



Atelier de Prospective du GFP

Graphène et nanocomposites polymères

Nanocomposites Graphène par Voie « Fondu »

G. Miquelard-Garnier

16 avril 2013



Voie « fondu » pour nanocomposites

Mélange des charges dans la matrice polymère par voie fondu (continu ou discontinu)
Principalement, extrusion (mono-vis et bi-vis), mélangeurs internes

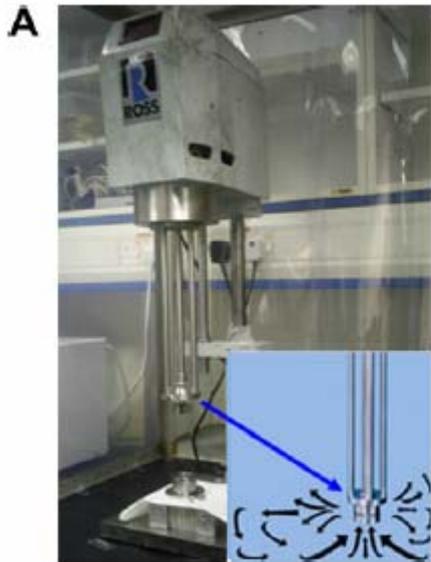
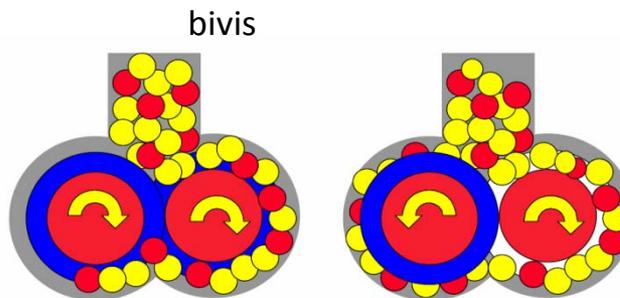
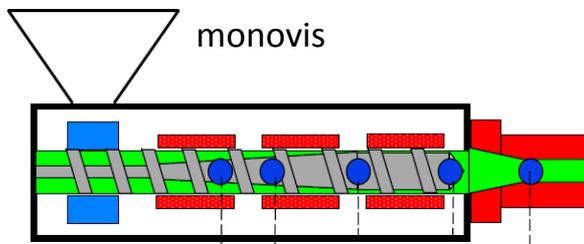
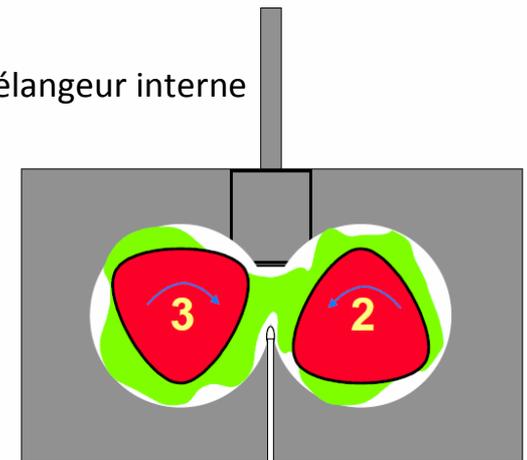


Fig. 11. Shear mixer (A) and extruder (B) used for CNT dispersion.



Mélangeur interne



Schémas de ThermoFischer Scientific

Voie « fondu » pour nanocomposites

Habituellement celle qui donne les moins « bons » résultats en termes de propriétés macroscopiques finales

-Fortes viscosités des polymères

-Agrégations des nanocharges (forces de Van der Waals...)



Dispersion difficile
des nanocharges

Matrice visqueuse/ Casser l'agrégation/ « mouiller » la charge => fort cisaillement nécessaire (suffisant?) mais risque de « casser » la charge

Mais:

Approche « grande échelle » qui est la seule industriellement viable

+ Problèmes potentiels H&S

Table 1. Summary and comparison of reinforcement of SWNT and MWNT composites fabricated by various methods, where Y is the composite Young's modulus, σ is the composite strength, and V_f is the nanotube volume fraction.

| | Mean dY/dV_f [GPa] | Median dY/dV_f [GPa] | Max dY/dV_f [GPa] | | Max Y [GPa] | Max σ [MPa] |
|------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------|-------|------------------|-----------------------|
| | | | SWNTs | MWNTs | | |
| Solution | 309 | 128 | 112 | 1244 | 7 | 348 |
| Melt | 23 | 11 | 68 | 64 | 4.5 | 80 |
| Melt (fiber) | 128 | 38 | 530 | 36 | 9.8 | 1032 |
| Epoxy | 231 | 18 | 94 | 330 | 4.5 | 41 |
| In-situ polymerization | 430 | 60–150 | 960 | 150 | 167 | 4200 |
| Functionalization | 157 | 115 | 305 | 380 | 29 | 107 |

Jonathan N. Coleman,* Umar Khan, and Yurii K. Gun'ko*

Adv. Mater. **2006**, *18*, 689–706

Que retenir sur les nanocomposites graphène?

