

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Hydrosilanisation des nanotubes et leur incorporation dans des matrices de type silicone

Seffer, Jean-François

Award date:
2015

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



UNIVERSITÉ DE NAMUR

FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Hydrosilanisation des nanotubes et leur incorporation dans des matrices de type silicone

Thèse présentée par
Jean-François Seffer,
pour l'obtention du grade
de Docteur en Sciences

Composition du Jury:

Prof. Zineb Mekhalif: Université de Namur (Promotrice)
Prof Joseph Delhalle: Université de Namur
Prof. Eric Perpète: Université de Namur
Prof. Mohamed Medhi Chehimi: Université Paris-Diderot
Dr François de Buyl: Dow Corning SA

Défense publique
Décembre 2014

© Presses universitaires de Namur & Jean-François Seffer
Rempart de la Vierge, 13
B-5000 Namur (Belgique)

Toute reproduction d'un extrait quelconque de ce texte,
hors des limites restrictives prévues par la loi,
par quelque procédé que ce soit, et notamment par photocopie ou scanner,
est strictement interdite pour tous les pays.

Imprimé en Belgique

ISBN: XXX-XXXXX-XXX-X
Dépôt légal: D / 2014 / XXXX / XX

Université de Namur
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles 61 – B-5000 Namur (Belgique)

Université de Namur
Faculté des Sciences
Rue de Bruxelles, 61, 5000 Namur, Belgique

Hydrosilanisation des nanotubes et leur incorporation dans des matrices de type silicone

Par Jean-François Seffer

Résumé:

Cette thèse s'inscrit dans le domaine des nanotubes de carbone et particulièrement dans le cadre de leur fonctionnalisation covalente. Le contrôle de la chimie au niveau de la surface des nanotubes est toujours une étape difficile et pourtant cruciale pour bon nombre d'applications, notamment l'incorporation dans des matrices polymères. Le but de cette thèse est de mettre au point et d'optimiser le greffage de molécules dont le groupement ancreur contient au moins une liaison Si–H à la surface de nanotubes de carbone oxydés en vue d'obtenir une liaison Si–O–C_{NT}.

L'utilisation de deux catalyseurs différents (chlorure de zinc et catalyseur de Karstedt) a permis de montrer une différence dans la modification par les hydrosilanes des groupements oxygénés (alcools et/ou acides carboxyliques) et ouvre donc la possibilité de modifier sélectivement ou non certaines fonctions.

En parallèle de la fonctionnalisation des nanotubes, l'emploi d'un modèle, certes très simplifié et encore imparfait, consistant en des monocouches d'acides phosphoniques terminées par une fonction alcool ou acide carboxylique et greffées sur un substrat d'acier inoxydable 316L a permis d'étudier séparément la réactivité des alcools et des acides carboxyliques vis-à-vis des hydrosilanes.

Enfin, l'étude de la solubilité des nanotubes ainsi que l'interprétation des résultats par la théorie des paramètres de Hansen s'est montré un complément intéressant aux techniques de caractérisation habituelles.

Dissertation doctorale en Sciences chimiques
Défense publique – Décembre 2014
Laboratoire de Chimie et Electrochimie des Surfaces
Promoteur: Prof Zineb Mekhalif

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit représente l'aboutissement de mes de recherche au sein du département de chimie de l'Université de Namur, tout d'abord dans le laboratoire RMN et surtout au sein du laboratoire CES.

Je tiens tout d'abord à remercier les Professeurs Z. Mekhalif, J. Delhalle et J. B. Nagy pour leur aide matérielle et scientifique sans laquelle la réalisation de cette thèse n'aurait pas été possible.

Mes remerciements vont également au Dr François de Buyl et à Thierry Cooremans de Dow Corning SA (Seneffe) pour la fourniture du Sylgard 184® ainsi que pour le temps précieux passé à m'épauler dans les tests impliquant ce polymère

Mes remerciements vont aussi aux collègues de laboratoire et de l'université: Seb, Christelle, Jorge, Bastien, Amory, Jess, Corry et tous les autres. Que ce soit pour leur aide scientifique, leurs conseils, leurs discussions, leur bonne humeur. Bref, tout ce qui fait la vie d'un labo de recherche.

Mais si la qualité scientifique d'un chercheur se fait à l'intérieur du labo, la qualité humaine de la personne se fait surtout à l'extérieur. Je tiens donc aussi à remercier tous ceux qui m'ont soutenu tant dans les moments où tout allait bien que dans ceux où tout allait de travers. J'ai une pensée particulière ici pour ma compagne, pour mes amis (dont certains depuis plus de 10 ans) mais aussi pour ma famille et en particulier pour mes parents.

On dit souvent *last but not least*. Il y a deux personnes qui me tiennent très à cœur et dont je n'ai pas encore parlé. Il s'agit de Greg et Simon. Alors qu'au départ, ce n'était "que" de simples collègues, ils sont devenus au fil du temps des amis francs et sincères. Pour tout ce que vous avez fait, au labo ou en dehors, un tout grand merci à vous deux.

Je dédie donc ce travail à tous ceux qui ont fait de moi ce que je suis et ce que je serai.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS.....	1
1 INTRODUCTION AUX NANOTUBES DE CARBONE	3
1.1 LE CARBONE ET SES FORMES ALLOTROPIQUES	3
1.1.1 Le diamant.....	4
1.1.2 Le graphite	5
1.1.3 Les polyynes et polycumulènes.....	6
1.1.4 Les fullerènes	7
1.2 LES NANOTUBES DE CARBONE (CNTs)	8
1.2.1 Introduction	8
1.2.2 Structure des nanotubes monoparois (SWNTs).....	8
1.2.3 Structure des nanotubes multiparois (MWNTs)	10
1.3 LES MÉTHODES DE SYNTHÈSE.....	11
1.3.1 L'arc électrique.....	11
1.3.2 L'ablation laser	12
1.3.3 La décomposition catalytique d'hydrocarbures (CCVD)	13
1.4 PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES	15
1.4.1 Propriétés électroniques.....	15
1.4.2 Propriétés mécaniques	16
1.4.3 Propriétés de stockage.....	17
1.4.4 Propriétés intéressantes pour le monde du vivant.....	17
1.5 LA FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES	17
1.5.1 La fonctionnalisation non covalente.....	18
1.5.2 La fonctionnalisation covalente	18
1.5.3 Les méthodes d'oxydation	20
1.5.4 Les fonctions dérivées des groupements oxygénés des nanotubes de carbone	21
2 OBJECTIFS DE LA THÈSE	22
3 HYDROSILANISATION DES NANOTUBES DE CARBONE	24
3.1 SILANISATION ET SILYLATION	24
3.1.1 La réactivité des hydrosilanes en chimie organique	24
3.1.2 La réactivité des silanes avec les nanotubes.....	26
3.2 SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES NANOTUBES.....	27
3.2.1 Protocoles expérimentaux	27
3.2.2 Caractérisations XPS et microscopique des nanotubes	29
3.2.3 Etude de solubilité	31
3.3 OXYDATION ET RÉDUCTION DES NANOTUBES.....	33
3.3.1 Protocoles expérimentaux	33

