

Thèse de doctorat

**Nanocomposites Graphène-Polymère Thermoplastique:
Fabrication et Etude des Propriétés Structurales, Thermiques,
Rhéologiques et Mécaniques**

Présentée par:

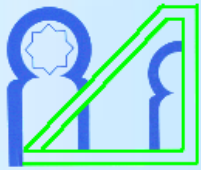
Mounir El ACHABY

Dirigée par:

Pr. Abdelilah BENYOUSSEF

Laboratoire de mise en œuvre des polymères, Institute of Nanomaterials and Nanotechnologies (**NANOTECH**), Moroccan Foundation for Advanced Science, Innovation and Research (**MASciR**), Rabat.

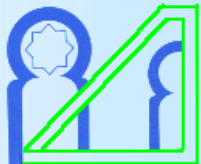
Laboratoire de Magnétisme et Physique des Hautes Energies (**LMPHE**), Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Agdal, Rabat.



Plan

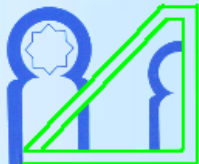


- ❖ **Partie 1: Introduction, originalité et objectifs**
- ❖ **Partie 2: Préparation et caractérisation du graphène et d'oxyde de graphène**
- ❖ **Partie 3: Nanocomposites extrudés à matrice PP et renfort graphène**
 - Mise en œuvre et étude des propriétés physico-chimiques.
- ❖ **Partie 4: Nanocomposites extrudés à matrice PEHD et renforts graphène et NTC**
 - Etude comparative: propriétés physiques
- ❖ **Partie 5: Contrôle de la structure cristalline du PVDF: films nanocomposites à base d'oxyde de graphène**
 - Formation de la phase piézoélectrique β
- ❖ **Partie 6: Conclusion générale et perspectives**



Partie 1:

Introduction, originalité et objectifs



Partie 1: Introduction

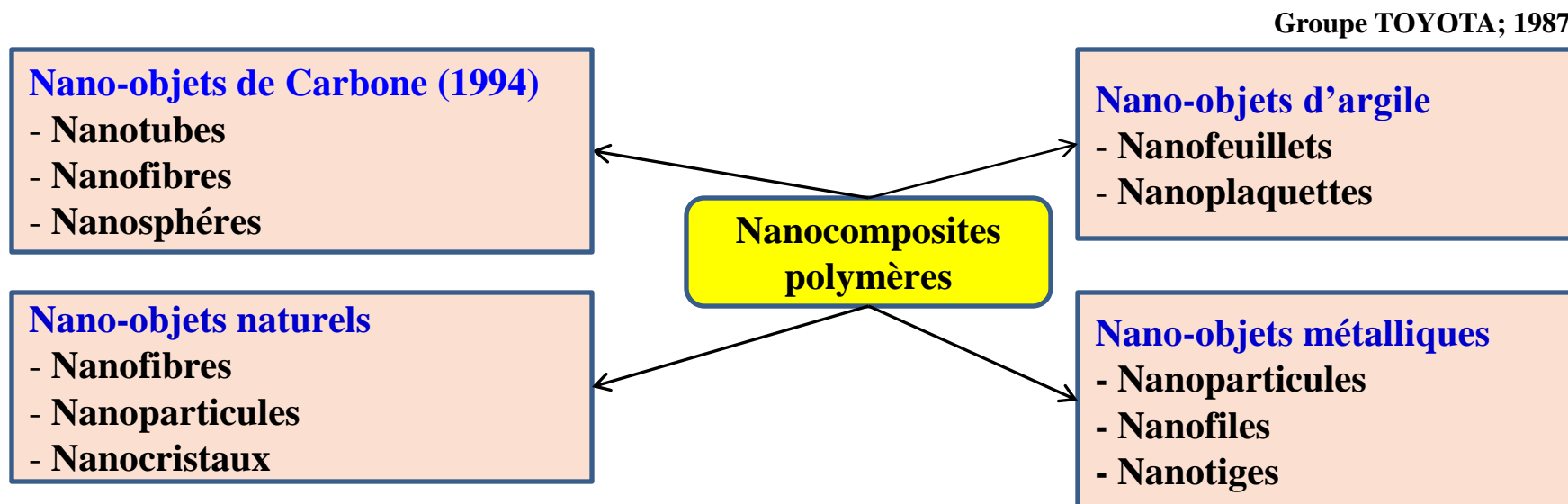
Nanocomposites polymères



Nanocomposite polymère = **Matrice polymère** + **charge nanométrique (< 100 nm)**

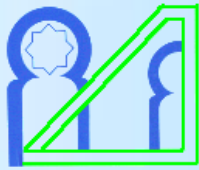
↳ Nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques

↳ Élargir le champ d'application des polymères



Pourquoi les nanocomposites?

- **Matériaux multifonctionnels.**
- **Plus avantageux que les composites conventionnels: faible taux de renforcement, faible densité, flexibilité de mise en oeuvre...**

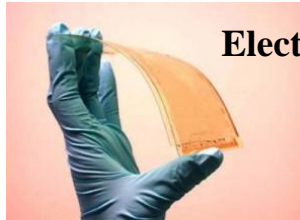


Partie 1: Introduction

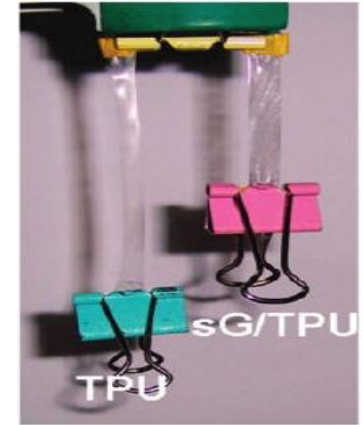
Nanocomposites polymères



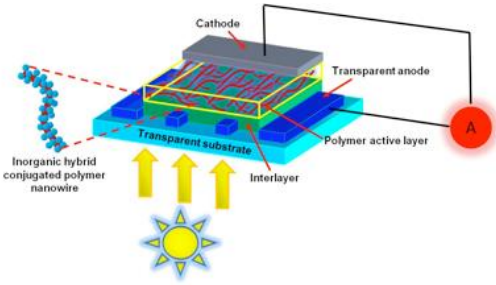
Fibre optique : PVC/graphène



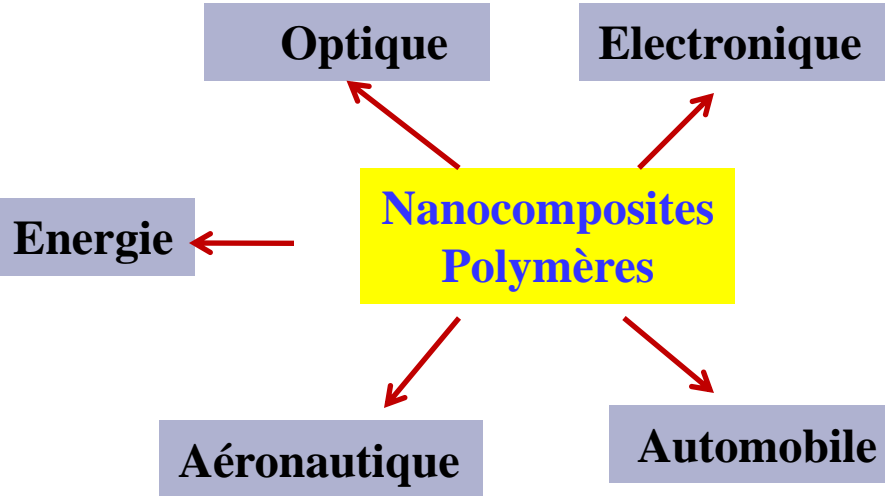
Electronique plastique



Actuateur : TPU/graphène



Cellule solaire



Energie

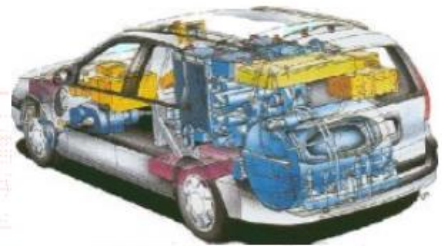
Optique

Electronique

Nanocomposites Polymères

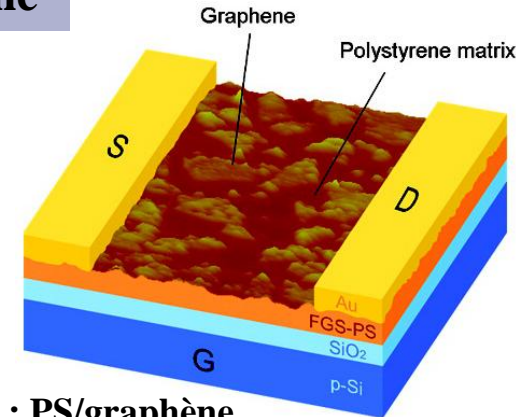
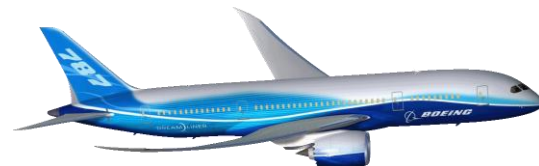
Aéronautique

Automobile

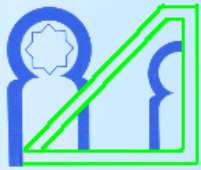


Nanocomposites à base de NTC , Argile ...

Forte résistance; ductilité; faible masse



Transistor : PS/graphène



Partie 1: Introduction

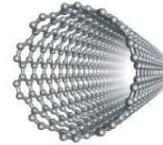


Nanomatériaux de carbone & Graphène

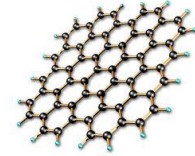
Dérivés de carbone:



Robert et al.
Nat. 1991



Iijima et al.
Nat. 1991



Geim et al.
Nat. 2004

Diamant (3D), Graphite (3D)

Fullerène (0D)

Nanotubes (1D)

Graphène (2D)



1985

1991

2004

Naturels

Nanotechnologies

Graphène:

Un plan de carbone; hybridation sp^2 ;
Réseau hexagonal

Conductivité électrique: $10^6 \Omega/S$

Conductivité thermique: $5000 W m^{-1} K^{-1}$

Module de Young: $\sim 1 TPa$

Résistance mécanique: $125 GPa$

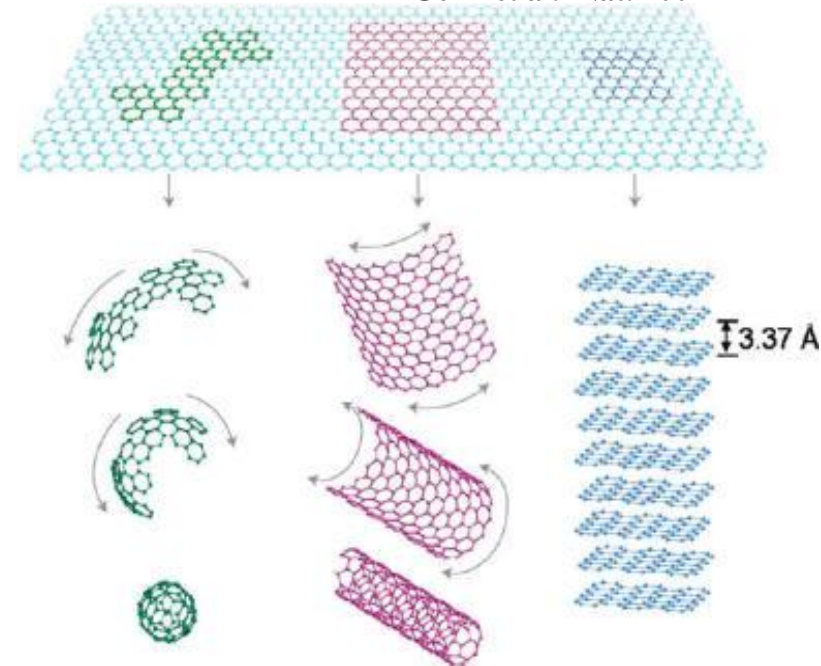
Surface spécifique: $2500 m^2 g^{-1}$

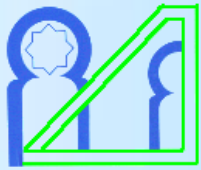
Transparence optique: 98%

Effet Hall quantique

Imperméabilité élevée

Geim et al. Nat. 2007



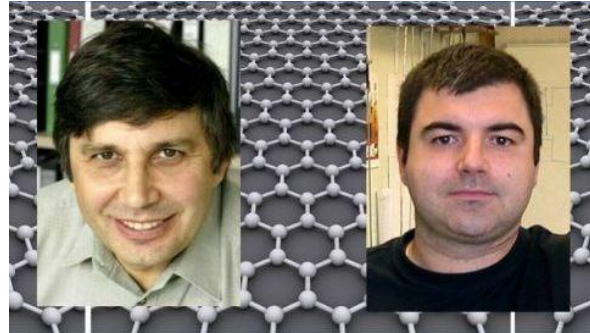


Partie 1: Introduction

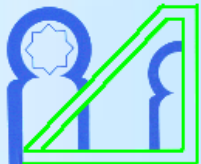
Graphène



Université de Manchester



Novoselov et Geim ont partagé le prix Nobel 2010 de physique pour la découverte du graphène



Partie 1



Originalité & Objectifs

➔ **Originalité:**

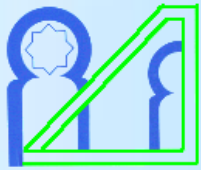
Utiliser des nanomatériaux de carbone pour la production de nouveaux matériaux nanocomposites structurés avec des propriétés physico-chimiques spécifiques.

➔ **Objectif principal:**

Produire de nouveaux nanocomposites polymères et la compréhension de la relation entre la mise en œuvre, la structure et les propriétés.

➔ **Objectifs spécifiques:**

- Préparer le graphène et l'oxyde de graphène: Procédés de faible coût.
- Optimiser les conditions de mise en œuvre des nanocomposites polymères/graphène
- Étudier l'impact du graphène sur les propriétés des nanocomposites préparés
- Fabriquer des films minces nanocomposites polymère/oxyde de graphène



Partie 1

Choix des matériaux & Procédés



Matrices polymères:

- Polypropylène (PP)
- Polyéthylène haut densité (PEHD)
- Poly (fluorine vinylédéne) (PVDF)



Nanocharges:

- Graphène
- Oxyde de graphène
- Nanotubes de carbone (NTC)

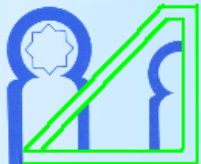
Techniques de fabrication:

- Extrusion
- Mélange en solution



Nanocomposites préparés

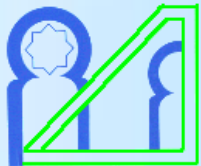
- PP-Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 %)
- PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %)
- PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)
- PVDF-Oxyde de graphène
(0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1; 2 %)
- PVDF-NTC (0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 %)



Partie 2:

Préparation et caractérisation du graphène et l'oxyde de graphène





Partie 2

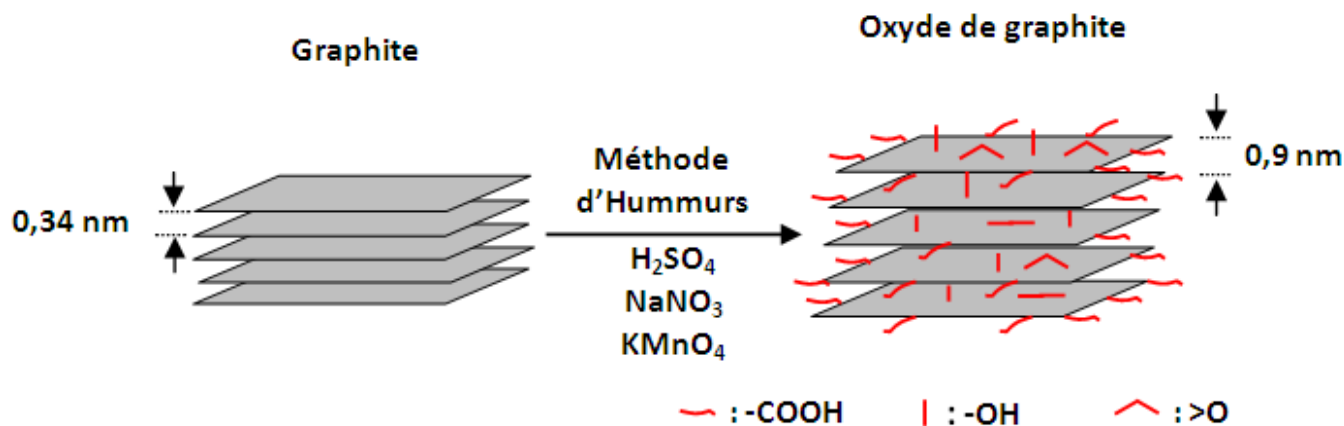


Graphite & Oxyde de graphite: Préparation

Étape -1: Oxydation chimique du graphite



Préparation d'oxyde de graphite



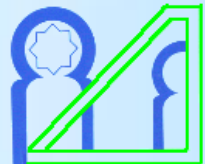
Oxydation



Formation des groupements d'oxygène entre les plans du graphite



Intercalation du graphite



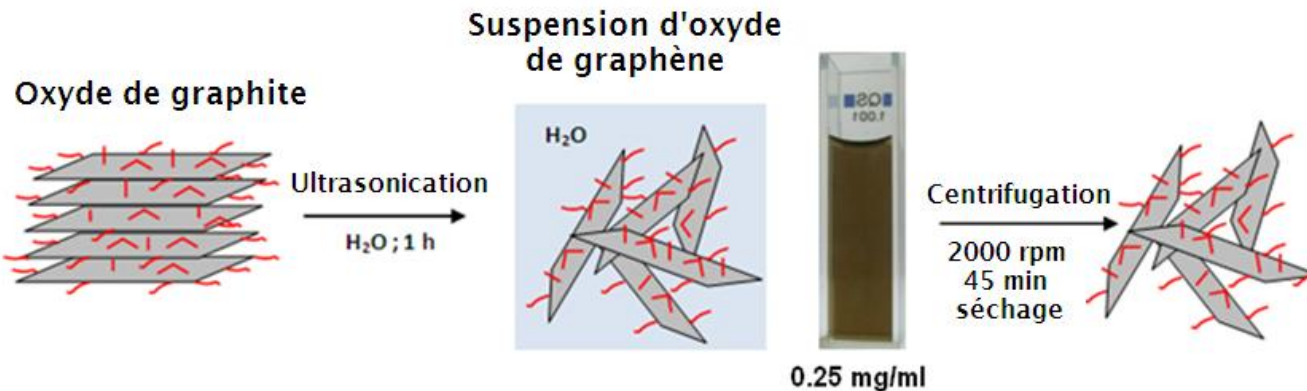
Partie 2



Graphène & Oxyde de graphène: Préparation

Étape -2: Exfoliation d'oxyde de graphite

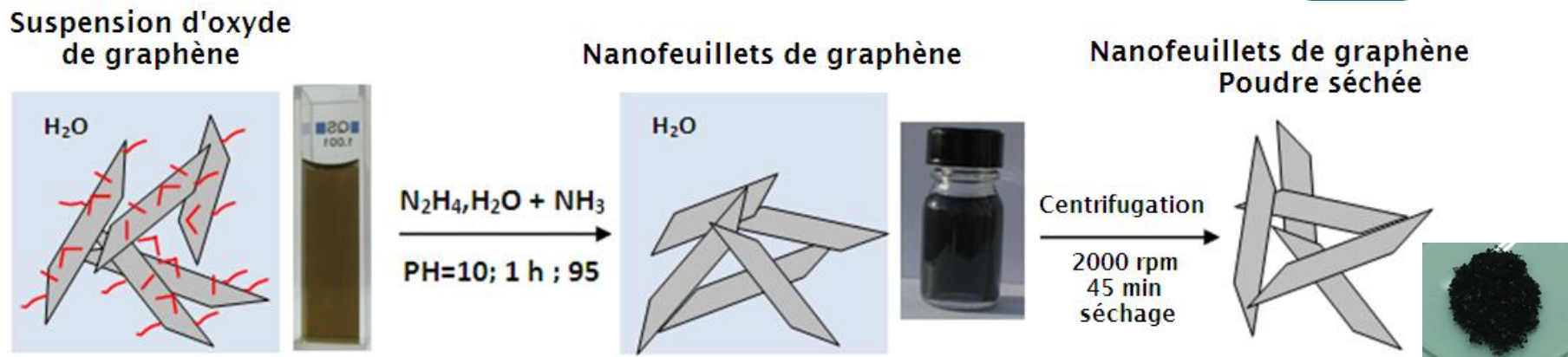
Préparation d'oxyde de graphène

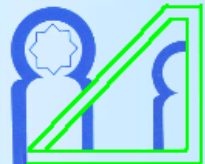


Exfoliation d'oxyde du graphite dans l'eau

Étape -3: Réduction chimique d'oxyde de graphène

Préparation de graphène



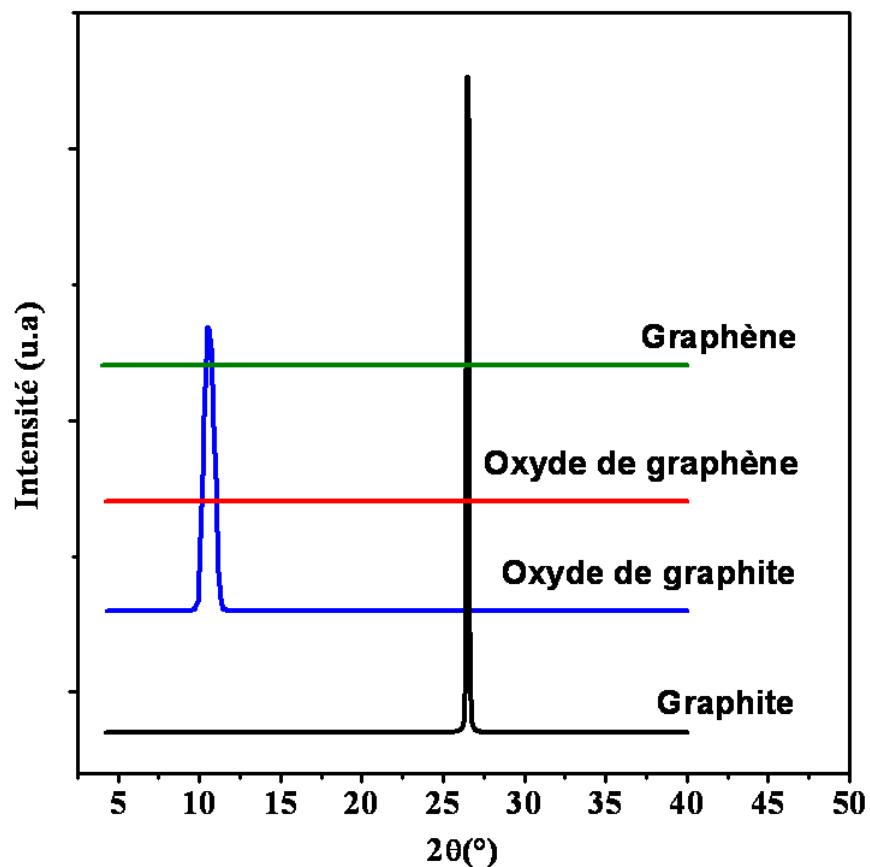


Partie 2:

Graphène & Oxyde de graphène: Caractérisation



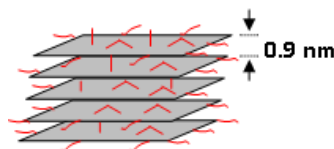
Caractérisation par DRX



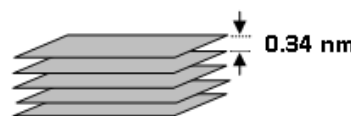
Graphène
Aucune structure
périodique



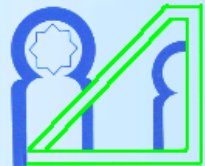
Oxyde de graphène
Aucune structure
périodique



Oxyde de graphite
d = 9 nm

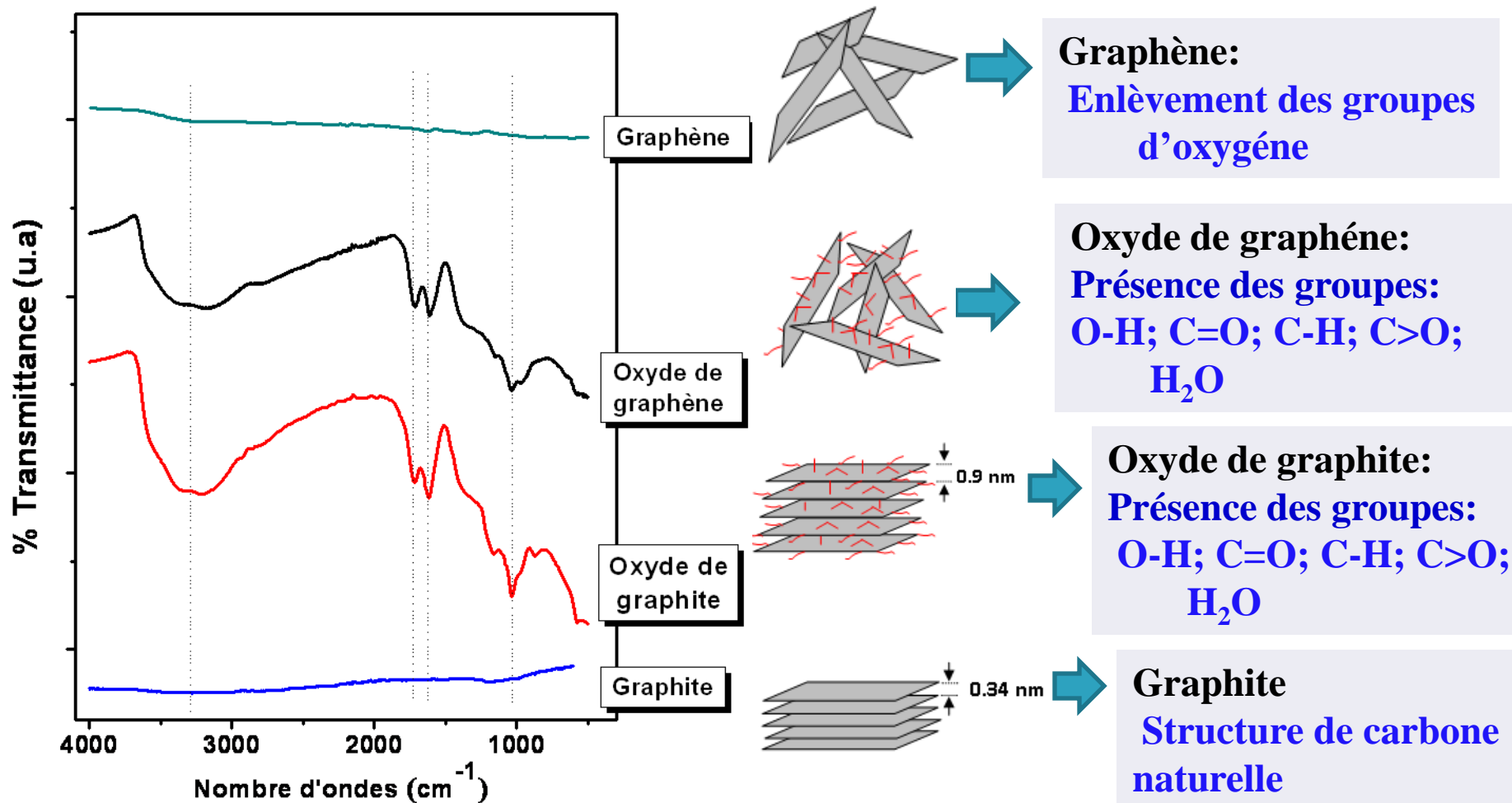


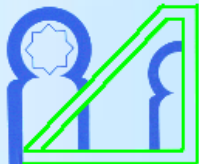
Graphite
d = 0.34 nm



Graphène & Oxyde de graphène: Caractérisation

Caractérisation par IRTF



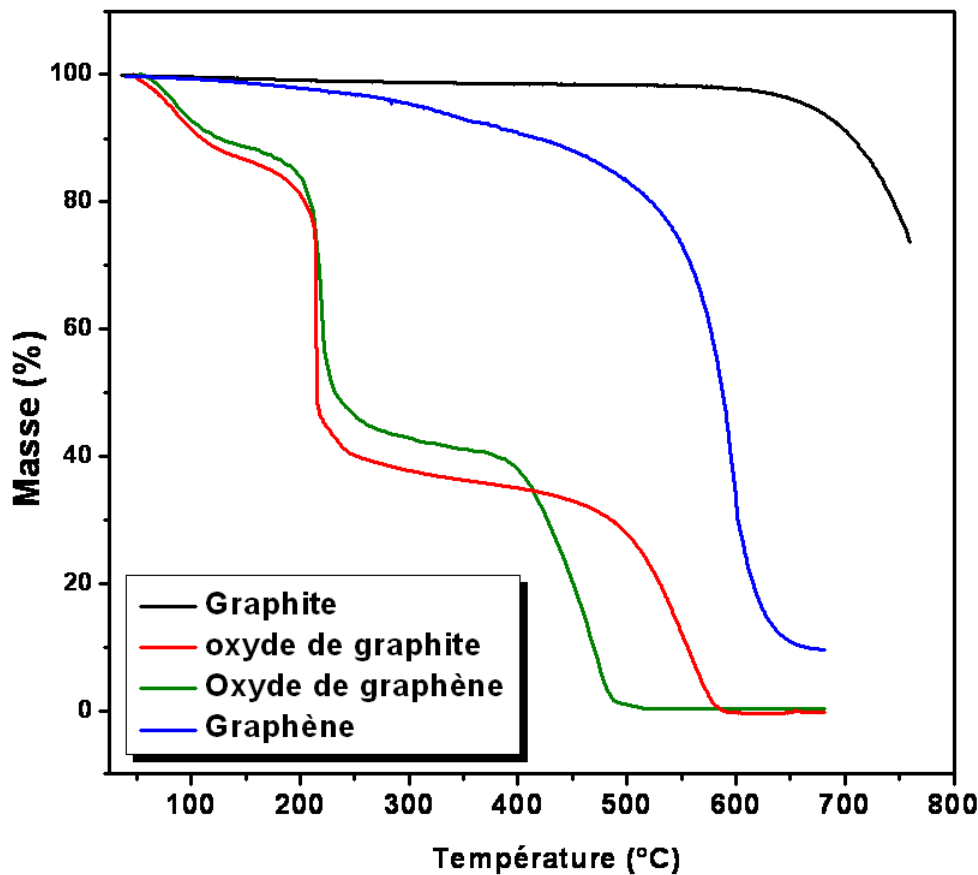


Partie 2



Graphène & Oxyde de graphène: Caractérisation

Caractérisation par ATG



➤ Graphite:

(650 °C, 90 %): dioxydation de carbone

➤ Oxyde de graphite

(100 °C, 10%): décomposition de l'eau

(200, 45 %): décomposition des groupes d'oxygène

(550, 45 %): dioxydation de carbone

➤ Oxyde de graphène

(100 °C, 10%): décomposition de l'eau

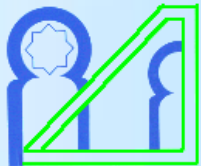
(200, 37 %): décomposition des groupes d'oxygène

(450, 52 %): dioxydation de carbone

➤ Graphène

(300 °C, 5 %): décomposition du carbone amorphe

(500-600, 100%): dioxydation de carbone



Partie 2

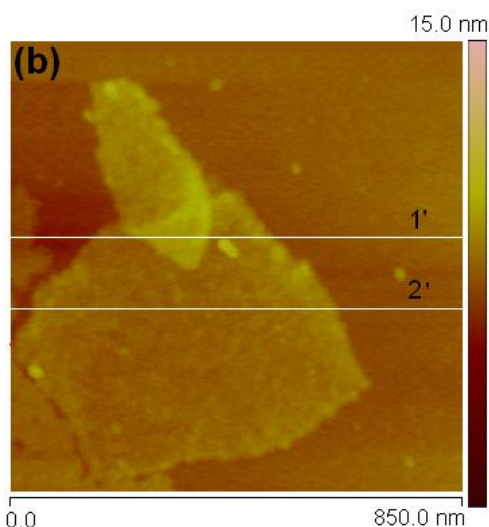
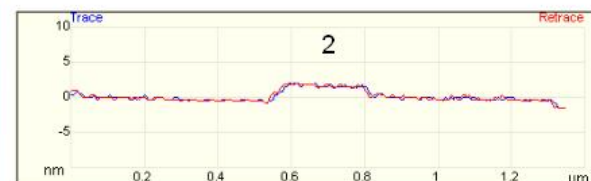
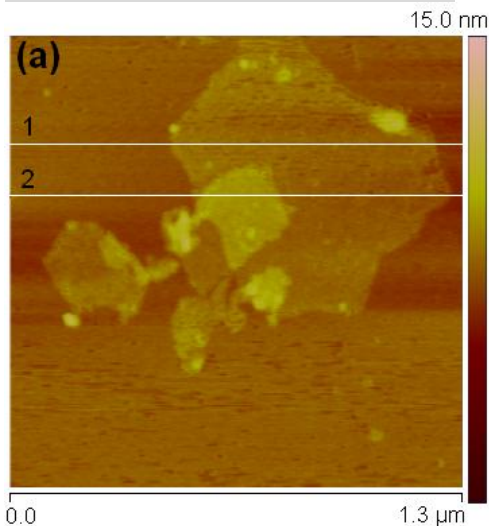


Graphène & Oxyde de graphène: Caractérisation

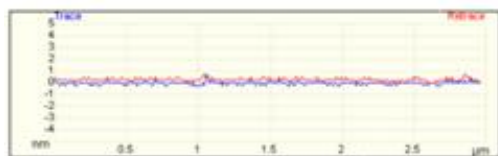
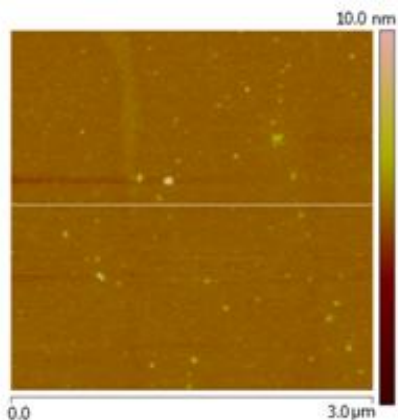
Caractérisation par AFM

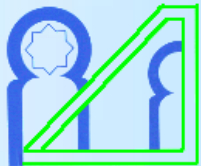
épaisseur = 1 nm

Oxyde de graphène



Substrat vierge «meca »



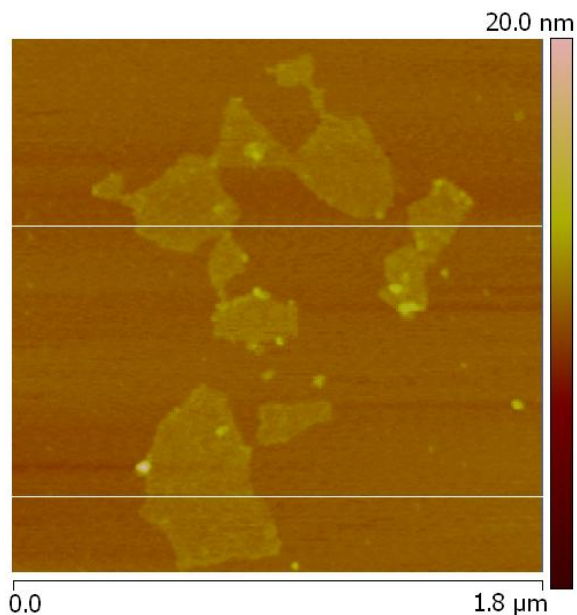


Partie 2

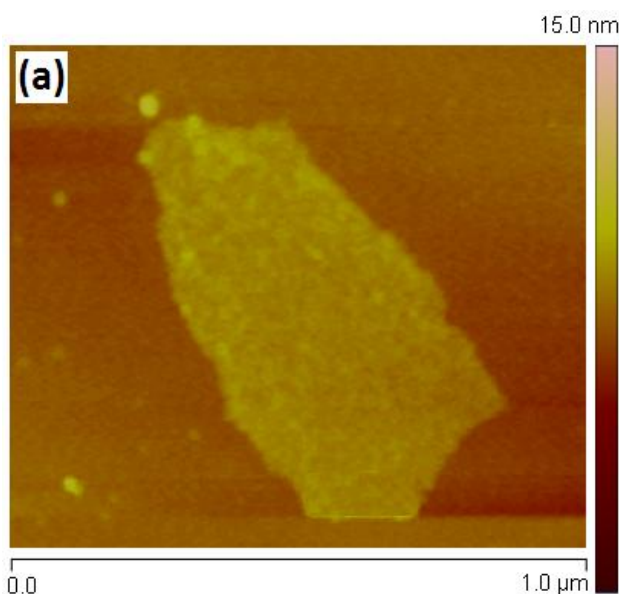
Graphène & Oxyde de graphène: Caractérisation



Observation par AFM

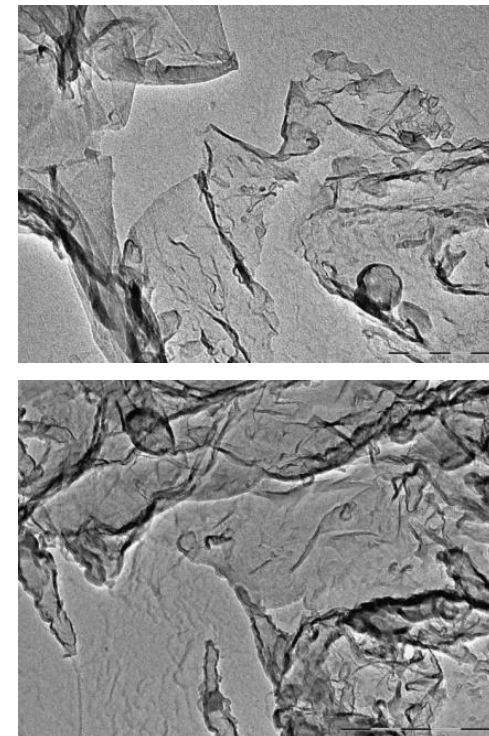


Graphène

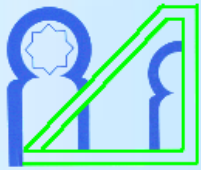


- Épaisseur : **0,95 – 1 nm**
- Dimensions latérales: **100-1000 nm**

Observation par MET



Nanofeuillets de graphène exfoliés avec une structure pliée et froissée

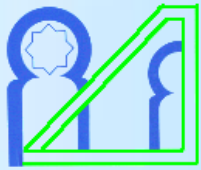


Partie 2

Conclusion



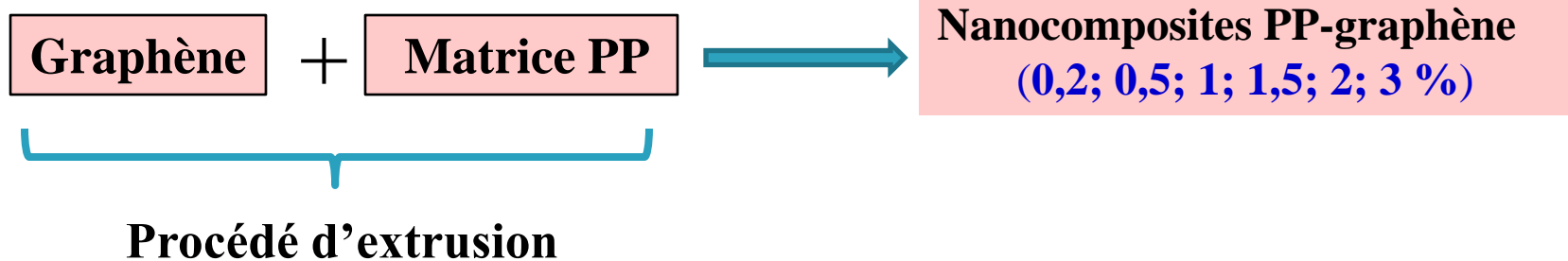
- L'oxyde de graphite a été obtenu par oxydation chimique du graphite naturel.
- L'oxyde de graphène a été obtenu via l'exfoliation d'oxyde de graphite dans une solution aqueuse (sonication).
- Le graphène a été préparé par la réduction chimique de l'oxyde de graphène exfolié.
- Des techniques de caractérisation ont confirmé que le graphène et l'oxyde de graphène ont été bien formés en large quantité avec une haute qualité structurale, une épaisseur entre 0,95–1nm et des dimensions latérales entre 0,1 et 1 μ m.

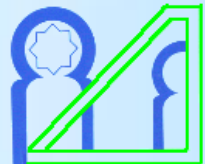


Partie 3

Nanocomposites extrudés à matrice **PP** et renfort **graphène**

- Mise en œuvre et étude des propriétés physico-chimiques.





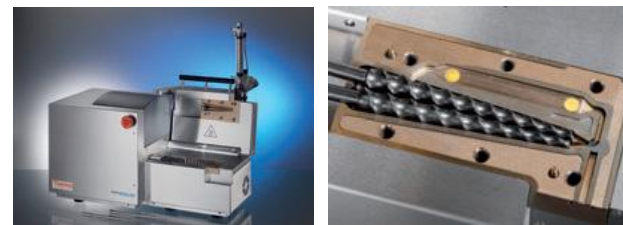
Partie 3



Préparation des nanocomposites PP-graphène

Procédé d'extrusion

Formulations: PP-graphène ((0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 %)

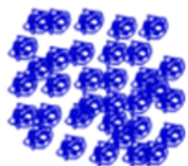


Extrudeuse

Graphène

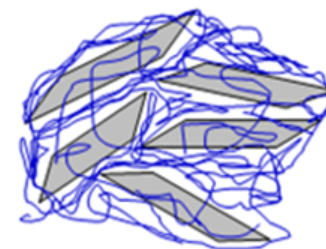


Granules de la matrice polymère



Mélange à l'état fondu (extrusion)

Nanocomposite sous forme file récupéré à travers d'une filière plate et refroidis à l'air



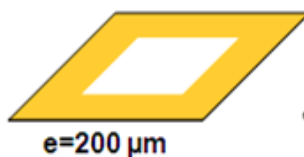
Nanocomposite structuré

Les échantillons d'analyses ont été pressés en utilisant une machine à compression à chaud

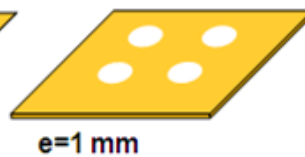
Moules utilisés



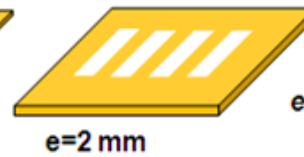
Presse CARVER



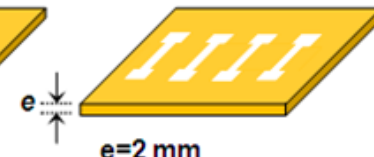
e=200 µm



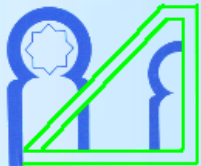
e=1 mm



e=2 mm



e=2 mm

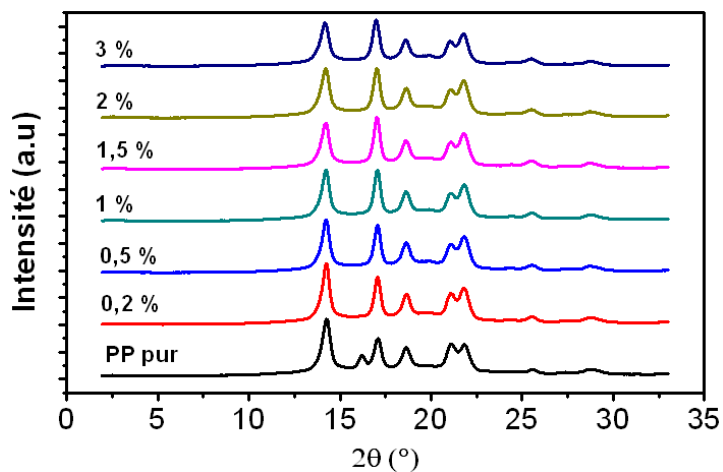


Partie 3

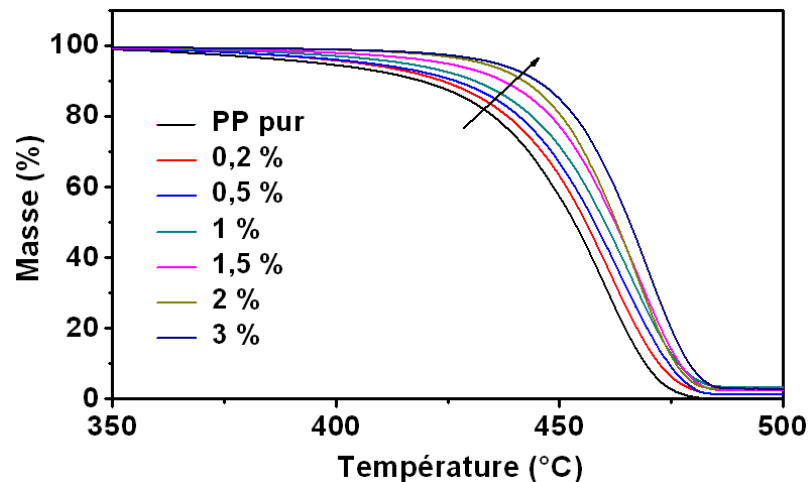


Propriétés des nanocomposites PP-graphène

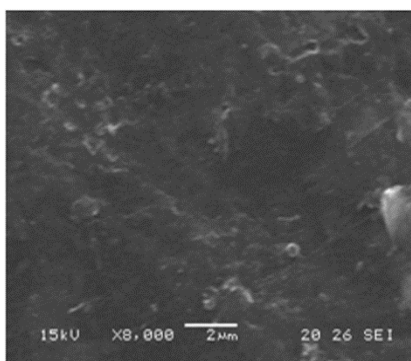
Structure (DRX)