Aujourd'hui, **relativement peu d'études**, comparativement aux nanocomposites NTC par ex

Travaux sur les NTC:

- 1991: « découverte » par Iijima
- 1994: premiers composites polymère/NTC par Ajayan
- 2002: premières études voie fondue par Pötschke (entre autres) (échelle labo)
- 2005: production en masse de NTC (Arkema, Nanocyl...)
- 2006: premiers « masterbatchs »
- 2008: production industrielle de masterbatchs
- 2010: étude systématique des paramètres voie fondue (Pötschke) (échelle pilote)

Paramètres voie fondue dans le cas des NTC

- Viscosité de la matrice (et T mélange)
- Type de NTC (et interaction charge/matrice)
- SME (~ cisaillement*temps de mélange)

Travaux sur le graphène:

- 2004: « découverte » par Geim
- 2007: premiers travaux sur les nanocomposites voie fondue (échelle labo)
- 2009: production « industrielle » de graphène
- 2012: premiers « masterbatchs »
- ...

Pas encore d'étude systématique des paramètres influents en voie fondue

Que retenir?

Donc, encore peu d'études à ce jour, majoritairement à l'échelle labo

Raison principale (?): peu de fournisseurs de « masterbatches »

Recherche de fournisseurs:
- GRAFEN
- KNANO
- Ovation Polymers

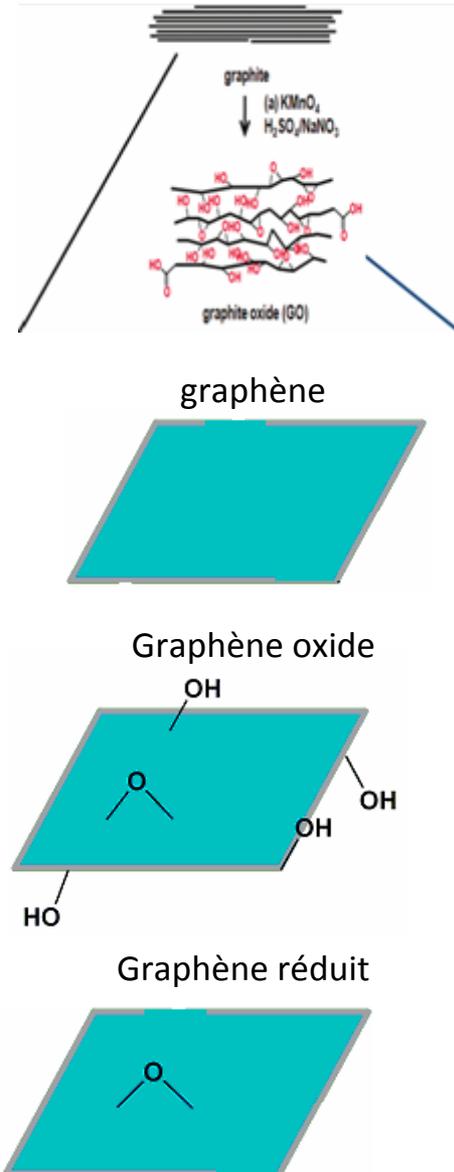
Relativement peu de couples polymères-graphène disponibles :
PE, PP, PC, PA, PEEK, PET, POM, PS

Caractérisations des masterbatches limitées:

- Graphène/ graphite?
- Graphene/ graphene oxide?

Quantités produites faibles : échelle laboratoire de recherche

Graphène « industriel »: obtenu par exfoliation thermique et réduction du graphite oxide. En pratique, entre 1 et ~100 feuillets



Principales études

2 groupes:

-L.T. Drzal, Michigan State University,
College of Engineering, Composite Materials and Structure Center
<http://www.egr.msu.edu/cmssc/>

-C.W. Macosko, University of Minnesota
Chemical Engineering and Material Science
<http://research.cems.umn.edu/macosko/>

- Hyunwoo Kim, Christopher W. Macosko, *Macromolecules* (2008), 2008, 41, 3317
- Hyunwoo Kim, Christopher W. Macosko, *Polymer* 50 (2009) 3797–3809
- Hyunwoo Kim, Yutaka Miura, and Christopher W. Macosko, *Chem. Mater.* (2010), 22, 3441–3450
- Hyunwoo Kim, Ahmed A. Abdala, and Christopher W. Macosko, *Macromolecules* (2010), 43, 6515–6530

- Kyriaki Kalaitzidou, Hiroyuki Fukushima, Lawrence T. Drzal, *Composites: Part A* 38 (2007) 1675–1682
- Xian Jiang, Lawrence T. Drzal, *Composites: Part A* 42 (2011) 1840–1849
- Xian Jiang, Lawrence T. Drzal, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 525–535 (2012)
- Huang Wu, Brian Rook, Lawrence T. Drzal *Polymer Composites* (2013), 426

Travaux de C.W. Macosko: comparaison graphite et graphene oxide

Comparaison Graphite (~100 feuillets) et graphene oxide exfolié (~1-10 feuillets) sous forme de poudre.

