

# Elaboration par méthode « verte » et caractérisation de nano-composites à base de XNBR chargés de graphène ou d'oxyde de graphène

I. SMAOUI<sup>a, b</sup>, A. DOMATTI<sup>b</sup>, M. KHARRAT<sup>a</sup>, M. DAMMAK<sup>a</sup>, G. MONTEIL<sup>b</sup>

a. Laboratoire des Systèmes Electromécaniques, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax, TUNISIE

b. Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, Laboratoire FEMTO-ST/Département Méc'Appli, Besançon, FRANCE

## Résumé :

L'utilisation des élastomères couvre un large domaine d'applications (les semelles de chaussures, les pneumatiques, les organes de suspension automobile et plus particulièrement les joints d'étanchéité). En effet les élastomères présentent des propriétés mécaniques uniques d'élasticité, d'extensibilité et une grande capacité à dissiper de l'énergie. Toutefois, la résistance à l'usure des caoutchoucs purs est très limitée, de ce fait des charges anti-usure doivent être ajoutées dans la matrice en élastomère. Le graphite est couramment utilisé comme un lubrifiant solide [1] suite aux faibles liaisons inter-couches de type Van der Waals qui rendent facile pour ces couches intermédiaires leur glissement sous une contrainte de cisaillement, aboutissant à un faible coefficient de frottement [2]. À l'heure actuelle, les nano-particules de renforcement ont reçu une attention considérable de la part des scientifiques en raison de leur petite taille, de l'amélioration des propriétés structurelles et du développement de nouveaux matériaux ayant des propriétés fonctionnelles différentes. Des propriétés physiques, mécaniques et tribologiques excellentes peuvent être atteintes pour les nano-composites à des fractions massiques bien inférieures à celles nécessaires pour les micro-composites traditionnels. Parmi les nano-matériaux prometteurs, ceux à base d'atomes de carbone sont au cœur de nombreuses et très récentes études. Ces nano-objets carbonés notamment l'oxyde de graphène (OGe) et le graphène (Ge) ont été largement utilisés comme renforts pour l'obtention des nano-composites à hautes performances. Cependant, une dispersion homogène et un transfert efficace de contrainte interfaciale sont encore les principaux défis pour un renforcement efficace en raison de la différence de la chimie de surface des nanoparticules par rapport à la matrice élastomère et de l'agrégation des nanoparticules entre elles.

Dans ce travail un protocole expérimental de mise en œuvre et de caractérisation de nanocomposites XNBR/Ge a été établi [3]. Dans la première partie, nous avons préparé l'oxyde de graphite (OG) à partir de la poudre de graphite naturel selon la méthode de Marciano-tour [4]. L'OG a été par la suite exfolié dans une suspension aqueuse en oxyde de graphène (OGe) via sonification. La suspension aqueuse d'OGe a été ensuite chimiquement réduite en graphène (Ge) par l'hydroxyde de sodium NaOH. Au niveau de la deuxième partie de ce travail, deux mélanges ont été ensuite préparés en faisant disperser les solutions aqueuses d'OGe et de Ge dans du XNBR Latex par agitation magnétique suivie d'une coagulation. Ces mélanges maîtres ont été additionnés à l'XNBR synthétique pour la mise en œuvre de plaques nanocomposites via le procédé classique de mélangeage et réticulation.

