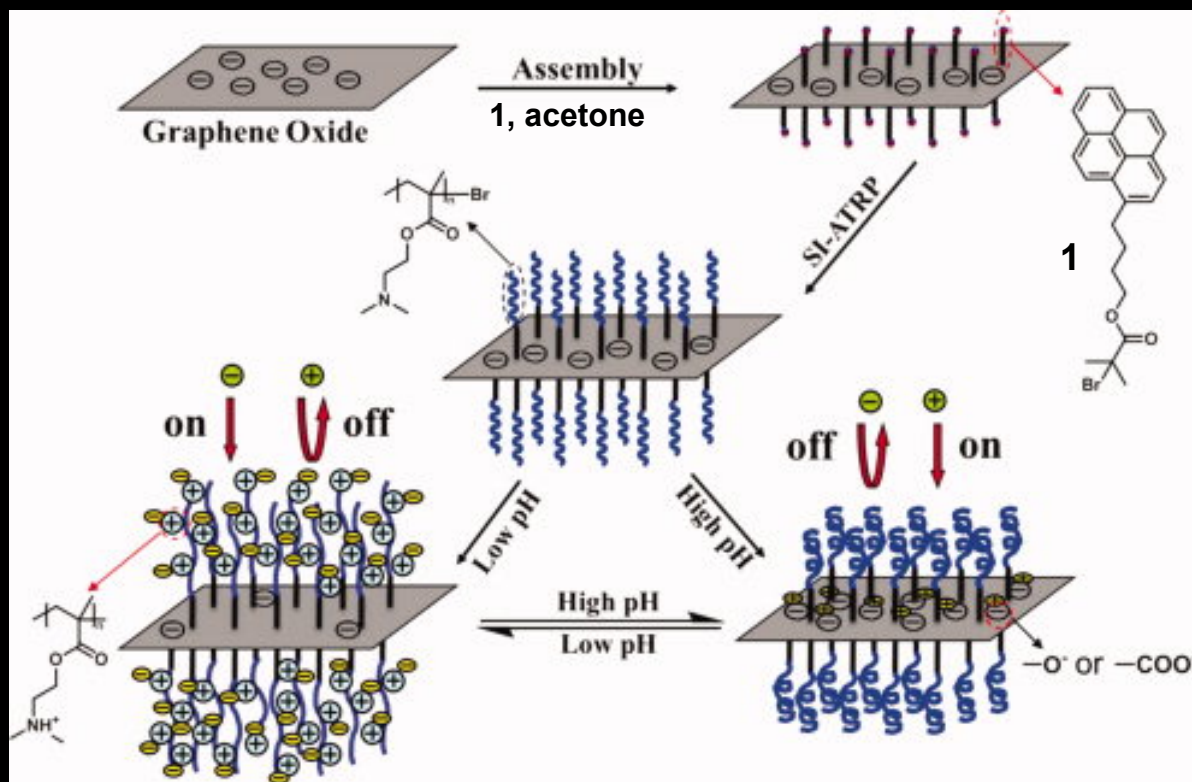


Cliché TEM « GO réduit » : empilements désordonnés de 4-5 feuillets

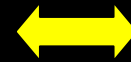
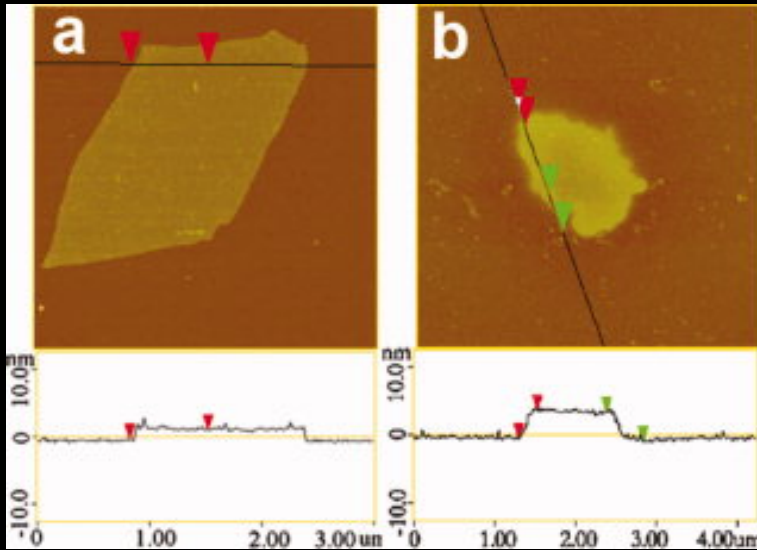
DRX « GO réduit » : feuillets ordonnés au hasard, structure ondulée

# 1) Adsorption d'un polymère « pH responsive » sur le graphite oxydé

## ➡ Couplage « grafting from-ATRP » pour le poly(diméthylamino) ethyl méthacrylate



**ATG** : taux de « greffage » : amorceur = 3wt% ; polymère = 20wt%



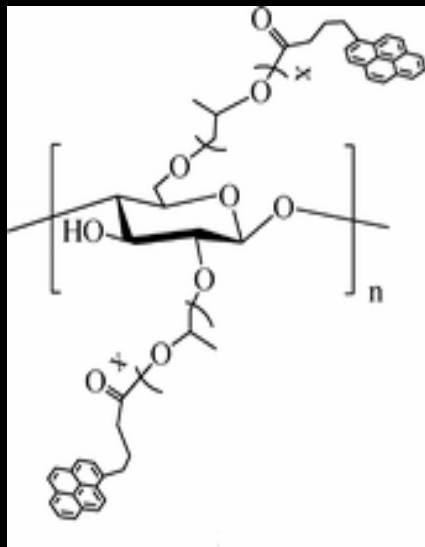
a) GO : monofeuillet d'épaisseur 1.2nm  
 b) GO-g-PDAEMA ; 4.2nm d' épaisseur =  
 structure « sandwich »

*Images AFM sur wafers de Si*

b1) GO-g-PDMAEMA dans eau, pH=3  
 b2) GO-g-PDMAEMA dans eau, pH=10



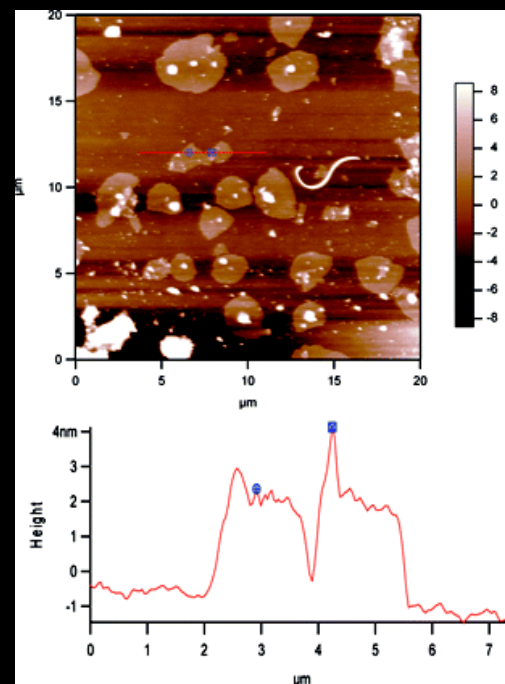
## 2) Adsorption de cellulose sur le graphite oxydé



Mn = 10000 g/mol

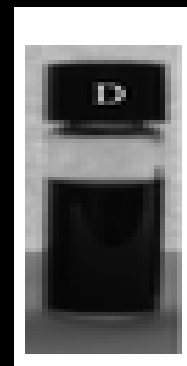
1) GO, DMF, sonication 1h

2) Dépôt sur mica



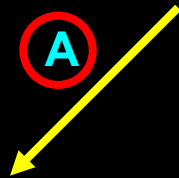
3-4nm d' épaisseur =  
empilement de 2-3 feuillets

Suspension de GO-g-cellulose dans eau  
après 4 mois ; c = 0.6 à 2 mg/mL



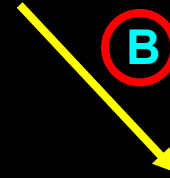
## Voies principales de fonctionnalisation covalente

A



Reaction chimique entre des radicaux libres ou des diénophiles et les liaisons C=C du graphite

