

## 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

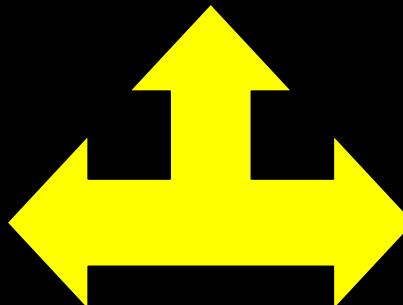




# **Verrou scientifique : dispersion des feuillets de graphène dans les solvants organiques et les matrices polymères**

**Compatibilisation assurée par une fonctionnalisation des feuillets**

**Non covalente**



**Covalente**

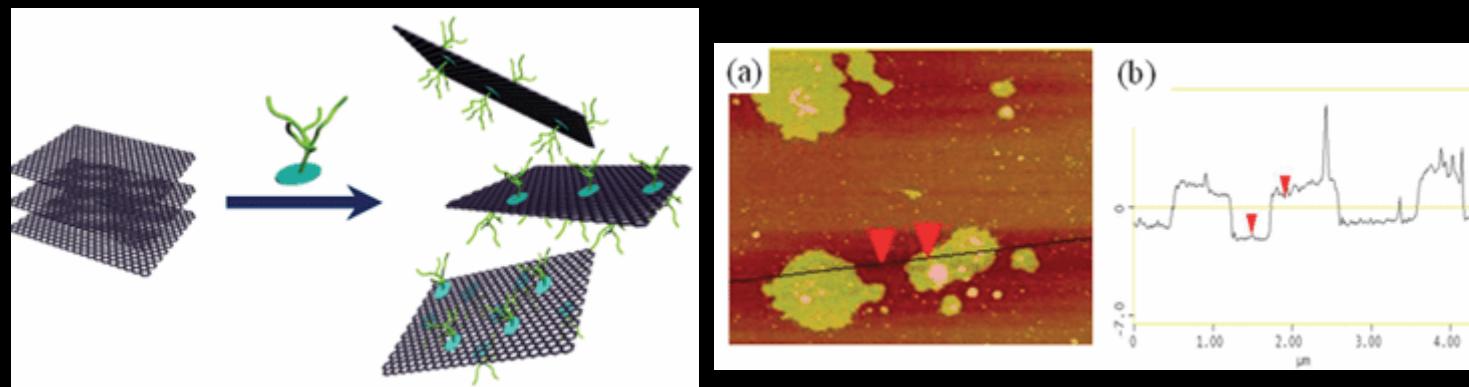
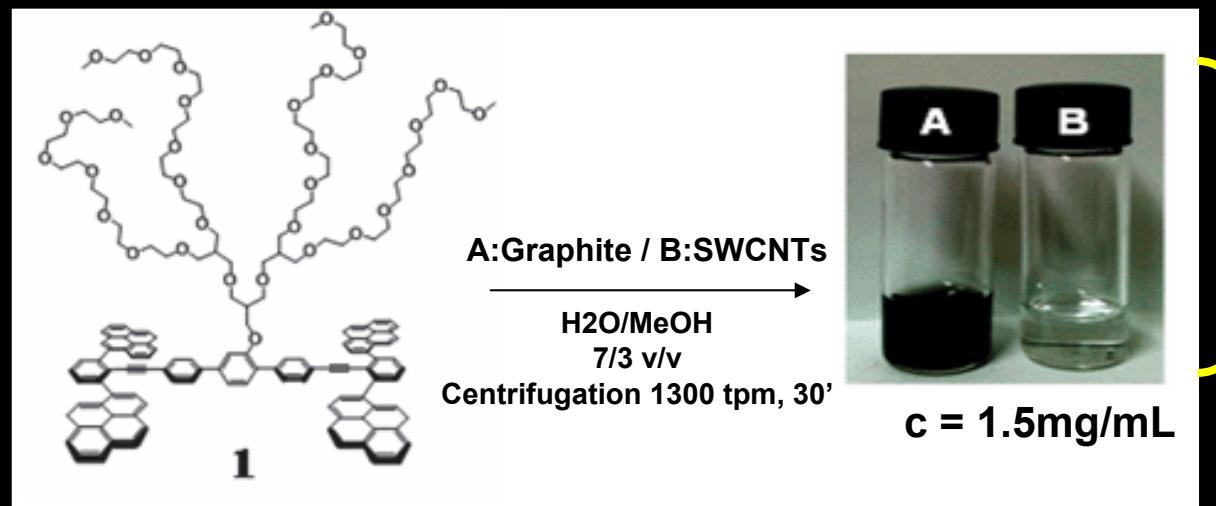
**Méthode « douce » :  
interactions de type  $\pi-\pi$**

**Réaction chimique avec  
modification de la  
structure du substrat**

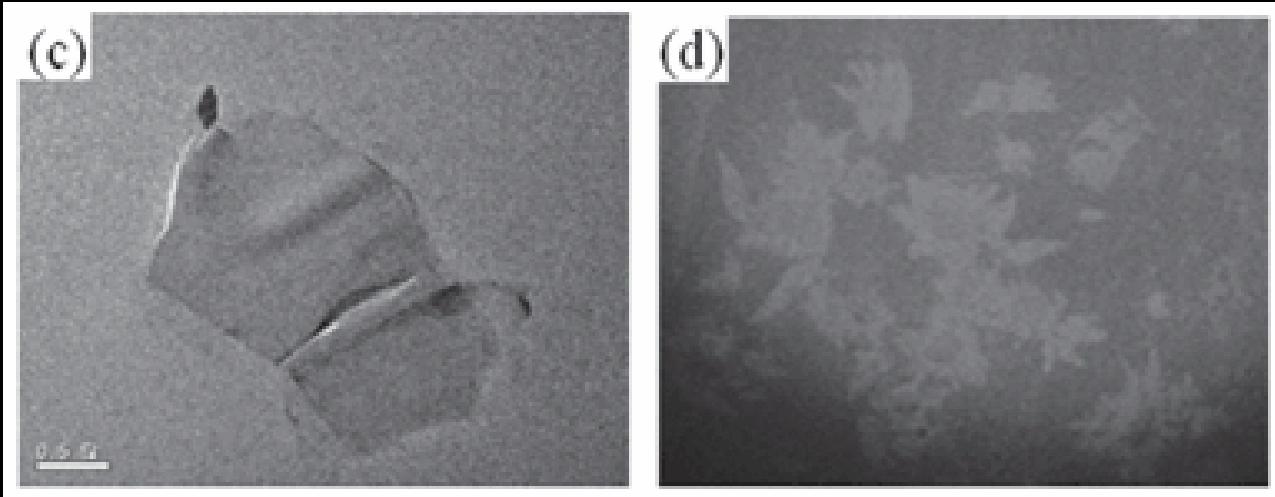
# Fonctionnalisation non covalente

## → Utilisation de dérivés du pyrène

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



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

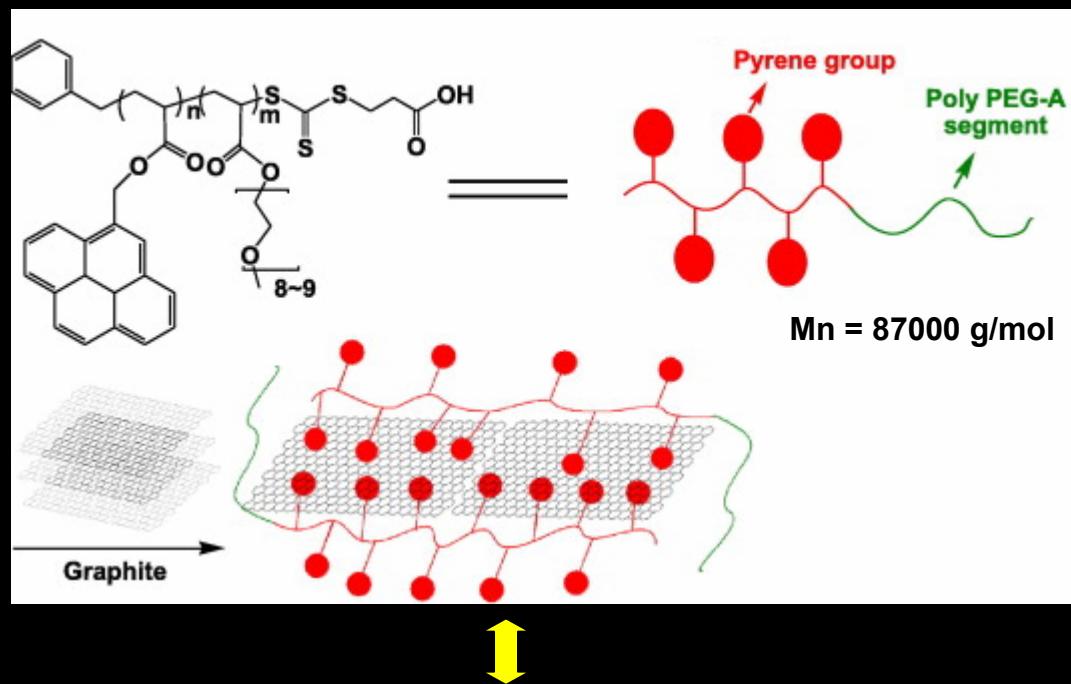


Analyses TEM (c) et SEM (d) : diamètre = 2-4  $\mu$ m

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

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

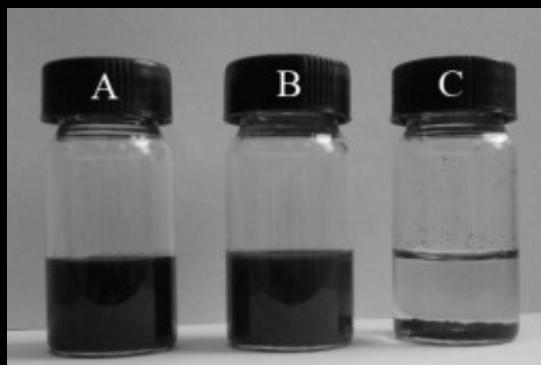
Polymérisation RAFT



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

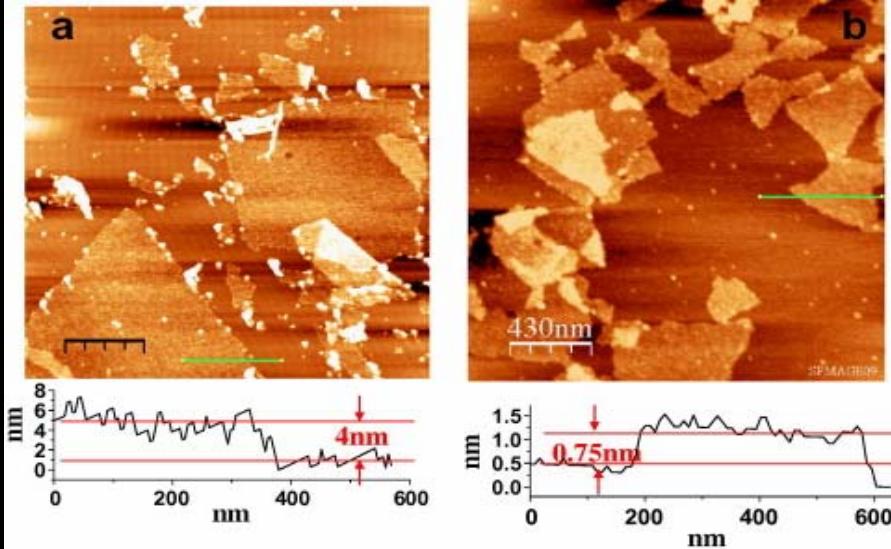
(Solvant = eau ; Sonication 6h à 30°C)