**Mots clefs :** Nano-composites, XNBR ; Oxyde de graphène ; Graphène ; Interactions interfaciales

## 1. Préparation du Graphène

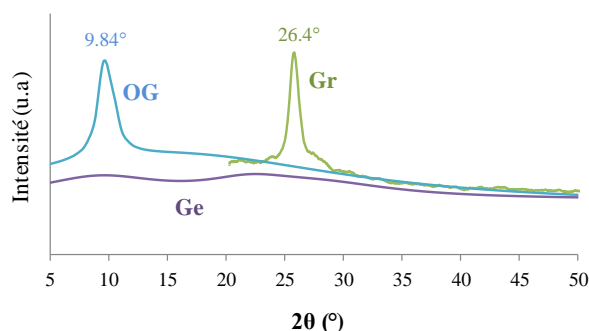
Les paillettes de graphite naturel ont été oxydées en adoptant la méthode de Marcano-Tour [4] pour produire de l'OG qui sera exfolié dans une solution aqueuse à l'aide d'un traitement aux ultrasons en vue d'obtenir des nano-feuillets d'oxyde de graphène (OGe). Les feuillets de graphène (Ge) ont été préparés via agitation magnétique d'une suspension aqueuse d'OG dans un milieu alcalin à une température modérée. Typiquement, la poudre de l'OG préparée comme décrit ci-dessus est dispersée dans l'eau distillée (1mg/ml) d'une façon stable et homogène par ultrasonification durant 3h suivie par une agitation magnétique durant 16h. La suspension est centrifugée à 10000tr/min durant 15min afin d'éliminer les particules de graphite non exfoliées. Ainsi, une suspension de l'oxyde de graphène (OGe) totalement exfoliée est obtenue. Par la suite, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1M) est ajoutée à la suspension d'OGe et le pH est ajusté à environ 13. Sous une faible sonification, la couleur jaune brun de la suspension est virée au noire après avoir chauffé la solution à la température désirée ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ) pendant 3h.

## 2. Préparation des nano-composites XNBR/OGe et XNBR/Ge

Les nano-composites XNBR/OGe et XNBR/Ge ont été préparés par la méthode de mélangeage Latex modifié appelée encore « Méthode du Mélange Maître ». En premier temps, le XNBR Latex pur est mélangé avec différents pourcentages de suspension aqueuse d'OGe ou de Ge par agitation magnétique (les teneurs en solide de l'OGe ou du Ge étaient 0,5 et 1 partie pour cent parties de XNBR). Après 4h, le mélange résultant est coagulé en ajoutant du chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$ . En deuxième temps, le mélange maître obtenu est mélangé avec le XNBR synthétique en utilisant un mélangeur à deux cylindres. Par la suite, les additifs de réticulation (soufre, accélérateur...) ont été ajoutés. Des plaques de 2 mm d'épaisseur ont été élaborées par la technique de thermo-compression à une température de  $160^{\circ}\text{C}$  et sous une pression de 10 MPa. Les nano-composites à base de XNBR chargé d'OGe ou de Ge ont été désignés par XNBR\_pur, 0,5XNBR /OGe, 1XNBR/OGe, 0,5XNBR /Ge et 1XNBR/Ge.