3.3.2	Caractérisations spectroscopique et microscopique	35
3.3.3	Etude de solubilité	39
3.4	HYDROSILANISATION DES NANOTUBES OXYDÉS EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC ET CARACTÉRISATIONS.....	41
3.4.1	Protocoles expérimentaux	42
3.4.2	Caractérisation XPS	42
3.4.3	Etude de solubilité	45
3.5	HYDROSILANISATION DES NANOTUBES OXYDÉS EN PRÉSENCE DU CATALYSEUR DE KARSTEDT ET CARACTÉRISATION	47
3.5.1	Protocoles expérimentaux	47
3.5.2	Caractérisation spectroscopique.....	47
3.5.3	Etude de solubilité	52
3.5.4	Conclusions de l'hydrosilanisation des nanotubes par un hydrosilane fluoré....	53
3.6	EXTENSION DE L'HYDROSILANISATION	54
3.6.1	Hydrosilanisation des nanotubes en présence du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane	54
3.6.2	Hydrosilanisation des nanotubes en présence de l'allyldiméthylsilane	57
3.6.3	Etude de solubilité	61
3.7	HYDROSILANISATION DES NANOTUBES DE CARBONE SOUS CHAUFFAGE INFRAROUGE	63
3.7.1	Introduction au chauffage infrarouge.....	63
3.7.2	Hydrosilanisation des nanotubes sous chauffage infrarouge	63
3.8	CONCLUSIONS	74
4	COMPOSITE SYLGARD 184® - NANOTUBES	77
4.1	INTRODUCTION AUX COMPOSITES ET AU SYLGARD 184®	77
4.1.1	Introduction générale aux composites chargés en nanotubes de carbone.....	77
4.1.2	Le Sylgard 184®	79
4.2	INCORPORATION DES NANOTUBES DANS LE SYLGARD PAR RÉACTION CATALYTIQUE	81
4.2.1	Mise au point du procédé expérimental.....	81
4.2.2	Réalisation des composites par réaction catalytique	83
4.2.3	Etude du taux de charge et propriétés mécaniques	86
4.3	INCORPORATION DES NANOTUBES SOUS POTENTIEL ÉLECTRIQUE	89
4.4	CONCLUSIONS	98
5	HYDROSILANISATION DE SURFACES D'ACIER MODIFIÉES PAR DES ACIDES PHOSPHONIQUES BIFONCTIONNELS.....	100
5.1	INTRODUCTION À LA MODIFICATION DES SURFACES.....	100
5.2	MODIFICATION DES SURFACES PAR LES ACIDES PHOSPHONIQUES	101
5.3	HYDROSILANISATION DES SURFACES MODIFIÉES EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC ET CARACTÉRISATION	107

5.4. HYDROSILANISATION DES SURFACES MODIFIEES EN PRESENCE DU CATALYSEUR DE KARSTEDT ET CARACTERISATION	111
5.5. CONCLUSIONS.....	114
6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	116
6.1. CONCLUSIONS.....	116
6.2. PERSPECTIVES.....	117
ANNEXE I: TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION.....	118
I.1 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS).....	118
I.2 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM) ET A BALAYAGE (SEM)	119
I.3 L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA)	122
I.4 LES ANGLES DE CONTACT	123
I.5 LES TESTS DE TRACTION	124
ANNEXE II: SPECTRES XPS GÉNÉRAUX DES NANOTUBES UTILISÉS DANS CETTE THÈSE	125
ANNEXE III: ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DES NANOTUBES DE CARBONE	128
III.1 INTRODUCTION A LA THEORIE DES PARAMETRES DE HANSEN	128
III.2. SOLUBILITE DES NANOTUBES BRUTS ET PURIFIES SYNTHETISES AU LABORATOIRE	130
III.3. DONNEES DE SOLUBILITE DES NANOTUBES	133
ANNEXE IV: CALIBRATION DU SYSTÈME DE CHAUFFAGE INFRAROUGE	138
ANNEXE V: PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL.....	140

AVANT PROPOS

En 2011, ce sont plus de 200 millions de tonnes de matières polymères plastiques qui ont été produites, et ce chiffre est en constante augmentation depuis 1950. Parmi ces polymères, une partie est destinée à la production de matériaux composites qui sont l'assemblage d'une matrice polymère et d'une charge pour donner un matériau présentant des propriétés nouvelles.

Les propriétés des composites sont directement reliées à une dispersion homogène de la charge au sein de la matrice polymère et à l'ancrage covalent de la charge à la matrice. Toutefois, la nature chimique de la charge et de la matrice étant souvent différente, une modification de la surface de la charge est bien souvent nécessaire pour obtenir la meilleure dispersion possible.

Depuis leur découverte en 1990 et grâce à leur propriétés mécaniques, thermiques et électriques extraordinaires, les nanotubes de carbone sont un matériau très intéressant pour remplir le rôle de charge dans de nombreuses matrices polymères, céramiques ou métalliques. Néanmoins, les fortes interactions inter-tubes font que ceux se présentent sous la forme de "fagots" compacts et sont donc difficilement obtenus à l'état de nanotubes isolés.

Bien que les recherches actuelles tendent à minimiser les étapes intermédiaires entre la synthèse et la dispersion des nanotubes au sein de la matrice polymère, la voie préférée actuellement reste celle d'une étape préliminaire de fonctionnalisation des nanotubes avant la dispersion en vue de l'obtention du composite.

C'est dans ce cadre que s'inscrit cette thèse de doctorat. En effet, le but des recherches développées dans ce manuscrit est de mettre au point et d'optimiser le greffage, à la surface de nanotubes de carbone oxydés, de molécules dont le groupement "ancreur" contient au moins une liaison Si-H en vue d'obtenir une liaison Si-O-C_{NT}.

Dans une deuxième étape, l'expérience acquise dans la première partie de cette thèse permettra d'incorporer, en créant un lien covalent, les nanotubes dans un polymère de type silicone réticulé, à savoir le Sylgard 184®.

Après une introduction générale aux nanotubes de carbone (chapitre 1) et la description des objectifs de la thèse (chapitre 2), les résultats expérimentaux obtenus sur l'hydrosilanisation des nanotubes oxydés seront décrits (chapitre 3). Ensuite, l'expérience acquise avec l'hydrosilane fluoré sera transférée pour réaliser un composite silicone chargé en nanotubes de carbone (chapitre 4). Enfin, l'étude de la réactivité des hydrosilanes vis-à-vis des groupements oxygénés sera étendue au cas de surfaces d'acier inoxydable modifiées par des acides phosphoniques bifonctionnels (chapitre 5).

1 INTRODUCTION AUX NANOTUBES DE CARBONE

Cette thèse concerne la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par les hydro-silanes. Avant de décrire les résultats, une introduction sur les principaux concepts nécessaires à la compréhension du texte est proposée. Celle-ci commencera par des généralités sur le carbone (1.1). Les nanotubes seront ensuite décrits du point de vue de leur structure (1.2), de leur synthèse (1.3) et de leurs propriétés (1.4). Enfin, nous présenterons une revue succincte de la littérature sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone (1.5).

1.1 LE CARBONE ET SES FORMES ALLOTROPIQUES

Le carbone, sixième atome du tableau périodique, est un élément remarquable par le fait qu'il est capable de s'hybrider de plusieurs manières et par la possibilité de former de très longues chaînes carbonées. De plus, il possède plusieurs formes allotropiques (Figure 1.1) qui seront détaillées dans cette section.