- Micro-extrusion bi-vis (DACA Microcompounder)

Polymères étudiés:

- polyester poly(ethylene-2,6-naphthalate)
- Polycarbonate
- Polyurethane thermoplastique

Granulés ensuite injectés ou moulés par compression



<http://www.daca.com/productsdaca/mcpage.html>



Travaux de C.W. Macosko: résultats

H. Kim, C.W. Macosko / Polymer 50 (2009) 3797–3809

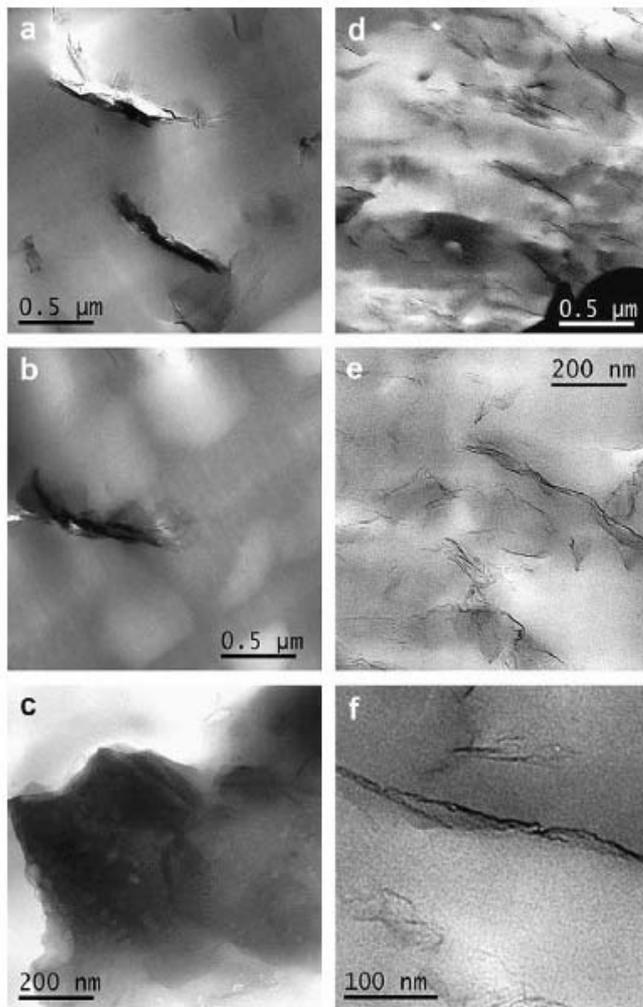


Fig. 2. TEM micrographs of PC composites microtomed from microcompounder extrudates. 6 wt% graphite: (a) and (b) particles oriented edge on, and (c) particles face on. 3 wt% FGS: (d), (e) and (f).

Agrégation toujours présente pour le graphite
Orientation des charges, réduite par recuit
Percolation à C 10 fois plus faible pour le graphène oxide exfolié
Renfort mécanique relativement faible

Table 2
Solid properties of PC/graphite composites.

| Concentration | | Surface resistance | | | Gas permeability | | Modulus | | CTE |
|---------------|------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------|----------------|---------|---------|--------------------------|
| wt% | vol% | F (ohms) | D ² (ohms) | B (ohms) | He | N ₂ | Tensile | Bending | F (×10 ⁵ /°C) |
| 0 | 0 | 1.3 × 10 ¹³ | 8.8 × 10 ¹³ | 5.5 × 10 ¹³ | 12.5 | 0.36 | 2.08 | 2.58 | 7.89 |
| 1 | 0.5 | 2.8 × 10 ¹³ | 5.1 × 10 ¹³ | 4.3 × 10 ¹³ | – | – | 2.16 | 2.76 | 7.56 |
| 3 | 1.6 | – | 7.7 × 10 ¹³ | – | 10.6 | 0.32 | 2.45 | – | 6.70 |
| 5 | 2.7 | – | 3.7 × 10 ¹³ | 3.4 × 10 ¹³ | 9.32 | 0.31 | 2.50 | 3.21 | 6.28 |
| 6 | 3.3 | – | 1.4 × 10 ¹² | – | – | – | – | – | – |
| 7 | 3.8 | 3.5 × 10 ¹³ | 1.7 × 10 ⁹ | – | 8.61 | 0.26 | 2.96 | – | 5.43 |
| 8.5 | 4.7 | 7.8 × 10 ¹² | 1.9 × 10 ⁷ | – | 8.02 | 0.26 | 3.36 | – | 5.85 |
| 10 | 5.5 | 7.3 × 10 ¹¹ | 3.3 × 10 ⁶ | 7.6 × 10 ⁷ | 7.29 | 0.21 | 3.69 | 4.23 | 4.57 |
| 12 | 6.7 | 1.5 × 10 ¹⁰ | 3.4 × 10 ⁵ | – | 6.82 | 0.23 | 4.16 | – | 4.89 |
| 15 | 8.5 | 1.6 × 10 ⁷ | 7.8 × 10 ⁴ | – | – | – | 5.17 | – | 3.53 |

^a Annealed for 48 h.