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



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

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

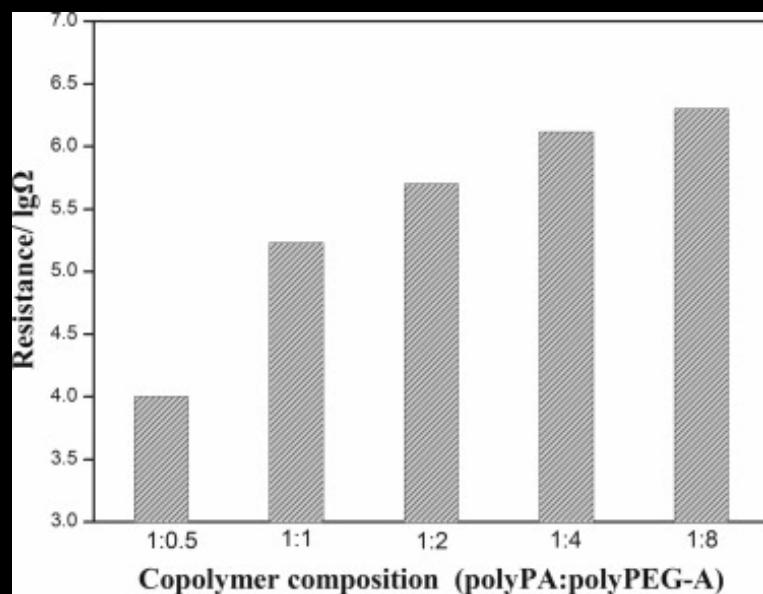


Clichés AFM :

- (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

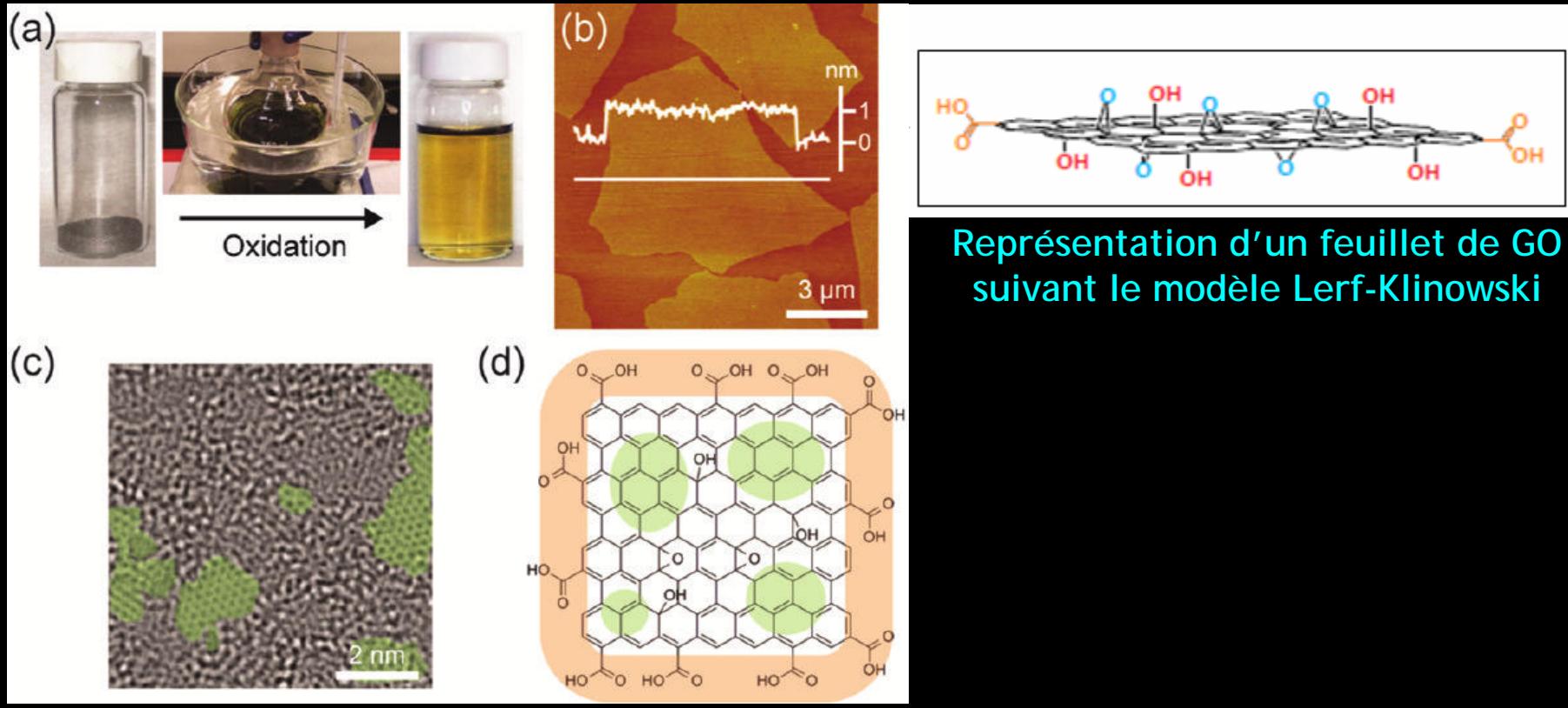
Conductivité électrique modulée  
en fonction de la longueur du bloc PEG  
(conductivité moyenne = 50 S/m)



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

# Adsorption de polymères sur graphite oxydé (GO)

## Synthèse et propriétés du GO

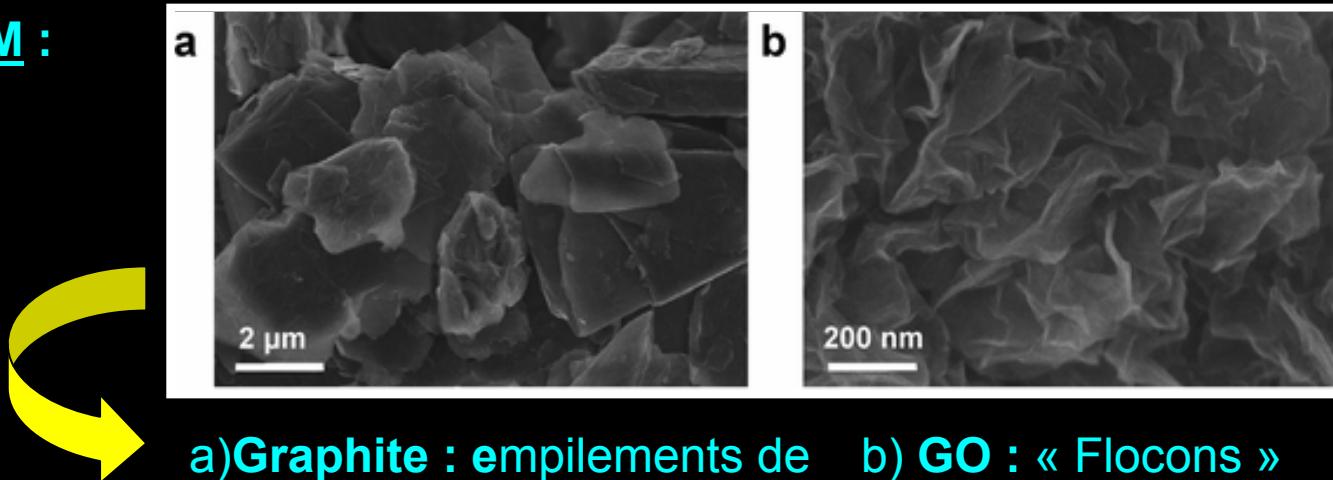


- a) Dispersions de GO stables dans eau, DMF, THF, éthylène glycol à  $c = 0.5 \text{ mg/mL}$
- b)  $e_{\text{th}} = 0.34 \text{ nm}$  ;  $e_{\text{AFM}} = 0.9-1.3 \text{ nm}$  ; DRX :  $d_{\text{interfeuillet}} = 7.9 \text{ \AA}$  (GO) contre  $3.4 \text{ \AA}$  (graphite) ; TEM : sp<sup>2</sup> graphitic nanopatches en vert

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

A. Lerf, H.Y. et al., J. Phys. 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

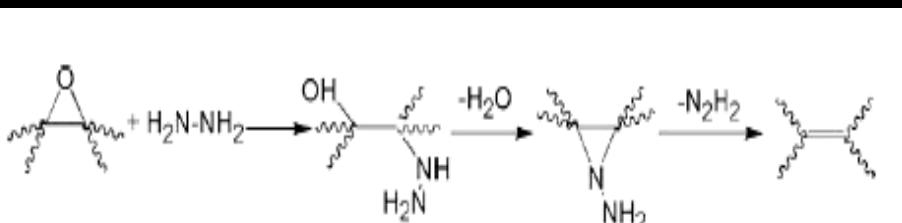
chimique

thermique  
« voie sèche »

thermique  
« voie solvant »

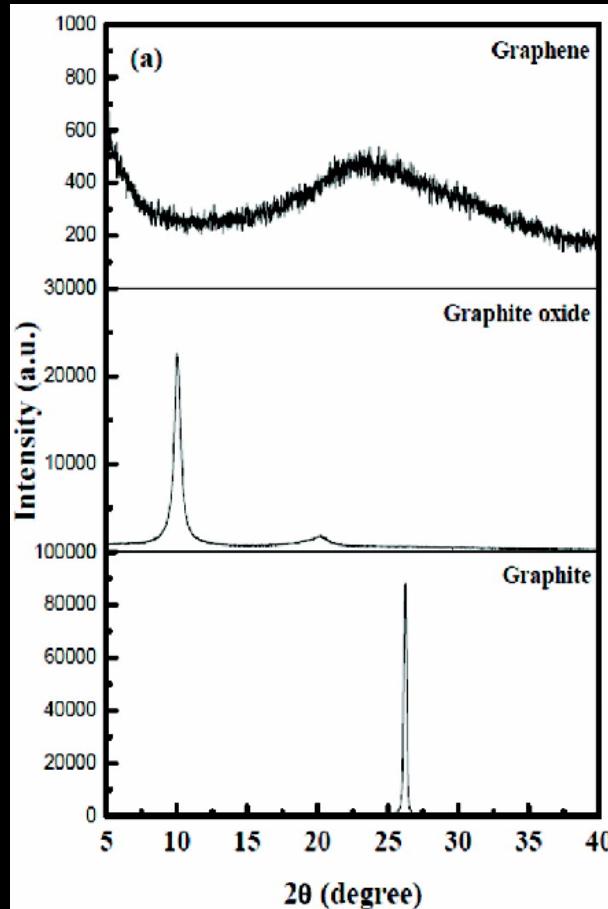
T = 600-1000°C

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

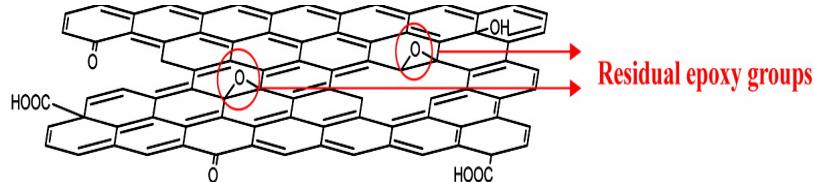


# Suivi DRX des étapes d'oxydation du graphite et de réduction du GO

d-spacing : 0.37nm  
réduction thermique  
d-spacing : 0.88nm  
oxydation  
d-spacing : 0.34nm