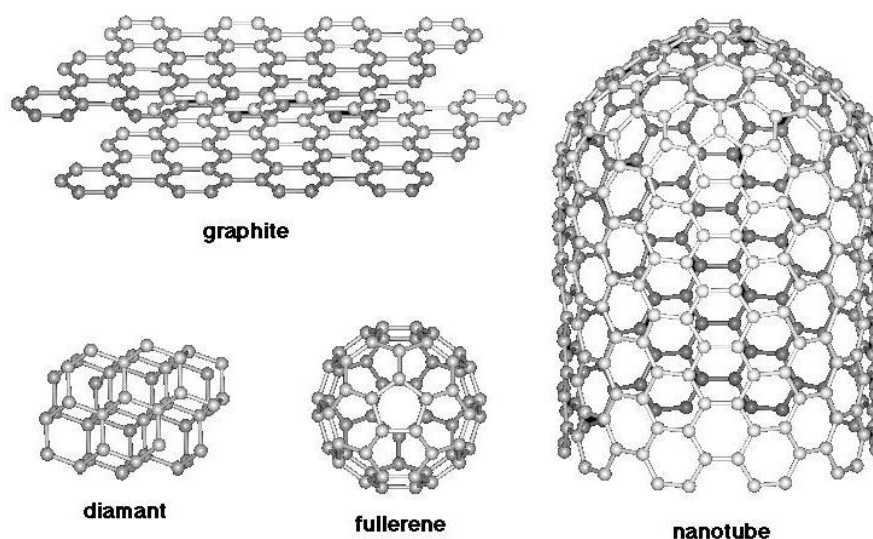


Fig. 1.1: Les formes allotropiques du carbone [1]

1.1.1 Le diamant

Sous cette forme, tous les carbones possèdent quatre voisins et sont hybridés sp^3 . Cette hybridation résulte du mélange de l'orbitale $2s$ et des trois orbitales $2p$ (Figure 1.2). La longueur de liaison dans le diamant est celle d'une liaison simple carbone-carbone soit $1.54 \text{ \AA}$ tandis que l'angle entre les liaisons est de 109.5° .

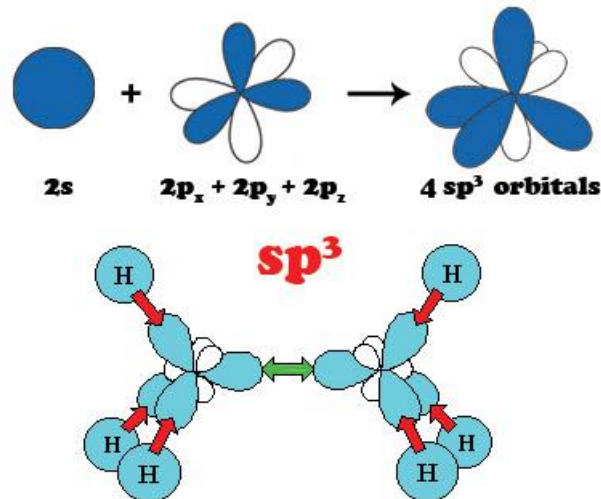


Fig. 1.2: Représentation des orbitales sp^3 du carbone [2]

Il existe deux formes cristallines pour le diamant: le diamant naturel présentant une maille cubique à faces centrées et le diamant industriel ou lonsdaléite dont la maille est hexagonale (Figure 1.3). La dureté du diamant est due à la force des liaisons carbone-carbone et au fait que ces forces sont identiques dans les quatre directions de liaisons de l'atome.

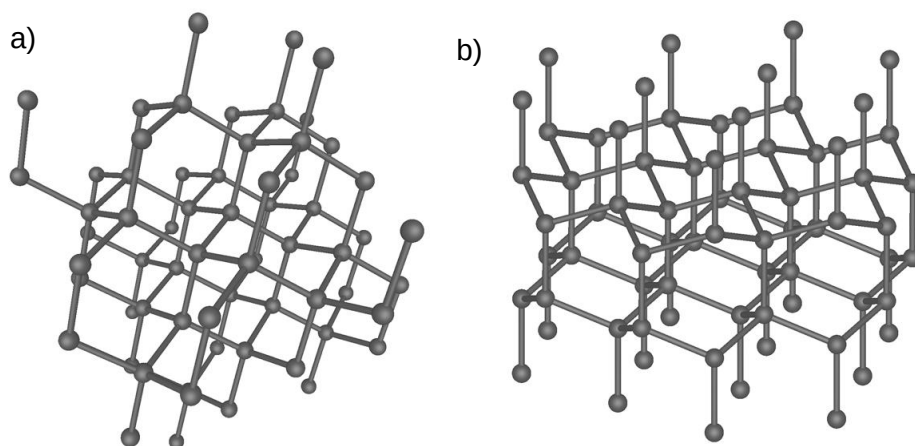


Fig. 1.3: Représentation de l'arrangement atomique dans le diamant
a) naturel, b) industriel ou lonsdaléite [3]

1.1.2 Le graphite

La structure du graphite est constituée d'hexagones formés par des atomes de carbone hybridés sp^2 . L'orbitale $2s$ et deux des trois orbitales $2p$ sont combinées, la dernière orbitale $2p$ restant inchangée (Figure 1.4). Les trois orbitales sp^2 ainsi créées forment un angle de 120° entre elles alors que l'orbitale $2p$ non modifiée est perpendiculaire au plan des trois orbitales sp^2 .

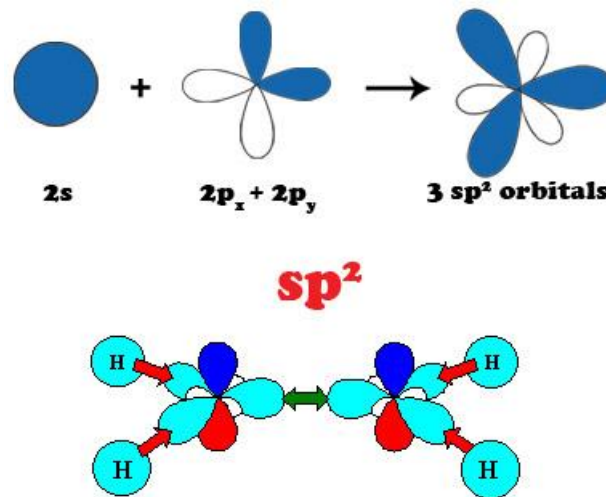


Fig. 1.4: Représentation des orbitales sp^2 du carbone [2]

Le graphite est constitué de plans de graphène formés par les structures hexagonales des atomes de carbone. L'obtention de la troisième dimension résulte de l'empilement de ces plans. Le graphite peut être de type hexagonal ou rhomboédrique avec une distance entre deux atomes de carbone de $1.42 \text{ \AA}$ au sein d'un plan de graphène et un espacement entre deux plans de $3.35 \text{ \AA}$ (Figure 1.5).