Stabilité thermique (ATG)

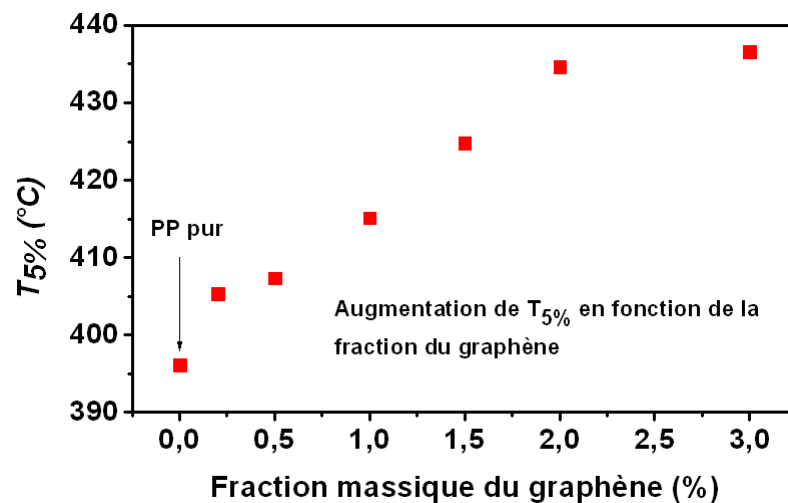


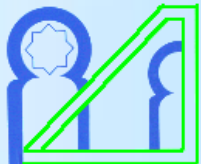
Morphologie (MEB)



PP pur

2 %





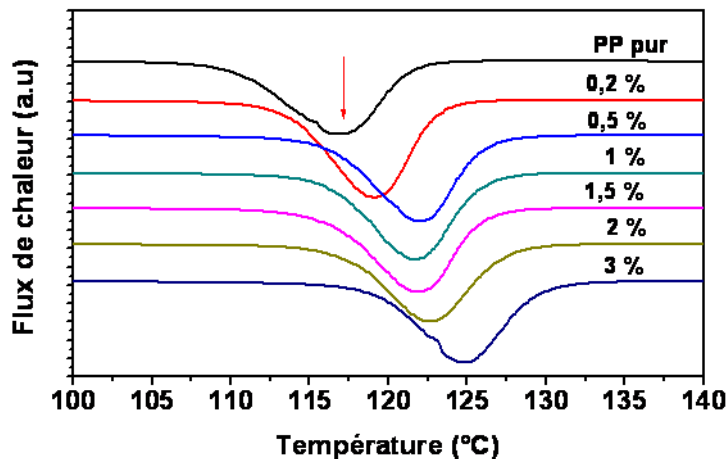
Partie 3



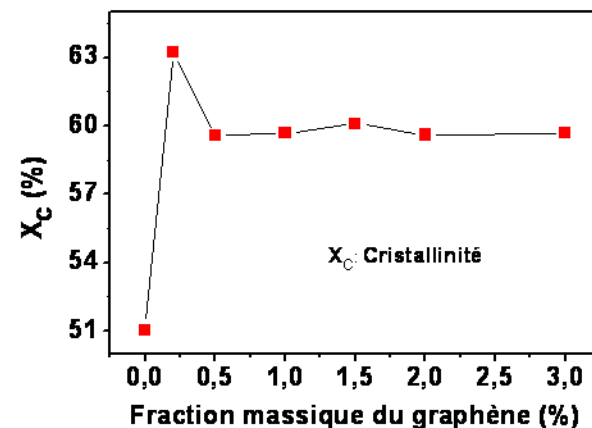
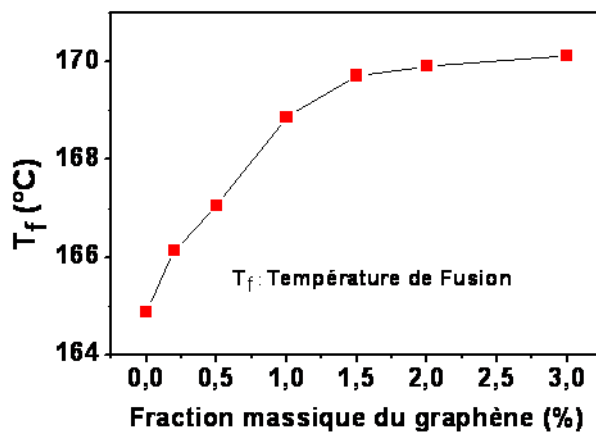
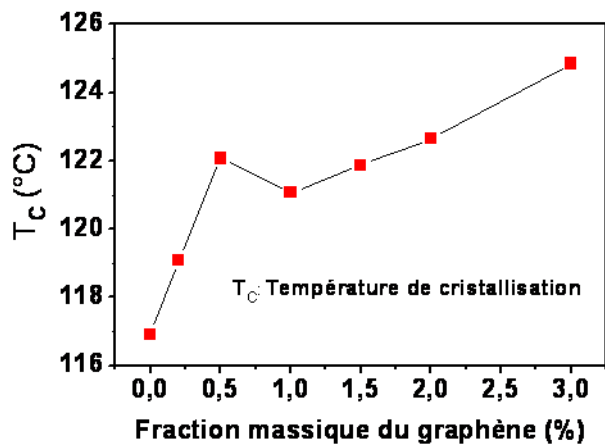
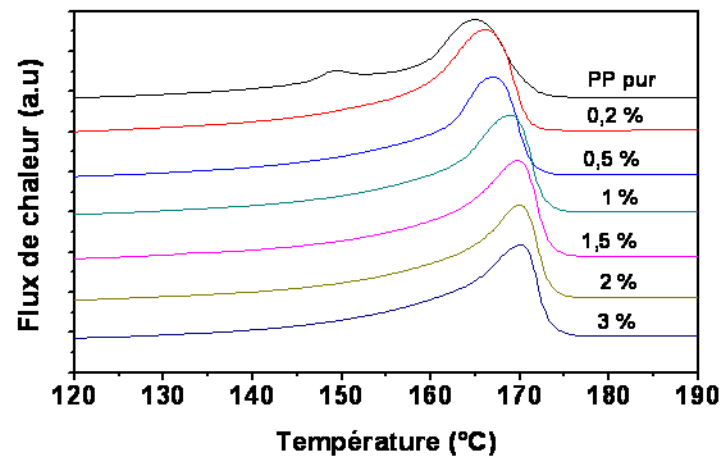
Propriétés des nanocomposites PP-graphène

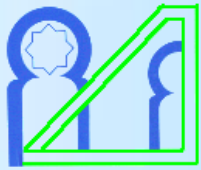
Propriétés de cristallisation et de fusion (DSC)

Cristallisation



Fusion



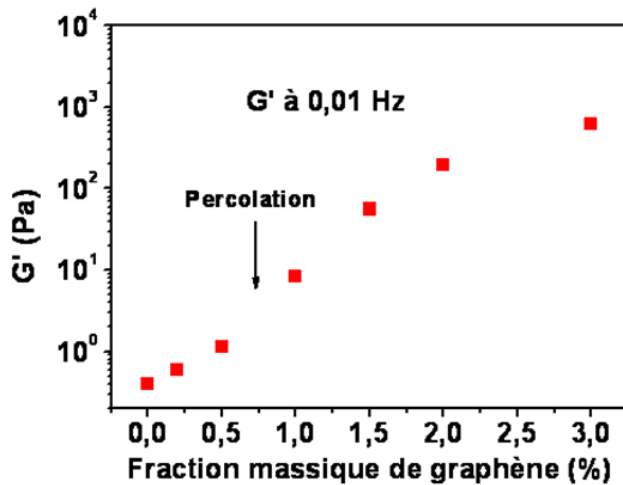
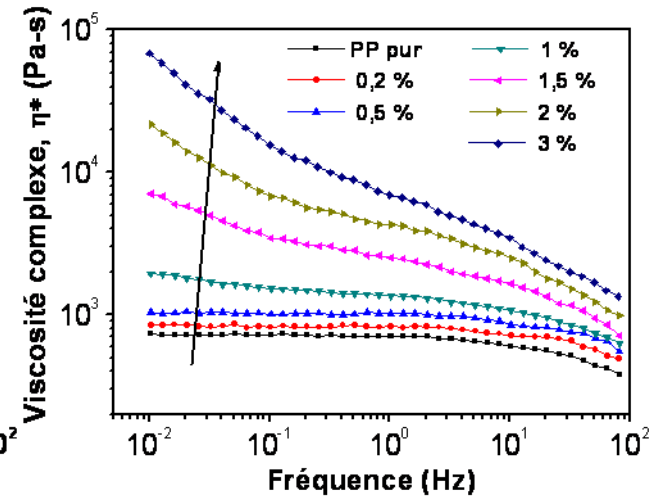
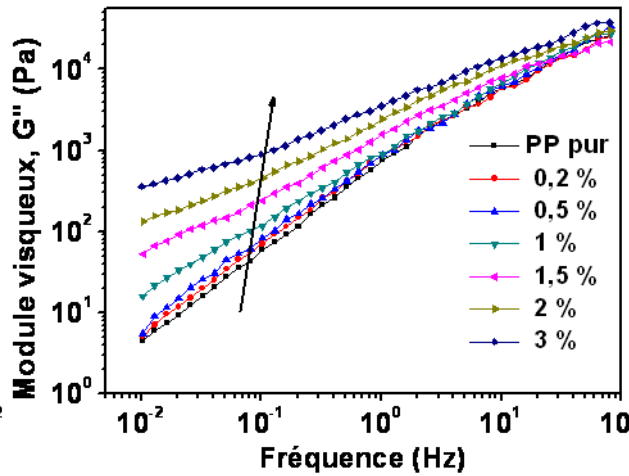
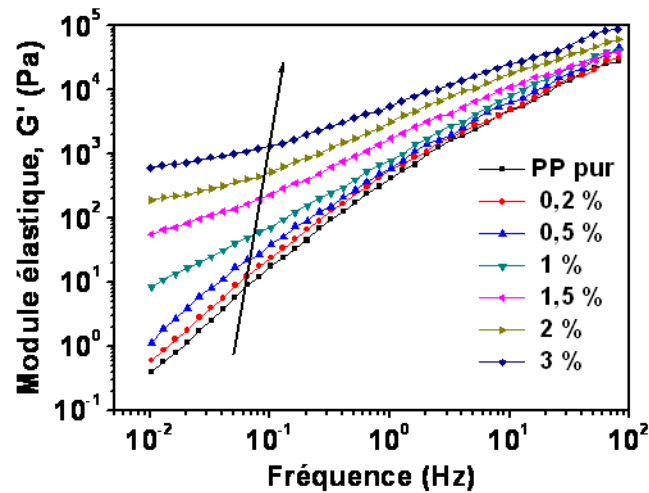


Partie 3

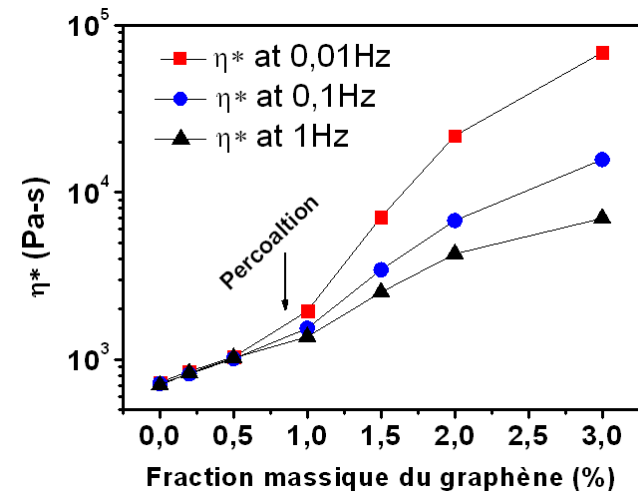


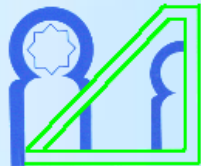
Propriétés des nanocomposites PP-graphène

Propriétés rhéologiques



Percolation à 1 %
du graphène





Partie 3

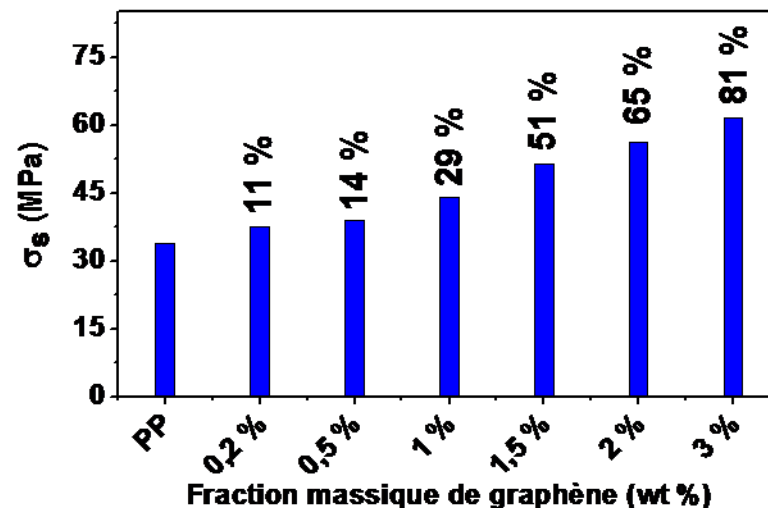
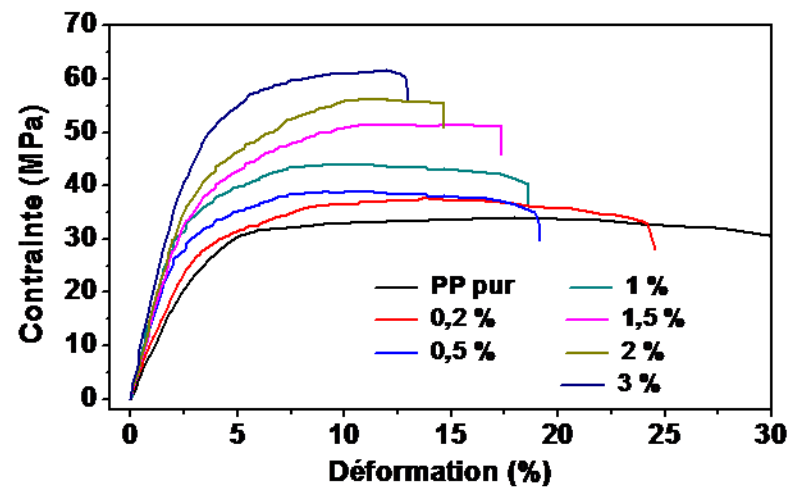
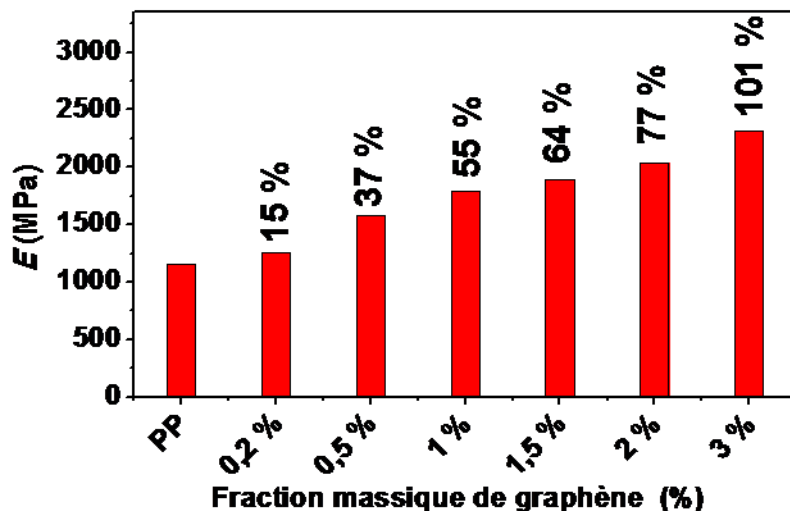
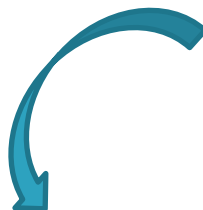


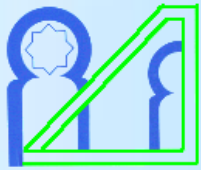
Propriétés des nanocomposites PP-Graphène

Propriétés mécaniques: Traction

E : Module de Young

σ_s : Résistance à la traction



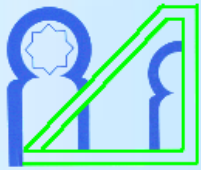


Partie 3

Conclusion



- **De nouveaux matériaux nanocomposites à matrice PP renforcée par le graphène ont été préparés par l'approche d'extrusion**
- **Le graphène est bien dispersé dans la matrice polymère PP.**
- **Études rhéologiques: le seuil de percolation a été observé à 1 % en masse dans les nanocomposites PP-graphène.**
- **La température de cristallisation et la cristallinité du PP ont été augmentées avec l'addition de faibles fractions de graphène.**
- **La stabilité thermique du PP a été largement augmentée avec l'addition du graphène.**
- **Les propriétés mécaniques ont été largement améliorées par l'addition de faibles fractions massiques du graphène (< 3%)**



Partie 4:

Nanocomposites extrudés à matrice PEHD et renforts graphène et NTC

- Etude comparative et amélioration des propriétés physiques

Commerciaux

NTC

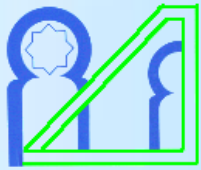
Graphène

+ Matrice PEHD

Nanocomposites PEHD-NTC
(0,5; 1; 3 %)

Nanocomposites PEHD-Graphène
(0,5; 1; 3 %)

Procédé d'extrusion



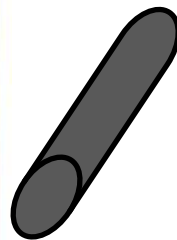
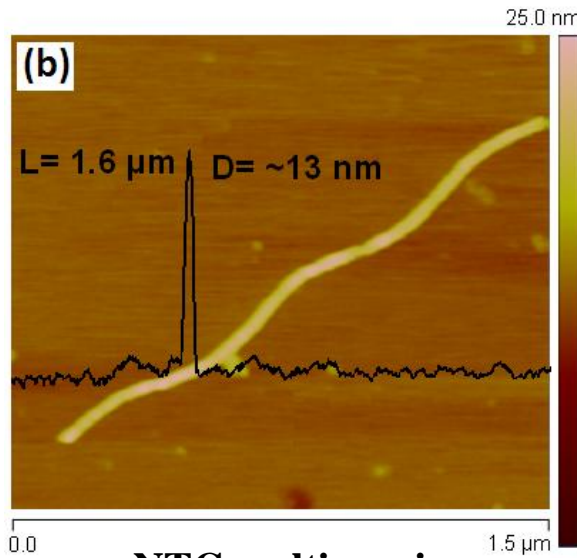
Partie 4:

Graphène et NTC: Agents de renforcement

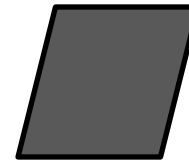


Comparaison entre les NTC multi-parois et les nanofeuillets de graphène

CNT commerciaux (Graphistrength C100®)

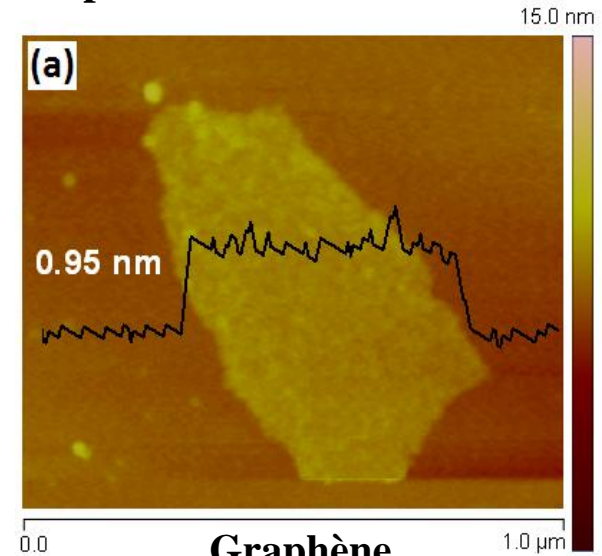


cylindre



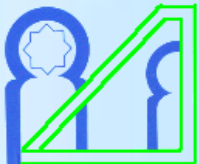
plan

Préparé dans notre laboratoire



Graphène

Question: Lequel de ces nanomatériaux de carbone est le mieux adapté pour transférer ses caractéristiques mécaniques intrinsèques à la matrice polymère dans le domaine des nanocomposites polymères?