Graphene

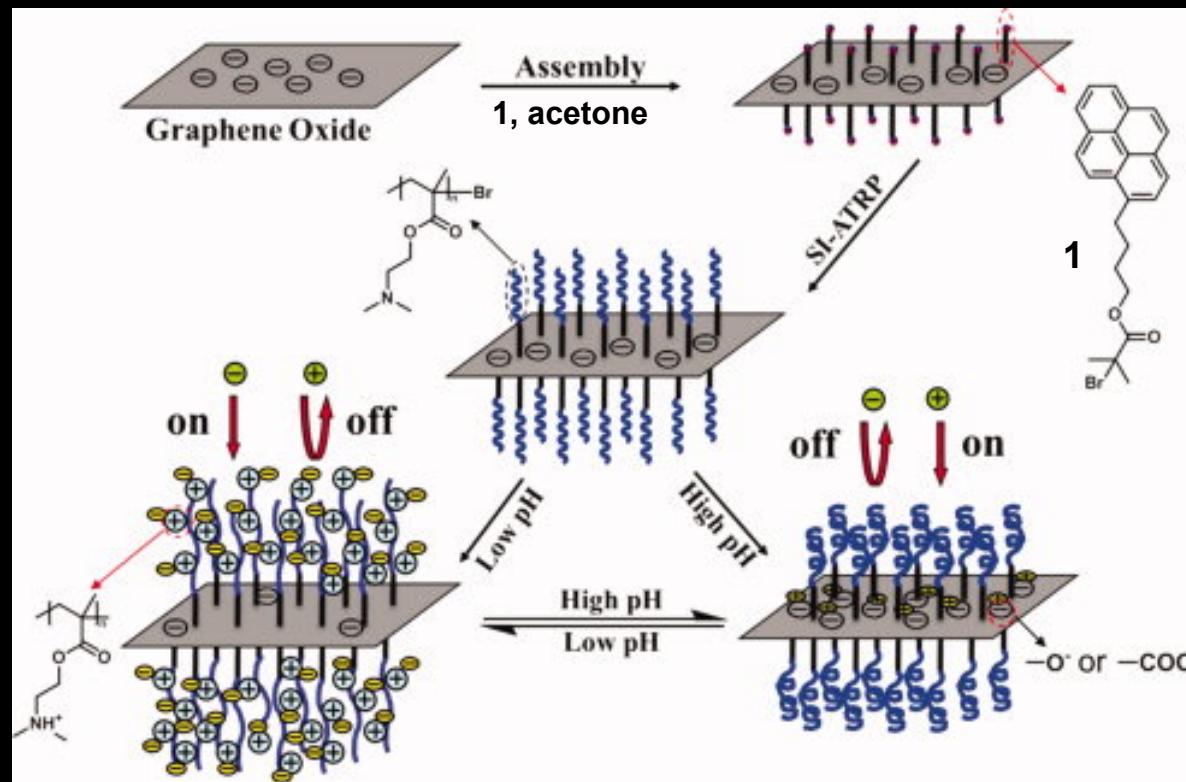


Cliché TEM « GO réduit »: empilements désordonnés de 4-5 feuillets

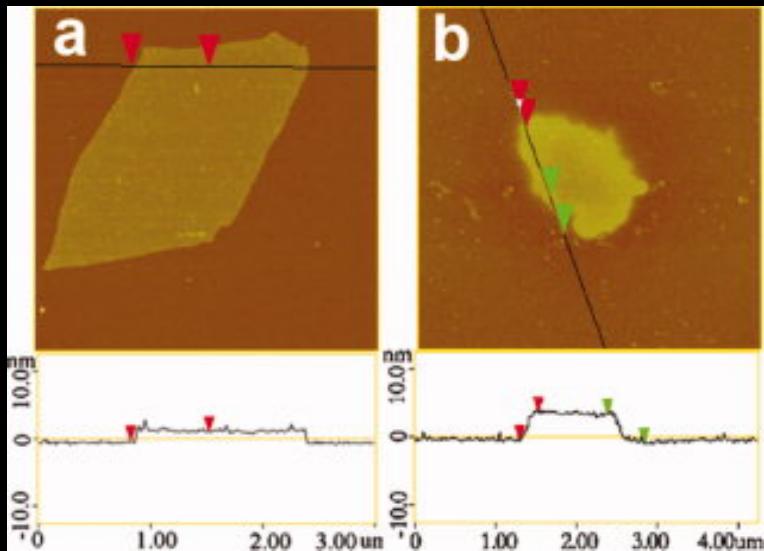
DRX « GO réduit » : feuillets ordonnés au hasard, structure ondulée

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

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



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



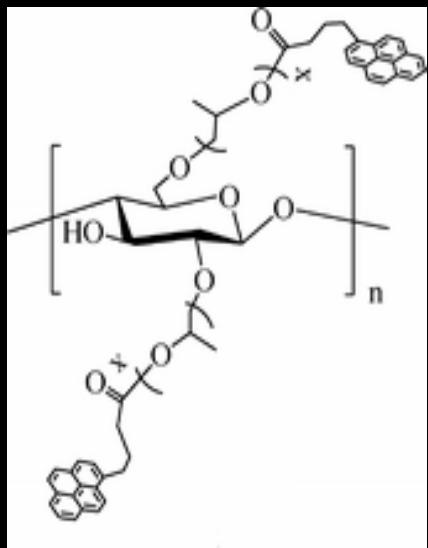
a) GO : monofeuillet d'épaisseur 1.2nm  
 b) GO-g-PDMAEMA ; 4.2nm d' épaisseur =  
 structure « sandwich »

### *Images AFM sur wafers de Si*

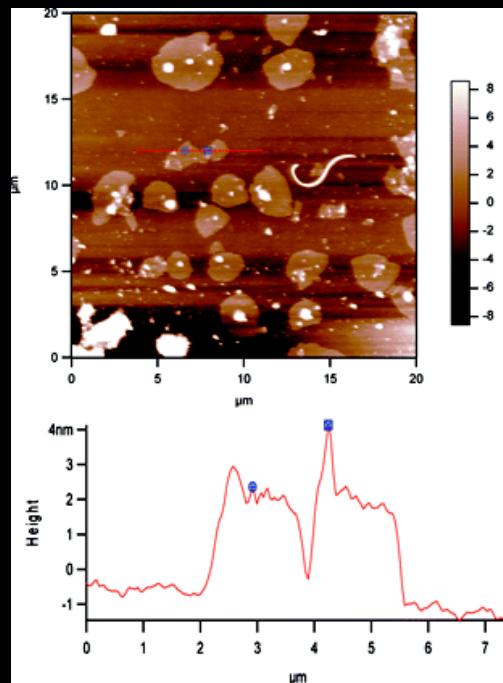
- b1) GO-g-PDMAEMA dans eau, pH=3
- b2) GO-g-PDMAEMA dans eau, pH=10



## 2) Adsorption de cellulose sur le graphite oxydé



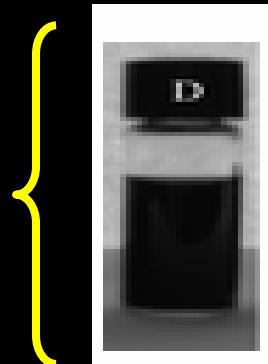
1)GO, DMF, sonication 1h  
2)Dépôt sur mica



M<sub>n</sub> = 10000 g/mol

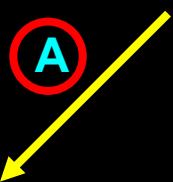
3-4nm d' épaisseur = empilement de 2-3 feuillets

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



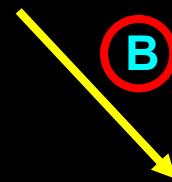
## **Voies principales de fonctionnalisation covalente**

**A**



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

**B**



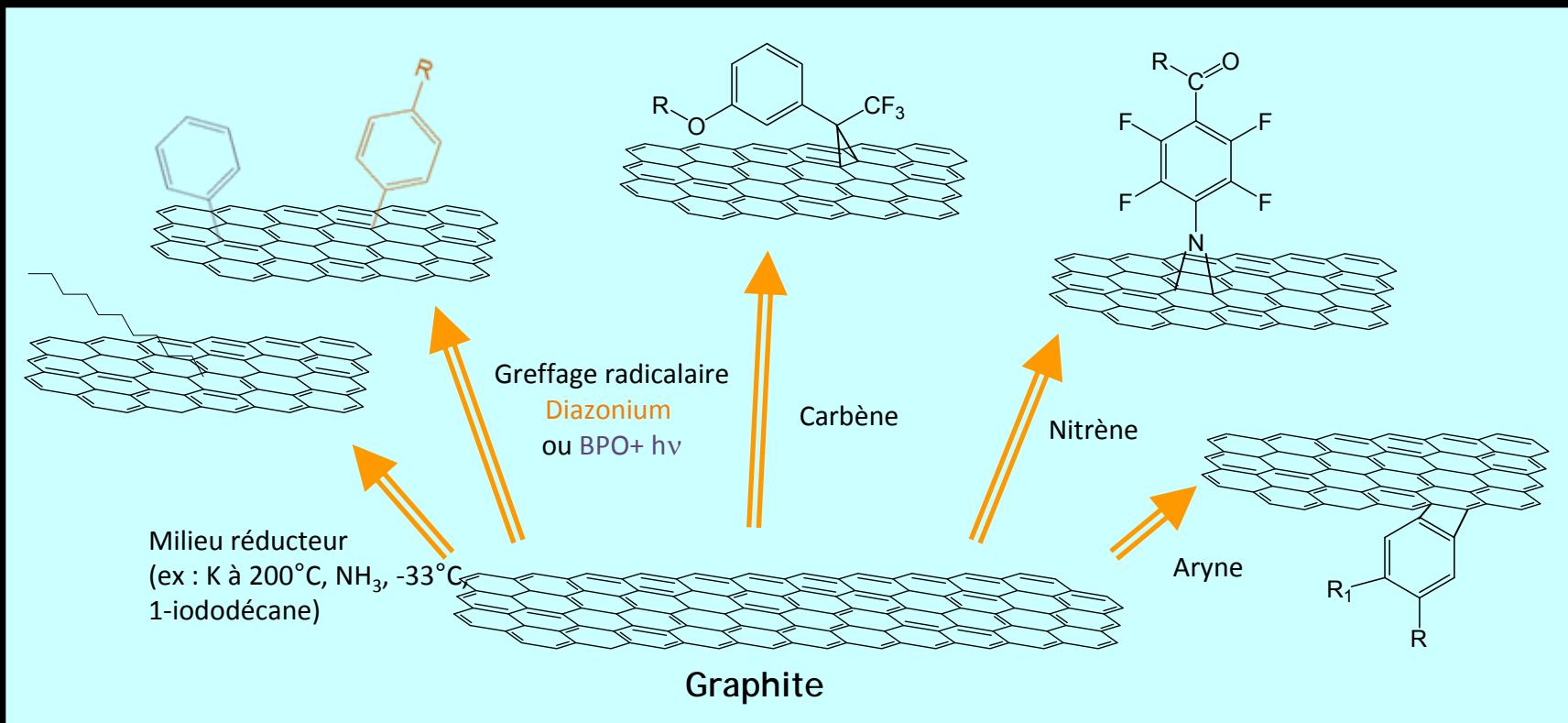
Réaction chimique entre des groupes organiques fonctionnels et les groupes oxygénés du graphite oxydé

**A**

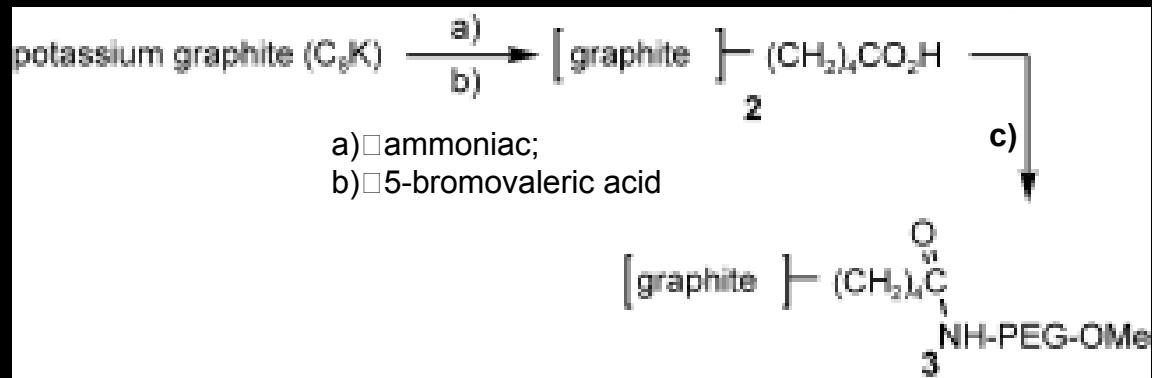
## Modification chimique des feuillets de carbone $sp^2$ du graphite