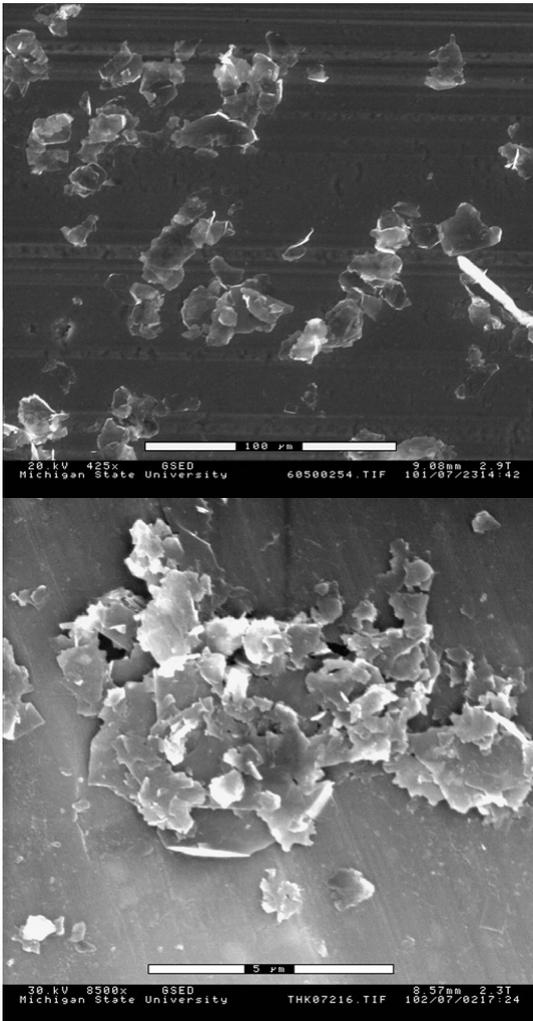
Table 3
Solid properties of PC/FGS composites.

| Concentration | | Surface resistance | | Gas permeability | | Tensile modulus | CTE |
|---------------|------|------------------------|------------------------|------------------|----------------|-----------------|--------------------------|
| wt% | vol% | F (ohms) | D ² (ohms) | He | N ₂ | F (GPa) | F (×10 ⁵ /°C) |
| 0 | 0 | 1.3 × 10 ¹³ | 8.8 × 10 ¹³ | 12.5 | 0.36 | 2.08 | 7.89 |
| 0.25 | 0.13 | – | 1.8 × 10 ¹³ | – | – | – | – |
| 0.50 | 0.26 | 7.2 × 10 ¹² | 2.4 × 10 ¹³ | 11.5 | 0.33 | 2.15 | 7.17 |
| 0.75 | 0.40 | – | 1.9 × 10 ¹³ | – | – | – | – |
| 1.00 | 0.53 | 9.8 × 10 ¹² | 2.4 × 10 ¹³ | – | – | 2.22 | 7.07 |
| 1.25 | 0.66 | – | 3.3 × 10 ⁸ | – | – | – | – |
| 1.50 | 0.80 | 7.3 × 10 ¹² | 1.6 × 10 ⁶ | 10.2 | 0.30 | 2.27 | 7.11 |
| 2.00 | 1.06 | 1.1 × 10 ⁸ | 8.0 × 10 ⁵ | 9.7 | – | 2.51 | 6.64 |
| 2.50 | 1.33 | 6.4 × 10 ⁶ | 6.6 × 10 ⁵ | 8.9 | 0.24 | 2.51 | 6.73 |
| 3.00 | 1.60 | 2.8 × 10 ⁶ | 2.0 × 10 ⁵ | 8.8 | 0.20 | – | – |

^a Annealed for 48 h.

Travaux de L.T. Drzal

Graphite exfolié (graphite en poudre, exfoliation micro-ondes, puis ultrasonication) et polypropylène, mélangé par micro-extrusion bi-vis (DSM) puis micro-injection (DACA)



Différentes tailles de graphite

~20 feuillets

Dimensions latérales 1 ou 15µm (rapport d'aspect ~100 ou ~1500)