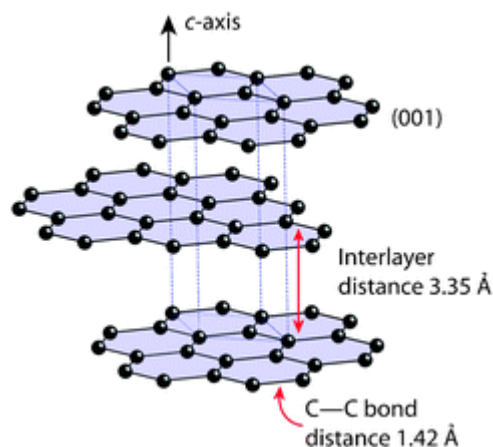


Fig. 1.5: Représentation de l'arrangement atomique dans le graphite hexagonal [4]

Deux autres structures possédant une base graphitique existent également: les fibres de carbone et le carbone amorphe. Les fibres de carbone sont également constituées d'un empilement de plans de graphène mais dont le rapport longueur/largeur est largement favorable au premier (Figure 1.6) et dont l'arrangement des plans de graphène est dépendant de la nature du catalyseur utilisé. Le carbone amorphe est un assemblage d'atomes de carbone présentant localement un arrangement graphitique mais pour lequel aucune structuration à grande échelle n'est observée.

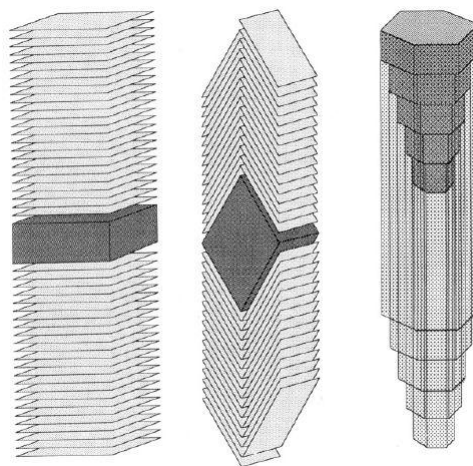


Fig. 1.6: Représentation de la structure des fibres de carbone (la zone sombre étant la particule catalytique de départ) [5]

1.1.3 Les polyynes et polycumulènes

Ces molécules linéaires sont constituées de carbones hybridés sp . Pour cela, l'orbitale $2s$ est mélangée avec une orbitale $2p$ tandis que les deux autres orbitales $2p$ demeurent inchangées. Les liaisons entre les atomes sont disposées à 180° l'une de l'autre tandis que les orbitales $2p$ non modifiées sont perpendiculaires à cette liaison et perpendiculaires entre elles (Figure 1.7).

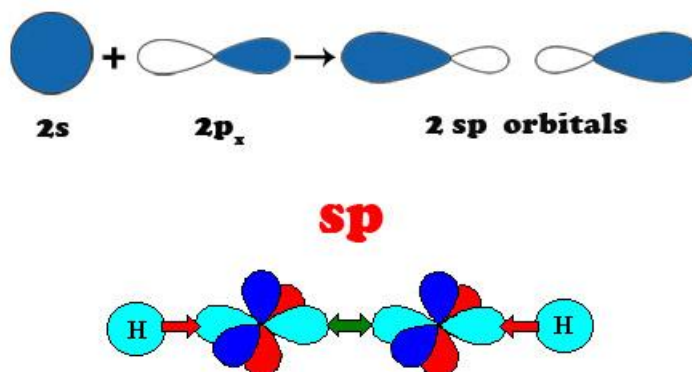


Fig. 1.7: Représentation des orbitales sp du carbone [2]

Bien que prédits théoriquement, les polyynes et les polycumulènes restent toujours sujets à discussions quant à l'obtention de leur forme pure et stable. Pour ceux déjà synthétisés, il s'agit de solides isolants électriques [6] (Figure 1.8).

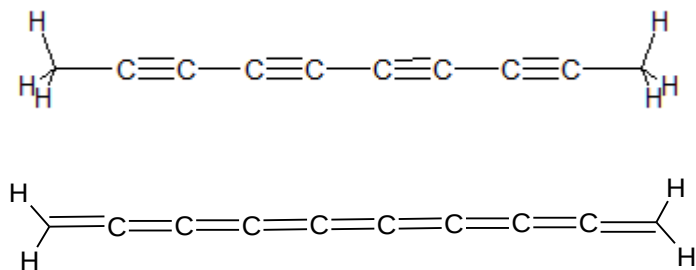


Fig. 1.8: Représentation des formes limites des polyyynes

1.1.4 Les fullerènes

En 1985, une nouvelle forme allotropique, le buckminsterfullerène ou C_{60} (Figure 1.1), est décrite par H. Kroto *et al* [7] et, en 1990, elle est produite en quantité importante par la technique de l'arc électrique [8]. Cette découverte a ouvert la voie à une nouvelle famille de composés carbonés: les fullerènes. Cette famille s'étoffera avec la découverte de fullerènes plus grands tels que le C_{70} , le C_{78} , le C_{84} , le C_x . Tous ces fullerènes répondent au théorème d'Euler selon la formule:

$$3n_3 + 2n_4 + n_5 - n_7 - 2n_8 - 3n_9 = 12$$

où n_i représente le nombre de cycles comportant i côtés.

Toutefois, il faut noter que l'hybridation du carbone au sein de ces structures n'est pas un nombre entier mais présente une valeur intermédiaire entre sp^2 et sp^3 . Ceci résulte de la courbure nécessaire à la fermeture de la molécule sur elle-même.

Nous pouvons également inclure, dans la famille des fullerènes, les oignons fulleréniques qui résultent de l'emboîtement concentrique de fullerènes.

Au-delà d'une certaine taille, les fullerènes n'adoptent plus une géométrie ellipsoïdale mais bien une géométrie cylindrique. Ils sont alors appelés nanotubes de carbone.

1.2 LES NANOTUBES DE CARBONE (CNTs)

1.2.1 Introduction

En 1991, S. Iijima [9] décrit la présence de structures tubulaires dans ses échantillons fulleréniques synthétisés par arc électrique: les nanotubes de carbone (CNTs) viennent d'être mis en évidence même s'ils ont déjà été observés par L. V. Radushkevich [10] (1952) et par M. Endo [11] (1976). Toutefois, ces deux équipes ne semblent pas avoir perçu la nature exacte de ce qu'ils observaient et n'ont pas décrit les nanotubes en tant que tels.

Un nanotube parfait est défini comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, fermé aux deux extrémités par une calotte fullerénique et dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre.

Dans la famille des nanotubes de carbone, nous pouvons distinguer deux grands groupes: les nanotubes monoparois (1.2.2), d'une part, et les nanotubes multiparois (1.2.3), d'autre part. Un nanotube est dit monoparoi s'il n'est constitué que d'un seul tubule et multiparoi s'il est constitué de plusieurs feuillets graphitiques enroulés autour d'un même axe.

1.2.2 Structure des nanotubes monoparois (SWNTs)

Le nanotube monoparoi est décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. L'enroulement du feuillet de graphène est généralement défini par un couple d'indices (n,m) , appelés indices d'Hamada [12] (Figure 1.9).