### Principales voies de greffage de « molécules » :

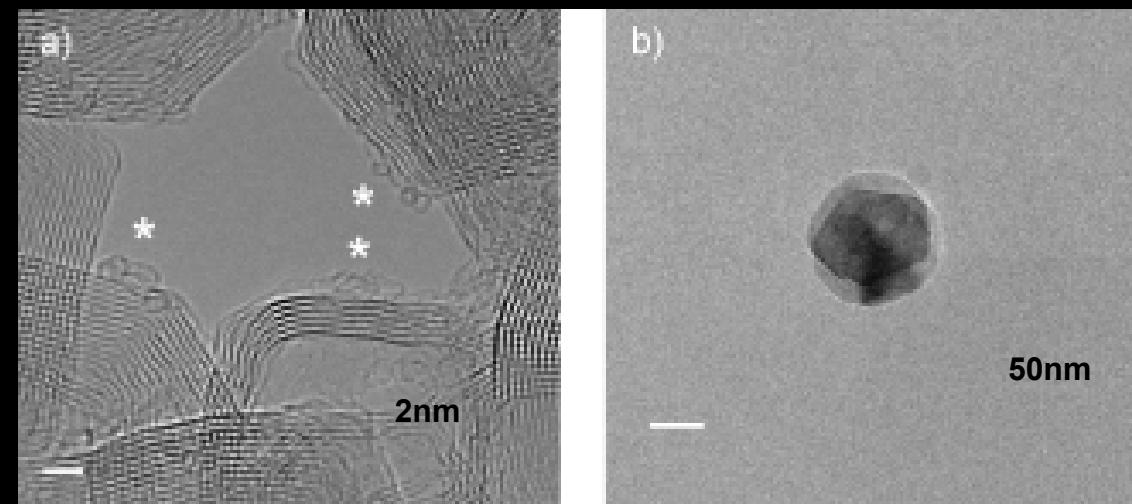


## cas du greffage de PEG sur le graphite en milieu réducteur



2 : extraction hexane, filtration 0.2 $\mu\text{m}$  et lavage ethanol  
 Taux de greffage (ATG)= 12w%  
 (1 molecule / 61atomes de carbone)

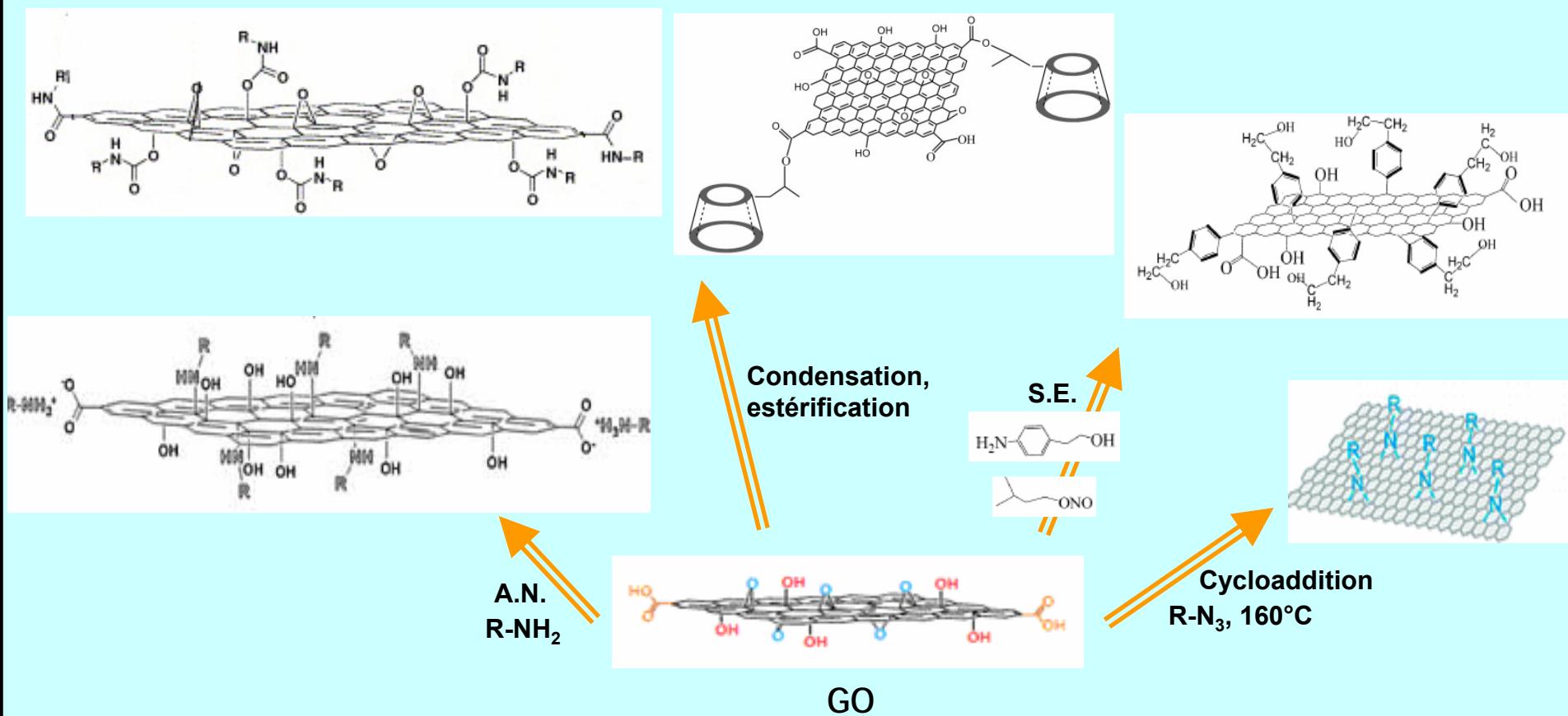
c)□ $\text{H}_2\text{N-PEG-OMe}$  ( $M_n=5000\text{g/mol}$ )  
 DMF, 20°C, filtration 0.2  $\mu\text{m}$



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

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

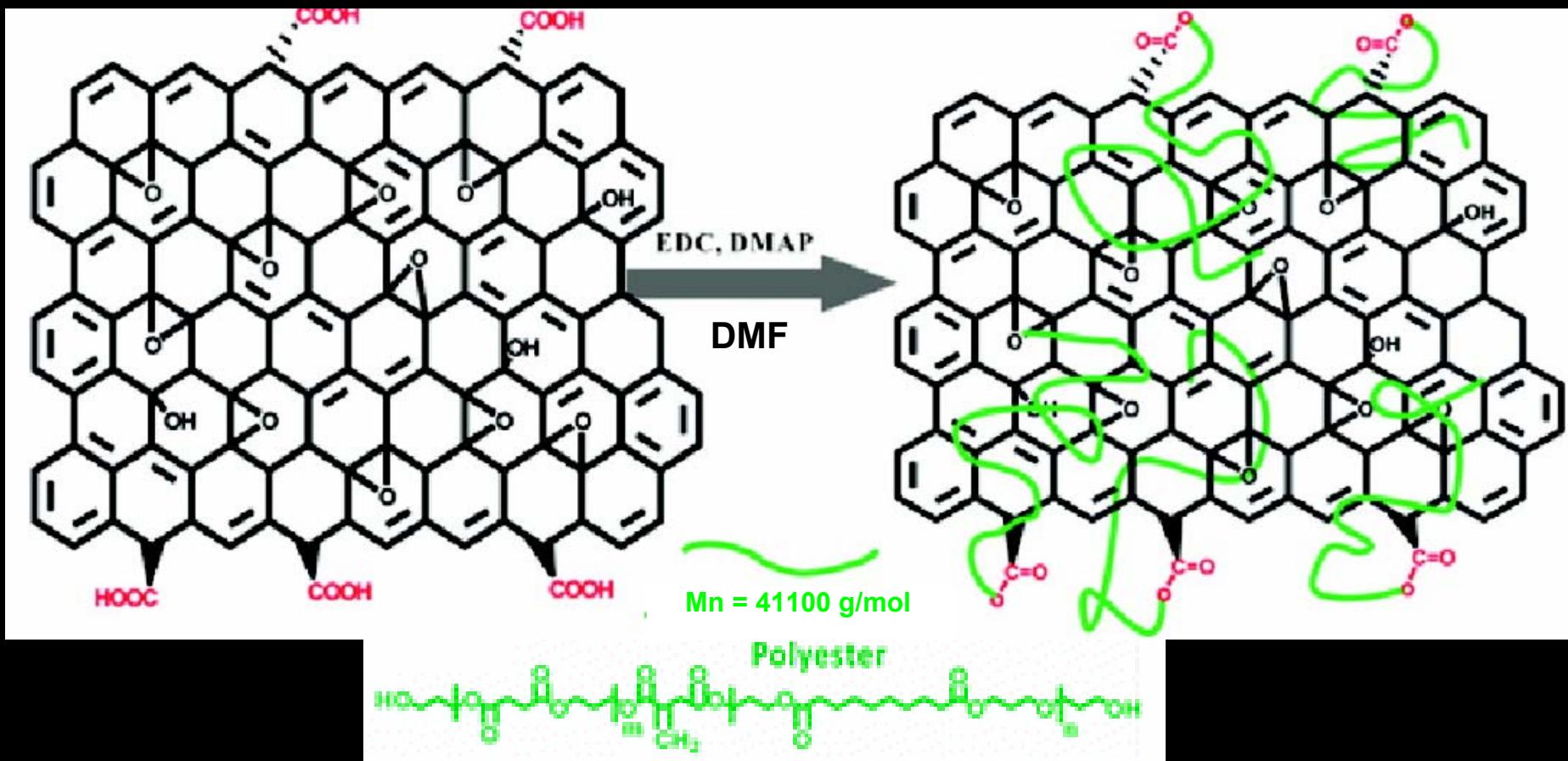
### Principales voies de greffage :



Kim KS et al, Chem Rev, 2012, 112, 6156

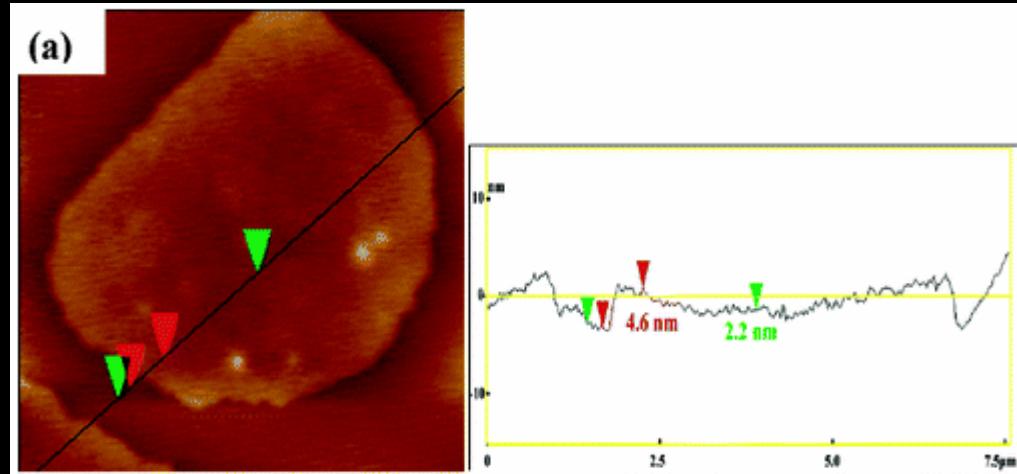
Lee JH et al, Prog Polym Mater Sci, 2012, 57, 1061