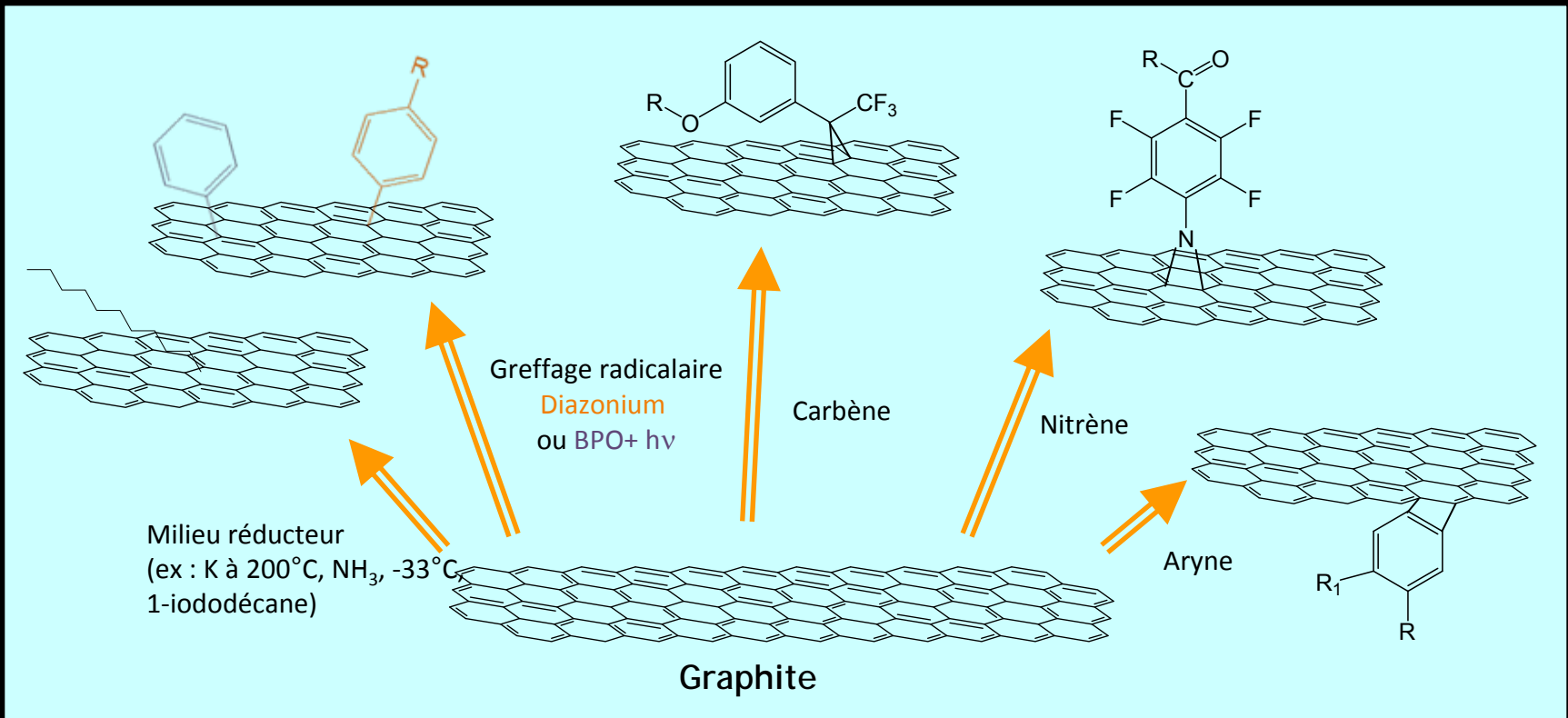
B



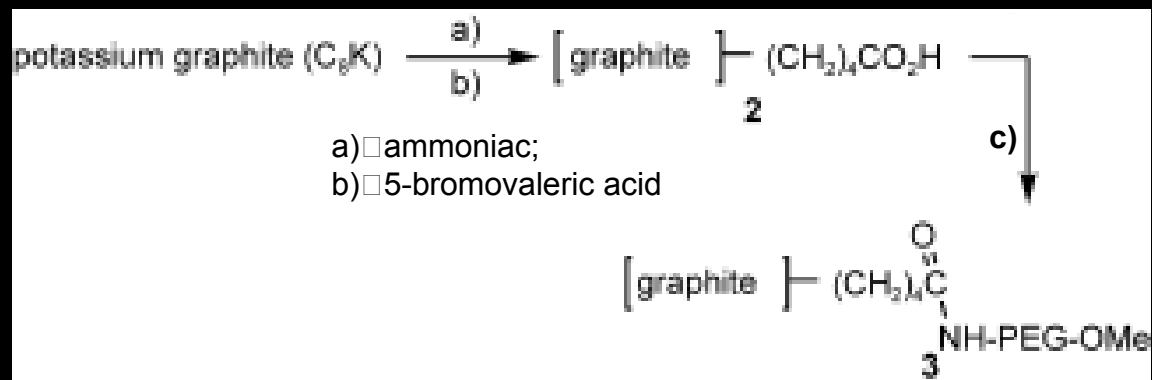
Réaction chimique entre des groupes organiques fonctionnels et les groupes oxygénés du graphite oxydé



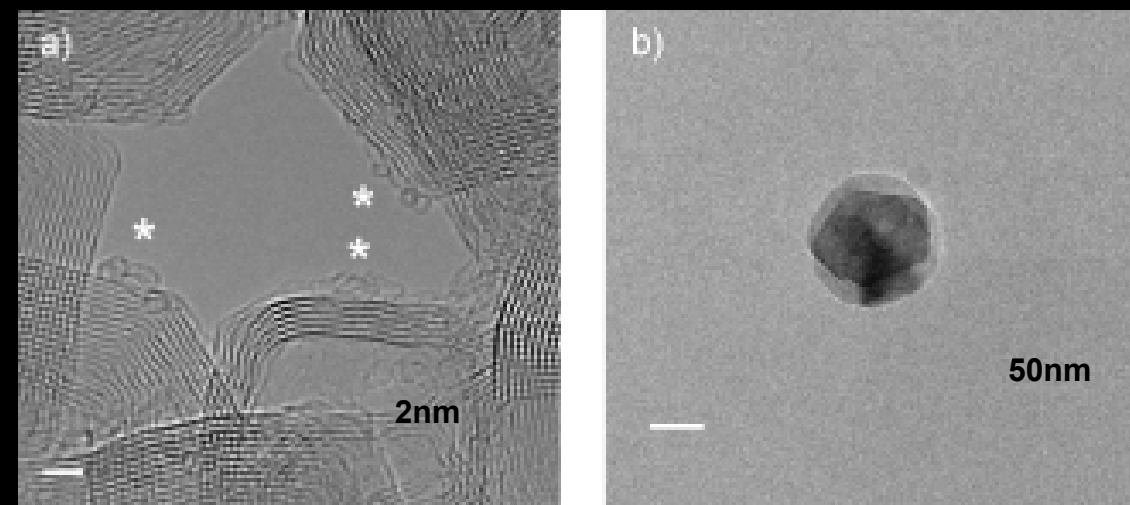
## Principales voies de greffage de « molécules » :



## → cas du greffage de PEG sur le graphite en milieu réducteur



2 : extraction hexane, filtration  $0.2\mu\text{m}$  et lavage ethanol  
 Taux de greffage (ATG)= 12w%  
 (1 molecule / 61atomes de carbone)  
 c)  $\square$   $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe}$  ( $M_n=5000\text{g/mol}$ )  
 DMF,  $20^\circ\text{C}$ , filtration  $0.2\mu\text{m}$

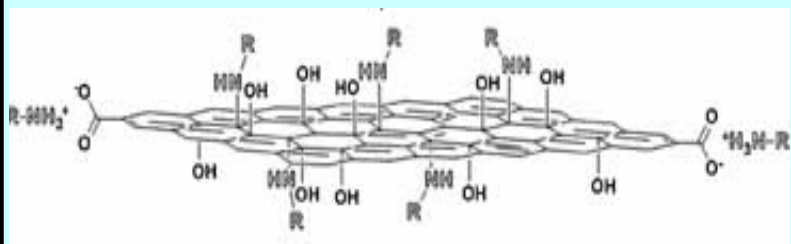
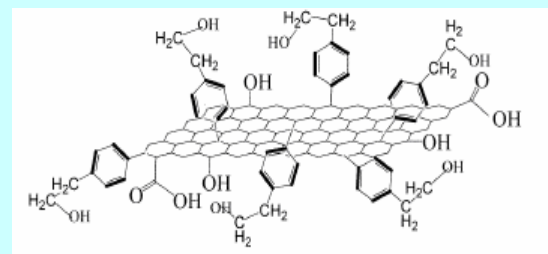
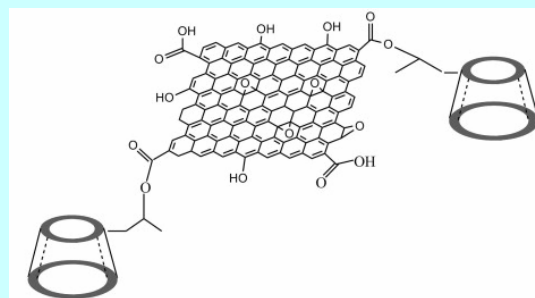
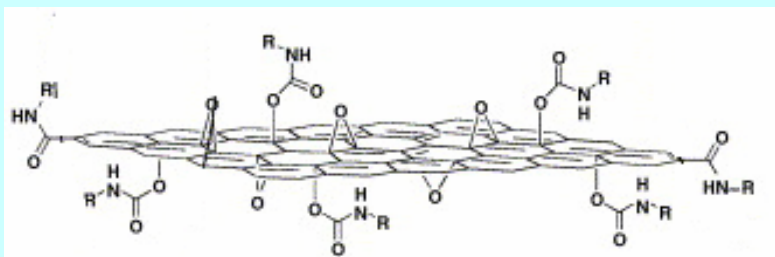


a)  $\square$  HRTEM du PEG greffé graphite :  
 rubans de 6 à 20 franges  
 b)  $\square$  Cryo-TEM du PEG greffé graphite  
 (dans l'eau) :  $d = 0.1\mu\text{m}$



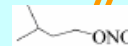
# B Modification chimique des feuillets de graphite oxydé (GO)

## Principales voies de greffage :

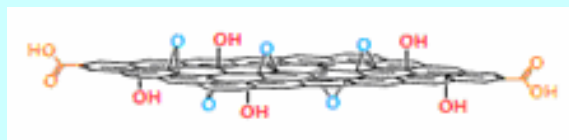


Condensation,  
estérification

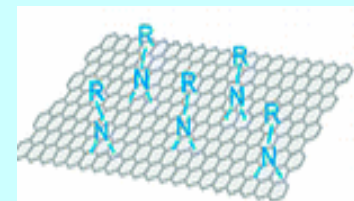
S.E.