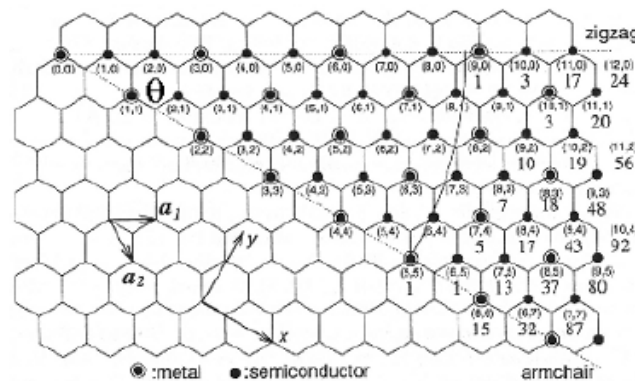


Fig. 1.9: Représentation d'un plan de graphène et des enroulements possibles suivant les indices d'Hamada [1]

Une autre manière de caractériser l'enroulement du plan de graphène est d'utiliser le rayon et l'hélicité (ou chiralité). L'angle chiral est par définition le plus petit angle que fait l'axe du tube avec les liaisons carbone-carbone.

Un nanotube sera dit "armchair" si les indices n et m sont égaux et différents de zéro. Les hexagones formant le tubule sont placés de telle façon que leurs deux côtés parallèles soient "perpendiculaires" à l'axe du tube. Son hélicité sera par définition de 30° (Figure 1.10a).

Un tube sera dit "zigzag" lorsque les indices sont tels que m est égal à zéro. Nous avons donc un nanotube avec les indices $(n,0)$. Dans ce cas, les hexagones ont leurs côtés parallèles dans une direction parallèle à l'axe du tube. Son hélicité sera de 0° (Figure 1.10b).

Le troisième type de nanotube est dit "chiral" c'est-à-dire qu'il est représenté par un couple d'entiers (n,m) où n et m sont différents et non nuls. Ces tubules ne possèdent ni plan, ni centre de symétrie (Figure 1.10c) et comprennent tous les tubes autres que les tubules "armchair" et "zigzag". L'hélicité du tube sera comprise entre 0 et 30° .

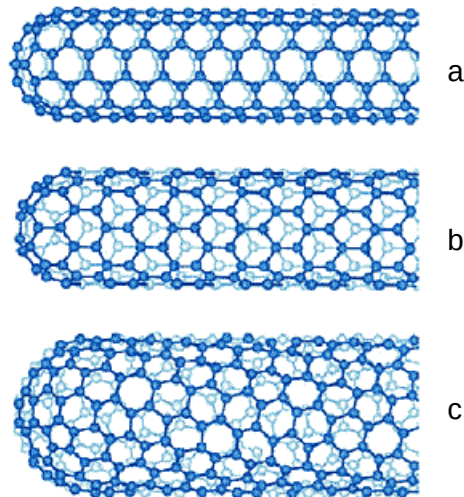


Fig. 1.10: Représentation schématique des trois types de tubules
a) "armchair", b) "zigzag", c) "chiral" [1]

Un autre intérêt des indices d'Hamada est de pouvoir calculer le rayon r du tubule par la formule:

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

où a est la longueur de liaison carbone-carbone (1.42 Å).

1.2.3 Structure des nanotubes multiparois (MWNTs)

Un nanotube sera dit multiparoi s'il est constitué de plusieurs feuillets graphitiques enroulés autour d'un même axe (Figure 1.11). La distance inter-tubules est de 3.44 Å, ce qui est proche de l'espacement entre deux plans de graphène dans le graphite.

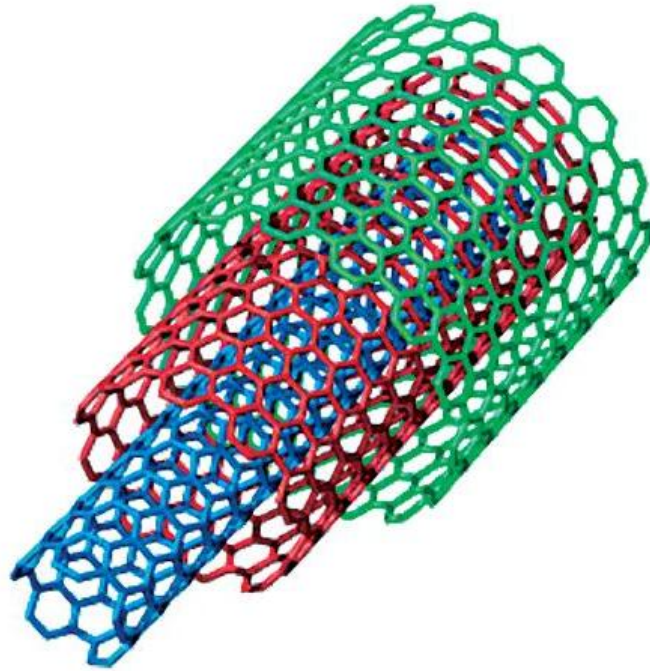


Fig. 1.11: Représentation d'un nanotube multiparoi [13]

Il faut noter qu'il n'y a pas d'arrangement particulier entre les couches cylindriques individuelles formant le nanotube multiparoi. Typiquement, ce type de tube sera composé d'un mélange de tubules de différentes chiralités. De plus, il a été montré [14] que différents degrés de chiralité étaient nécessaires pour obtenir les empilements les plus stables entre les tubules successifs.

1.3 LES MÉTHODES DE SYNTHÈSE

Les méthodes de synthèse des nanotubes peuvent se diviser en deux grandes catégories: les méthodes dites physiques et les méthodes dites chimiques.

Les méthodes physiques, également appelées méthodes à haute température, sont basées sur la sublimation du graphite sous atmosphère inerte suivie par d'une recondensation du carbone dans la partie froide de l'appareillage. Pour y parvenir, les températures atteintes à l'endroit de la réaction sont de l'ordre de 3 000 °C. Les deux méthodes les plus courantes sont l'arc électrique (1.3.1) et l'ablation laser (1.3.2).

1.3.1 L'arc électrique

Cette méthode apparue pour la production de fibres de carbone [15] et qui a permis la découverte des fullerènes [7] a pu être appliquée aux nanotubes. Parmi les méthodes à haute température, c'est celle-ci qui est la plus couramment utilisée [16].

Le principe de cette méthode repose sur la création d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite sous une atmosphère d'argon ou d'hélium. L'appareillage nécessaire est représenté à la Figure 1.12. Il se compose d'une enceinte remplie de gaz inerte et refroidie à l'eau, d'un générateur, d'une électrode fixe (la cathode) et d'une électrode mobile (l'anode).

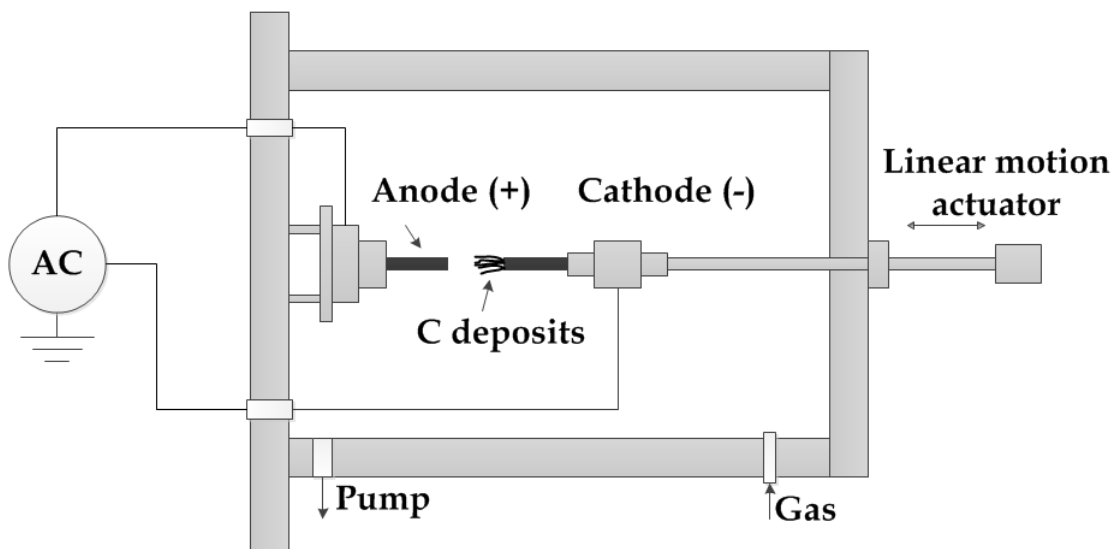


Fig. 1.12: Schéma de l'appareillage utilisé pour la synthèse par arc électrique [17]