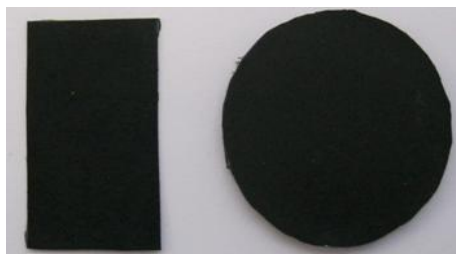


Partie 4: Propriétés des nanocomposites PEHD-Graphène et PEHD-NTC



- ➔ Mise en œuvre: procédé d'extrusion + compression (presse CARVER)
- ➔ Formulations: PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %) & PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)

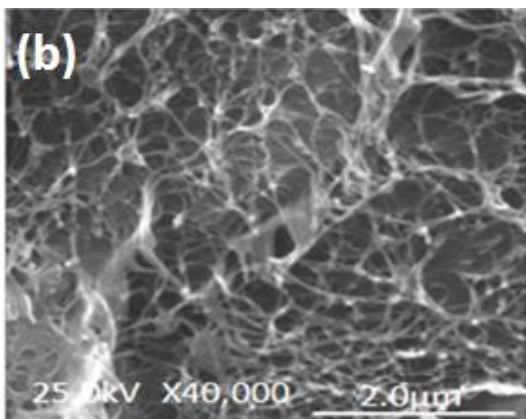
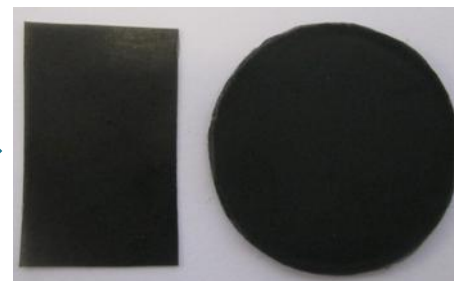
PEHD + 3 % des NTC



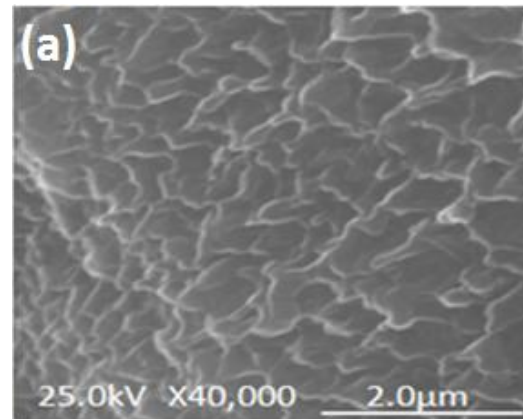
PEHD pur

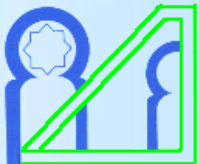


PEHD + 3 % du graphène



Morphologie (MEB)





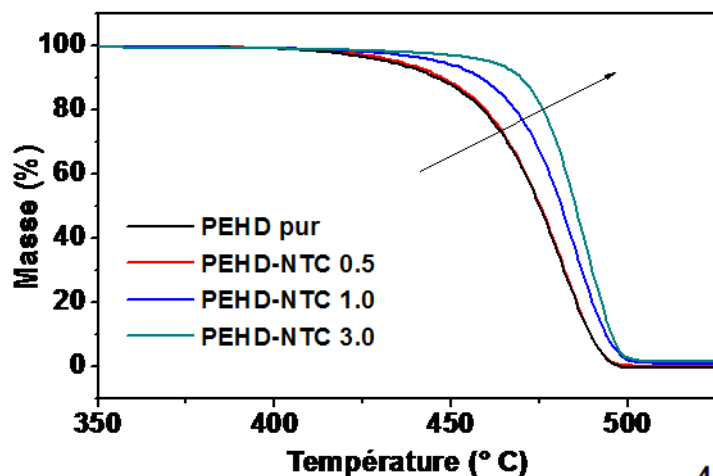
Partie 4: Propriétés des nanocomposites

PEHD-Graphène et PEHD-NTC

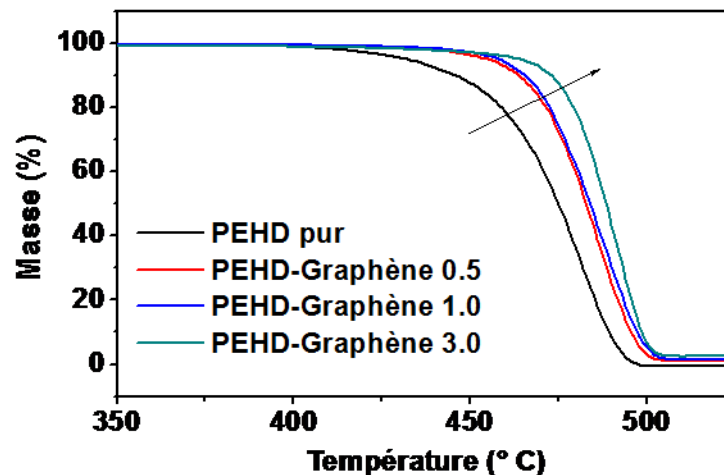


Stabilité thermique (ATG)

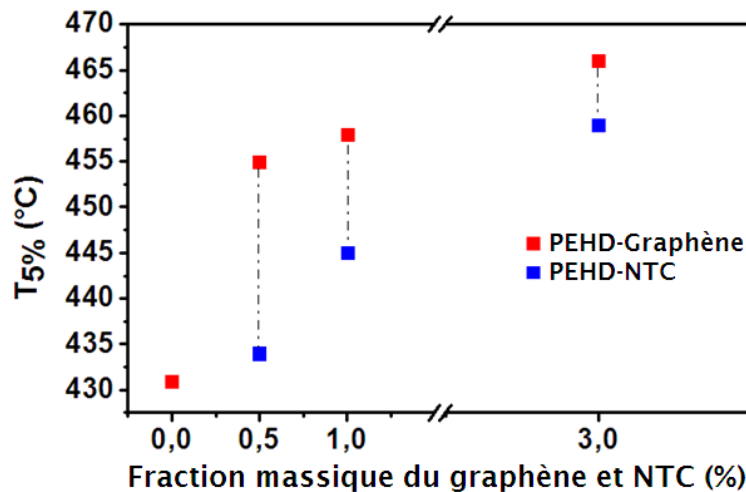
PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)

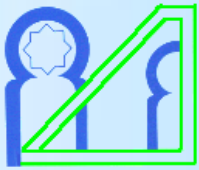


PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %)



L'effet de barrière thermique du graphène est plus supérieur à celui des NTC





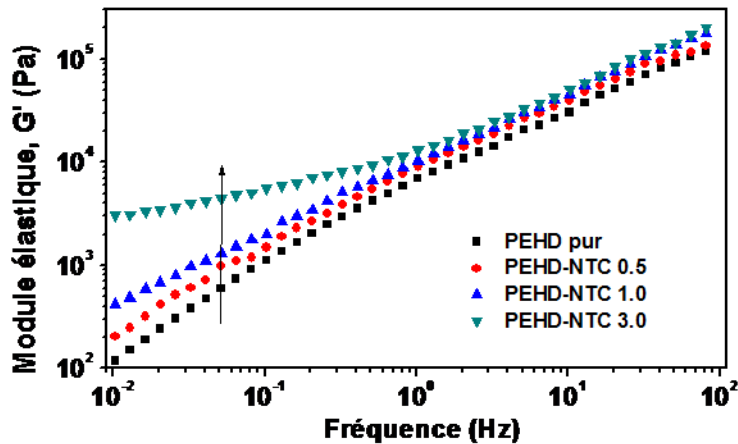
Partie 4: Propriétés des nanocomposites

PEHD-Graphène et PEHD-NTC

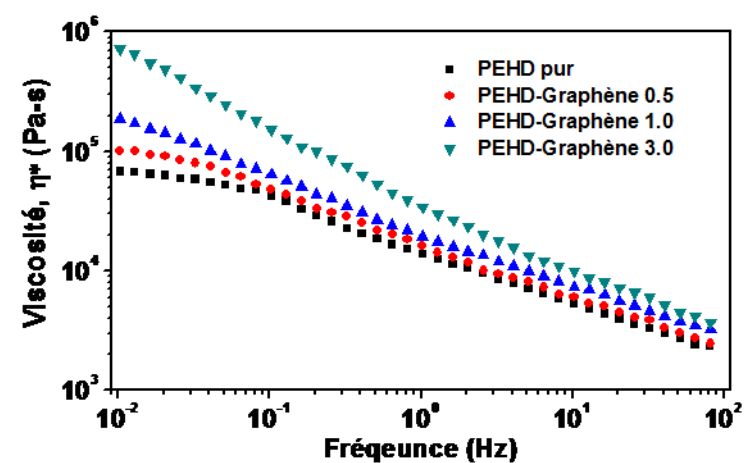
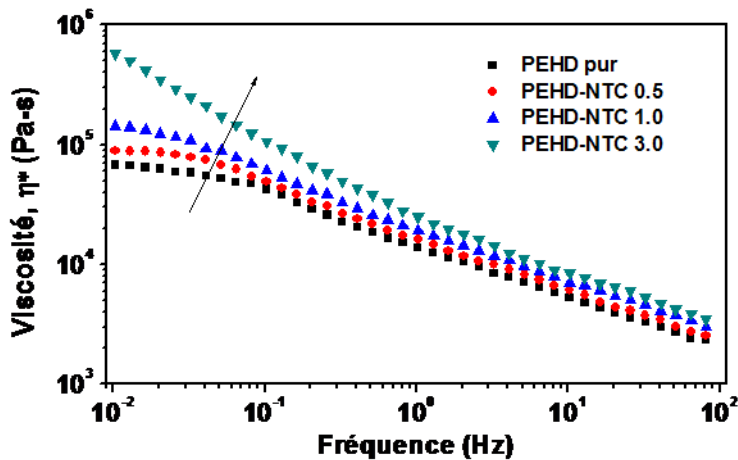
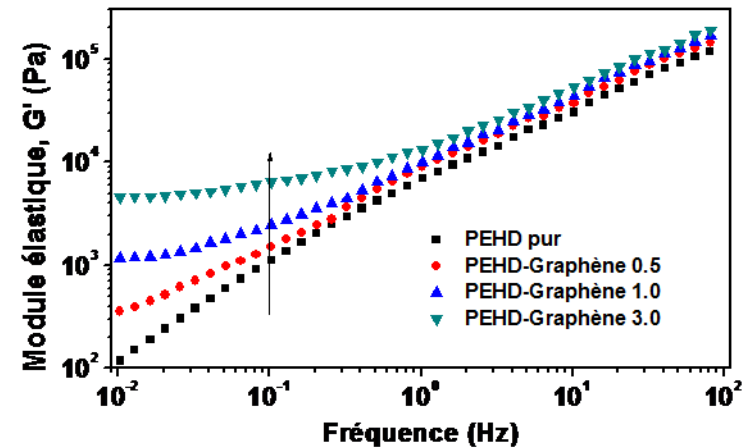


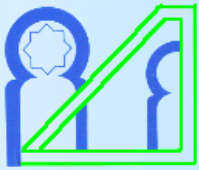
Propriétés rhéologiques

PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)



PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %)

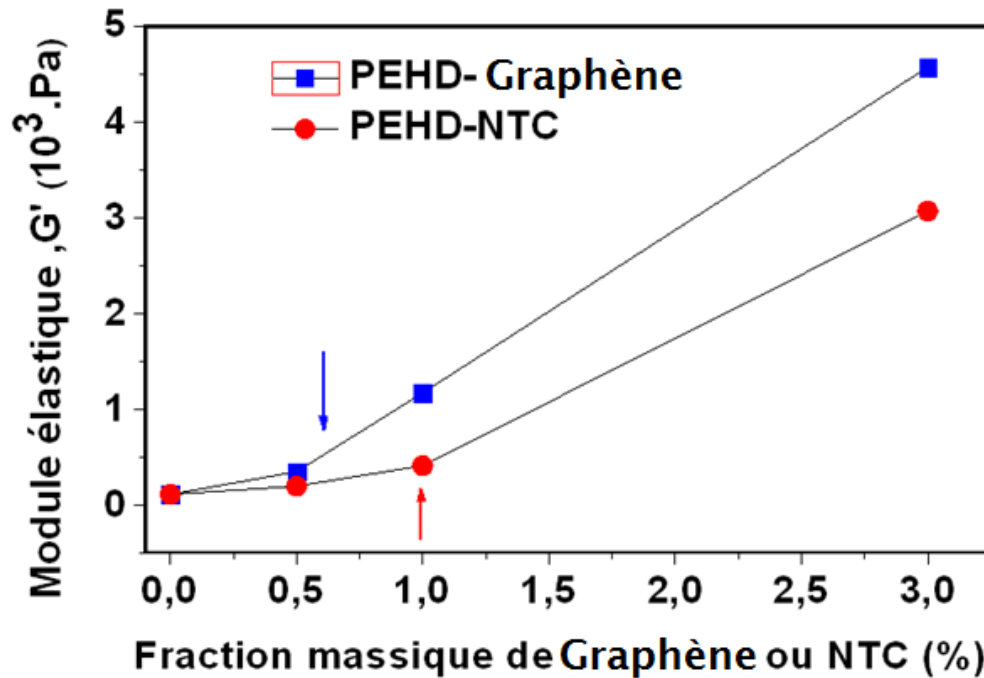




Partie 4: Propriétés des nanocomposites PEHD-Graphène et PEHD-NTC



Propriétés rhéologiques (suite)



PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %)



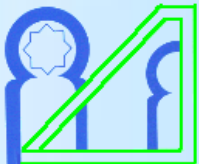
Seuil de percolation: 0,5-1 %

PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)



Seuil de percolation: 1-3 %

Le graphène a une forte efficacité à limiter les relaxations du polymère que les NTC

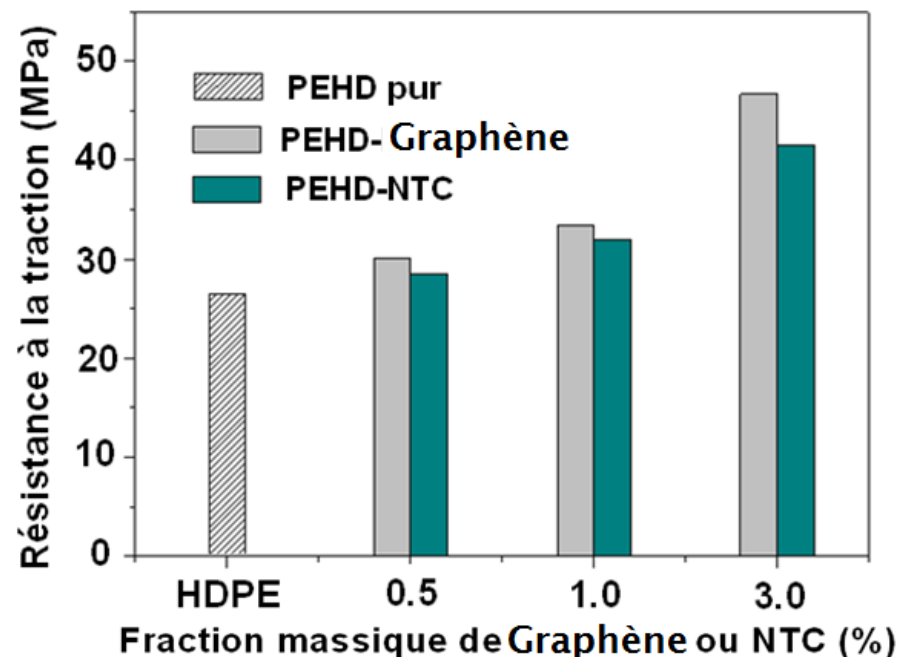
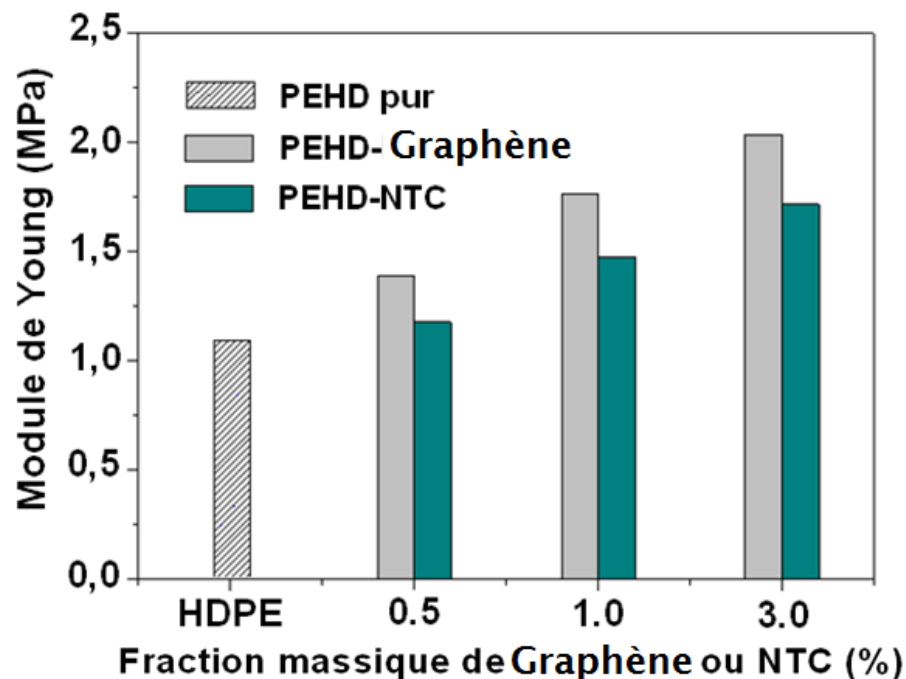


Partie 4: Propriétés des nanocomposites PEHD-Graphène et PEHD-NTC

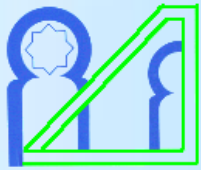


Propriétés de traction

PEHD-Graphène (0,5; 1; 3 %) et PEHD-NTC (0,5; 1; 3 %)



L'efficacité du renforcement mécanique du garphène est supérieure à celle des NTC



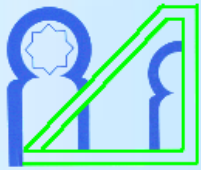
Partie 4: Conclusion



- ❖ Une comparaison entre les propriétés du graphène et les NTC a été discutée.
- ❖ Des matériaux nanocomposites à matrice PEHD chargée par le graphène et les NTC ont été fabriqués via l'approche d'extrusion.
- ❖ La relation structure-propriétés dans les nanocomposites fabriqués a été étudiée et discutée.
- ❖ Le graphène montre une forte supériorité à améliorer les propriétés des polymères que les NTC.
 - *Le graphène a une forte surface spécifique que les nanotubes de carbone.*
 - *Le graphène a un grand rapport d'aspect que les NTC.*



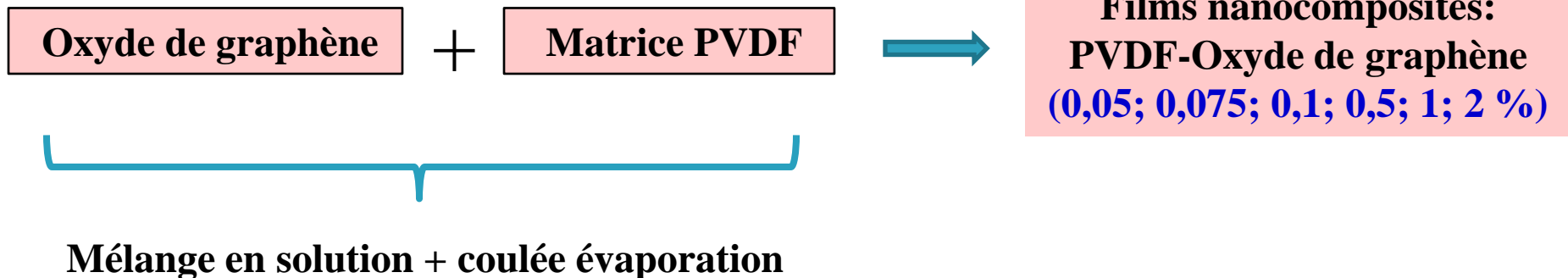
La zone de contact entre le polymère et le graphène (2D) est plus large que celle possible avec les nanotubes de carbone (1D).