Travaux de L.T. Drzal: résultats

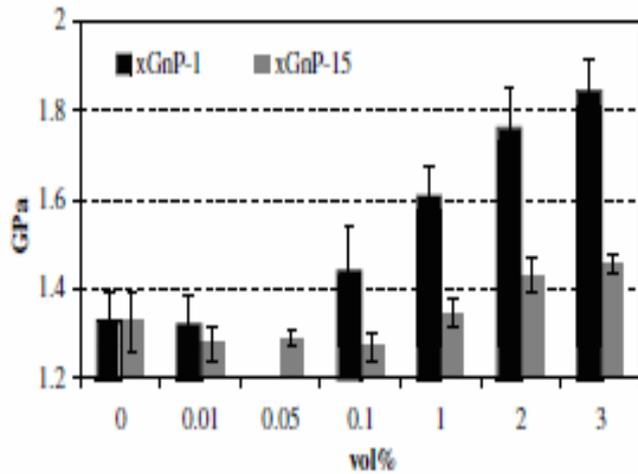
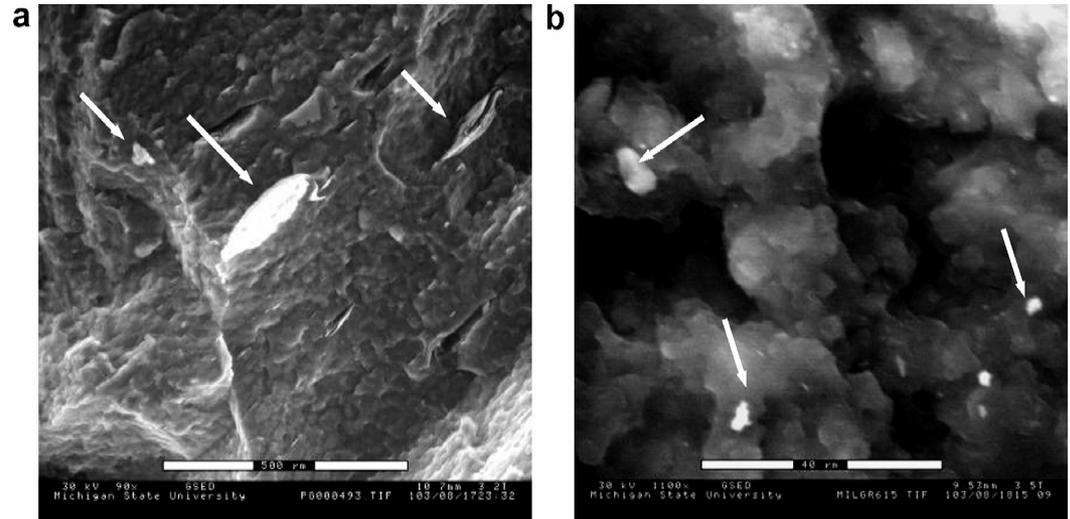


Fig. 7. Modulus of elasticity of xGnP-1/PP and xGnP-15/PP nanocomposites.



Agrégation plus importante dans les feuillets de 15 μ m: influe sur les propriétés mécaniques

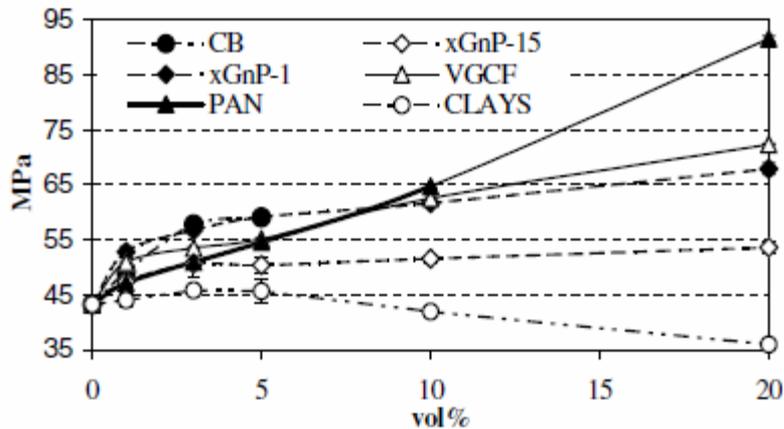


Fig. 12. Flexural strength of various PP composites.

Autres études similaires

Emilie Planes, Jannick Duchet, Abdherrahim Maazouz, Jean-François Gerard, Polymer Science and Engineering, 2008: traitement de surface et exfoliation du graphite, utilisation d'une micro-extrudeuse, et d'un compatibilisant. Formulations optimisées (traitement du graphite, 15% de compatibilisant) utilisées en rotomoulage. Amélioration du temps de chauffe.

Peter Steurer, Rainer Wissert, Ralf Thomann, Rolf Mulhaupt, Macromol. Rapid Commun. 2009, 30, 316–327: utilisation de graphene oxide, micro-extrudeuse DSM, PA6, iPP et PC

Ahmad Al-Jabareen, Hammam Al-Bustami, Hannah Harel, Gad Marom, J. APPL. POLYM. SCI. 2013, étude des propriétés barrières, micro-extrudeuse et PET

...

Nanocomposites par extrusion « classique »

Deux articles récents sur la « préparation maison de masterbatch » - échelle « pilote »

Carotenuto et al., *Nanotechnology* 23 (2012) 485705

Bian et al., *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 3547–3557 (2012) et *J. APPL. POLYM. SCI.* 2013, DOI: 10.1002/APP.38243

Voir aussi Drzal et al, *Polymer Composites*, 2013

Carotenuto: nanofeuilles de graphite exfoliées, dissoutes dans l'octane avec du PE, puis évaporation de solvant: masterbatch.