Lorsque les électrodes sont à faible distance l'une de l'autre, un arc électrique se crée, entraînant la formation d'un plasma entre les deux électrodes et permettant la sublimation du carbone. Lors de ce processus, l'anode est progressivement consommée. Pour pallier cette consommation et maintenir une distance constante entre les électrodes, l'anode doit être constamment déplacée. La synthèse de nanotubes par cette méthode peut se faire par évaporation du graphite seul [9] pour produire des nanotubes multiparois. Il est aussi possible de procéder à une co-évaporation de graphite et de métaux tels que le cobalt, le nickel, le fer ou des catalyseurs bimétalliques comme par exemple: Co/Fe, Co/Ni, Ni/Y, ... [18]. Cette co-évaporation entraîne la production de nanotubes monoparois principalement.

1.3.2 L'ablation laser

Cette seconde technique consiste en la sublimation d'une pastille de graphite sous atmosphère inerte à l'aide d'un laser. L'appareillage nécessaire est schématisé à la Figure 1.13. Il comprend un four chauffé à 1 200 °C, un réacteur en quartz rempli d'un gaz inerte (argon), un faisceau laser, une cible en graphite et un collecteur en cuivre refroidi par de l'eau.

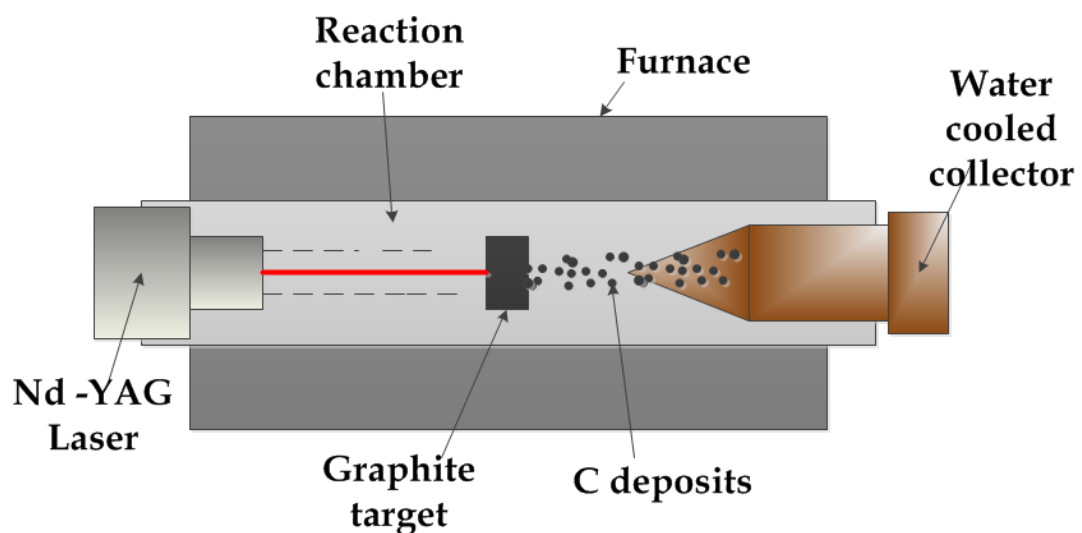


Fig. 1.13: Schéma de l'appareillage utilisé pour la synthèse par ablation laser [17]

Le faisceau laser vaporise le graphite en balayant sa surface de manière à maintenir une face plane et uniforme. Les espèces carbonées ainsi vaporisées sont entraînées par le flux de gaz vers le collecteur où elles se déposent.

Ce schéma de base peut être amélioré de deux façons. La première consiste à utiliser un deuxième laser en complément du premier afin de détruire les gros agrégats qui peuvent se former lors de la vaporisation de la cible. La deuxième consiste à placer un disque métallique face à la cible de graphite et à irradier les deux cibles à l'aide du laser. Ce disque métallique est composé d'un métal actif dans la synthèse des nanotubes. Nous pouvons citer, par exemple, le cobalt, le nickel ou un alliage à base de l'un de ces deux métaux [19]. L'adjonction de ces catalyseurs métalliques conduit à la production de nanotubes monoparois alors que l'ablation du graphite seul donne des nanotubes multiparois [20]. Dans les meilleures conditions, Thess *et al* [21] parviennent à synthétiser environ 1 gramme de nanotubes par jour.

La principale méthode de synthèse par voie chimique est la décomposition catalytique d'hydrocarbures. Elle sera largement décrite au point 1.3.3. Néanmoins, il existe d'autres méthodes chimiques de synthèse des nanotubes de carbone mais beaucoup moins utilisées. Nous pouvons citer, à titre d'exemple et sans les développer dans cette thèse, la synthèse par électrolyse [22] et la production de nanotubes dans une flamme d'hydrocarbures [23].

1.3.3 La décomposition catalytique d'hydrocarbures (CCVD)

Cette méthode consiste en la décomposition d'un hydrocarbure sur un catalyseur métallique à une température comprise entre 400 et 1 000 °C. Elle peut être subdivisée en deux catégories: la première est l'utilisation de catalyseurs dits "flottants" où la réaction se produit en phase gazeuse à partir de précurseurs organométalliques. La deuxième utilise des catalyseurs supportés.

Dans la méthode des catalyseurs "flottants", le catalyseur organométallique, un métallocène ou un complexe métallique carbonylé, typiquement $\text{Fe}(\text{CO})_5$, est pyrolysé en présence d'hydrocarbures sous atmosphère inerte. Le procédé "HiPco" est la méthode la plus couramment utilisée impliquant les catalyseurs "flottants". Celle-ci consiste en la dismutation du monoxyde de carbone à haute température et haute pression sur un catalyseur de fer généré à partir de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ selon l'équation: $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}_{\text{CNTs}}$ [24].

L'appareillage de synthèse est schématisé à la Figure 1.14. Il comprend deux fours, un système d'admission des gaz et finalement un système de pièges pour capter tout ce qui n'aurait pas réagi.