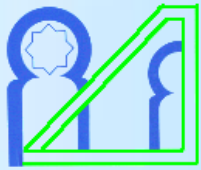


Partie 5

Contrôle de la structure cristalline du PVDF: films nanocomposites à base d'oxyde de graphène

- Formation de la phase β





Partie 5

Polymère PVDF



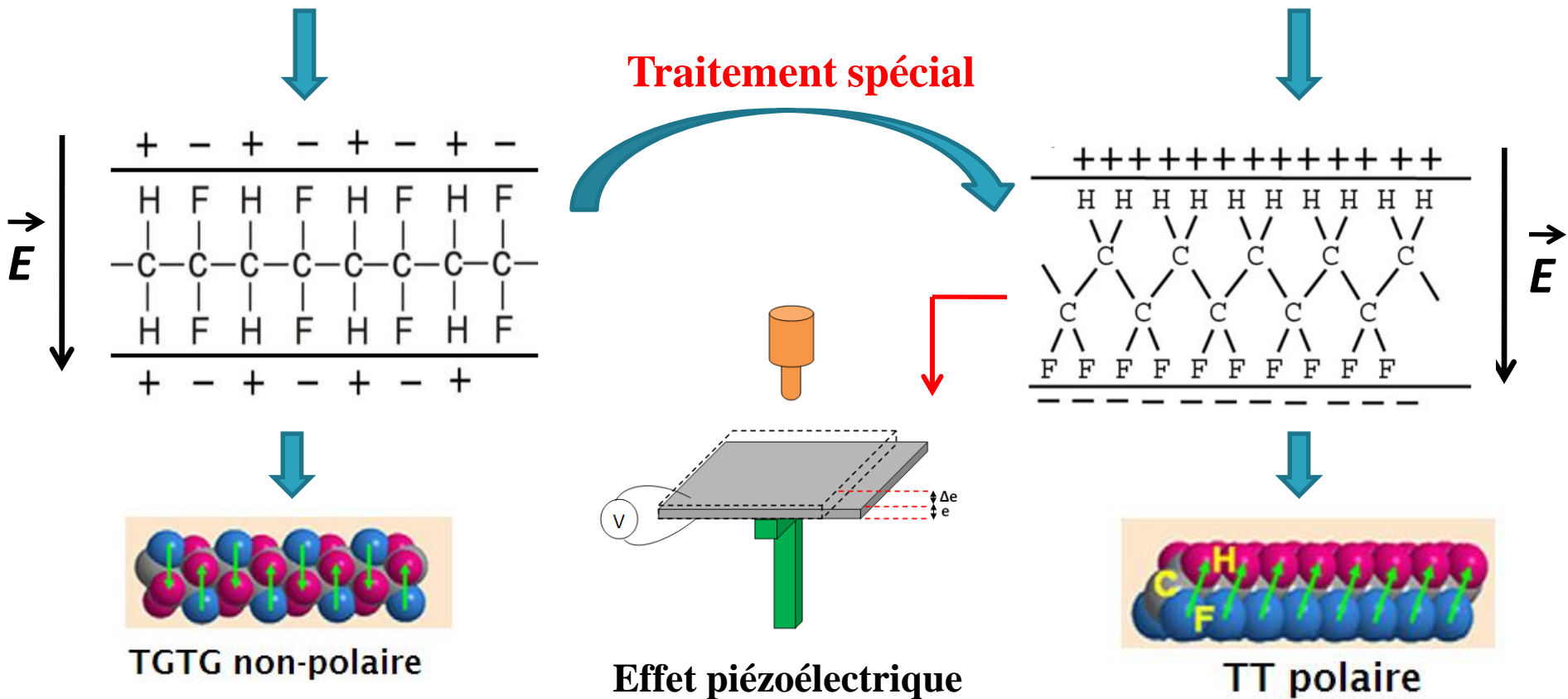
Poly (fluorine vinylédène) (PVDF) : $(CH_2—CF_2)_n$

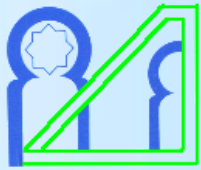
Structure 1:

Trans-Gauch-Trans-Gauch (TGTG): phase α

Structure 2:

Trans-Trans (TT): phase β

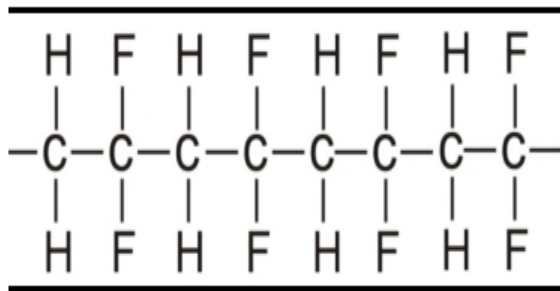




Partie 5: Voie utilisée

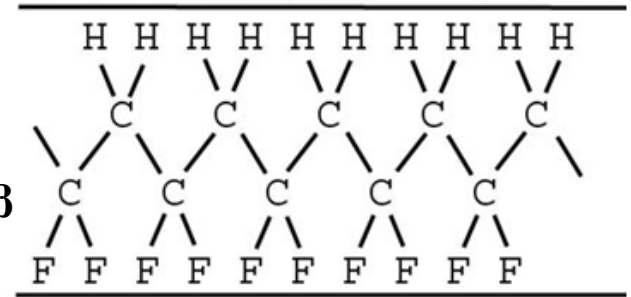


Addition des **agents de nucléation externes** via l'approche de mélange en solution

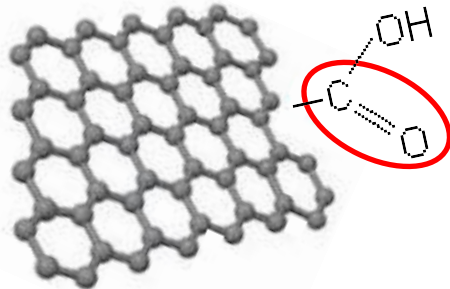


Addition d'oxyde de graphène

Pour la nucléation de la phase β

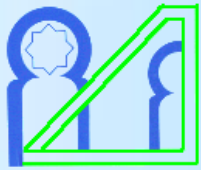


Oxyde de graphène



(Partie 2)

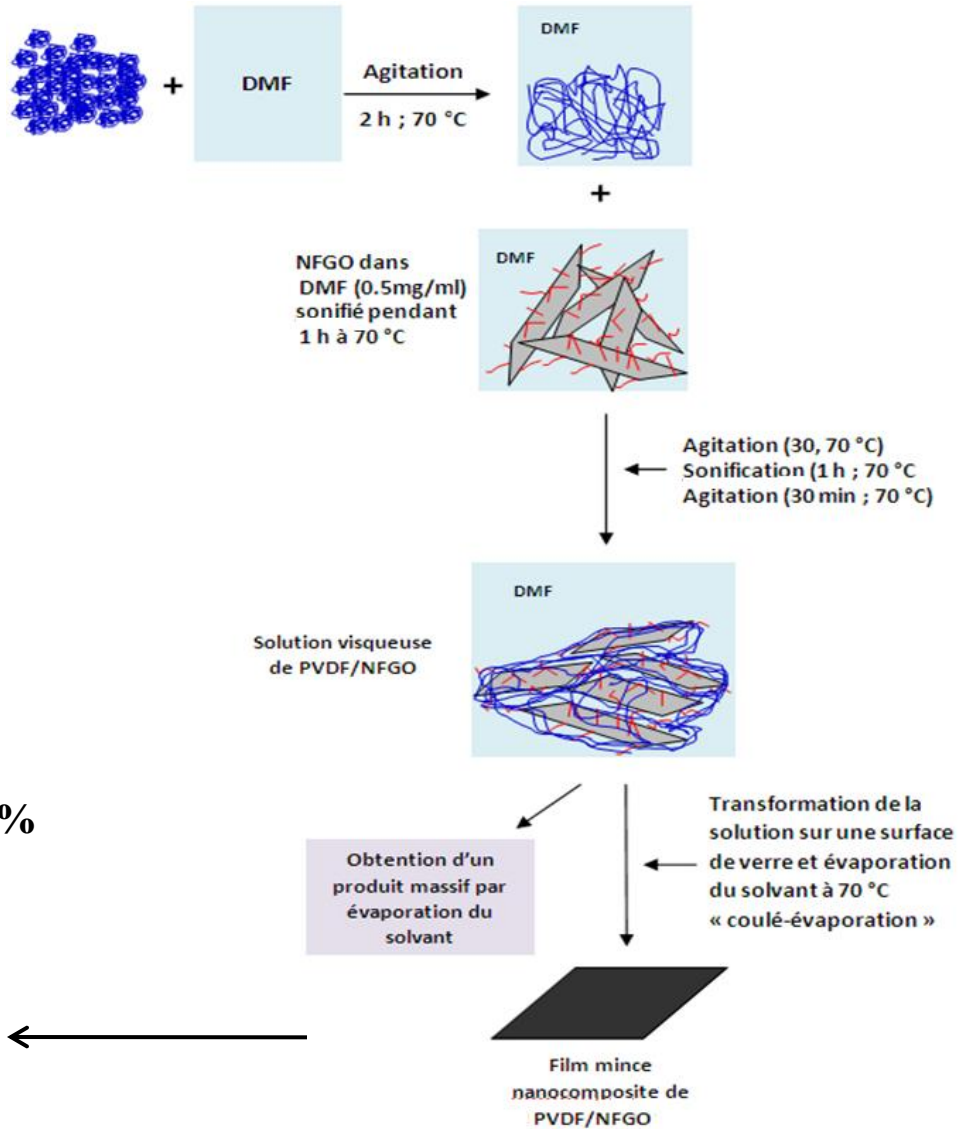
la présence des groupements carbonyles (C=O) sur la surface d'oxyde de graphène assure la bonne compatibilité avec le polymère PVDF.



Partie 5: Préparation des films nanocomposites PVDF-Oxyde de graphène

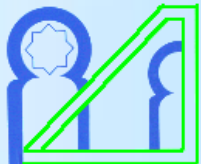


Étapes de préparation



PVDF-Oxyde de graphène 2 %





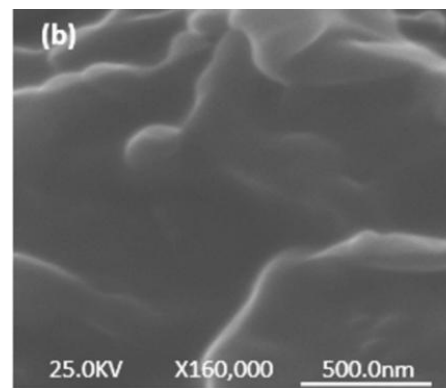
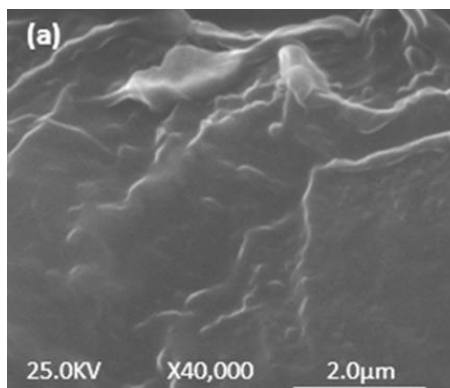
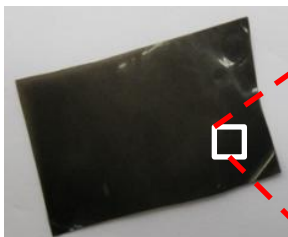
Partie 5:



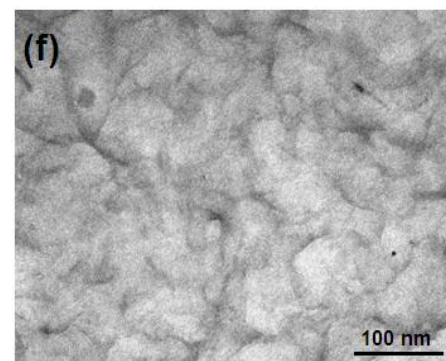
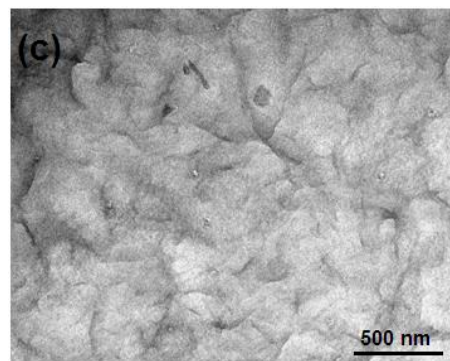
Films nanocomposites PVDF-Oxyde de graphène

Morphologie (MEB et TEM)

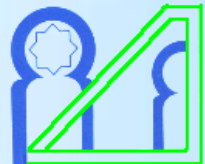
Nanocomposites PVDF-Oxyde de graphène



MEB



TEM



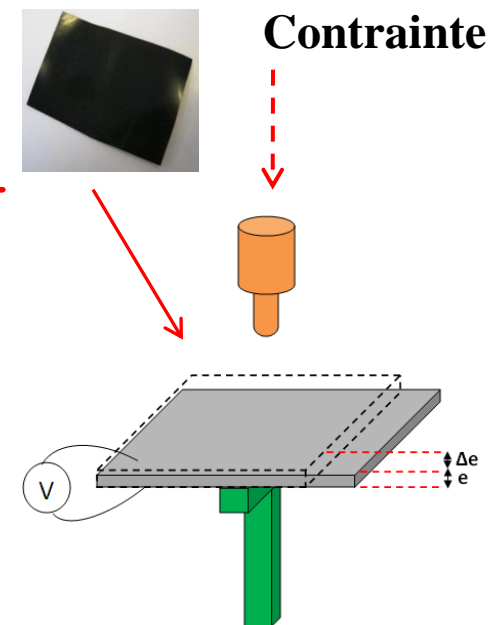
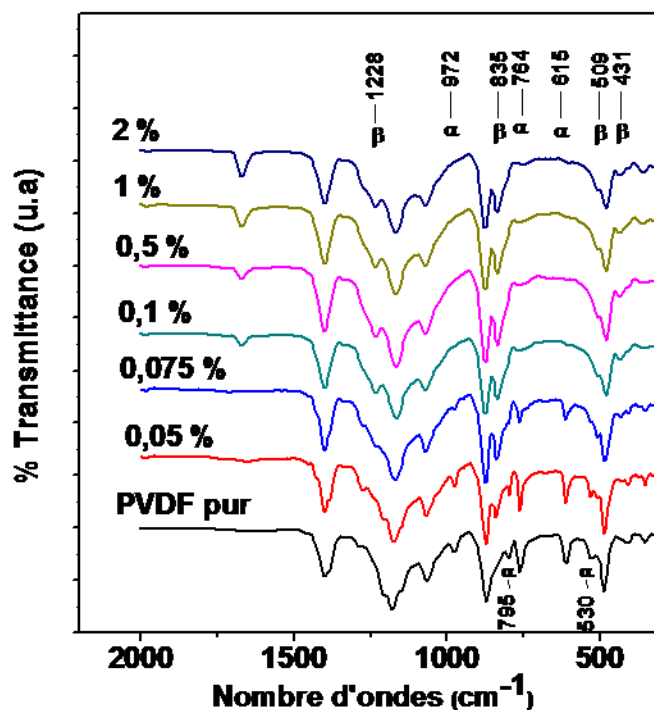
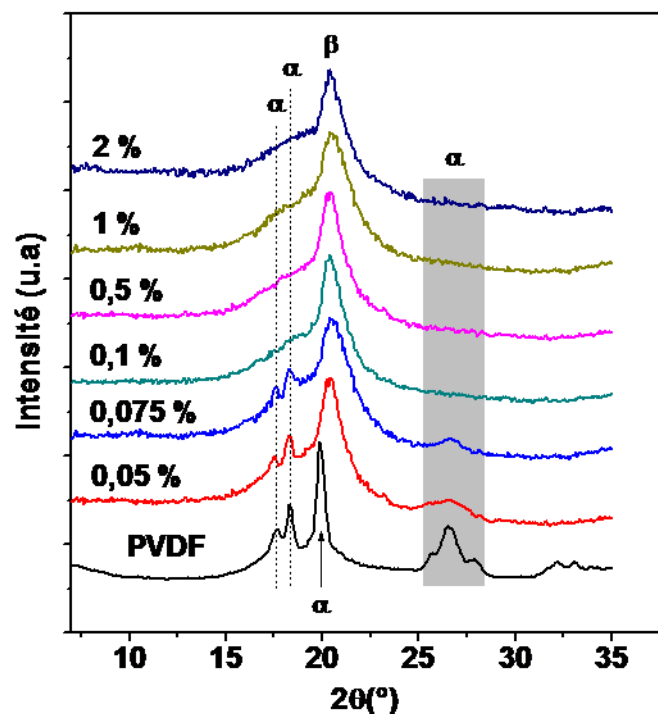
Partie 5:



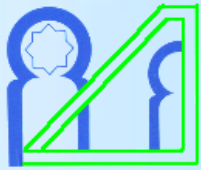
Films nanocomposites PVDF-Oxyde de graphène

Transformation des phases: formation de la phase β

➤ PVDF-Oxyde de graphène (0,05; 0,075; 0,1; 0,5; 1; 2 %)



Formation de la phase beta pure à **0,1 % d'oxyde de graphène**

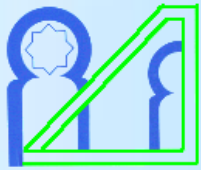


Partie 5

Conclusion



- Des approches ont été développées afin de produire des films nanocomposites à matrice PVDF chargée par l'oxyde de graphène. Cette application avait comme objectif le contrôle de la structure cristalline du PVDF et ce en terme de phase β (responsable de la piézoélectricité)
- La phase β pure a été observée à une faible fraction d'oxyde de graphène (0,1 %)
- Les films nanocomposites préparés peuvent être utilisés comme matériaux actifs dans le domaine de la piézoélectricité

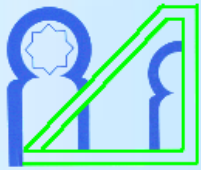


Conclusions générales



Les travaux réalisés ont permis de:

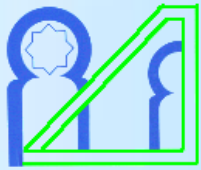
- **Comprendre la physique et la chimie des matériaux: nanomatériaux de carbone et polymères;**
- **Maitriser la préparation et la caractérisation du graphène (comme un nouveau matériau de carbone à 2 D et qui a beaucoup d'applications nanotechnologiques);**
- **Maitriser les techniques de mise en œuvre des composites et nanocomposites à matrices polymères;**
- **Étudier la relation structure-propriétés des nanocomposites à matrices polymères;**
- **Appliquer le graphène dans la mise en œuvre des nanocomposites à matrices polymères;**
- **Montrer l'efficacité du graphène à renforcer les polymères en comparaison avec les nanotubes de carbone;**
- **Fabriquer de nouveaux matériaux nanocomposites à hautes performances structurales, thermiques et mécaniques en utilisant le graphène comme un matériau innovant;**



Perspectives

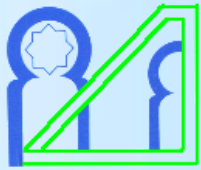


- **Dans ce projet, nous nous sommes intéressés à l'étude expérimentale, de ce fait, des études théoriques peuvent être développées et validées en se basant sur les résultats obtenus.**
- **Mesures électriques des nanocomposites polymères obtenus dans le cadre de ce travail.**
- **Préparation des nanocomposites extrudés sous forme de « mélange-maitre » (Masterbatch), (transformation de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle)**
- **Fabrication des films piézoélectriques en utilisant les films du PVDF obtenus dans ce travail.**
- **Mesures des réponses piézoélectriques des films nanocomposites PVDF/oxyde de graphène.**



Articles internationaux (12)

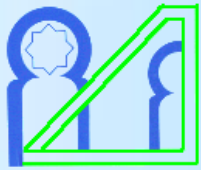
1. **M. El Achaby**, A. Qaiss. *Materials and Design* 44 (2013) 81–89.
2. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina. *Journal of Applied Polymer Science*, (2012), DOI: 10.1002/APP.38081.
3. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina. *Polymer Engineering and Science*, (2012), DOI 10.1002/pen.23236
4. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, A. Qaiss, M. Mosto Bousmina, O. Fassi-Fehri. *Polymer Composites*, 33, (5), (2012); 733–744,
5. **M. El Achaby**, F-E. Arrakhiz, S. Vaudreuil, E. Essassi, A. Qaiss. *Applied Surface Science*, 258, (19), (2012), 7668– 7677.
6. F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, A.C. Kakou, S. Vaudreuil, K. Benmoussa, R. Bouhfid, O. Fassi-Fehri, A. Qaiss. *Materials and Design*, 37, (2012), 379–383.



Productivité scientifique

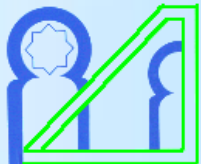


- 7- F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, K. Benmoussa, R. Bouhfid, E.M. Essassi, A. Qaiss. *Materials and Design*, 40, (2012), 528–535.
- 8- F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, R. Bouhfid, S. Vaudreuil, M. Essassi, A. Qaiss. *Materials and Design*, 35, (2012), 318–322.
- 9- F.Z. Arrakhiz, **M. El Achaby**, M. Malha, M.O. Bensalah, O. Fassi-Fehri, R. Bouhfid, A. Qaiss. *Materials and Design* , 43, (2013) 200–205.
- 10- **M. El Achaby**, H. Ennajih, A. El Kadib, R. Bouhfid, E. Essassi, A. Qaiss. *Composites part B*, submitted, 2012.
- 11- **M. El Achaby**, A. Qaiss; *Journal Key Engineering Materials*, submitted, 2012.
- 12- **M. El Achaby**, A. Qaiss; *Journal Key Engineering Materials*, submitted, 2012.

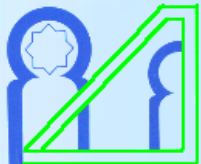


Communications internationales

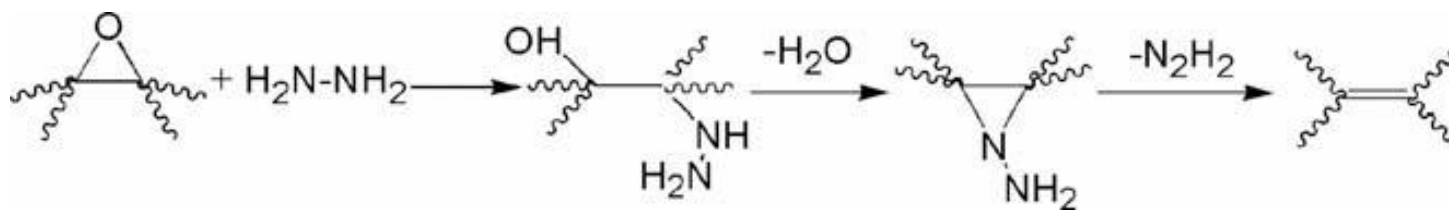
1. **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.
2. **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.
3. **M. El Achaby**, E. Essassi, A. Qaiss. Society of plastics engineers; Plastics research online (SPEPRO); 10.1002/spepro.004342.
4. **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.
5. **M. El Achaby**, F.Z. Arrakhiz, E. Essassi, A. Qaiss. International Symposium on Composites and Aircraft Materials: ACMA2012.
6. **M. El Achaby**, F-E. Arrakiz, A. Qaiss, A. Benyoussef, M. Mosto Bousmina. 27th World Congress of the Polymer Processing Society (PPS).