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



## GO-g-polyester isolé par filtration 0.2 µm et lavage MeOH

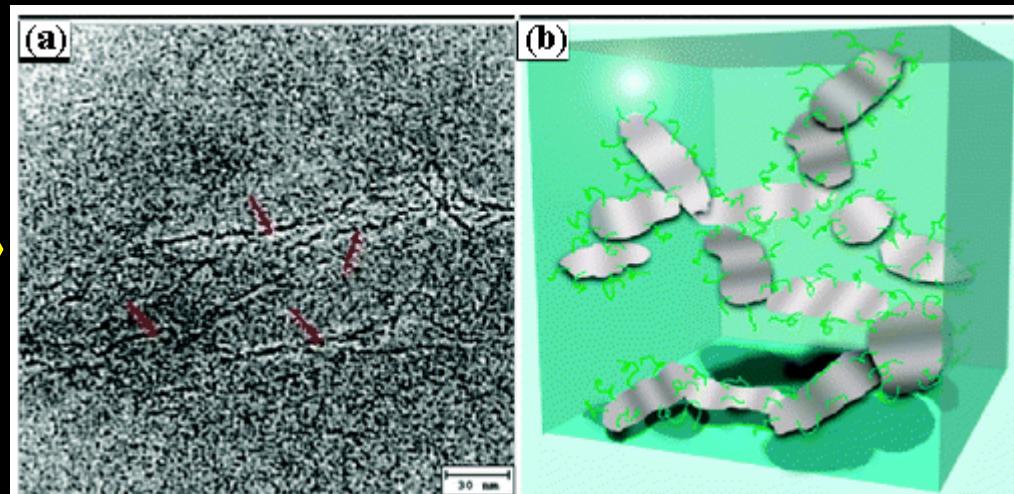
ATG : weight loss = 50 wt %, = 0.012 mmol/g = 3.7 chaines polyester pour 10 000 carbones



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

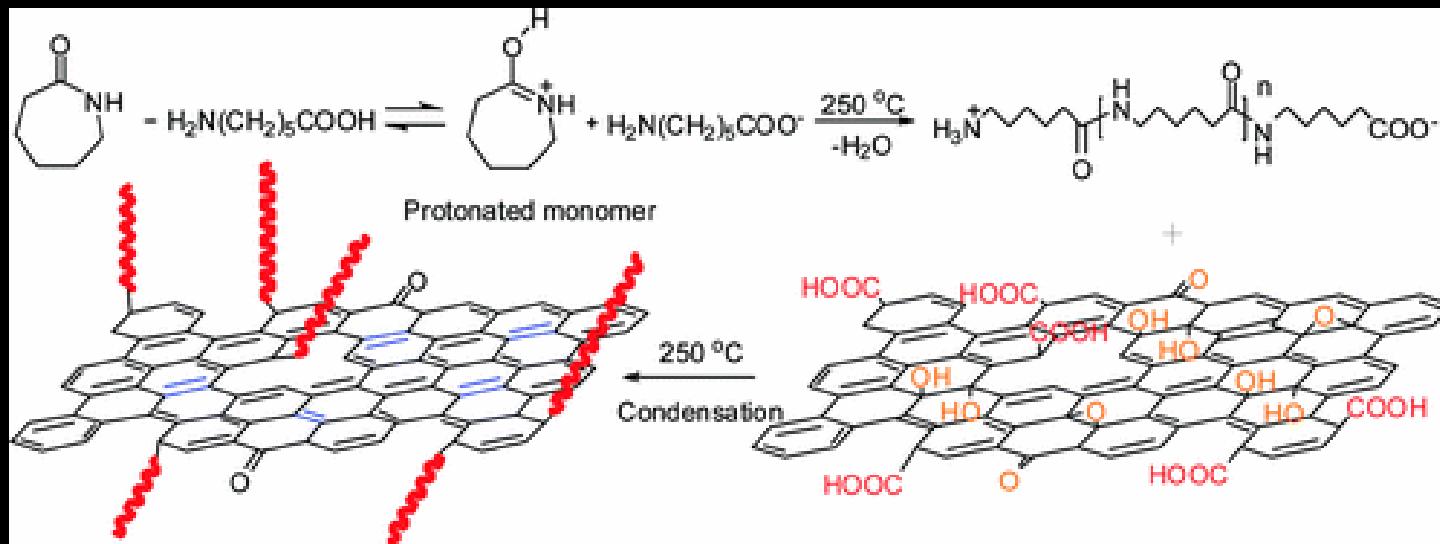
*Image AFM de polyester-g-GO sur wafers de Si*

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*

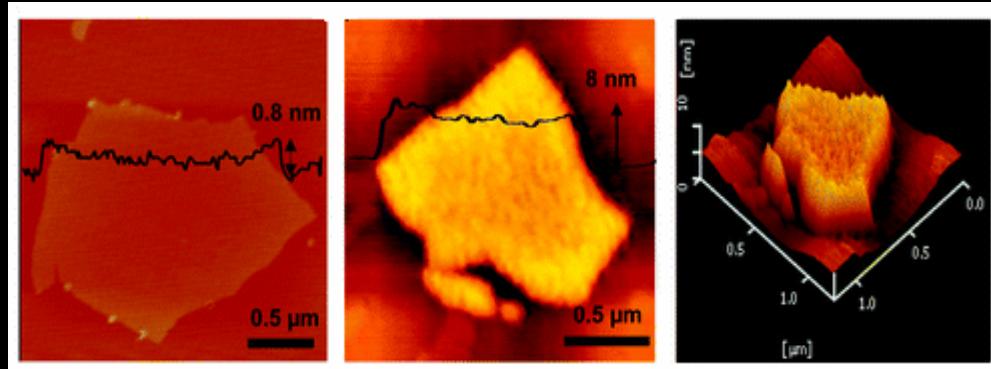
## 2) Greffage in situ de polyamide 6 sur GO à partir de caprolactame (ROP)



GO

GO-g-PA6

Dispersions dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1, 4),  
 $\text{HCOOH}$  (2, 5) et *m*-cresol (3, 6)



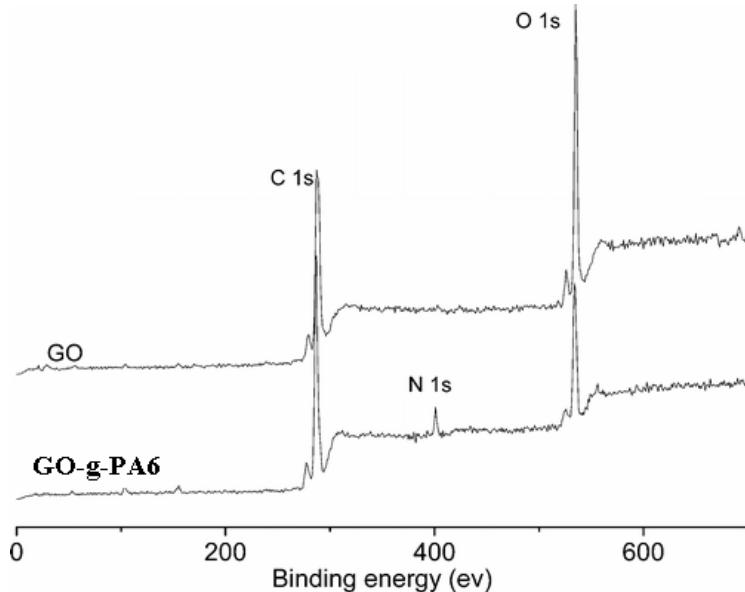
GO

GO-g-PA6  
( $M_n \text{ PA6} = 20000\text{g/mol}$ )



Greffage dense et homogène

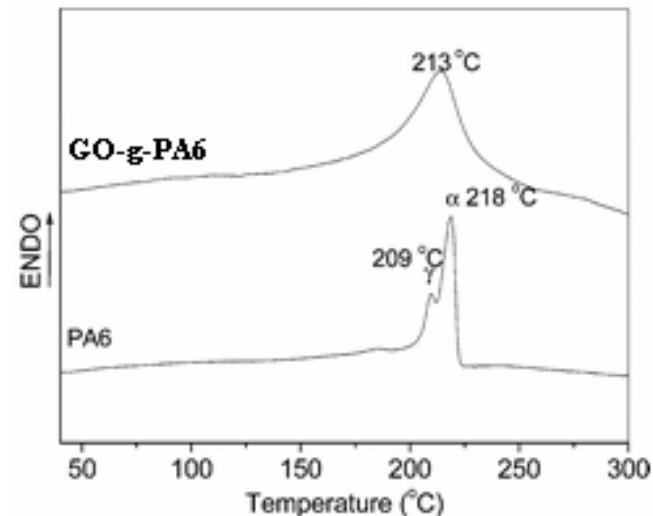
## Morphologie des chaînes greffées



Cliché XPS : N/C = 0.069

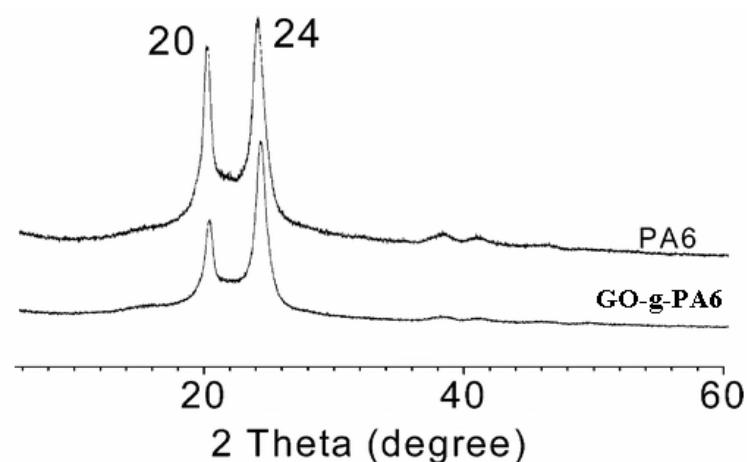
ATG : weight loss = 78% ; N/C = 0.08  
DG = 0.039 mmol/g  
soit 1 chaîne pour 2000 carbones

DSC:

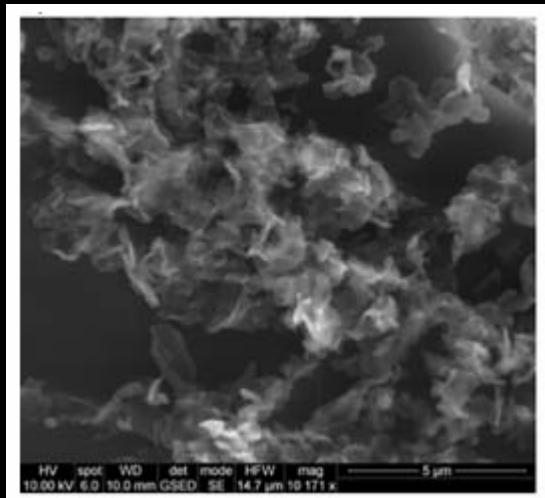
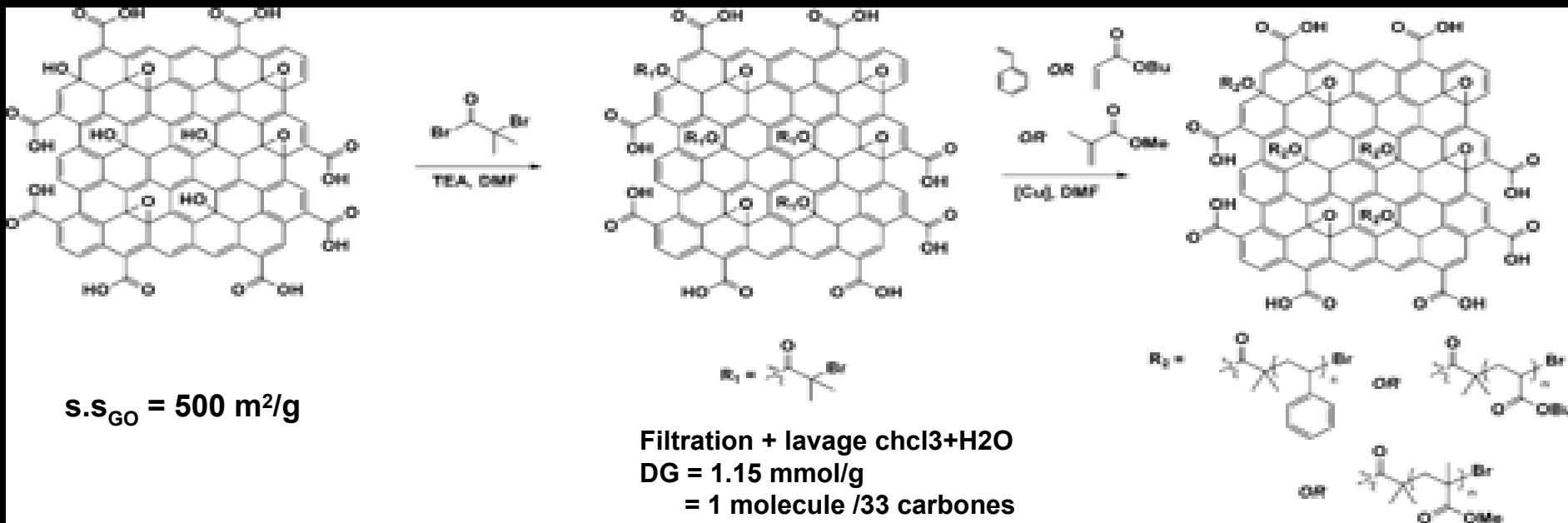


diminution de la taille des cristaux  
de PA6 après greffage

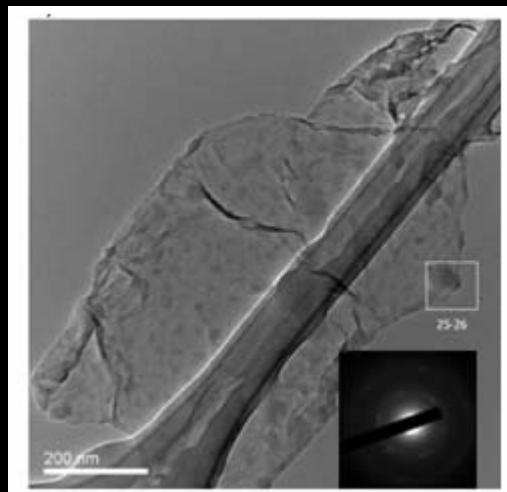
DRX:



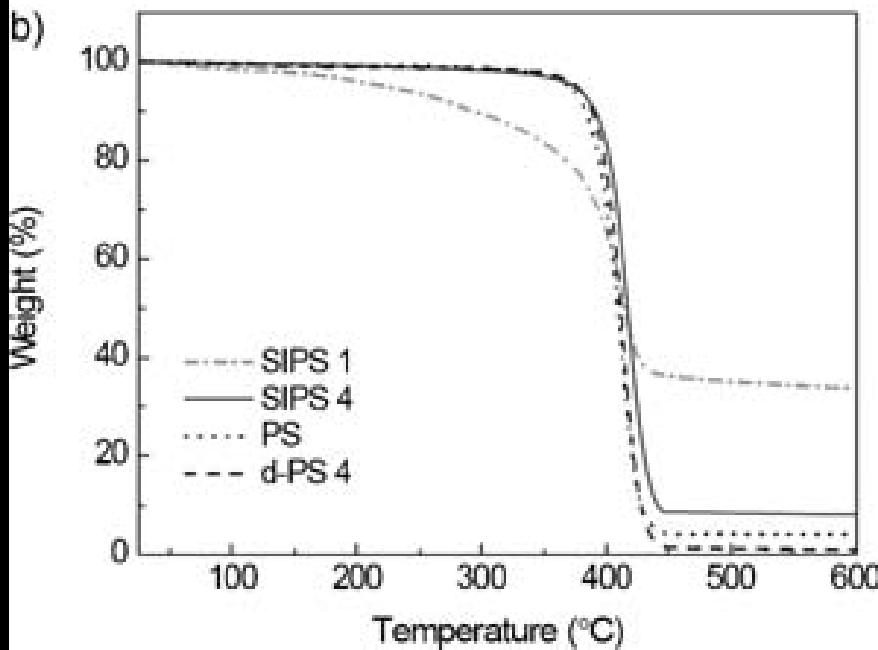
### 3) Greffage de PS, PBuA,..sur le graphite oxydé par polymérisation radicalaire contrôlée (voie ATRP) : voie « grafting from »



**GO-g-PS**  
 MEB      TEM  
 ↘      ↘  
**Obtention de Mono-feuilles**



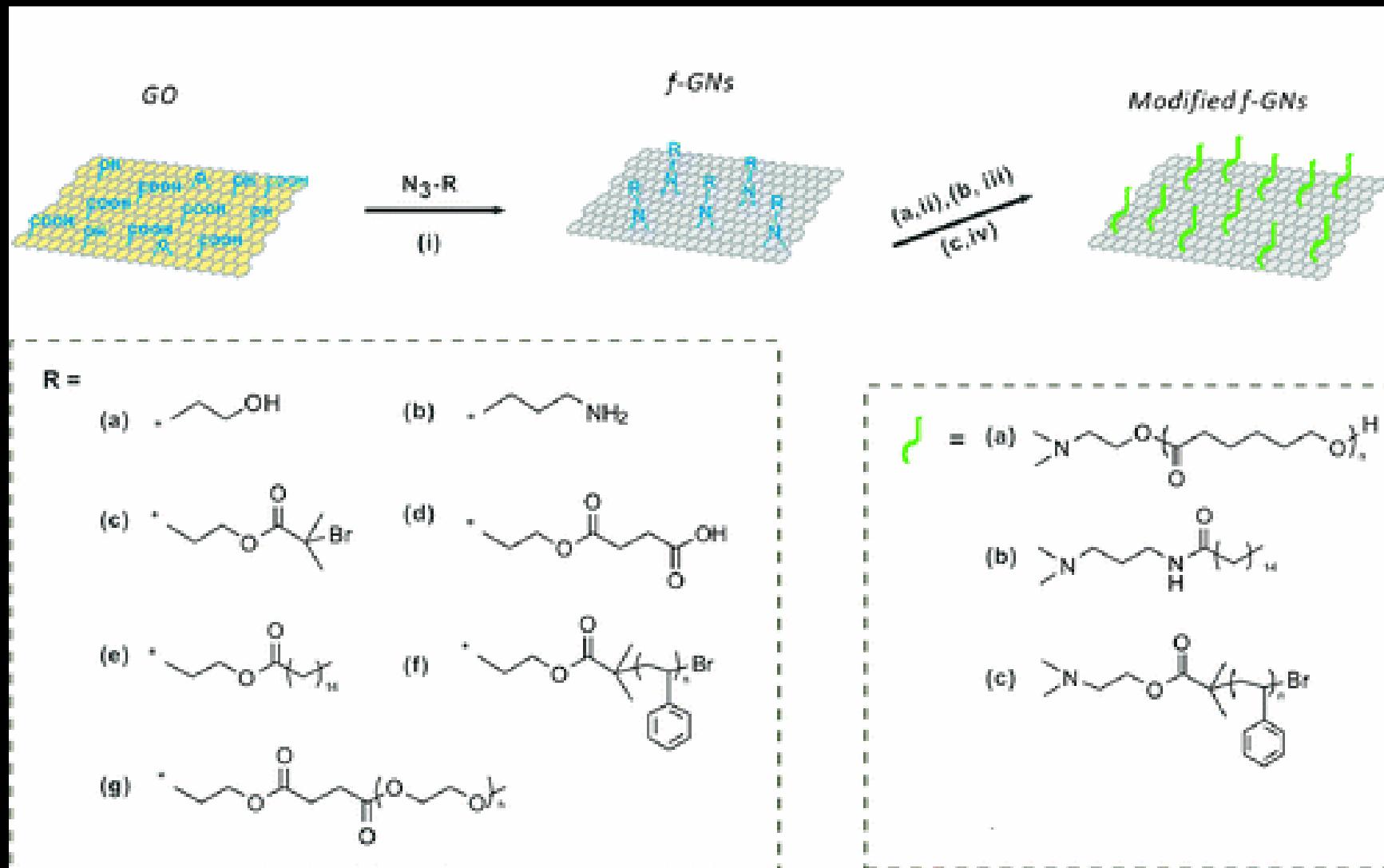
## Cas du PS



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

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

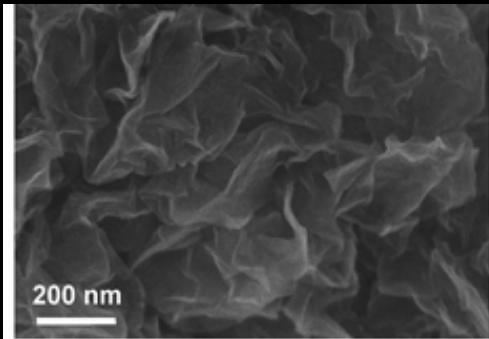
#### 4) Cycloaddition [2+1] (voie « nitrène ») : grafting onto et grafting from



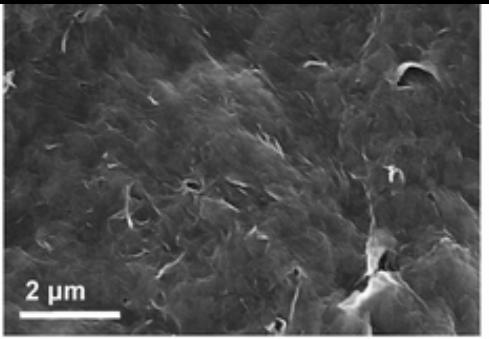
(i) NMP, 160 °C, 18 h; (ii)  $\epsilon$ -caprolactone, stannous octoate, 120 °C, 24 h; (iii) palmitoyl chloride, TEA, r.t., 24 h; (iv) styrene, CuBr/PMDETA, 80 °C, 24 h