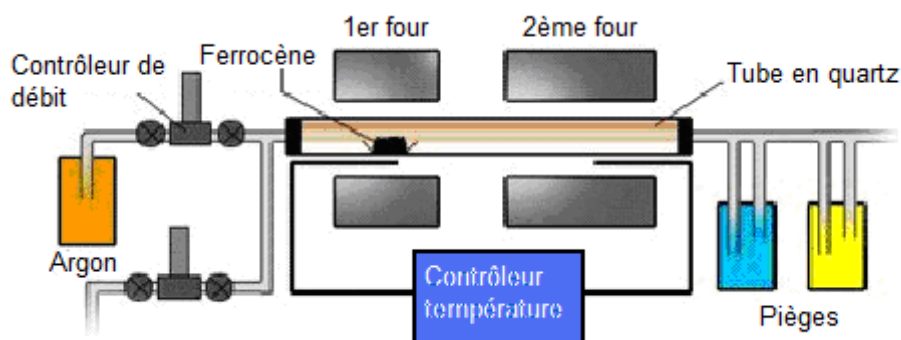


Fig. 1.14: Schéma de l'appareillage utilisé pour la synthèse par catalyseurs "flottants" [25]

Dans le premier four, le précurseur est vaporisé à température relativement basse (200-400 °C). Les vapeurs de métallocène formées sont entraînées par le flux gazeux dans le deuxième four où la température est comprise entre 900 et 1 200 °C. C'est dans ce deuxième four que la synthèse des nanotubes se réalise.

Dans le cas des catalyseurs supportés, le catalyseur est dispersé au sein d'un support inerte. Le tout est introduit dans un four où l'hydrocarbure est décomposé à haute température. L'appareillage utilisé est schématisé à la Figure 1.15. Il comprend un four, un système d'admission des gaz permettant le contrôle du débit et de la nature des gaz utilisés et, finalement, un système de pièges pour emprisonner tout ce qui n'aurait pas réagi.

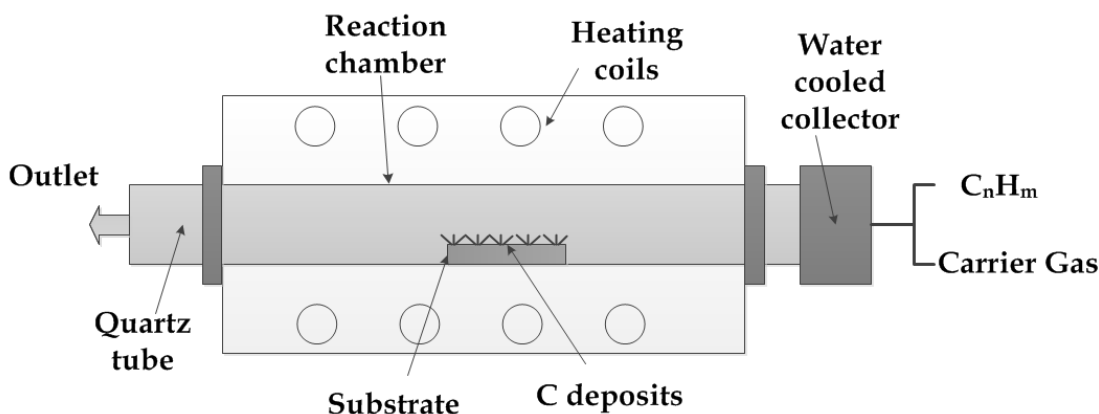


Fig. 1.15: Schéma de l'appareillage utilisé pour la synthèse par catalyseurs "supportés" [17]

Cette méthode étant celle qui a été employée dans le cadre de cette thèse, il convient de la détailler quelque peu. Typiquement, l'hydrocarbure utilisé est un gaz: méthane [26], éthylène [27] ou monoxyde de carbone [24, 28]. Mais certains chercheurs utilisent aussi un liquide comme source de carbone, par exemple, le benzène [29], l'éthanol [30] voire une source solide comme le camphre [31]. A cet hydrocarbure est ajouté un gaz porteur inerte pour la réaction considérée: azote, argon ou hélium.

Le catalyseur est un métal de transition, principalement le fer et le cobalt, déposé sur un support. Celui-ci, en plus de résister aux températures de synthèse, doit être facile à éliminer après la synthèse. Nous pouvons citer l'oxyde de magnésium, les zéolithes, l'alumine, la silice inerte, ...

En ce qui concerne la température de synthèse, elle varie selon la nature de l'hydrocarbure utilisé mais elle est généralement comprise entre 600 et 1 100 °C.

Historiquement, les premiers travaux montrèrent que des nanotubes multiparois pouvaient être synthétisés par cette méthode avec différents catalyseurs [32-33], démontrant son efficacité dans les rendements de synthèse [34]. Ce n'est qu'un peu plus tard que cette méthode a permis de synthétiser des nanotubes comportant très peu de parois [35] et finalement des nanotubes monoparois [36].

1.4 PROPRIÉTÉS DES NANOTUBES

Au départ, l'intérêt pour les nanotubes a été fortement développé par les propriétés prédites par la théorie. Ces propriétés remarquables, que ce soit leurs propriétés électroniques (1.4.1), mécaniques (1.4.2), de stockage (1.4.3) ou leur utilité pour le monde du vivant (1.4.4), sont dues au diamètre très réduit des CNTs par rapport à leur longueur et à la quasi perfection de leur structure, les rendant proches de nanostructures unidimensionnelles.

1.4.1 Propriétés électroniques

Du point de vue de la conduction électrique, les nanotubes peuvent être des conducteurs ou des semi-conducteurs. Un tiers des nanotubes présentent un comportement métallique tandis que les deux autres tiers ont un comportement de semi-conducteurs à bande interdite modérée ($E_g = 0.8 \text{ eV}/d$ où d est le diamètre du tube) [37].

En utilisant les indices d'Hamada définis précédemment, il est possible de décrire les propriétés électroniques des nanotubes [38] de la façon suivante:

- si $n = m$, le nanotube est métallique,
- si $n - m = 3l$ (l étant un entier naturel), le nanotube est semi-conducteur à bande interdite faible,
- si $n - m \neq 3l$, le nanotube est semi-conducteur à bande interdite modérée.

Ces propriétés de conduction des nanotubes en font des candidats intéressants dans le secteur de la nanoélectronique.

1.4.2 Propriétés mécaniques

Concernant les propriétés mécaniques des nanotubes monoparois, un des premiers calculs théoriques estima un module de Young de l'ordre de 5 TPa [39], mais des mesures expérimentales réalisées sur des nanotubes produits par ablation laser donnent un module de Young de 1.25 TPa [40]. D'autres mesures faites sur des nanotubes biparois produits par décomposition catalytique d'hydrocarbures donnent un module de Young de 1 TPa [41]. Cette différence peut s'expliquer par une présence plus importante de défauts dans les nanotubes produits par la réaction catalytique.

Malgré ces écarts entre les propriétés théoriques et les propriétés réelles, les nanotubes sont tout de même six fois plus résistants à la rupture que l'acier. Deux autres valeurs peuvent être citées à titre d'exemple: les fibres de carbone produites par décomposition d'hydrocarbures ont une valeur moyenne de 0.68 TPa [42] tandis qu'un plan de graphite a un module de Young de l'ordre de 1 TPa [43]. Les nanotubes, grâce à leur module de Young très élevé, sont sans nul doute un matériau de renforcement idéal pour des composites. En plus du cas des polymères composites, leur utilisation comme charges de renforcement est très variée. Par exemple, la société canadienne Garrison Bespoke a créé un costume "pare-balles" dont le textile est renforcé par des nanotubes de carbone.