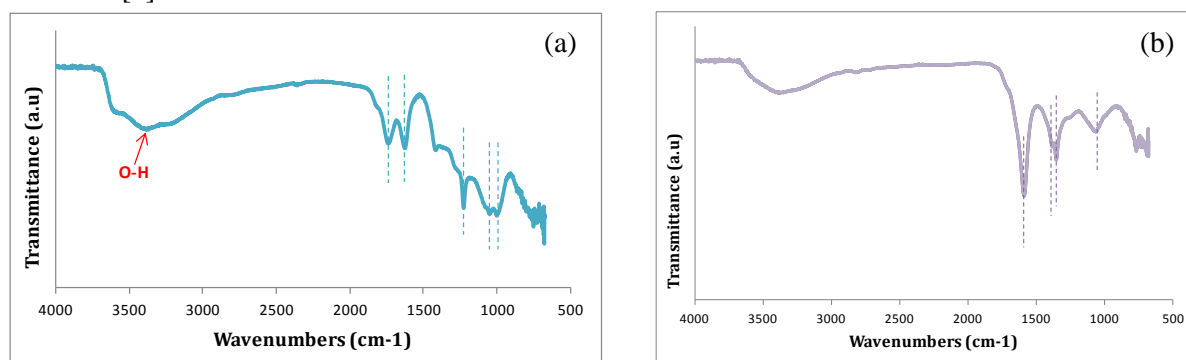
## 3. Résultats et discussion

L'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'exfoliation chimique totale des nano-feuillets de graphène a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX) (Figure 1). Le spectre des rayons-X de la poudre de graphite montre la structure hexagonale selon l'orientation (200), comme a été révélé par le seul pic à  $2\theta=26,4^{\circ}$  qui correspond à un espacement d'environ  $3,4 \text{ \AA}$  entre les plans de graphite. Pendant l'oxydation du graphite, une augmentation de l'espace interplanaire est observée due à la formation des groupes contenant l'oxygène et les molécules d'eau intercalées au sein de la structure en couches, avec un déplacement du pic  $2\theta$  de  $26,4^{\circ}$  à  $\approx 10^{\circ}$ . Cela correspond à une nouvelle distance inter-planaire de  $9,02 \text{ \AA}$  dans la structure d'oxyde de graphite. D'autant plus, l'absence de tous pics secondaires indique que le graphite a été complètement oxydé. Le spectre des rayons-X du Ge montre l'absence du pic de diffraction en comparaison avec le graphite ( $2\theta = 26,4^{\circ}$ ) et l'oxyde de graphite ( $2\theta \approx 10^{\circ}$ ). Ce qui indique l'enlèvement de la périodicité dans la structure du Ge exfolié [5]. En effet, l'augmentation de l'espacement intercalaire suite à l'oxydation du graphite vient de l'intercalation des groupes contenant l'oxygène entre les couches du graphite affaiblissant ainsi les forces de van der Waals entre les couches ce qui permet une exfoliation facile via sonification dans un milieu aqueux.



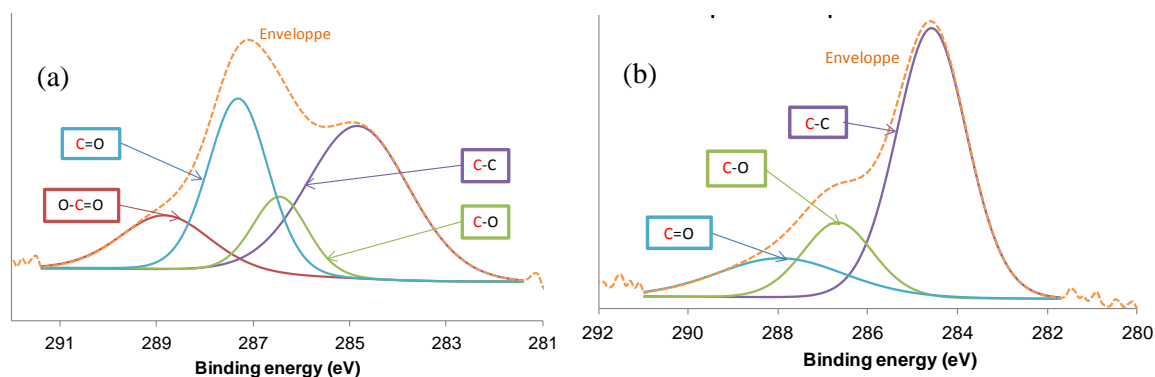
**Figure 1.** Les spectres de DRX de graphite, oxyde de graphite et graphène

Afin d'étudier la structure chimique des échantillons étudiés (avant et après l'exfoliation et la réduction chimique), on a utilisé la technique de spectroscopie d'infrarouge à transformée de fourrier (IRTF). Cette technique a révélé que le mélange de permanganate de potassium, d'acide sulfurique et d'acide phosphorique, utilisé durant l'oxydation chimique du graphite, résulte dans la formation des groupes d'époxyde, carboxyle, carbonyle, hydroxyde... L'existence de plusieurs bandes de transmission confirme la présence d'une variété de groupes d'oxygène sur les surfaces et les bords de chaque plan d'oxyde de graphène (Figure 2). Les bandes à  $3680\text{ cm}^{-1}$  et  $1410\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux groupes hydroxyles O-H. La bande intense à  $1720\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation du groupe carbonyle (C=O), la bande à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison C=C et les vibrations à  $980\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au groupe époxyde (>O). Suite à la réduction chimique de l'OG, le pic de la liaison C=O disparaît et les pics des liaisons O-H et C-OH diminuent considérablement prouvant que l'OG a été réduit en graphène. Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux décrits dans la littérature [6].