A.N.  
 $\text{R-NH}_2$

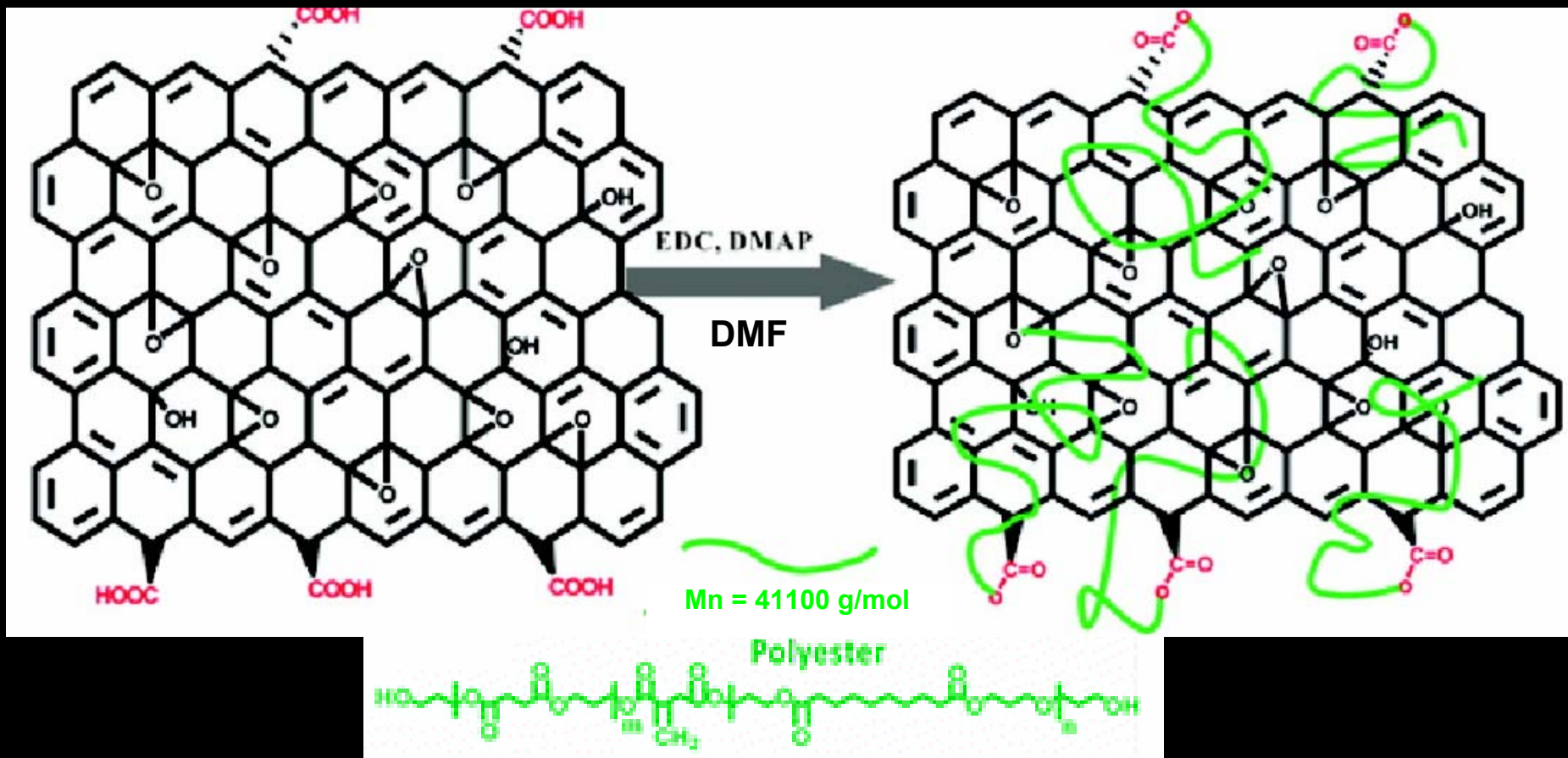


Cycloaddition  
 $\text{R-N}_3, 160^\circ\text{C}$



GO

# 1) Greffage d'un polyester sur le GO par estérification : « grafting onto »



GO-g-polyester isolé par filtration  $0.2 \mu\text{m}$  et lavage MeOH

ATG : weight loss = 50 wt %, =  $0.012 \text{ mmol/g}$  = 3.7 chaînes polyester pour 10 000 carbones

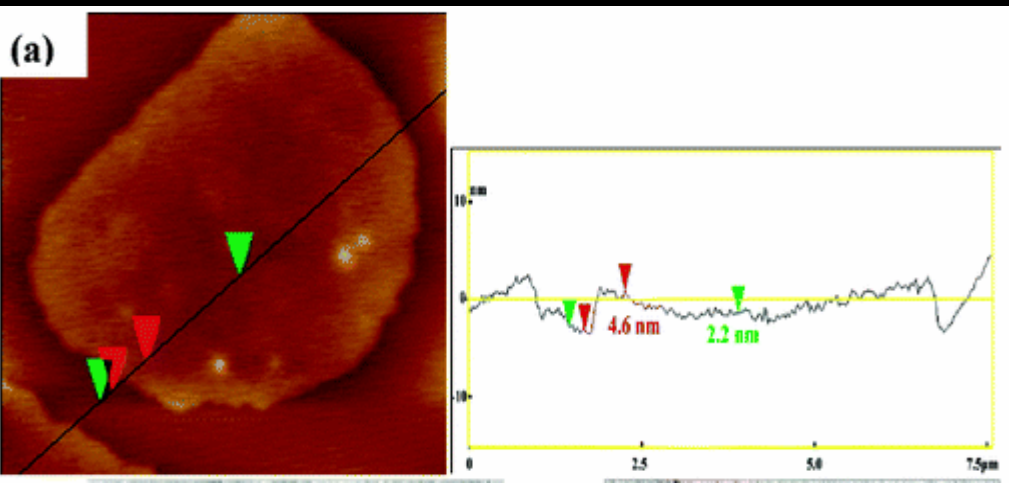
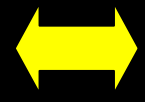


Image AFM de polyester-g-GO sur wafers de Si

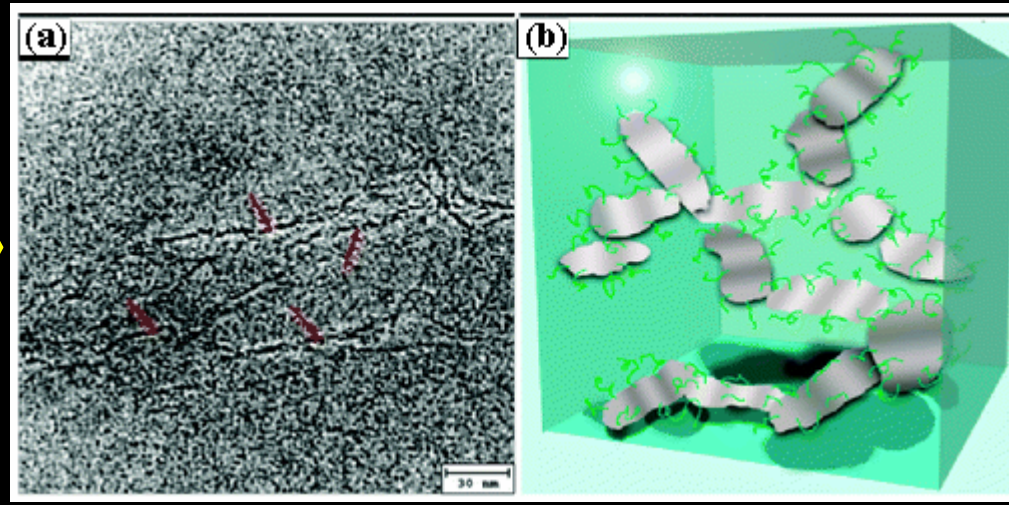


Épaisseurs hétérogènes de 1.6nm (centre) à 4.6nm (périphérie) : lié au greffage du polyester sur les bords des feuillets

Épaisseur des feuillets = 2nm  
Couplages inter-feuillets liées à la fonctionnalité = 2 du polyester