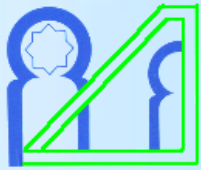
Merci de votre attention



Mécanisme de réduction d'oxyde de graphène en graphène



Stankovich et al. Carbon; 2007)



Annexe 2



Différentes voies de traitement du PVDF

Phase α : peut être formée durant la cristallisation à partir de l'état fondu du PVDF

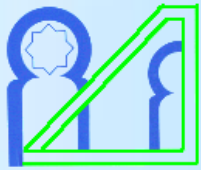
Phase β : responsable sur l'effet piézoélectrique dans le PDVF)

Peut être formée après un traitement spécial du PVDF:

- **Etirage uniaxial ou biaxial** (Sajkiewicz et al. 1999)
- **Cristallisation en présence d'une forte pression** (Scheinbeim et al. 1979)
- **Traitement dans des solutions** (Miller et al. 1976)
- **Application d'un champ électrique sur un film PVDF** (Luongo et al. 1972)
- **Addition des agents de nucléation externes** (Layek et al. 2010; Manna et al. 2007)

Applications du PVDF avec sa structure β :
capteurs – Actuateur – Transducteur –

(Meduri et al. 2009)

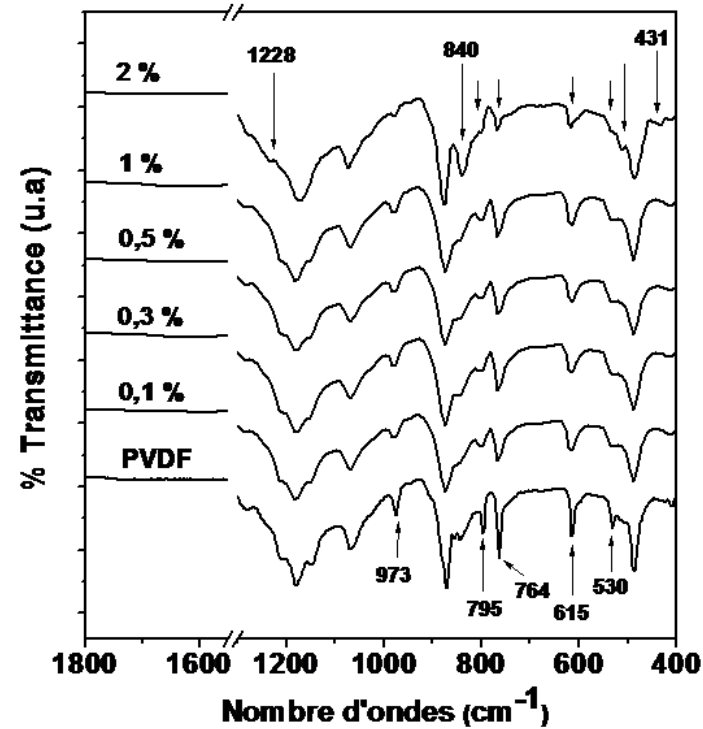
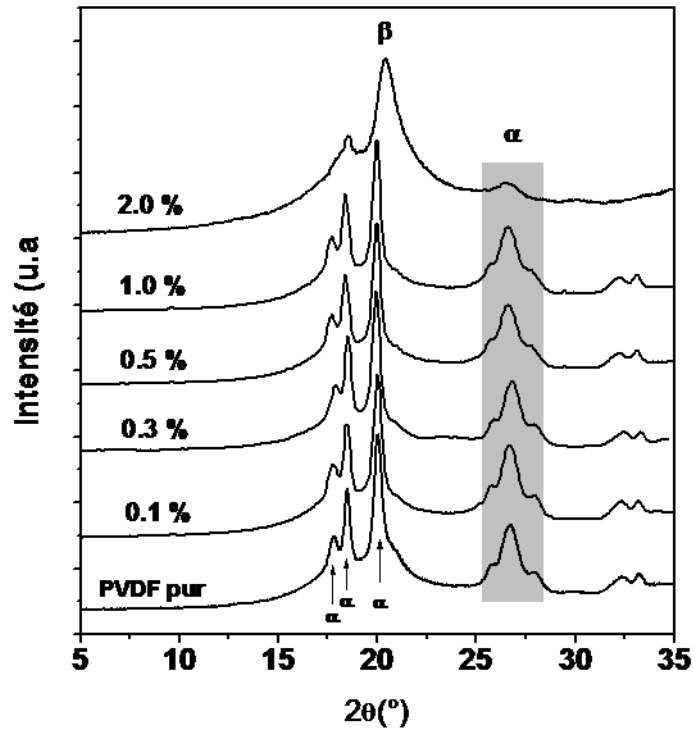


Annexe 2



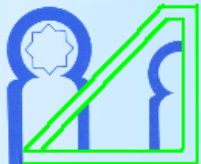
Films nanocomposites PVDF-NTC

Utilisation des nanotubes de carbone → **PVDF-NTC (0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 %)**



Utilisation des NTC non modifiés → Aucune observation de la phase β pure

Un mélange entre la phase α et β a été observé à **2 % de NTC non modifiés**



Annexe 2

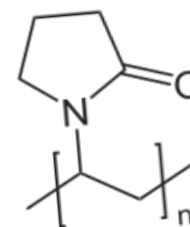


Films nanocomposites PVDF-NTC modifiés

Utilisation des nanotubes de carbone **modifiés**

Pour la nucléation de la phase dans le PVDF ??

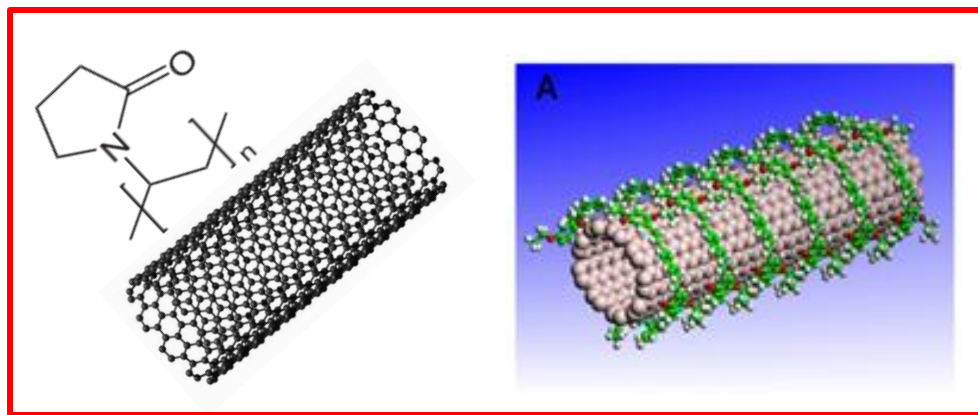
Les nanotubes de carbone ont été enrobés par un surfactant polymérique:

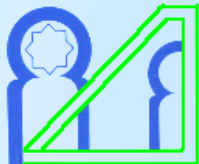


« Polyvinylpyrrolidone » PVP

Objectif:

- Fonctionnalisation des CNT
- Création des groupements carbonyles sur la surface des CNT



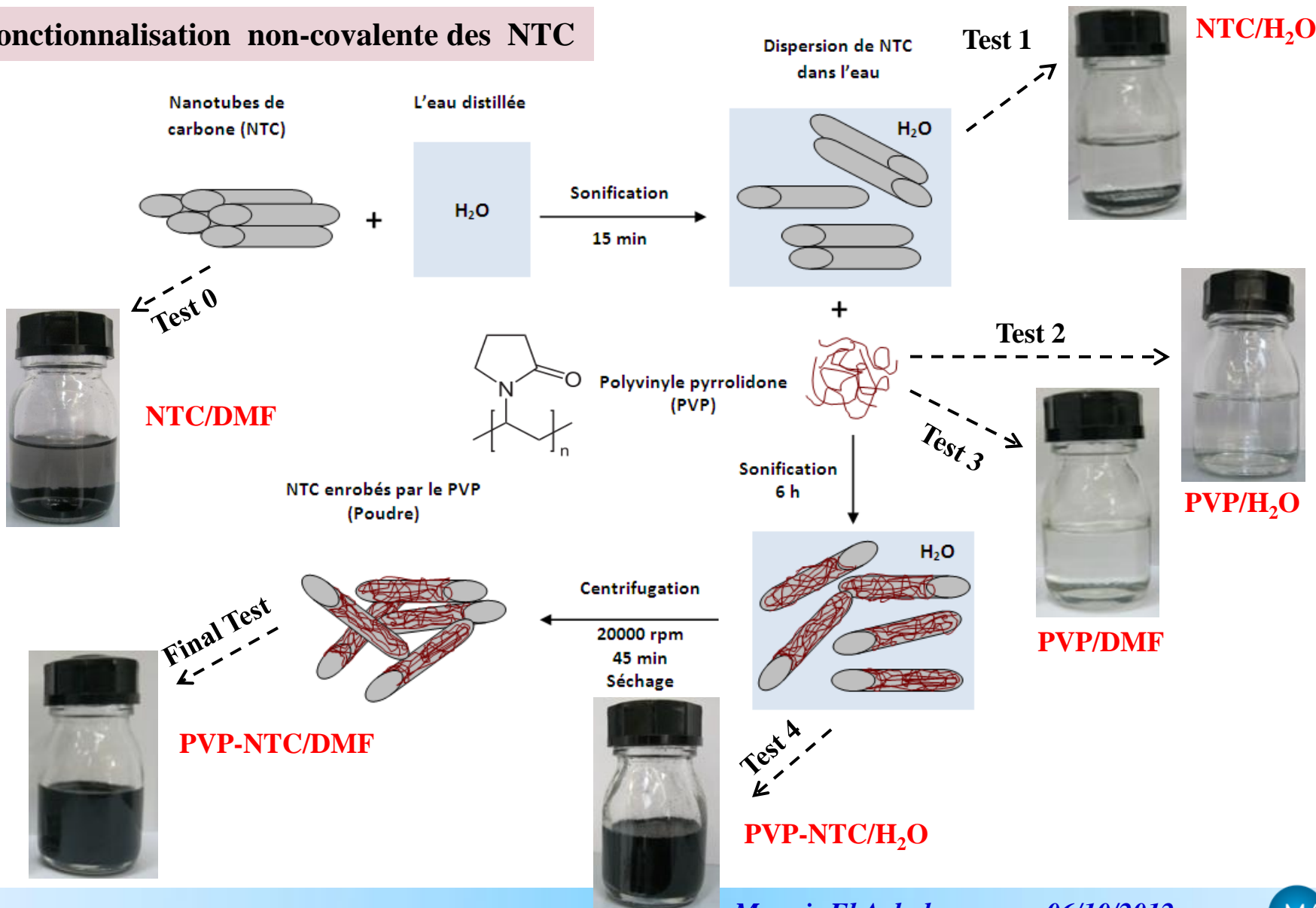


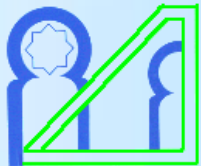
Annexe 2



Modification de NTC

Fonctionnalisation non-covalente des NTC





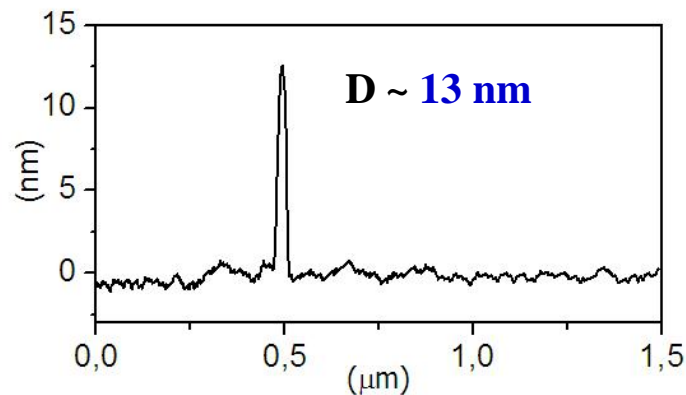
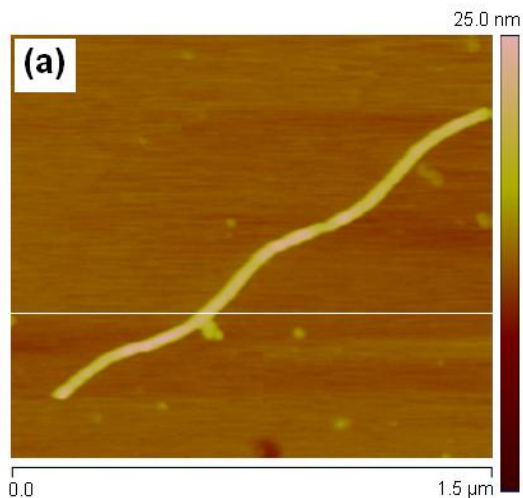
Annexe 2



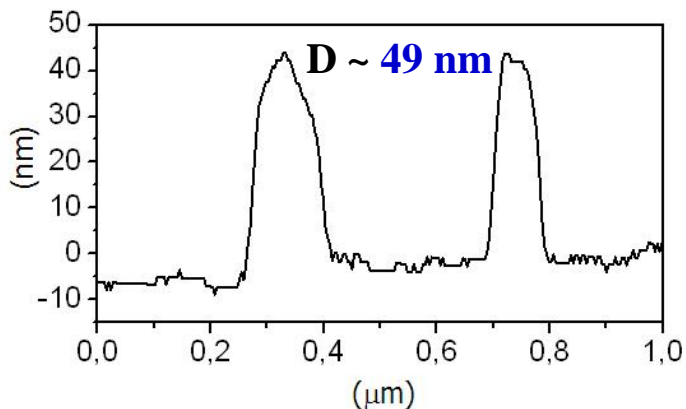
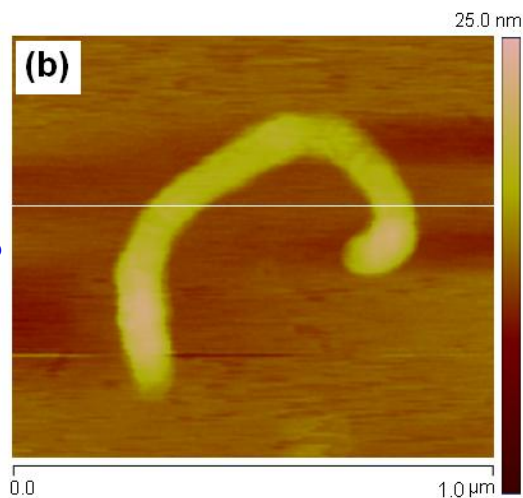
Caractérisation de NTC modifiés (NTC/PVP)

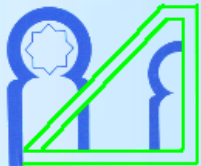
Observation par AFM

NTC non modifiés



NTC modifiés par le PVP
(NTC/PVP)





Annexe 2

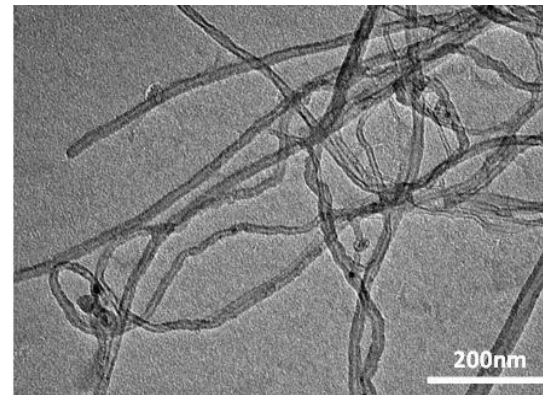
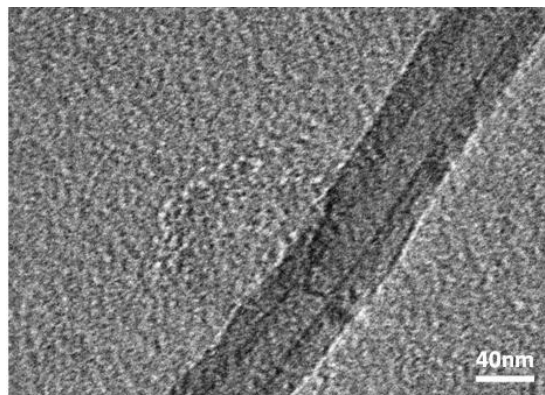


Caractérisation de NTC modifiés (NTC/PVP)

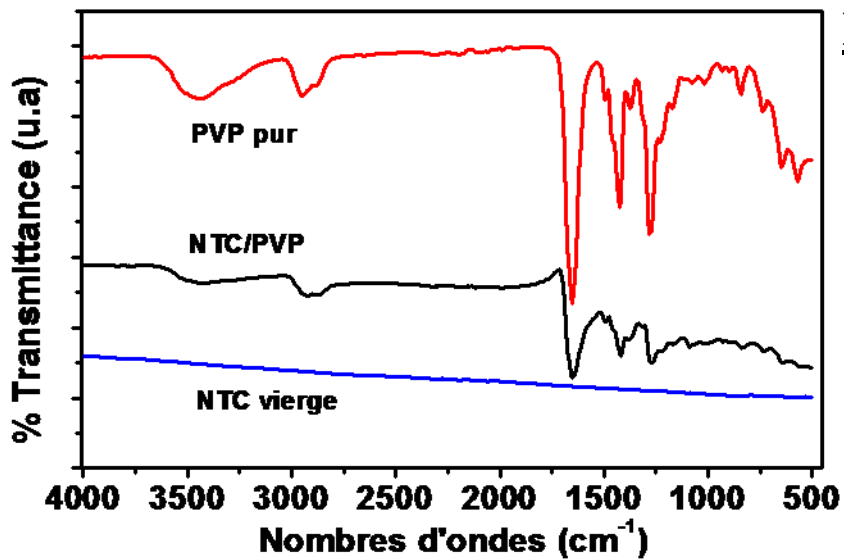
Observation par TEM

NTC modifiés par le PVP

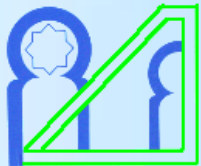
Diamètre = 50 nm



Les NTC ont été enrobés par le PVP via un mécanisme d'adsorption physique



FTIR



Annexe 2



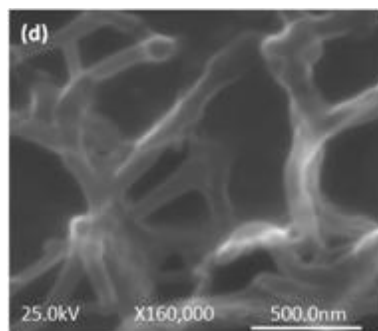
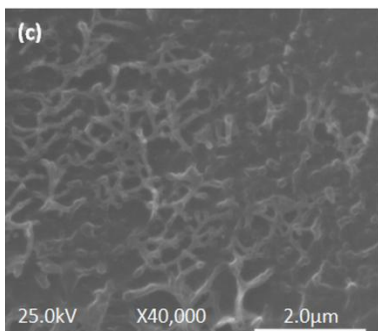
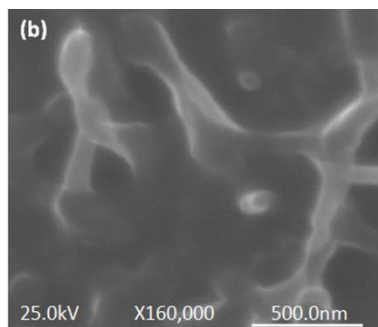
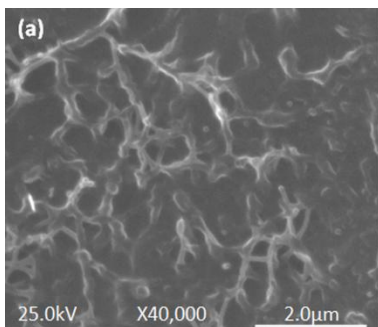
Films nanocomposites PVDF-NTC modifiés

Utilisation des NTC modifiés pour la nucléation de la phase β dans le PVDF

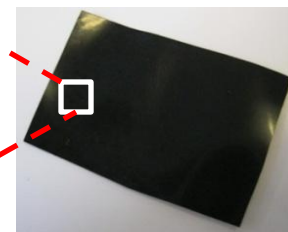
➔ **PVDF-NTC/PVP (0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 %)**

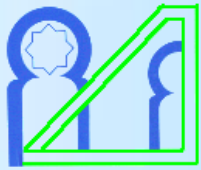
Morphologie des films nanocomposites

MEB



PVDF-NTC/PVP





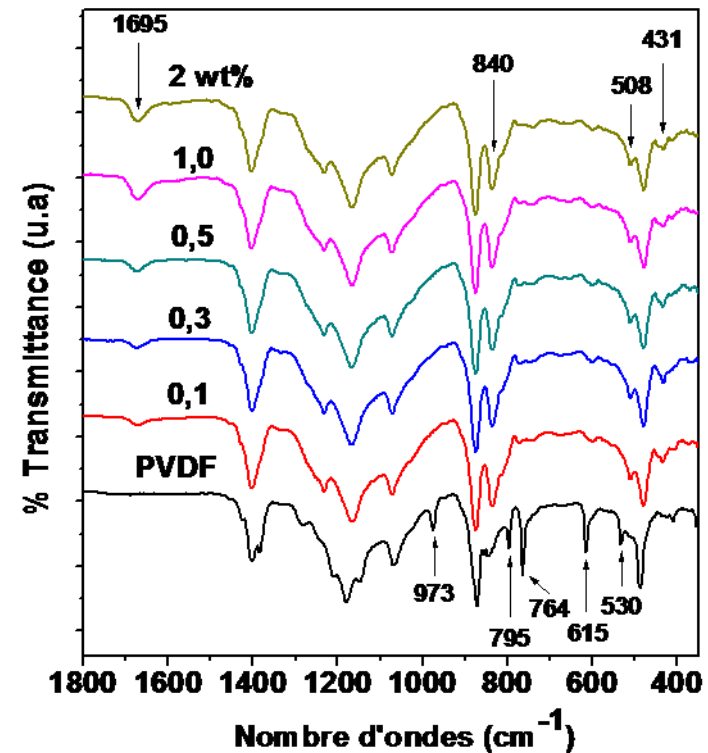
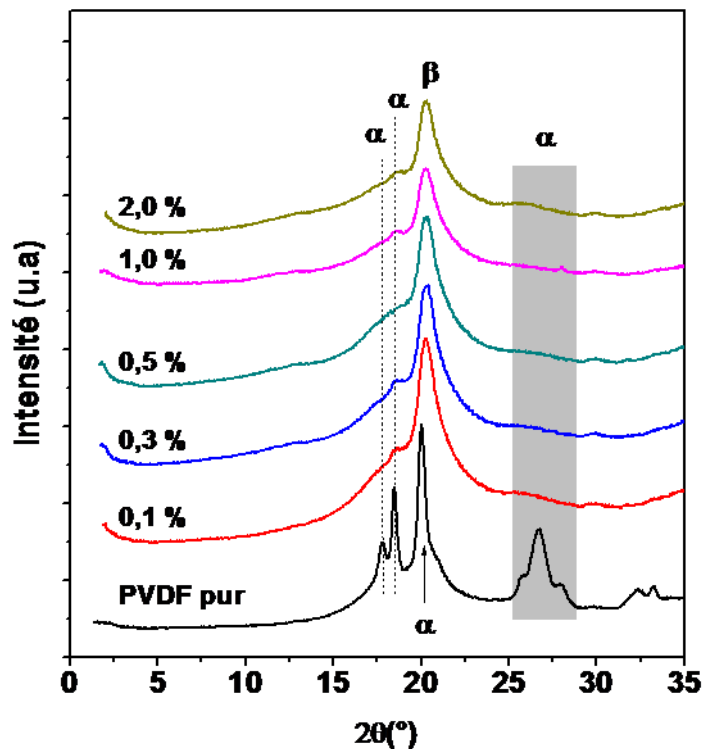
Annexe 2