Puis dilution avec du PE par micro-extrusion, et moulage des granulés par compression ou extrusion soufflée

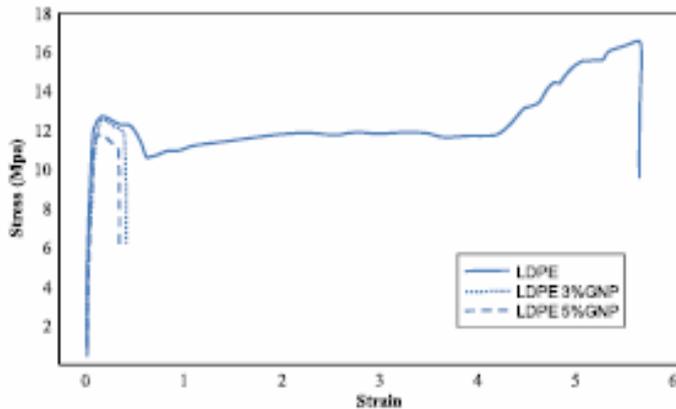


Figure 5. Typical stress–strain curves for neat LDPE and nanocomposites with increasing content of GNPs.

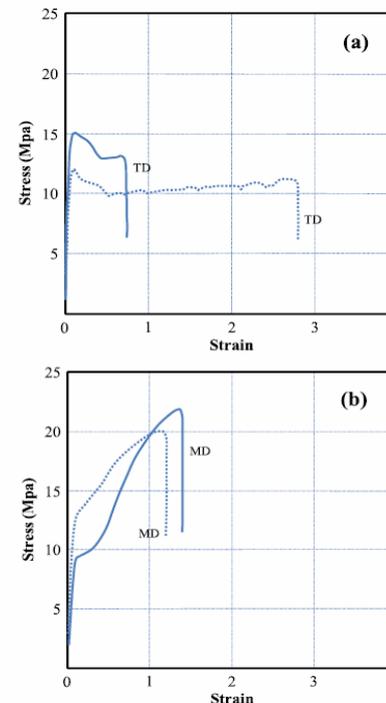
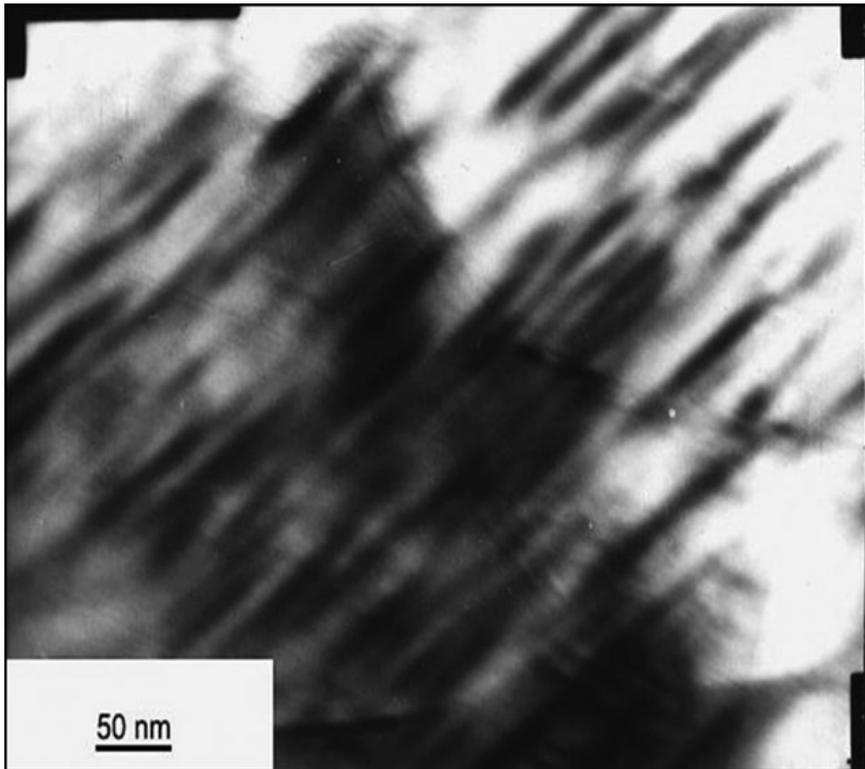


Figure 9. Comparison between stress–strain curves for GNP/LDPE nanocomposites (5% by weight of GNP) and neat LDPE in the transverse (a) and machined (b) directions.