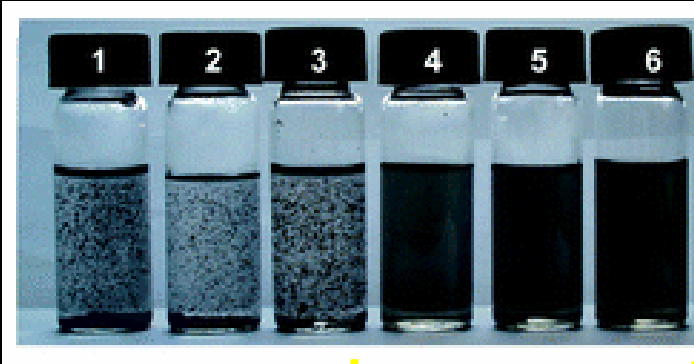
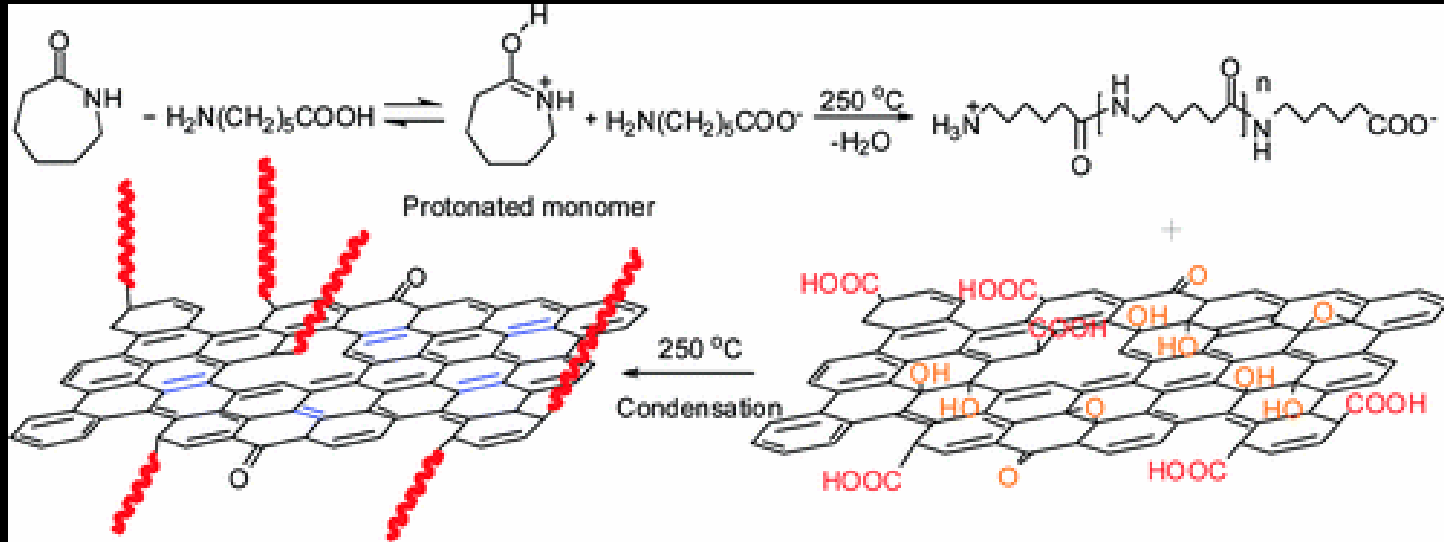


Formation de chemins conducteurs



Images a) HRTEM et b) image 3D d'un composite polyester/polyester-g-GO à 0.16%vol

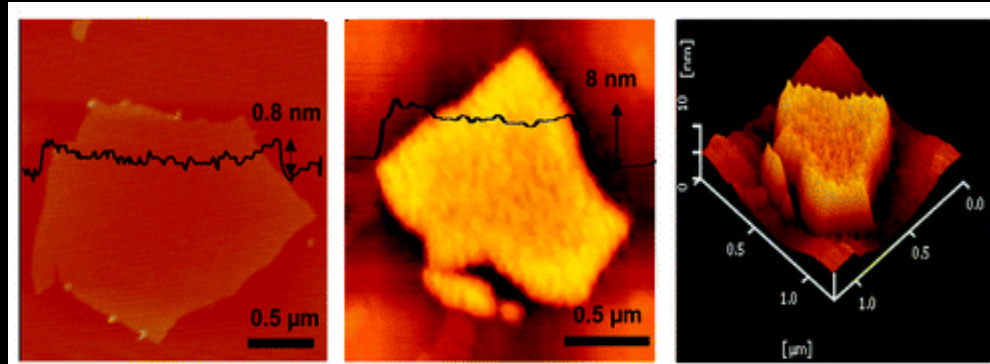
## 2) Greffage in situ de polyamide 6 sur GO à partir de caprolactame (ROP)



GO

GO-g-PA6

Dispersions dans H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1, 4),  
HCOOH (2, 5) et *m*-cresol (3, 6)



GO

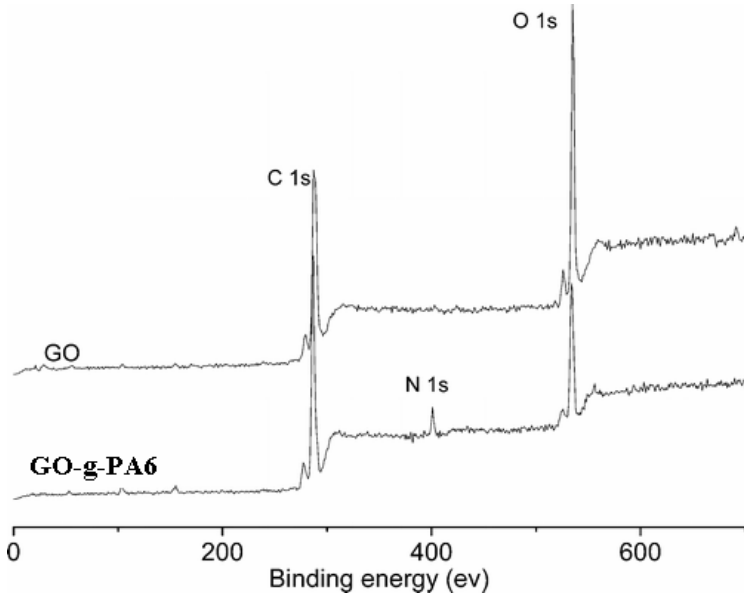
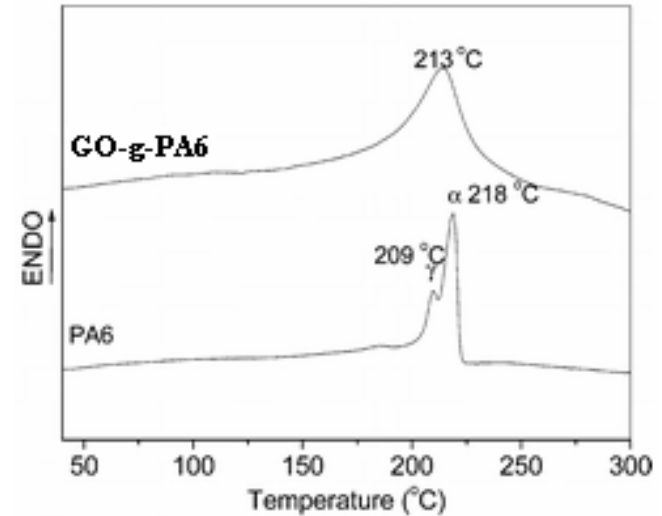
GO-g-PA6

(M<sub>n</sub> PA6 = 20000g/mol)

Greffage dense et homogène

# Morphologie des chaînes greffées

DSC:

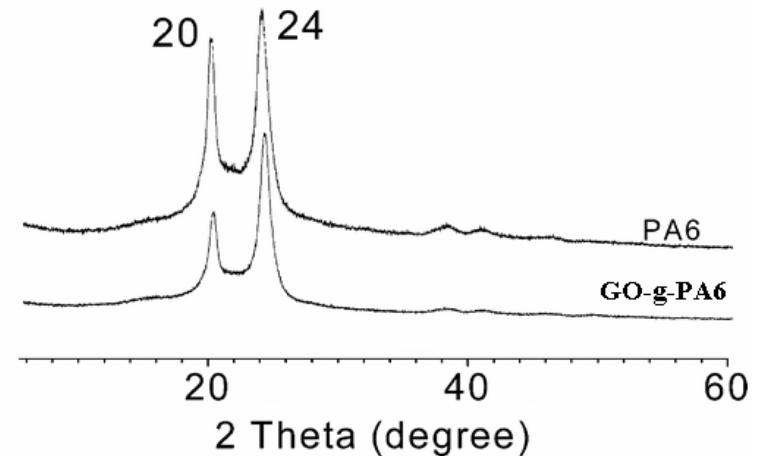


Cliché XPS : N/C = 0.069

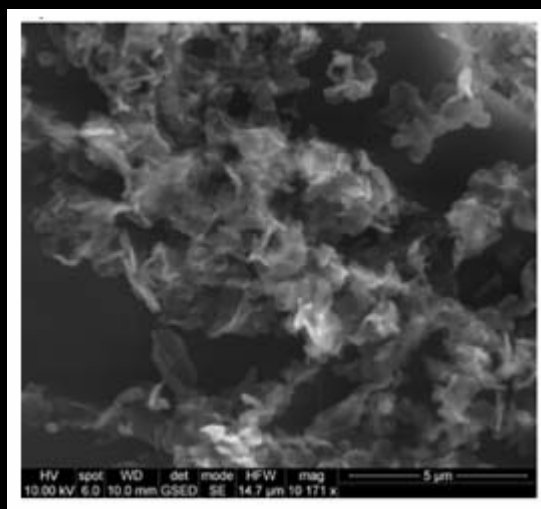
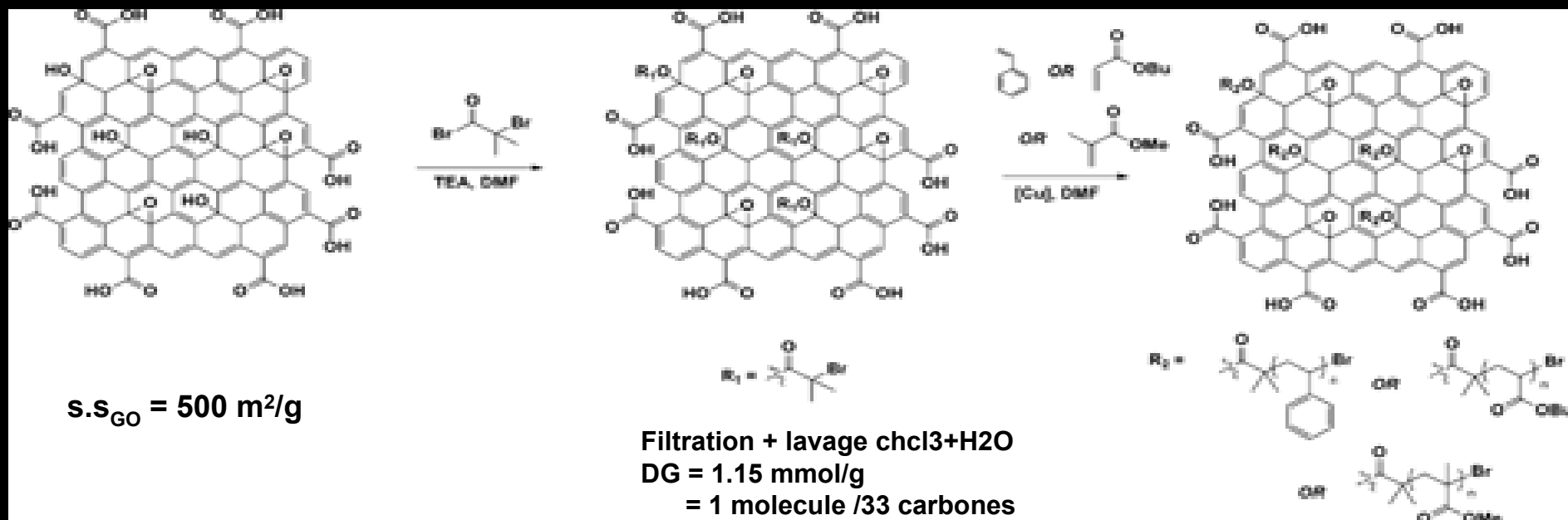
ATG : weight loss = 78% ; N/C = 0.08  
DG = 0.039 mmol/g  
soit 1 chaîne pour 2000 carbones

diminution de la taille des cristaux  
de PA6 après greffage

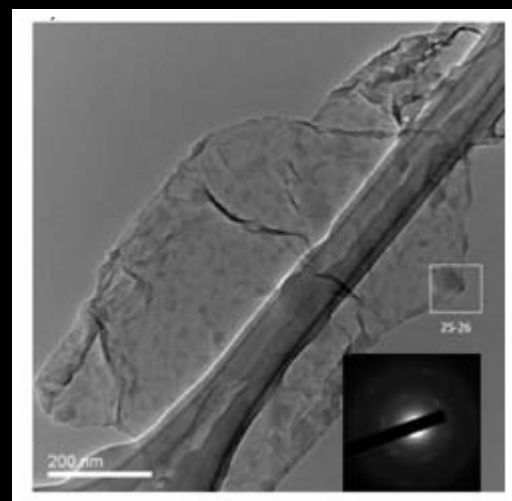
DRX:



### 3) Greffage de PS, PBuA,...sur le graphite oxydé par polymérisation radicalaire contrôlée (voie ATRP) : voie « grafting from »



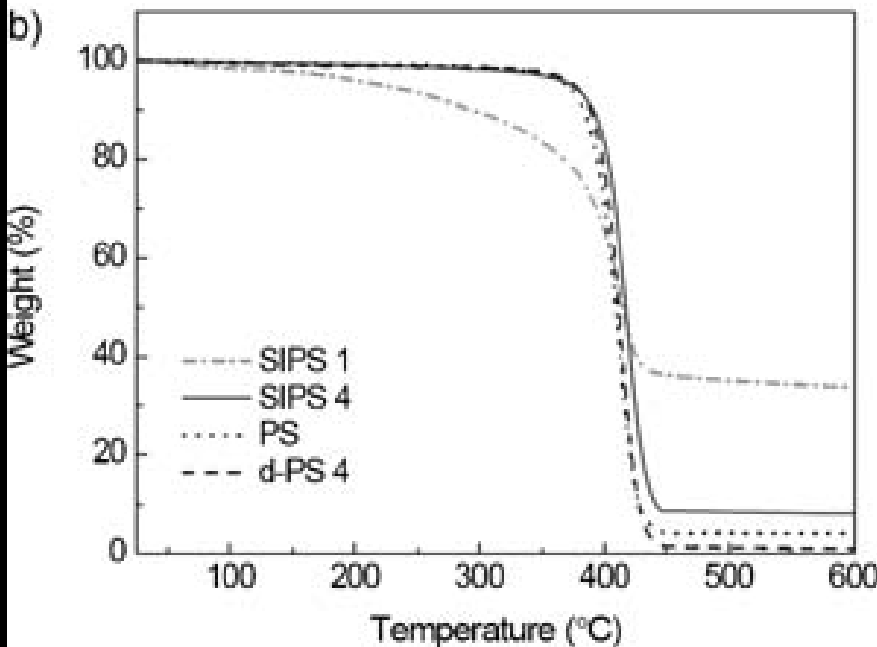
**GO-g-PS**  
**MEB** ↙      ↘ **TEM**  
**Obtention de Mono-feuillets**



## Cas du PS

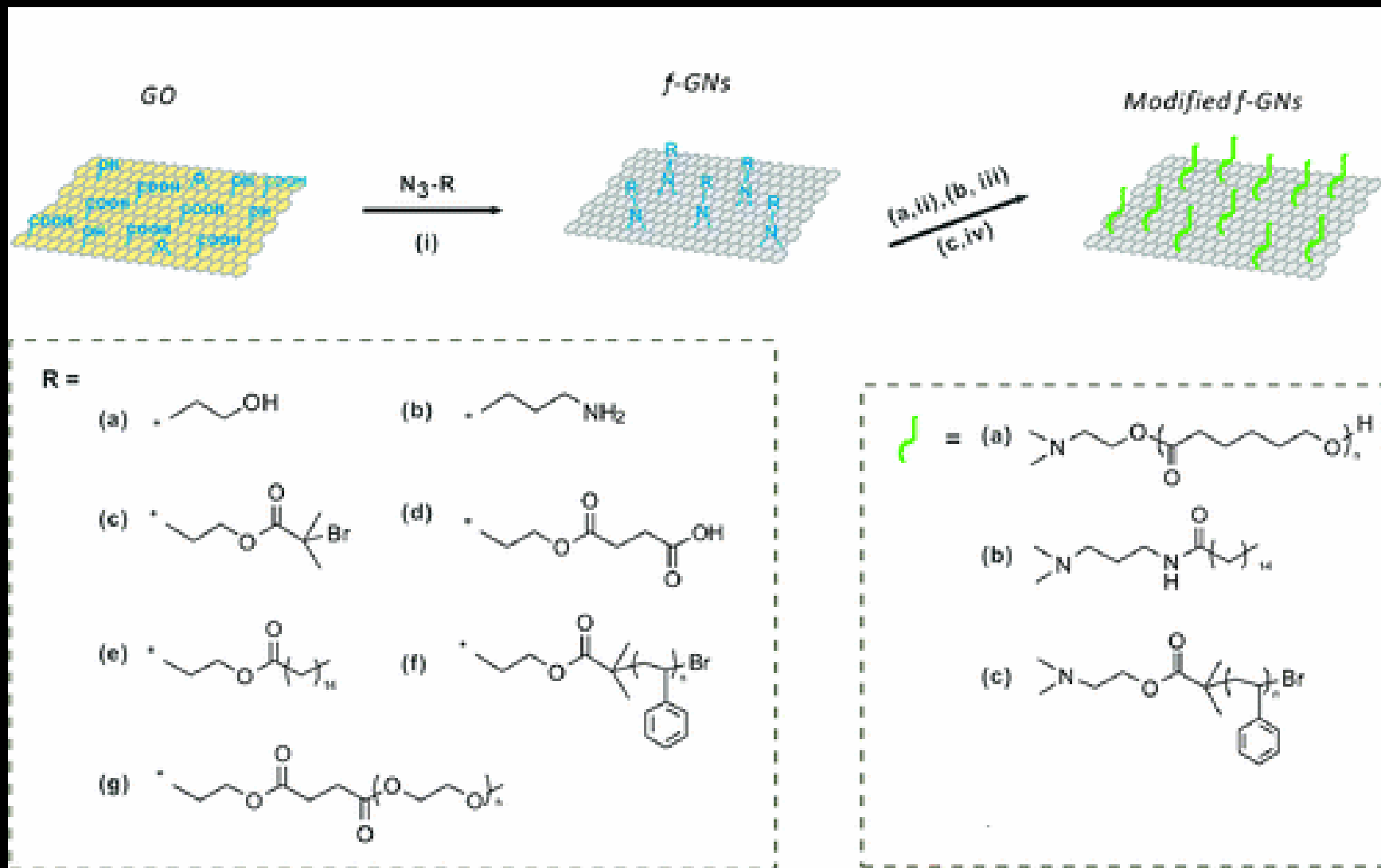


a) Dispersions de GO-g-PS dans le DMF  
à  $c = 0.3 \text{ mg/mL}$  à  $M_n$  variables :  
15 000 à 145 000 g/mol