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

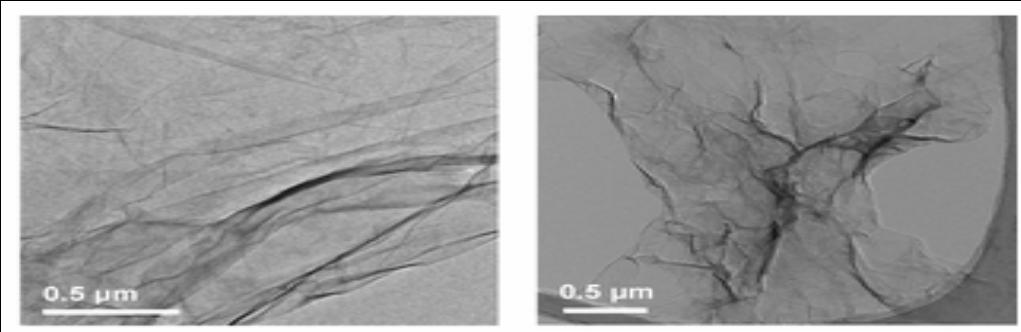
GO



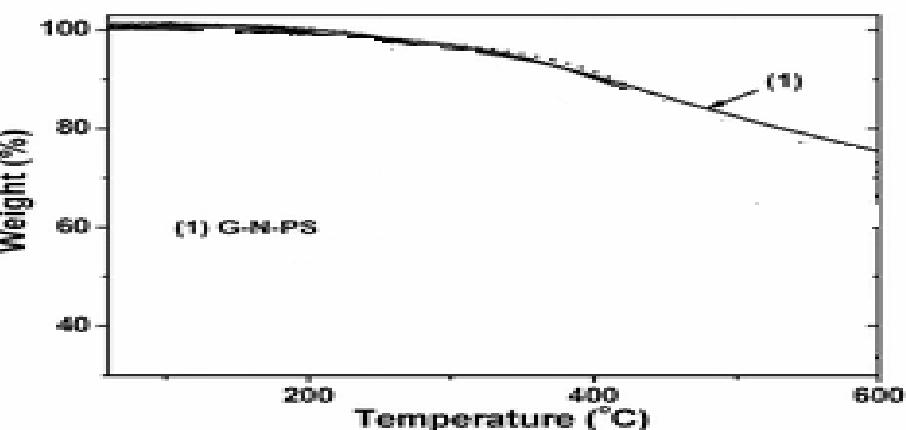
GO-g-PS



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

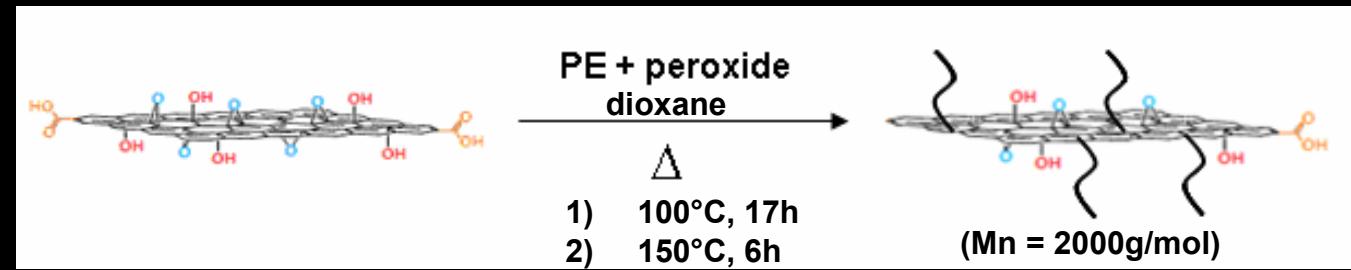


↔ ↔ **TEM : peu de modification de la morphologie après greffage**

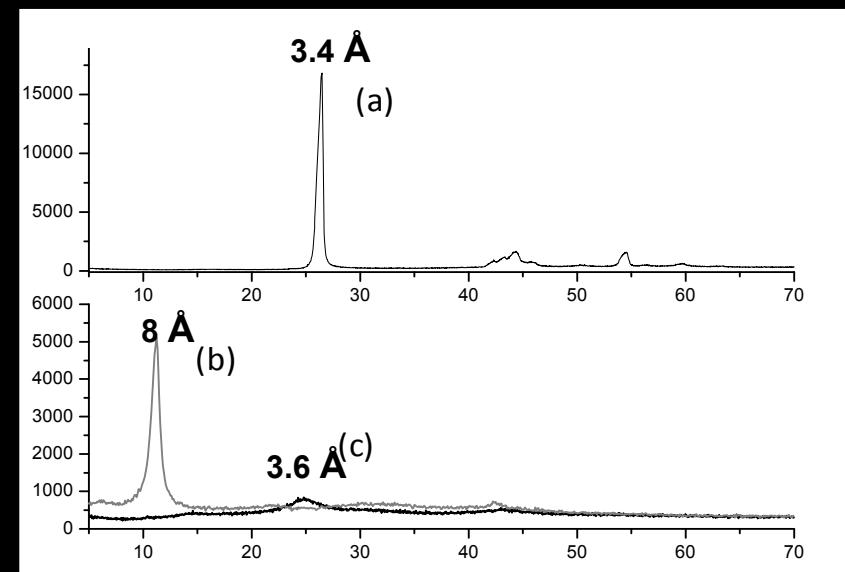


↔ ↔ **ATG :**  
**weight loss 250-350°C = 17%**  
**DG = 0.07 mmol/g**  
**soit 1 chaîne pour 1000 carbones**

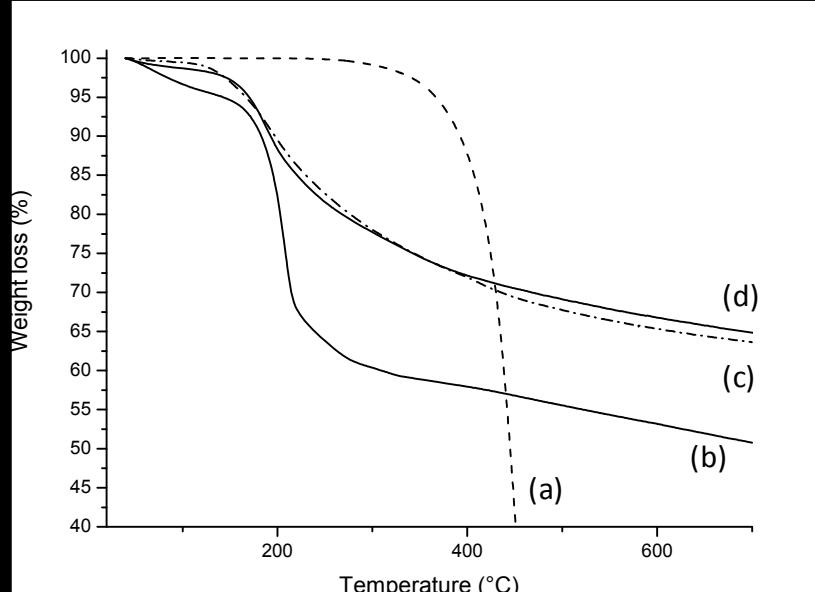
## 5) greffage radicalaire du polyéthylène ( $M_n = 2000\text{g/mol}$ ) sur le GO



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 chaines 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**



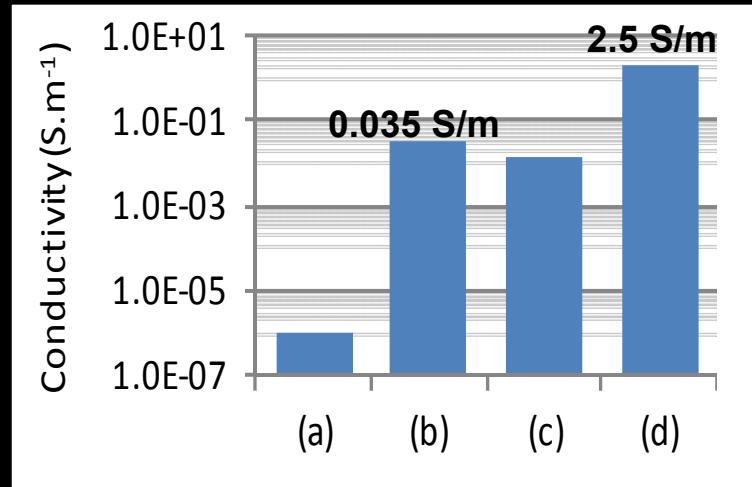
**GO**

**rGO 150°C**

**PE-g-rGO**

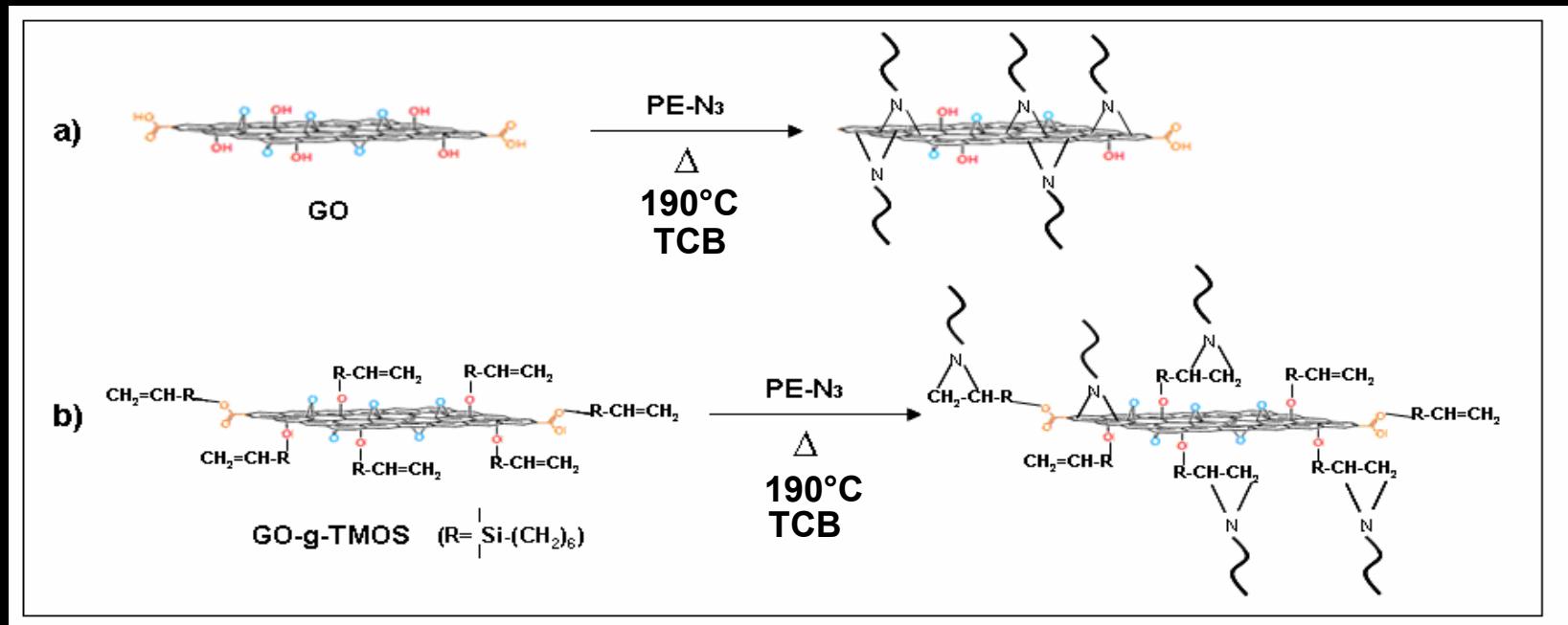
**Dispersion à  $c = 0,36 \text{ mg.mL}^{-1}$  dans  
mélange DMF/Heptane**

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

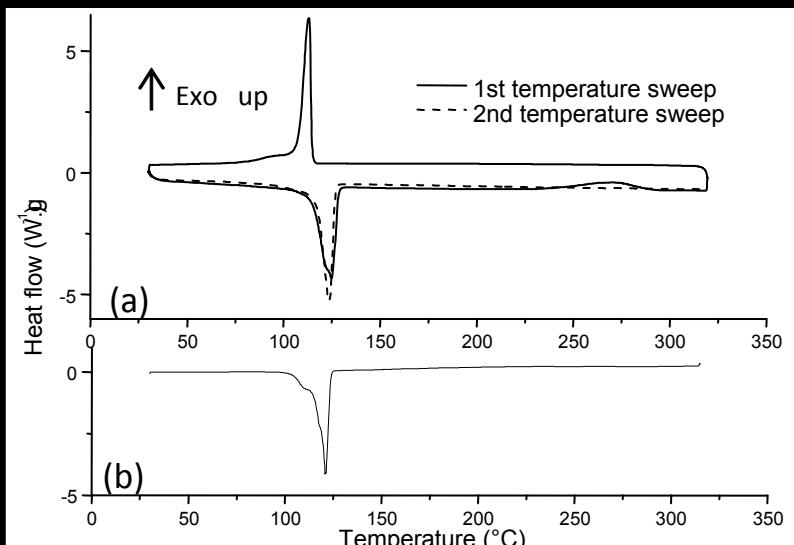


**Powder electrical conductivity of a) GO and b) PE-g-rGO c) rGO at 150°C in 1,4-dioxane/ DCB mixture and d) graphite**

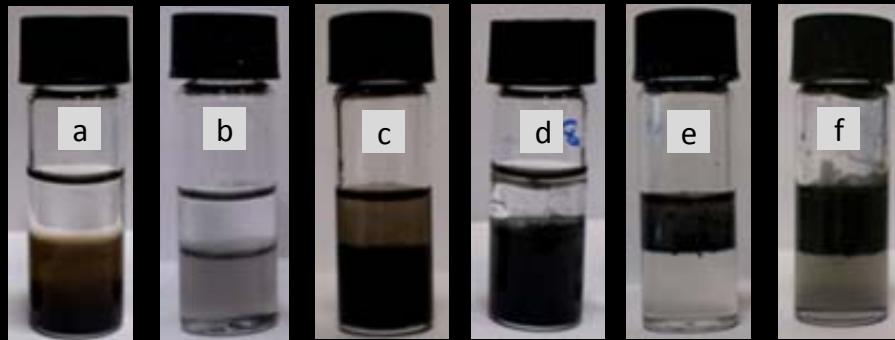
## 6) greffage de polyéthylène ( $M_n = 2500\text{g/mol}$ ) sur le graphite oxydé par une cycloaddition [2+1] (voie nitrène)