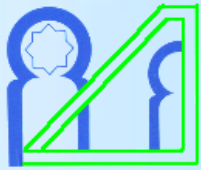
Films nanocomposites PVDF-NTC modifiés

Formation de la phase β

➤ PVDF-NTC/PVP (0,1; 0,3; 0,5; 1; 2 %)



Formation de la phase β pure à **0,1 %** de **NTC modifiés par PVP**



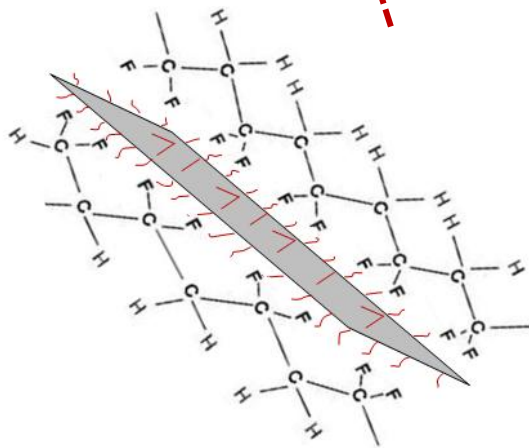
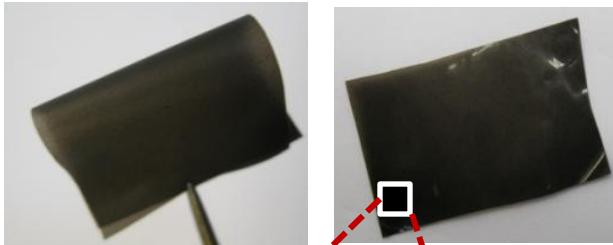
Annexe 2



Mécanisme de formation de la phase β dans les films nanocomposites du PVDF

➤ PVDF-Oxyde de graphène

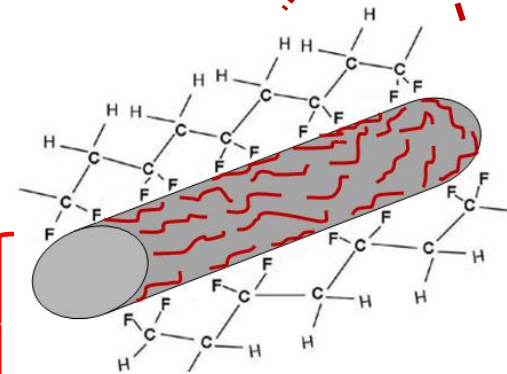
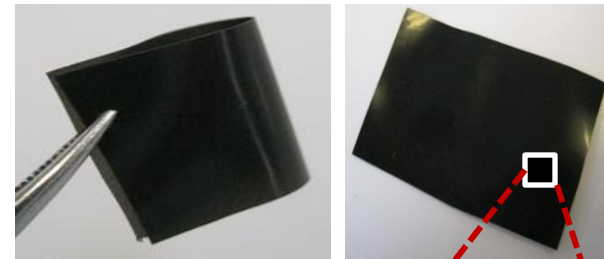
~ 60 μm

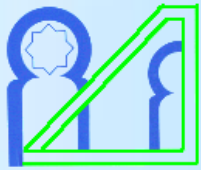


Mécanisme
d'adsorption

➤ PVDF-NTC/PVP

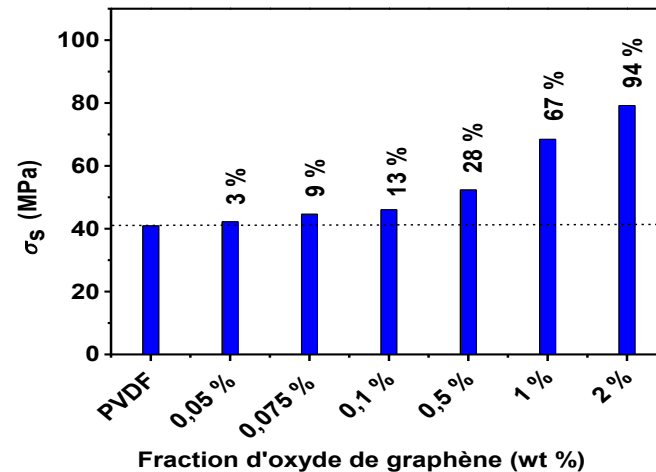
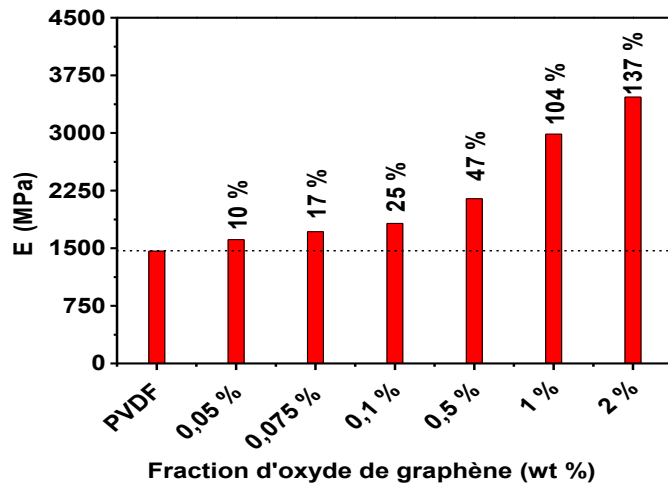
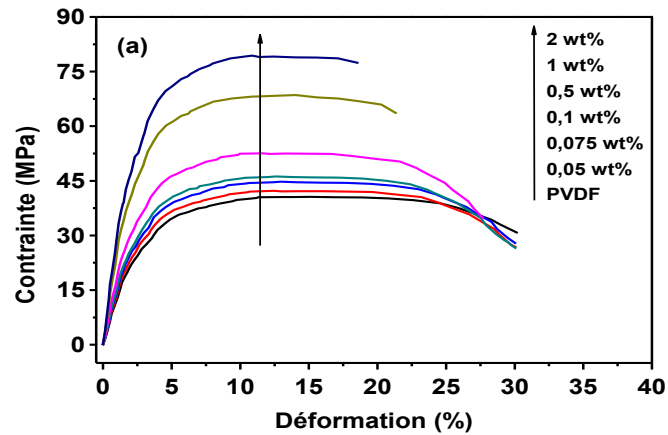
~ 60 μm

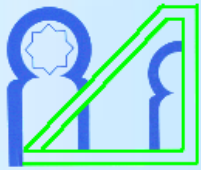




Propriétés mécaniques des nanocomposites PVDF-NFOG

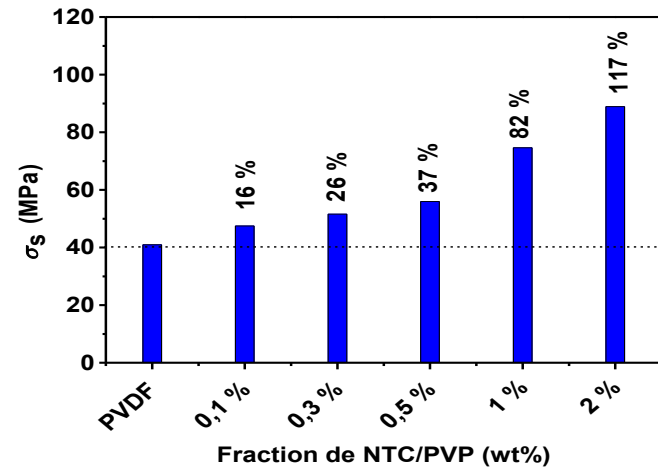
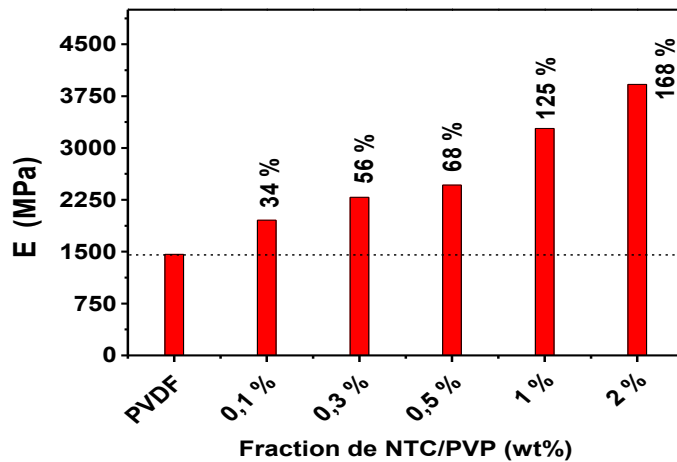
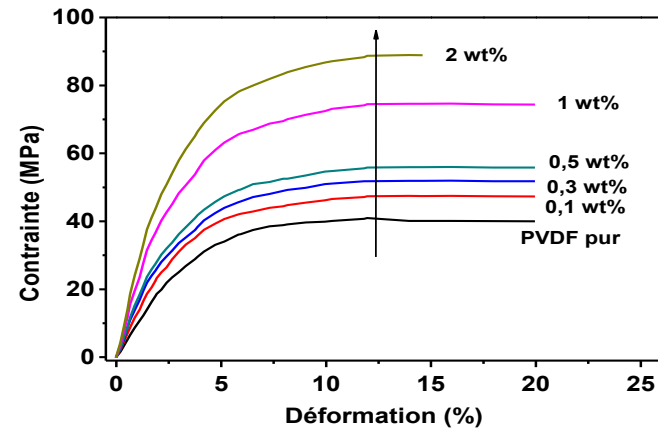
➤ PVDF-Oxyde de graphène

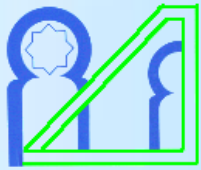




Propriétés mécaniques des nanocomposites PVDF-NTC/PVP

➤ PVDF-NTC/PVP

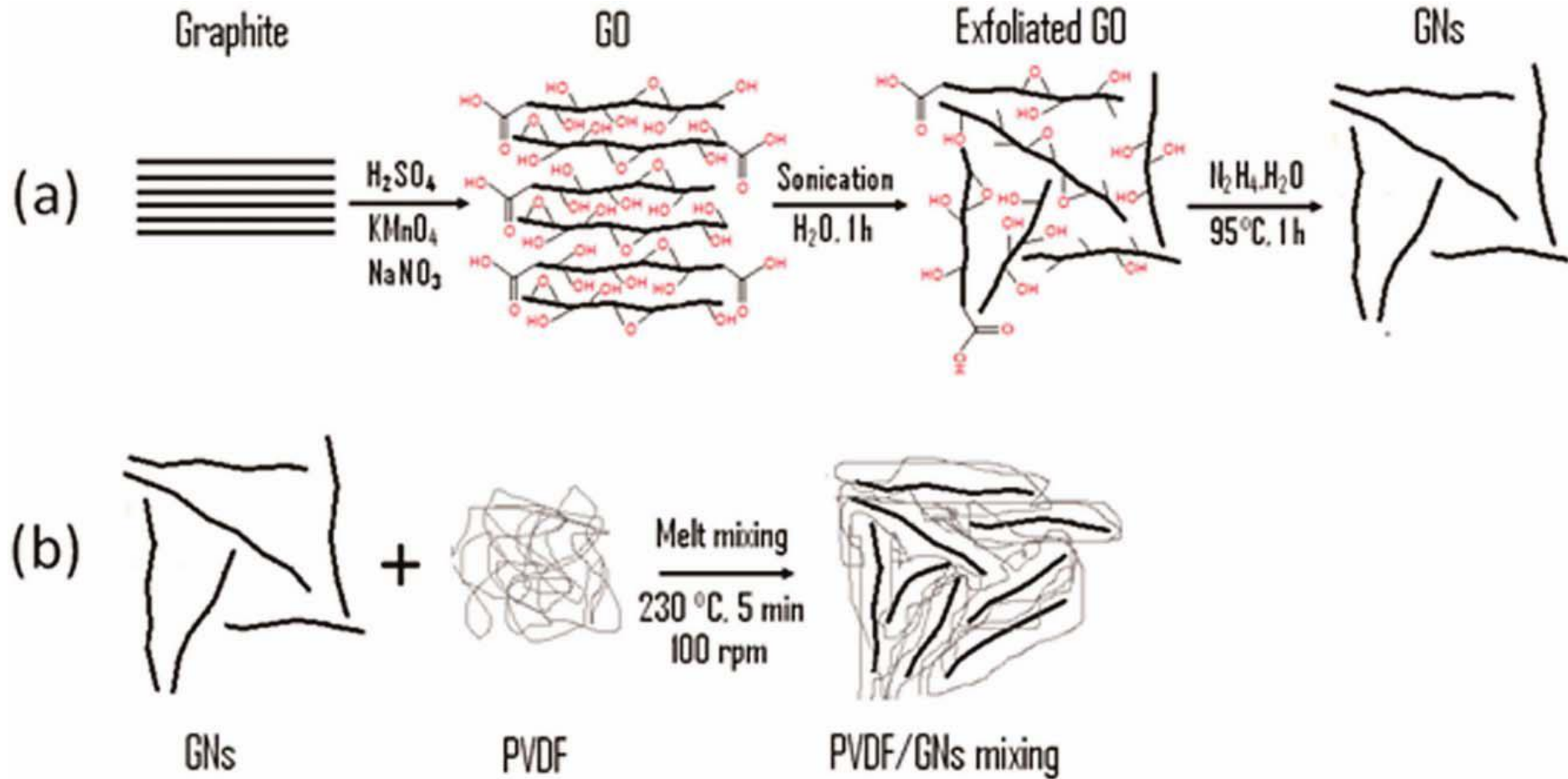


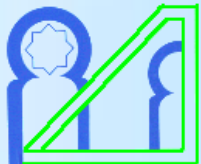


Annexe 5



Nanocomposites structurés PVDF-Graphène



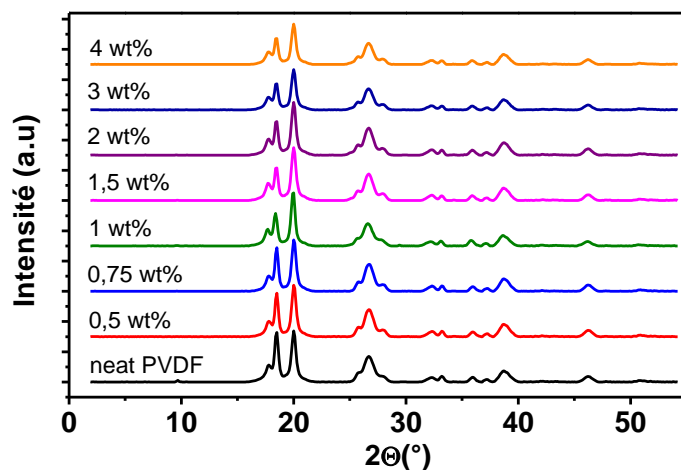


Annexe 5



Structure (DRX) & Morphologie (MEB)

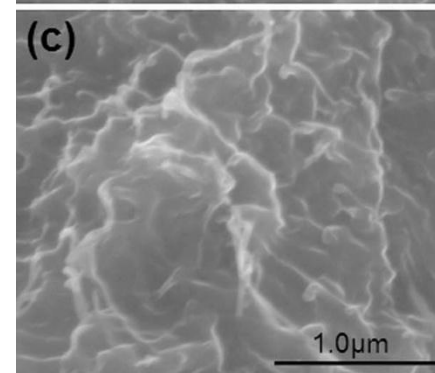
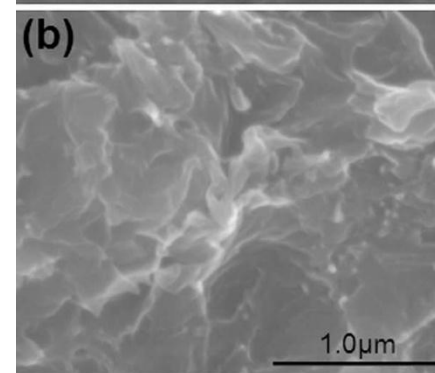
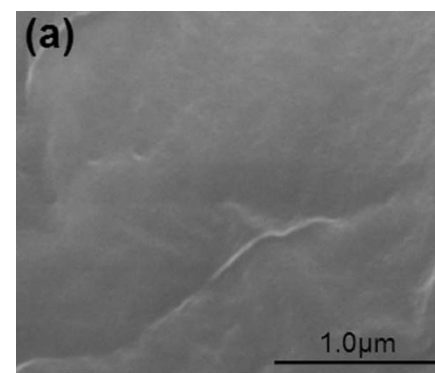
PVDF/Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 wt %)

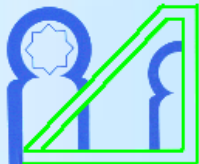


PVDF
pur



2
wt%





Annexe 5

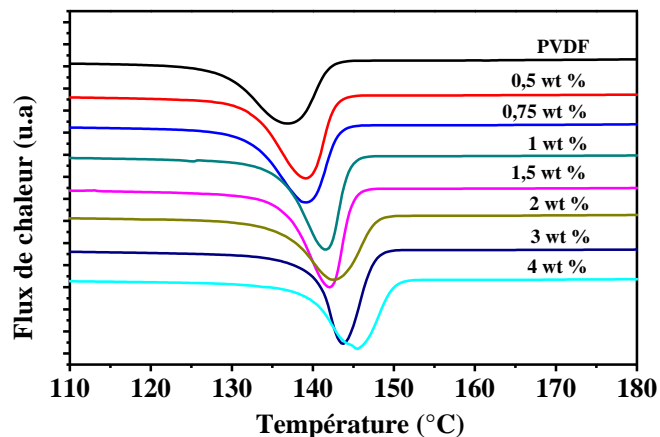


Propriétés de cristallisation et de fusion (DSC)

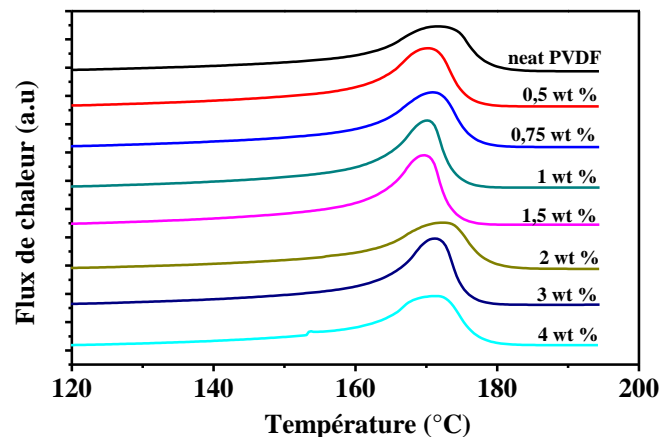
PVDF/Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4 wt %)

Cristallisation

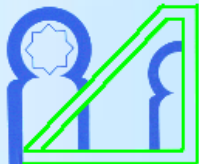
(%)



Fusion



NFG (wt.%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
0	136.77	44.67	171.96	43.11	41.21
0.5	138.74	44.34	169.80	45.06	43.29
0.75	139.23	45.75	170.90	43.95	42.29
1	140.74	44.13	170.16	46.26	44.67
1.5	141.46	46.59	170.56	42.36	40.90
2	142.60	43.26	171.78	42.54	41.49
3	143.28	42.12	171.01	45.09	44.44
4	145.53	42.35	170.77	42.72	42.54

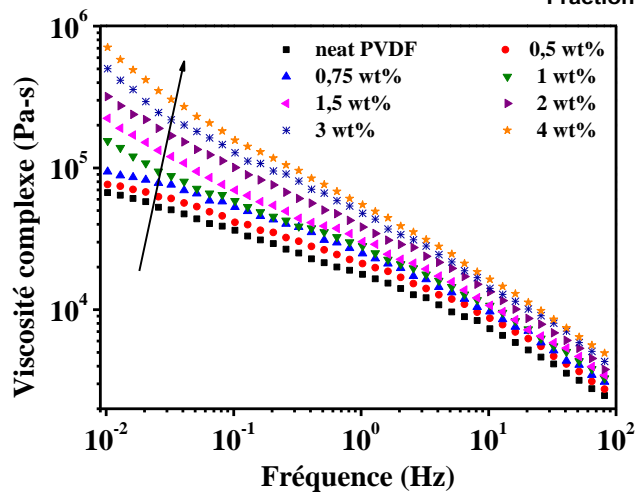
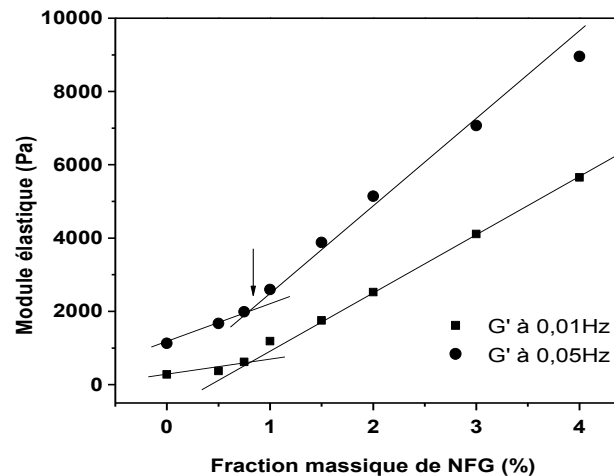
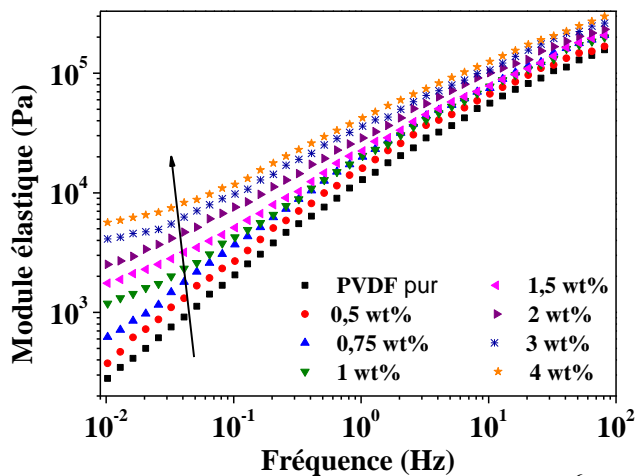