(b) Thermogrammes ATG de GO-g-PS :  
masse résiduelle à  $500 \text{ °C}$  varie de  
4% à 35.2%  
(1 chaîne PS pour 13 000 carbones)

## 4) Cycloaddition [2+1] (voie « nitrène ») : grafting onto et grafting from

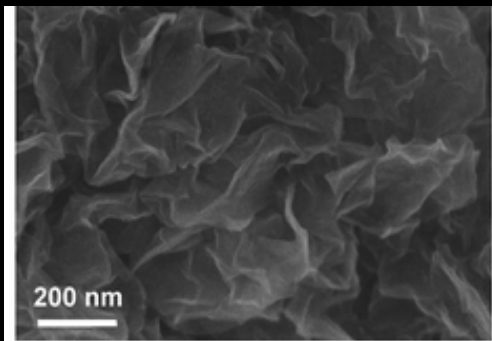


(i) NMP, 160 °C, 18 h; (ii)  $\epsilon$ -caprolactone, stannous octoate, 120 °C, 24 h; (iii) palmitoyl chloride, TEA, r.t., 24 h; (iv) styrene, CuBr/PMDETA, 80 °C, 24 h

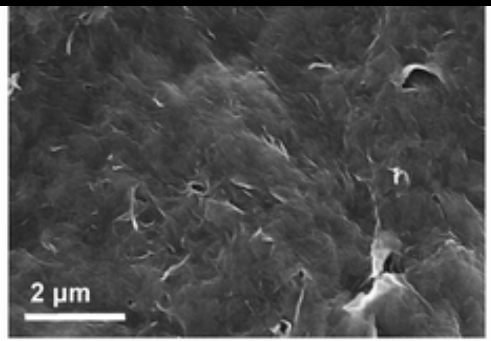


# Cas du greffage du PS-N<sub>3</sub> (Mn = 2500g/mol) sur le GO

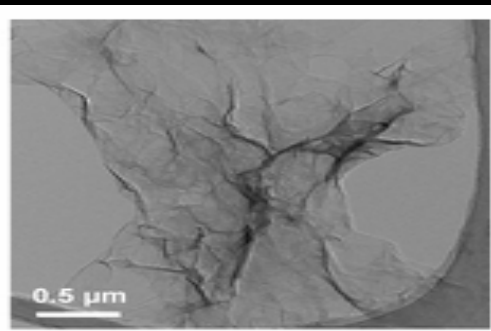
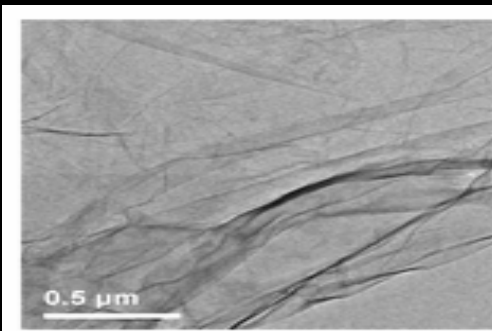
GO



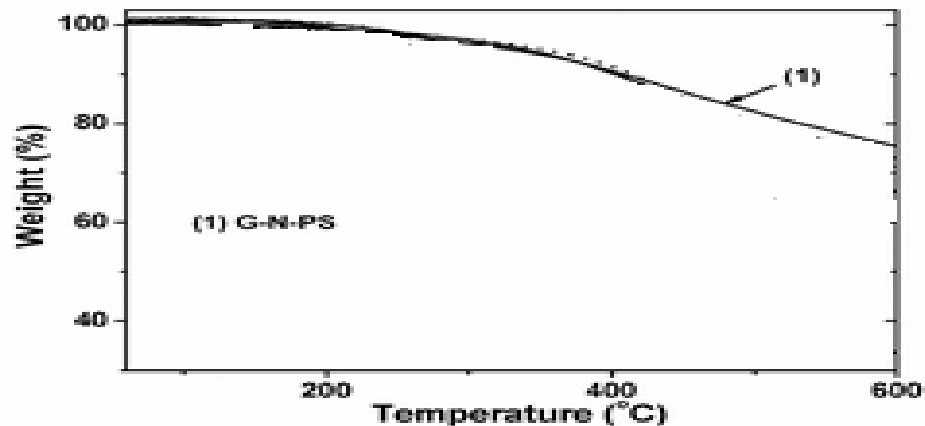
GO-g-PS



↔ **MEB** : GO : flocons minces, froissés  
surface « chevelue » après greffage

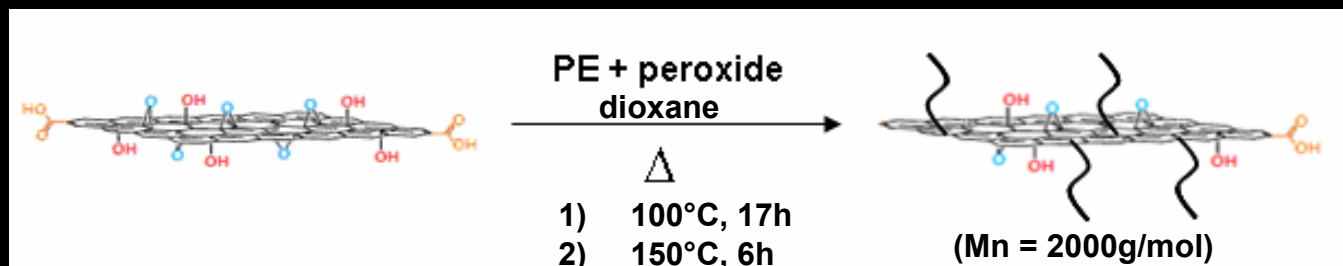


↔ **TEM** : peu de modification de la morphologie après greffage

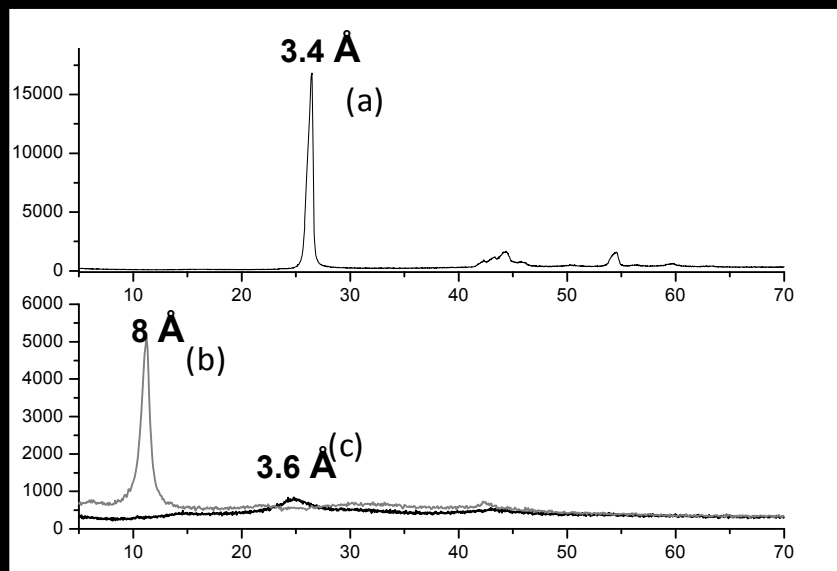


↔ **ATG** :  
weight loss 250-350°C = 17%  
DG = 0.07 mmol/g  
soit 1 chaîne pour 1000 carbones

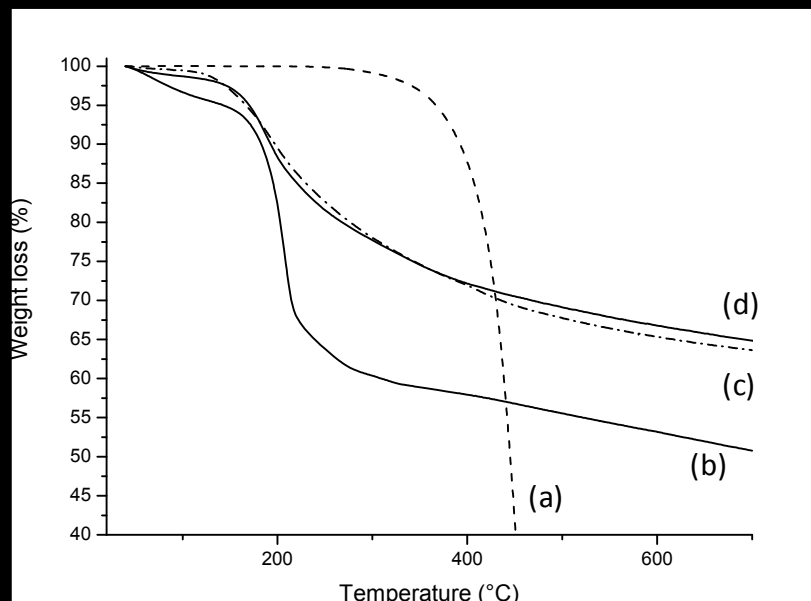
## 5) greffage radicalaire du polyéthylène ( $M_n = 2000\text{g/mol}$ ) sur le GO