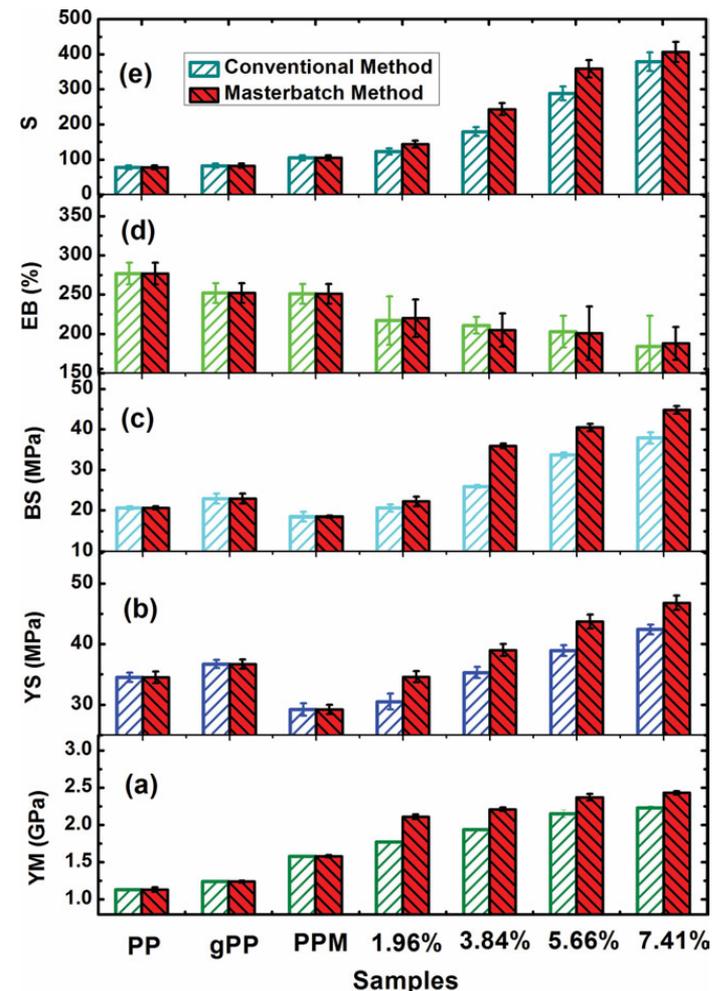
A noter:
Anisotropie du renfort

Nanocomposites par extrusion « classique »

Bian: graphene réduit + PP + PPgAM dispersé dans isopropanol, puis évaporation et dilutions en extrudeuse bi-vis avec du PP pur. Obtention de granulés, utilisés en injection.



TEM à 3,84% de graphene



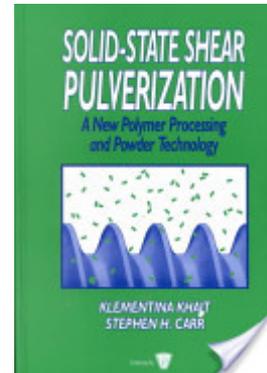
Nanocomposites par Solid-State Shear Pulverization

“This innovative process produces polymeric powders. It utilizes a pulverizer based on a modified co-rotating twin-screw extruder.

Unlike [earlier processes] where polymers are melted prior to pulverization, pulverizing mixtures of polymers with the S3P process does not involve melting. It maintains polymers in the solid state and avoids the additional heat history that occurs during [other processes], which can be detrimental to the physical properties.”

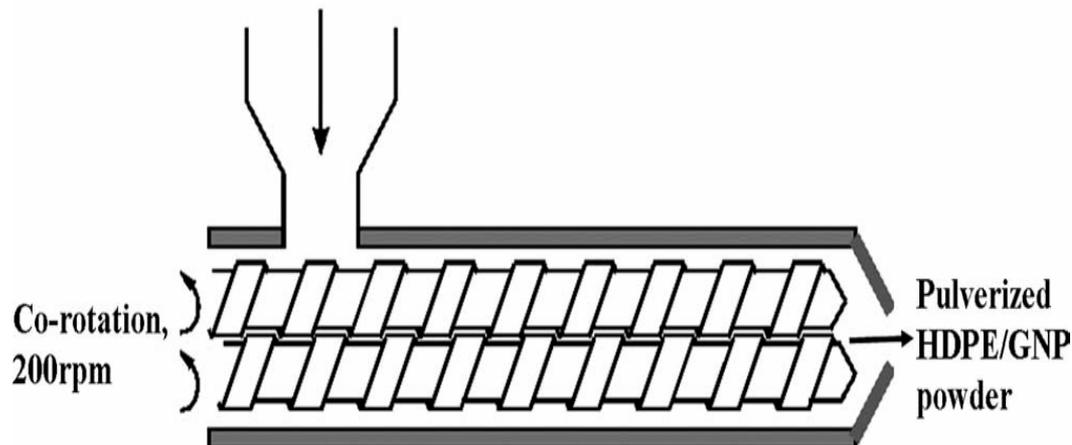
Xian Jiang, Lawrence T. Drzal, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 124, 525–535 (2012)