Annexe 5

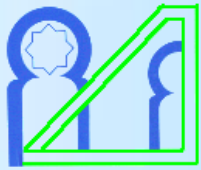


Propriétés rhéologiques

PVDF/Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 wt %)



**Percolation à 1 wt%
du graphène**

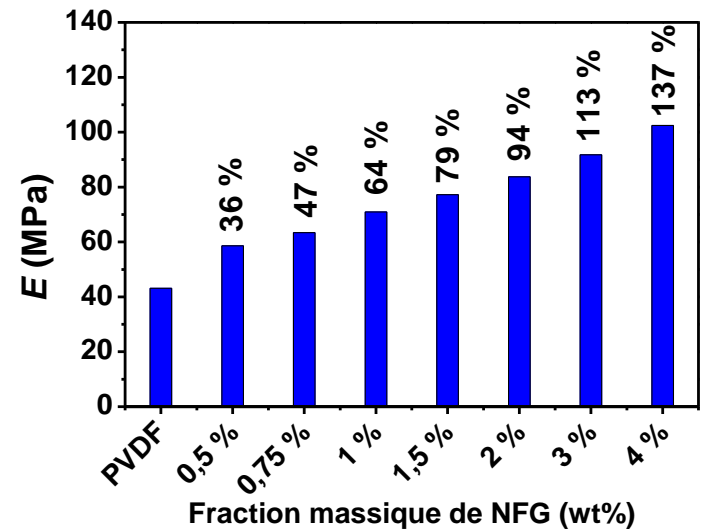
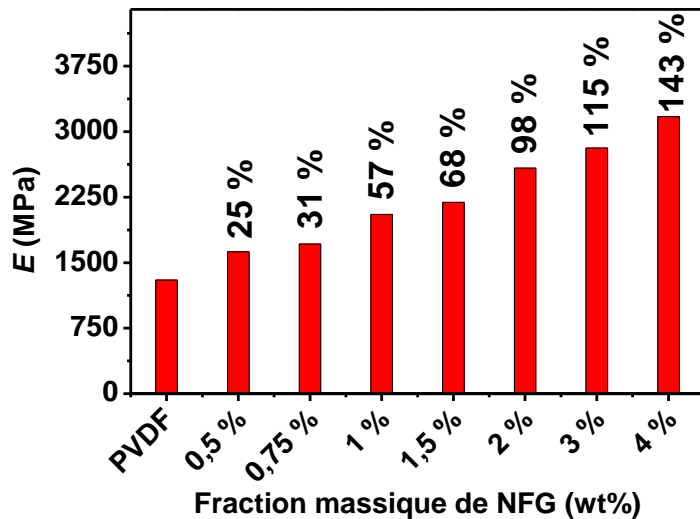
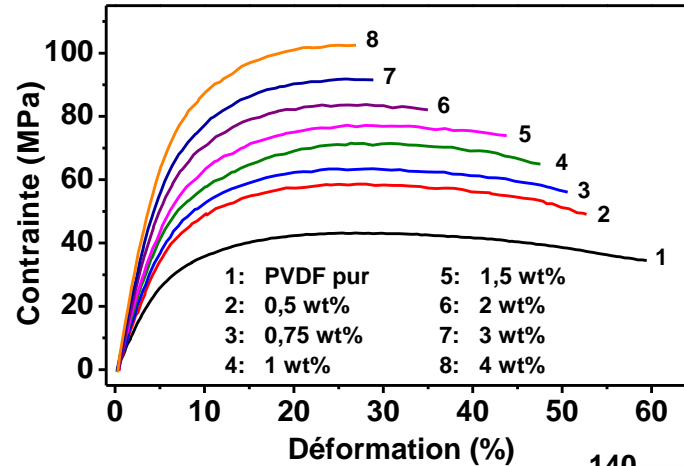


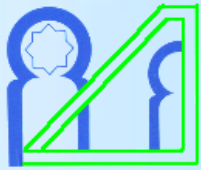
Annexe 5



Propriétés mécaniques: Traction

PVDF/Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 wt %)



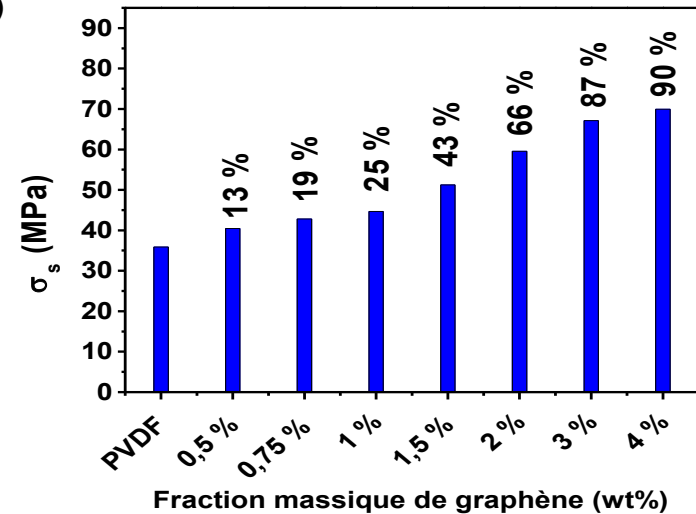
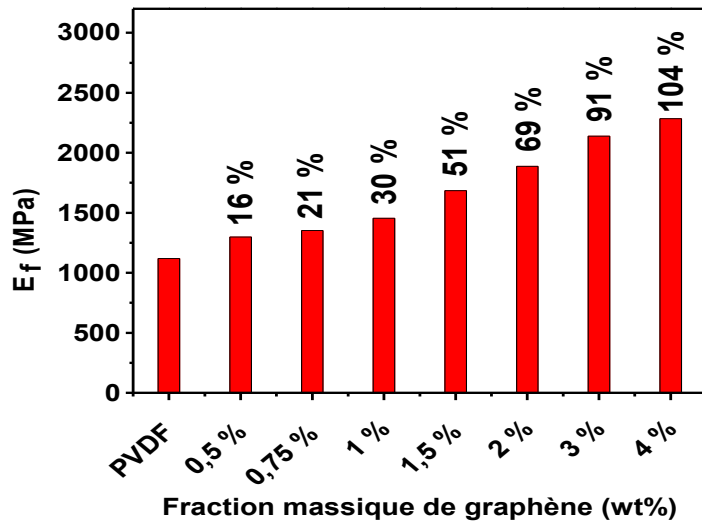
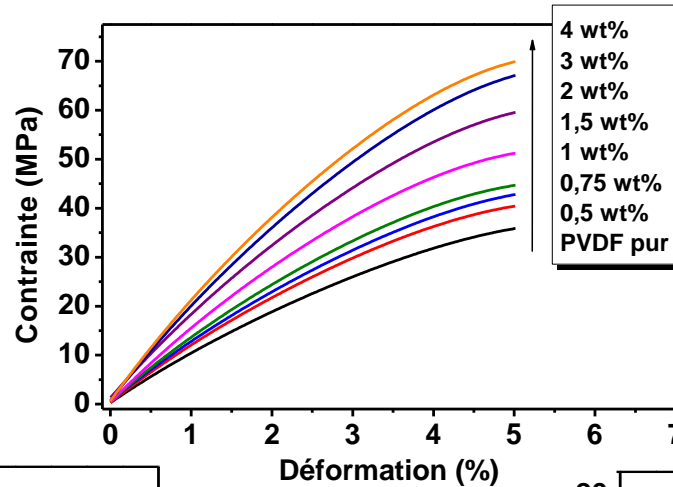


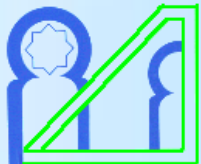
Annexe 5:



Propriétés mécaniques: Flexion

PVDF/Graphène (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 3 wt %)





Annexe 6:

HDPE/modified Clay nanocomposites



I- Modification and characterization of montmorillonite(MMT)

Etape-1: Surfactant synthesis

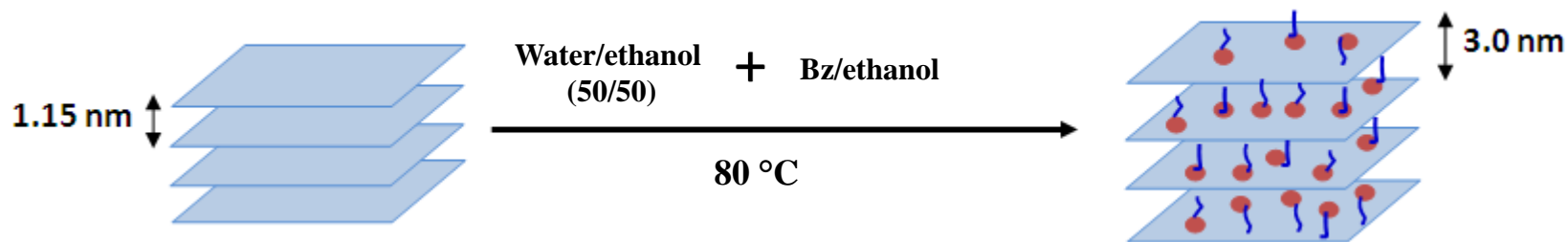
2-(1-hydroxyethyl)benzimidazole

Benzimidazolium molecule (**Bz**)
with two long chains

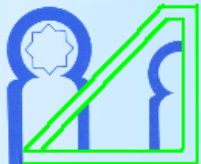
hexadecyl bromide

Etape-2: Clay modification/intercalation (MMT-Bz)

cation-exchange procedure



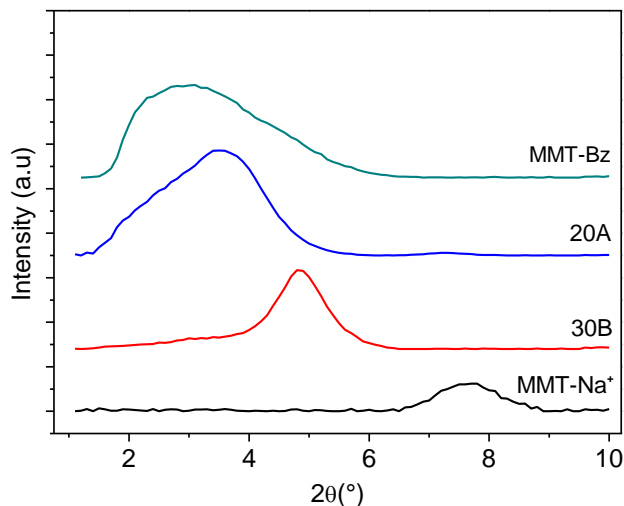
 : Benzimidazolium molecule (**Bz**)



Annexe 6: HDPE/modified Clay nanocomposites

Modification and characterization of montmorillonite(MMT)

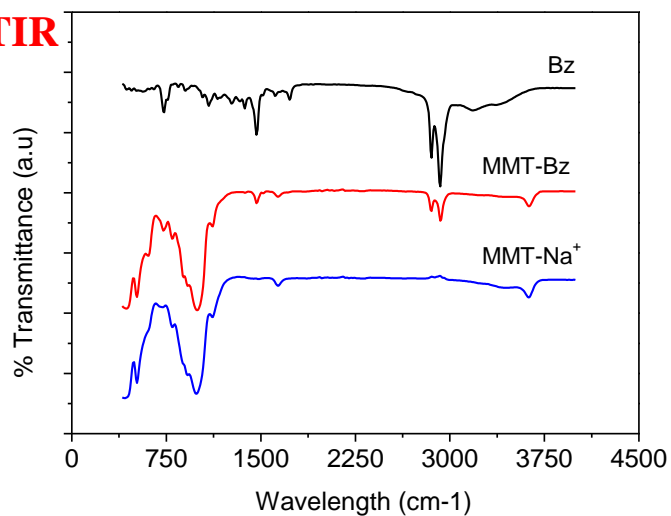
XRD



Samples	2θ (°)	d (nm)
MMT-Na	7.65	1.15
Cloisite 30B	4.83	1.83
Cloisite 20A	3.0	2.6
MMT-Bz	2.94	3.0

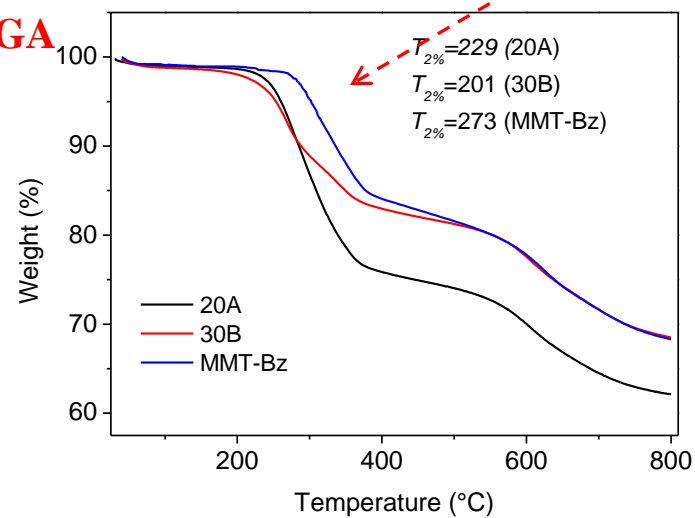
Improved inter-layers distance

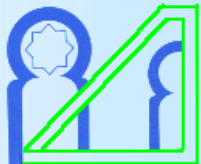
FTIR



Improved thermal stability

TGA





Annexe 6: HDPE/modified Clay nanocomposites

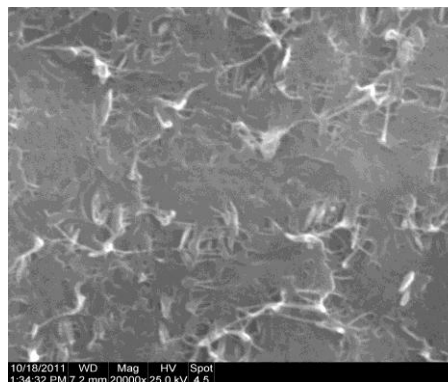


HDPE/MMT-Bz: (1; 3; 5; 10 wt%): prepared by melt blending method

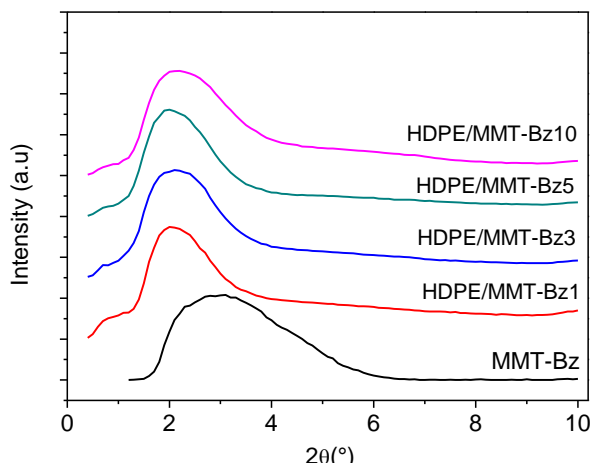
Properties of HDPE/MMT-Bz



HDPE 3 wt% 5 wt%



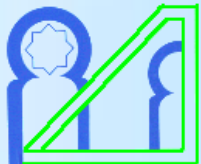
5 wt%



Intercalated structure



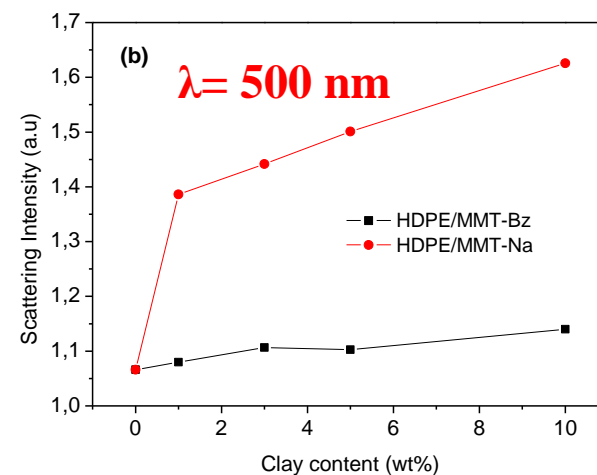
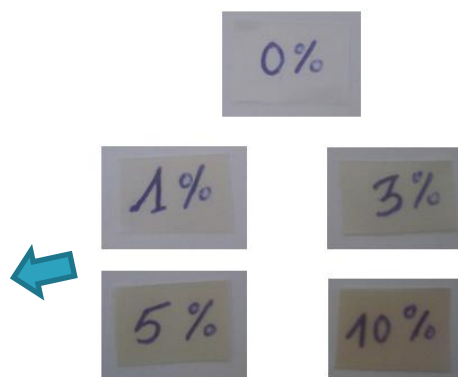
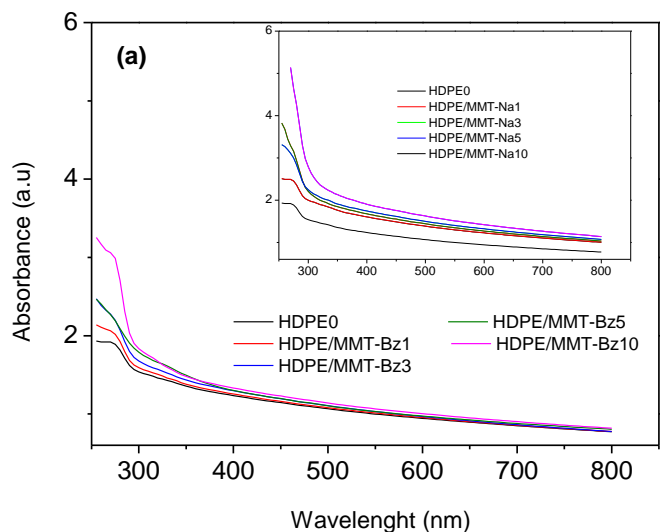
Samples	2θ (°)	d (nm)
MMT-Bz	2.94	3.0
HDPE/MMT-Bz1	2.03	4.33
HDPE/MMT-Bz3	2.1	4.19
HDPE/MMT-Bz5	2.0	4.4
HDPE/MMT-Bz10	2.15	4.09



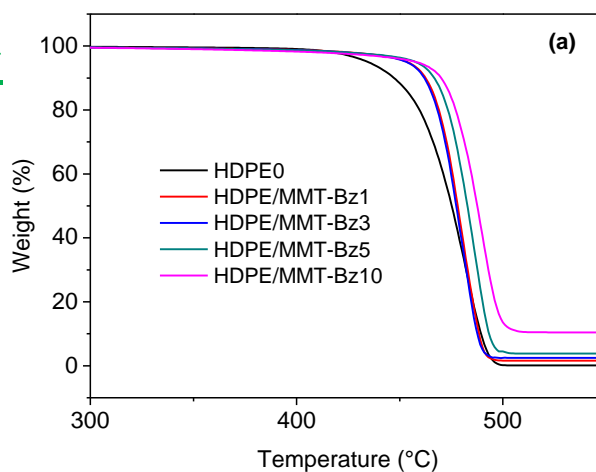
Annexe 6: HDPE/modified Clay nanocomposites

Optical properties

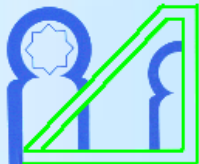
properties of HDPE/MMT-Bz nanocomposites



Thermal stability



Clay Wt%	T _{5%} (°C)
0	434
1	452
3	453
5	457
10	457

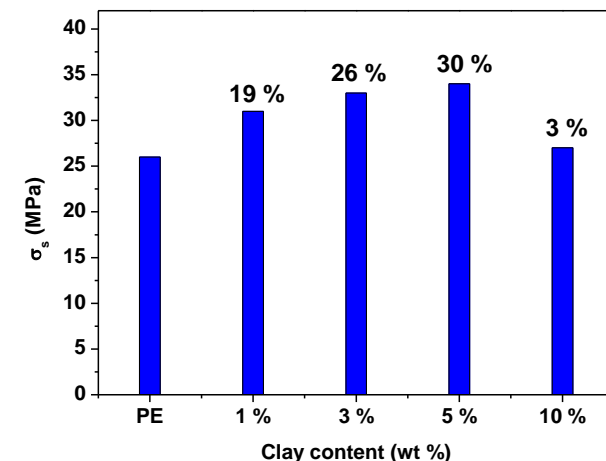
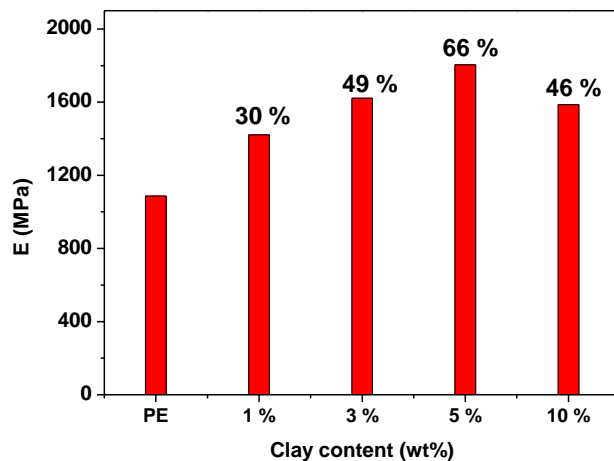
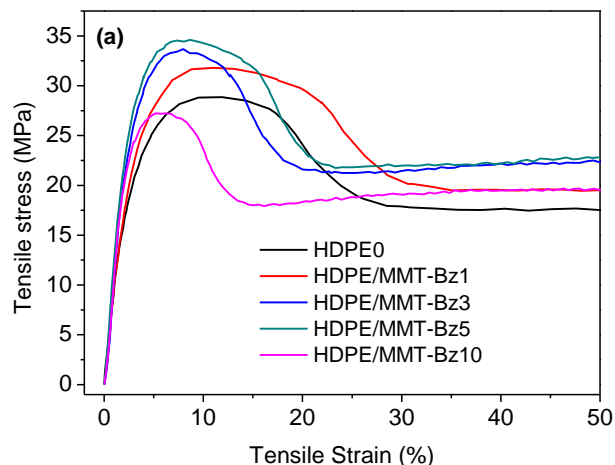


Annexe 6: HDPE/modified Clay nanocomposites



properties of HDPE/MMT-Bz nanocomposites

Tensile properties



Rheological measurement