PE-g-rGO (après filtration et lavage toluène à chaud)



Traces DRX du a) graphite, b) GO et c) PE-g-rGO



**ATG** (350 et 550°C : weight loss = 1,6%) =  $7,6 \cdot 10^{-3}$  mmol PE/g  
 2.3 chaînes PE / 10 000 C

**Thermogravimetric data obtained for a) neat PE, b) GO, c) PE-g-rGO and d) rGO at 150°C**

**Suspension PE-g-GO stable dans l'heptane**



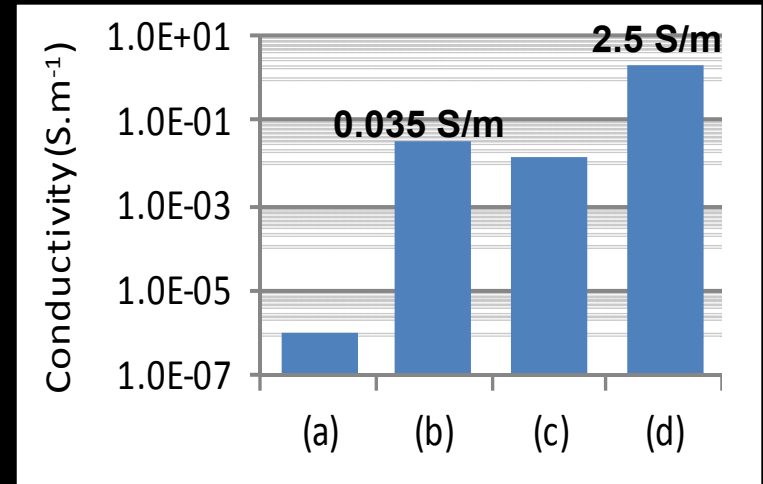
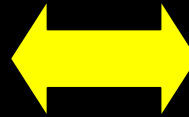
**GO**

**rGO 150°C**

**PE-g-rGO**

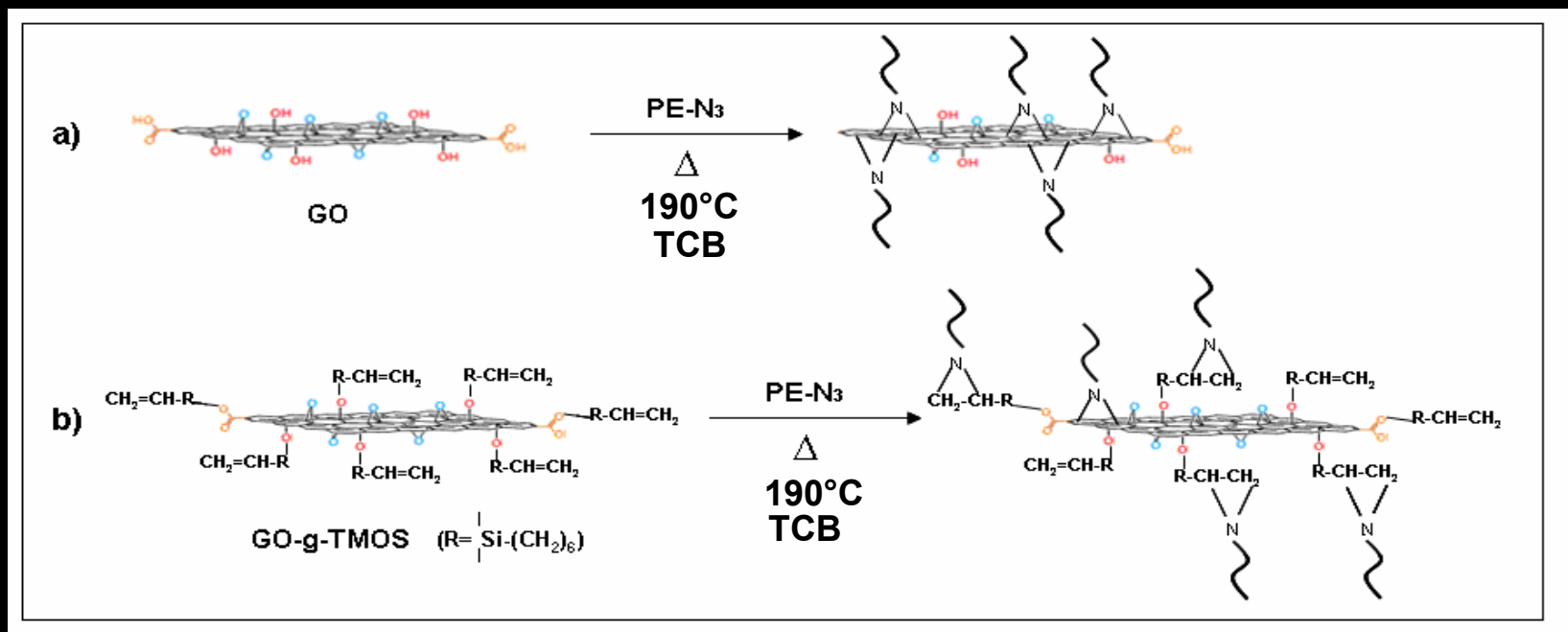
**Dispersion à  $c = 0,36 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans mélange DMF/Heptane**

**Conduction après l'étape de réduction du PE-g-GO**

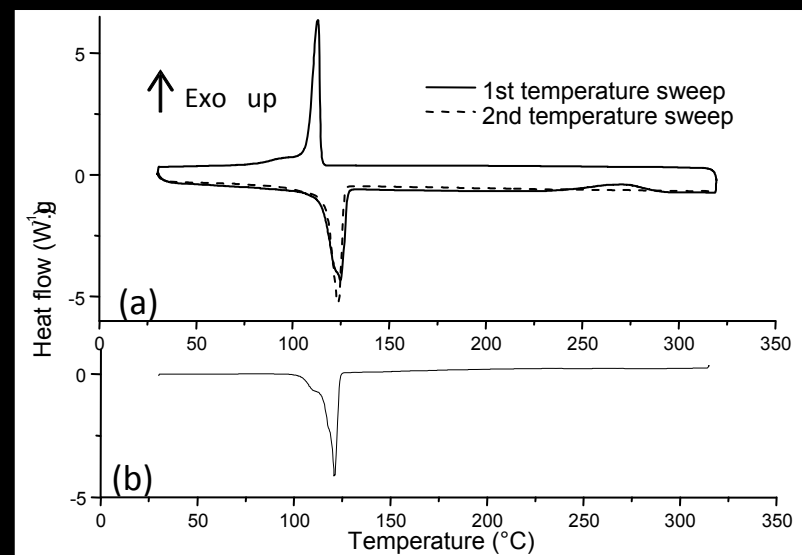


**Powder electrical conductivity of a) GO and b) PE-g-rGO c) rGO at 150°C in 1,4-dioxane/DCB mixture and d) graphite**

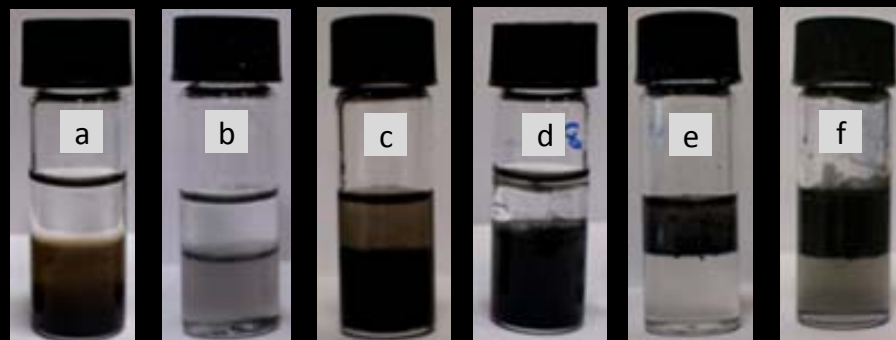
# 6) greffage de polyéthylène (Mn = 2500g/mol) sur le graphite oxydé par une cycloaddition [2+1] (voie nitrène)