**Figure 2.** Les spectres d'IRTF d'oxyde de graphite (a)  
Et du graphène chimiquement réduit (b)

En outre, une analyse structurale et compositionnelle détaillée de l'OG et du Ge a été effectuée par spectroscopie des photoélectrons-X (XPS) afin de quantifier les types de liaisons d'oxygène en présence dans la structure des échantillons en question (Figure 3). Le spectre C1s de l'OG montre clairement un degré d'oxydation considérable avec quatre composantes correspondant aux atomes de « C » dans différents groupements fonctionnels: C non oxygéné ( $284.8\text{ eV}$ ), l'atome de C dans les liaisons C-O ( $286.2\text{ eV}$ ), carbonyle C=O ( $287.8\text{ eV}$ ) et carboxyle O-C=O ( $288.8\text{ eV}$ ). En effet, l'existence des liaisons type C=O et O-C=O met en exergue le degré d'oxydation élevé de la méthode permanganate. Bien que le spectre C1s du Ge présente les mêmes groupes fonctionnels qui ont été attribués pour l'OG, l'intensité des pics de ces composantes sont plus faibles que ceux de l'OG notamment pour les liaisons C=O et O-C=O. Les résultats donnés à la Figure 3 confirment que l'OG contient des groupes oxygènes abondants. Ces groupes facilitent l'exfoliation de l'OG dans l'eau, et améliorent aussi l'adhérence interfaciale entre les nanocharges et la matrice de élastomère par des liaisons hydrogène.



**Figure 3.** Spectre XPS de la raie C1s de d'oxyde de graphite (a) et du graphène chimiquement réduit (b)

Le Tableau 1 présente les caractéristiques de vulcanisation des nanocomposites de XNBR à 160°C avec les deux charges d'addition (OGe et Ge) et pour différents pourcentages de charges. Le couple minimal correspond à la viscosité originale pour le mélange de l'élastomère non-vulcanisé et des charges. Il apparaît que l'augmentation de la teneur en OGe ou en Ge engendre une augmentation des deux couples minimal  $M_L$  et maximal  $M_H$ . Cette augmentation pourrait être expliquée par les fortes interactions interfaciales entre les nano-charges (OG ou Ge) et la matrice XNBR [3].

**Tableau 1.** Caractéristiques de vulcanisation des nano-composites

Echantillon	Couple	Couple	Temps de vulcanisation optimale
	Minimal ( $M_L$ )	Maximal ( $M_H$ )	
	daN.m	daN.m	min
XNBR_pur	0,47	6,48	13,85
0,5XNBR/OGe	0,82	7,36	18,68
0,5XNBR/Ge	0,79	11,06	19,92
1XNBR/OGe	0,84	8,90	19,21
1XNBR/Ge	0,84	12,59	27,91

## 4. Conclusion

La réduction chimique de l'OGe a été effectuée dans un milieu alcalin en présence de NaOH à une température modérée, ce qui présente une technique écologique et économique pour la synthèse des feuillets hydrophile de graphène. Une nouvelle méthode de mélangeage « Méthode du mélange maître » a été utilisée pour préparer des nano-composites XNBR/OGe et XNBR/Ge. Cette méthode de mélangeage assure une bonne dispersion des charges dans la matrice. D'autant plus, les études rhéologiques ont donné des informations indirectes sur la bonne dispersion des particules ainsi que la présence de fortes interactions entre les nano-charges (OGe ou Ge) et la matrice élastomère.

## Références

- [1] D. D. L. Chung, Review graphite, J. Mater. Sci. 37 (2002) 1475-1489.
- [2] Y. Zhou, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, Tribological properties of silicon carbide and silicon carbide-graphite composite ceramics in sliding contact, J.Am. Ceram. Soc. 86 (2003) 991-1002.

- [3] Y. Zhan, J. Wu, H. Xia, N. Yan, G. Fei, et al., Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In situ Reduction Process, *Macromol. Mater. Eng.* 296 (2011) 590-602.
- [4] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, et al., Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 4806-4816
- [5] M. J. McAllister, J.L. Li, D. H. Adamson, Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4396-4404.
- [6] H. B. Zhang, W. G. Zheng, Q. Yan, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nano-composites prepared by melt compounding, *Polymer* 51 (2010) 1191-1196.