Torkelson et al, *Macromolecules* **2008**, 41, 1905-1908



HDPE pellets and GNP

Polyolefines, graphite en poudre



Nanocomposites Graphène par Solid-State Shear Pulverization

Table 1. Thermal and Mechanical Property Enhancement in PP–Graphite Composites^a

| samples | tensile properties | | | impact strength | crystallization behavior | |
|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|--|---|
| | Young's modulus, E (MPa) | yield strength, σ_y (MPa) | elongation at break, ϵ_B (%) | absorbed energy per thickness, W (J/cm) | crystallization temp, $T_{c,onset}$, at -10 K/min (K) | isothermal crystallization half-time, $\tau_{1/2}$, at 413 K (min) |
| neat PP | 910 ± 30 | 28 ± 2 | 810 ± 30 | 3.09 ± 0.49 | 390 | > 120 |
| PP/2.8 wt % graphite melt extrusion | 1300 ± 50 | N/A | 8 ± 1 | 0.84 ± 0.20 | 402 | 9.5 |
| PP/2.5 wt % graphite SSSP | 1870 ± 170 | 43 ± 3 | 560 ± 60 | 1.21 ± 0.15 | 411 | 3.6 |

Comparaison avec de l'extrusion monovis classique

well-dispersed *unmodified, as-received* graphite in polypropylene (PP), leading to a 100% increase in Young's modulus

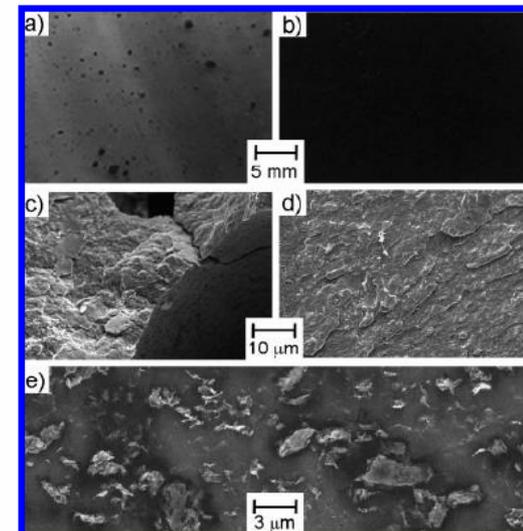
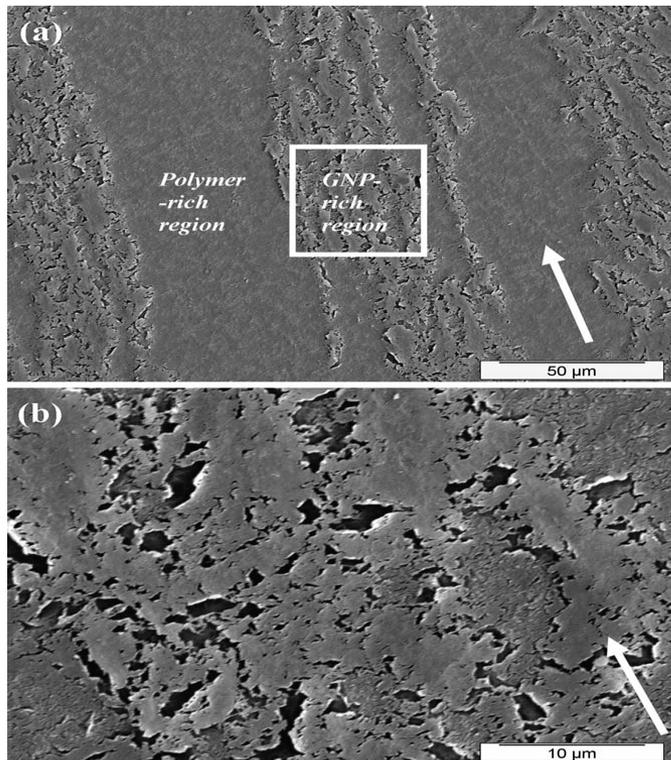


Figure 1. Photographic images of melt-pressed, 0.1 mm thick sheets of (a) PP/2.8 wt % graphite hybrid made by single-screw melt extrusion and (b) PP/2.5 wt % graphite nanocomposite fabricated in the solid state by SSSP. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of compression-molded specimens of (c) PP/2.8 wt % graphite hybrid made by single-screw melt extrusion and (d) PP/2.5 wt % graphite nanocomposite fabricated in the solid state by SSSP. Field-emission scanning electron micrograph of (e) PP/2.5 wt % graphite nanocomposite fabricated in the solid state by SSSP. Note: all graphite used in making hybrids and nanocomposites was as-received graphite (ARG).

Des tendances?

Relation dispersion (micro ou nanostructure/ propriétés macroscopiques)

Bonne exfoliation, feuillets « minces », présence de fonctions chimiques à la surface (alcool, epoxy) semblent favoriser la dispersion

Ajout d'un compatibilisant dans le cas d'une matrice apolaire

Paramètres d'extrusion?

Optimisation des procédés pour propriétés macroscopiques