Thermogrammes DSC de a) PE-N<sub>3</sub>  
b) PE récupéré après greffage

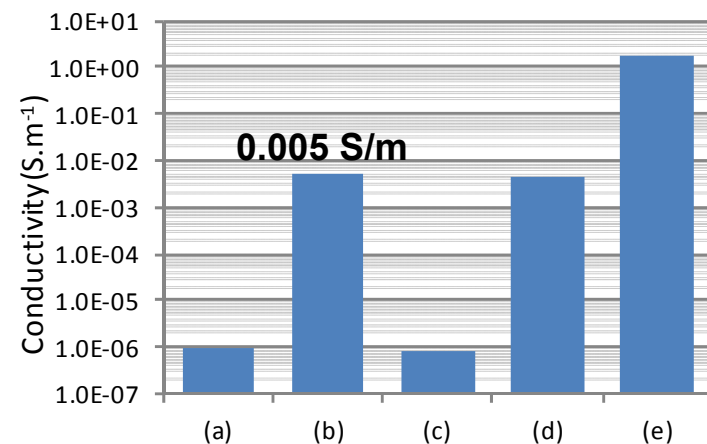


**ATG : densité de greffage voie b) > voie a) :  $5.7 \cdot 10^{-3}$  mmol/g**  
**(2.3 chaînes PE / 10 000 C)**



**Dispersions dans le DMF/heptane 50/50**  
**à c = 0.35 mg/mL**  
**a)GO, b)rGO, c)GO-g-TMOS, d)rGO-TMOS**  
**e)PE-N-g-rGO f)PE-N-g-rGO-TMOS**

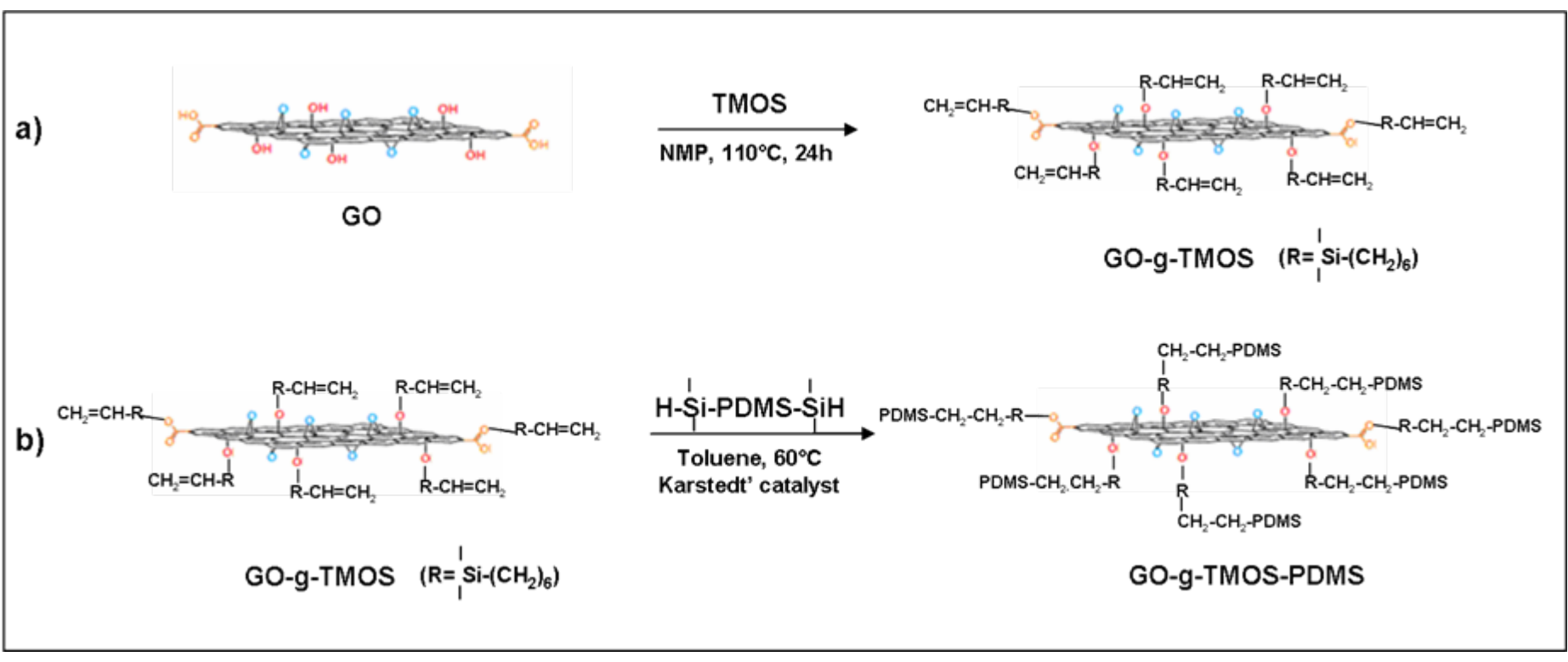
**conduction après l'étape de**  
**réduction du PE-g-GO**



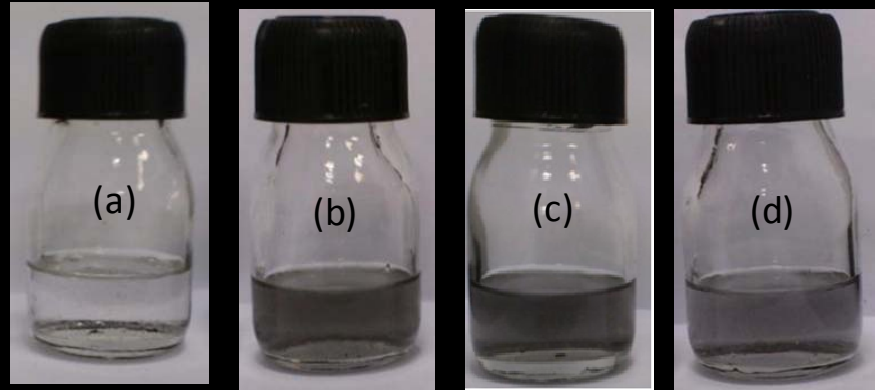
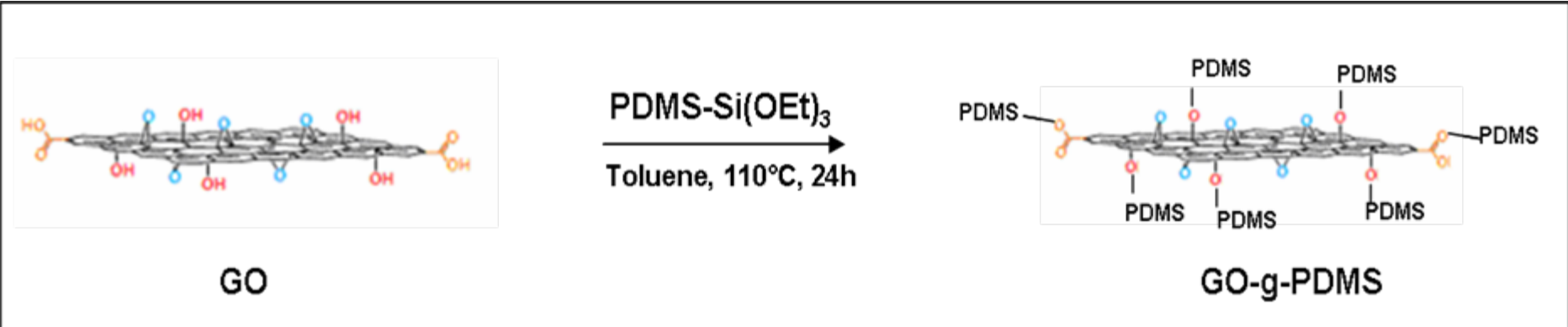
**Conductivité électrique de poudre de :**  
**a) GO and b) PE-N-g-rGO c)GO-g-TMOS ,**  
**d)PE-N-g-rGO-TMOS and e) graphite**

# 7) greffage de PDMS sur le graphite oxydé : hydrosilylation et sol-gel

a) Voie hydrosilylation : 2 étapes : greffage du TMOS puis du PDMS terminé SiH (Mn = 6000g/mol et 62700g/mol)



**b) Voie sol gel : Greffage d'un PDMS terminé alcoxysilane (Mn = 10000g/mol)**



**Dispersions dans une huile PDMS**  
**à c = 0.1 mg/mL : a) GO, b)GO-TMOS,**  
**c) GO-TMOS-PDMS-6000 d) GO-PDMS-62700**

**ATG : PDMS-SiH : DG = 12.7 10<sup>-3</sup> mmol/g (Mn = 6000g/mol)**  
**et 0.7 10<sup>-3</sup> mmol/g (Mn = 62700g/mol)**  
**PDMS-Si(OMe)<sub>3</sub> : DG = 4.3.10<sup>-3</sup> mmol/g**

**1 à 3 chaines PDMS**  
**pour 10 000 C**



## Conclusions

- greffage covalent de polymères directement sur le graphite peu utilisé : recours à une fonctionnalisation non covalente à partir de dérivés du pyrène
- voies de greffage covalent de polymères usuelles basées sur l'utilisation du graphite oxydé (GO) = suspensions stables dans l'eau, DMF, THF, éthylène glycol

réactions mises en jeu sur le GO :

- addition nucléophile
- estérification
- condensation
- substitution électrophile
- cycloaddition
- addition radicalaire

➡ Voies grafting from et grafting onto

Densités de greffage entre 0.1 et 1 chaîne polymère / 1000 C



**Merci pour votre attention**