Thermogrammes DSC de a) PE- $\text{N}_3$  b) PE récupéré après greffage

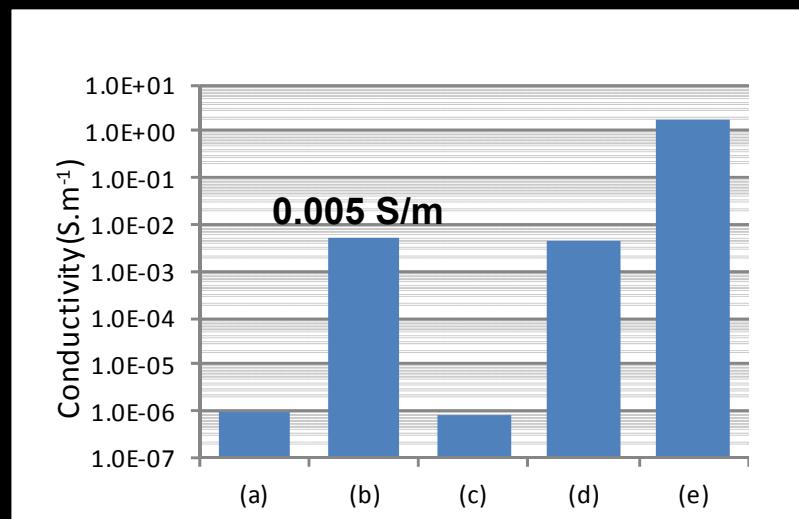


ATG : densité de greffage voie b) > voie a) :  $5.7 \cdot 10^{-3}$  mmol/g  
(2.3 chaînes PE / 10 000 C)



↔ 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

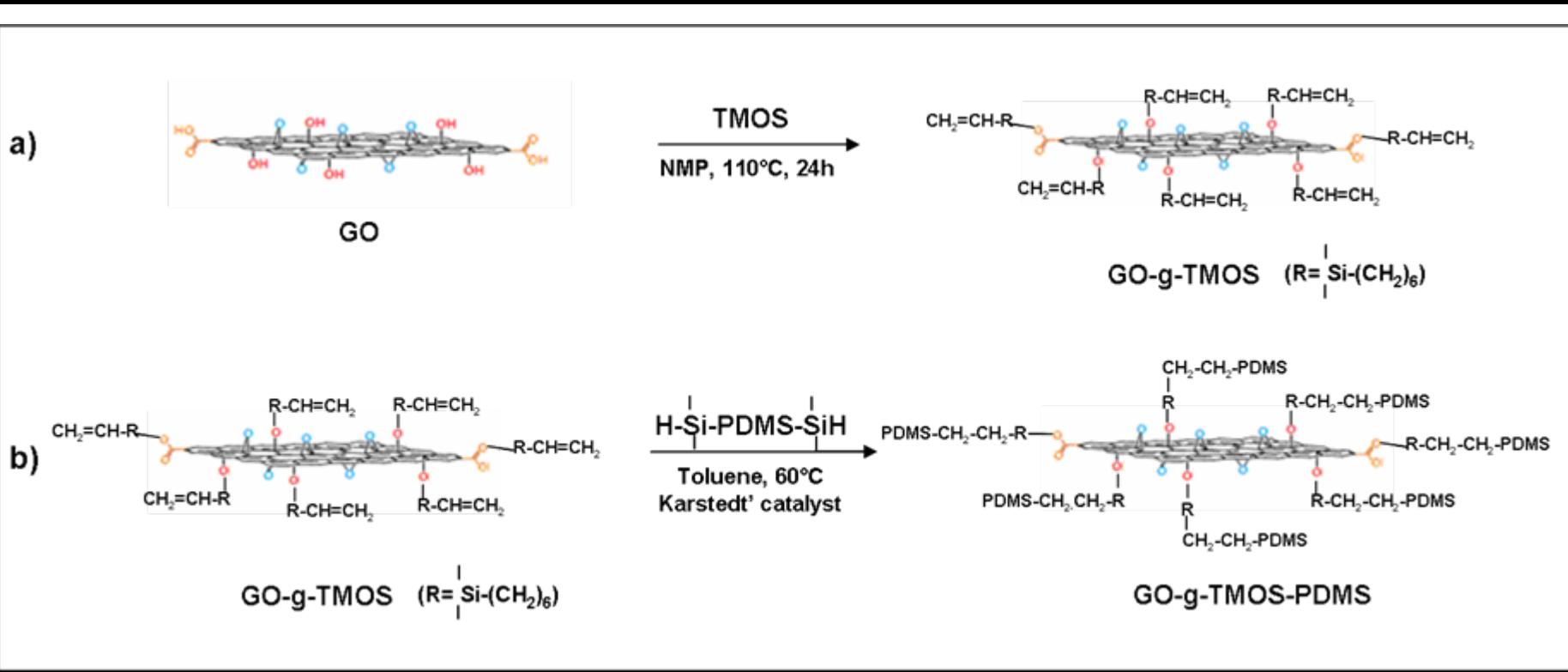
conduction après l'étape de  
réduction du PE-g-GO



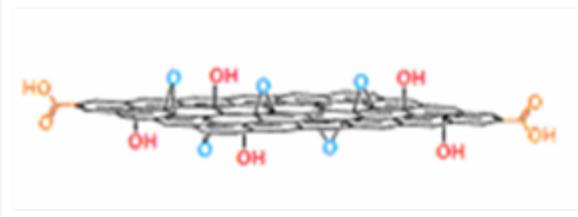
Conductivité électrique de poudre de :  
a) GO and b) PE-N-g-rGO c)GO-g-TMOS ,  
d)PE-N-g-rGO-TMOS and e) graphite

## 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 ( $M_n = 6000\text{g/mol}$  et  $62700\text{g/mol}$ )

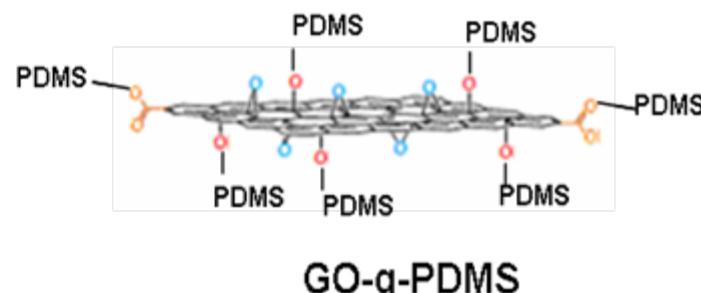


## b) Voie sol-gel : Greffage d'un PDMS terminé alkoxysilane ( $M_n = 10000\text{g/mol}$ )

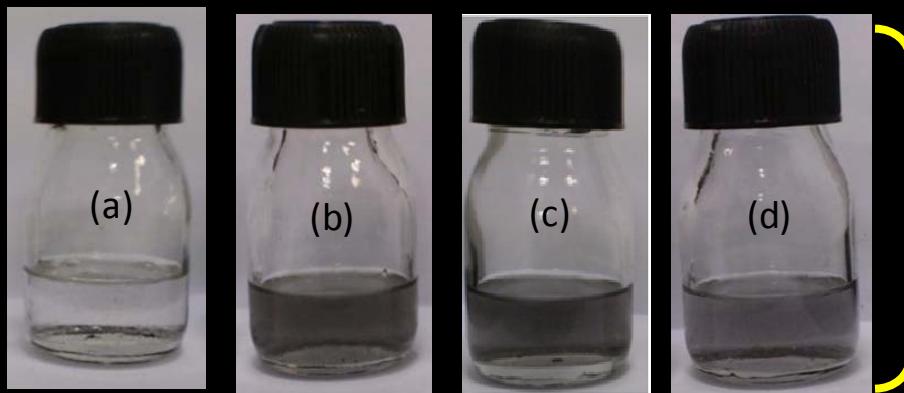


GO

$\xrightarrow{\text{PDMS-Si(OEt)}_3}$   
Toluene,  $110^\circ\text{C}$ , 24h



GO-g-PDMS



Dispersions dans une huile PDMS  
à  $c = 0.1 \text{ mg/mL}$  : a) GO, b) GO-TMOS,  
c) GO-TMOS-PDMS-6000 d) GO-PDMS-62700

ATG : PDMS-SiH : DG =  $12.7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$  ( $M_n = 6000\text{g/mol}$ )  
et  $0.7 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$  ( $M_n = 62700\text{g/mol}$ )

PDMS-Si(OMe)<sub>3</sub> : DG =  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ mmol/g}$

} 1 à 3 chaînes PDMS  
pour 10 000 C

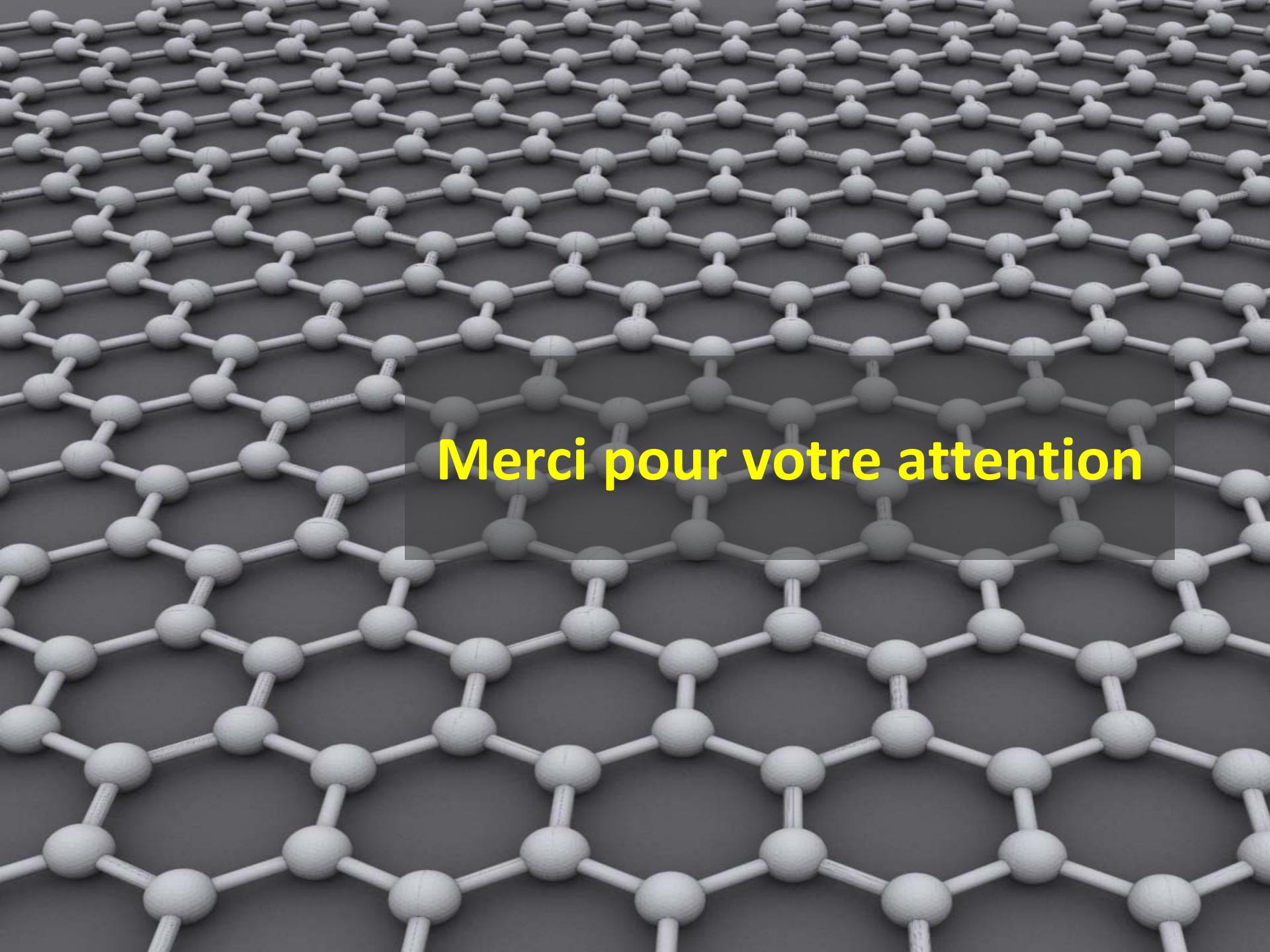
## Conclusions

- 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**