1.4.3 Propriétés de stockage

Le stockage de l'hydrogène au sein des nanotubes de carbone a fait l'objet de nombreuses recherches durant plusieurs années. Jusqu'à présent, la meilleure valeur d'adsorption est de 4.2 % en masse [44] à une température de 27°C et sous une pression de 10 MPa. Les mêmes auteurs rapportent qu'environ 80 % de l'hydrogène sont relâchés à température ambiante. Pour des nanotubes monoparois, des calculs théoriques [45] donnent une valeur d'adsorption de 0.79 % en masse.

Les valeurs citées dans la littérature varient fortement suivant la pureté de l'échantillon, la méthode de mesure utilisée, ... Toutefois, ils représentent un matériau très intéressant dans le stockage de l'hydrogène.

1.4.4 Propriétés intéressantes pour le monde du vivant

Un certain nombre d'études [46,47] ont mis en évidence un biomimétisme entre la structure des nanotubes de carbone et la structure du collagène, composant principal de la matrice osseuse. Il a été prouvé que les nanotubes de carbone étaient un bon matériau pour le renfort de prothèse s'ils sont préalablement recouverts d'une couche d'hydroxyapatite [48].

Une autre application possible est de se servir des nanotubes comme vecteur de médicaments par remplissage de leur canal central avec des molécules hydrophobes d'intérêt [49-50].

Il faut toutefois noter que l'intérêt biologique des nanotubes est encore grandement confiné dans le domaine universitaire en raison de la cytotoxicité potentielle des nanotubes de carbone [51].

1.5 LA FONCTIONNALISATION DES NANOTUBES

Certaines utilisations des nanotubes de carbone décrites ci-dessus requièrent leur emploi sans modifications particulières après leur synthèse. Toutefois, pour une grande partie des applications, notamment dans le domaine des composites, une étape de fonctionnalisation est souvent requise. Dans cette section, les principales méthodes de fonctionnalisation des nanotubes seront décrites.

1.5.1 La fonctionnalisation non covalente

Bien que la fonctionnalisation covalente (1.5.2) soit une manière très commode de fonctionnalisation des nanotubes de carbone, elle a le gros désavantage de modifier en surface la structure graphitique des nanotubes en brisant l'aromaticité des plans de graphène. Cette modification entraîne dès lors une perte ou une diminution des propriétés des nanotubes; en particulier des propriétés électriques. Afin de contourner cet inconvénient, il est possible d'avoir recours à la fonctionnalisation non covalente. Celle-ci se base en effet uniquement sur les interactions physico-chimiques entre les nanotubes et les molécules adsorbées sans création d'un lien chimique.

Nous distinguons les grandes catégories suivantes:

- l'emploi de molécules possédant une structure polyaromatique plane dont les plus courantes sont le pyrène et ses dérivés [52,53],
- l'enrobage par des polymères tels que le poly(styrène sulfonate) [54] ou la polyvinylpyrrolidone [55],
- l'enrobage par des molécules biologiques comme l'ADN [56],
- l'emploi de surfactants qui a l'avantage de pouvoir disperser les nanotubes dans les solvants polaires ou compatibles [57].

Enfin, et bien que ce ne soit pas une fonctionnalisation proprement dite, le remplissage du canal central des nanotubes est souvent associé à la fonctionnalisation non covalente. Ce remplissage peut être fait soit avec des métaux [58], des sels de métaux [59] ou des molécules hydrophobes [51].

1.5.2 La fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente est la méthode la plus employée pour modifier les nanotubes de carbone. Celle-ci consiste à greffer un groupement fonctionnel d'intérêt de manière covalente à la surface du nanotube. La réactivité chimique des parois des nanotubes peut être comparée à celle des hydrocarbures polyaromatiques, et donc qu'il est souvent nécessaire de recourir à des réactifs relativement puissants pour assurer la fonctionnalisation voulue.

Rappelons que les extrémités des nanotubes sont plus réactives que les parois proprement dites suite à leur forte courbure. De même, les défauts structuraux inhérents à certaines méthodes de synthèse (en particulier la CCVD) sont des sites préférentiels pour la fonctionnalisation.

Les réactions utilisées pour la fonctionnalisation covalente sont souvent des réactions de chimie organique typiques des aromatiques dont les protocoles expérimentaux ont parfois été adaptés afin de surmonter la faible réactivité relative des nanotubes.

Nous pouvons distinguer les grandes voies suivantes:

- l'oxydation qui est de loin la méthode la plus couramment utilisée et qui sera détaillée au point 1.5.3,
- le greffage d'un bromomalonate par la réaction de Bingel [60],
- le greffage de carbènes [61] ou de nitrènes [62],
- la réaction de Diels-Alder [63],
- les réactions d'addition 1,3 dipolaires [64],
- le greffage de diazoniums [65,66],
- l'halogénéation par réaction entre les nanotubes et du fluor gazeux à chaud [67] ou dans le brome liquide [68],
- la réduction des cycles aromatiques par des métaux alcalins dans l'ammoniac liquide par la méthode de Birch [69] ou de Billups [70] – notons que la réaction de Billups est une des voies commodes pour greffer des chaînes alkyles à la surface des nanotubes.

Une méthode particulière de fonctionnalisation, le ball-milling [71], a également été mise au point pour les nanotubes. Cette technique consiste à broyer mécaniquement les nanotubes sous atmosphère inerte ou réactive. Les radicaux ainsi obtenus peuvent réagir avec une atmosphère réactionnelle contrôlée présente dans l'enceinte du ball-mill. Toutefois, cette méthode a l'inconvénient majeur de raccourcir de façon importante les nanotubes employés.

1.5.3 Les méthodes d'oxydation

Les méthodes d'oxydation représentent une très large part des travaux concernant la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Outre leur facilité relative de mise en œuvre, elles sont aussi un point de départ aisé pour une fonctionnalisation en deux étapes par la modification des groupements oxygénés créés en surface des nanotubes après le traitement oxydatif. En effet, comme nous le verrons au point 1.5.4, la chimie organique des groupements oxygénés s'applique parfaitement aux groupements oxygénés portés par les nanotubes de carbone.

Parmi les méthodes les plus courantes d'oxydation des nanotubes de carbone, nous trouvons:

- l'utilisation d'acides concentrés, principalement l'acide nitrique [72] ou le mélange acide nitrique et acide sulfurique [73],
- le recours à la solution piranha [74], c'est-à-dire un mélange eau oxygénée et acide sulfurique concentré,
- l'oxydation au permanganate de potassium [75],
- l'oxydation sous air à chaud [76],
- l'ozonolyse [77],
- ...

Nous noterons également quelques méthodes plus "originales" telles que le broyage dans de l'hydroxyde de potassium [78] ou l'osmylation qui consiste en l'oxydation par le tétroxyde d'osmium [79].

Bien que la caractérisation des nanotubes soit toujours difficile à cause de leurs propriétés cumulées de corps noirs et de conducteurs, il est communément admis que tous ces traitements conduisent essentiellement à un mélange des différentes fonctions oxygénées organiques avec une prédominance des fonctions alcools, aldéhydes ou cétones et enfin acides carboxyliques [80]. Il faut également noter que les méthodes d'oxydation conduisent au raccourcissement des nanotubes par attaque préférentielle au niveau des extrémités et des défauts des nanotubes qui sont des sites plus réactifs (Figure 1.16).

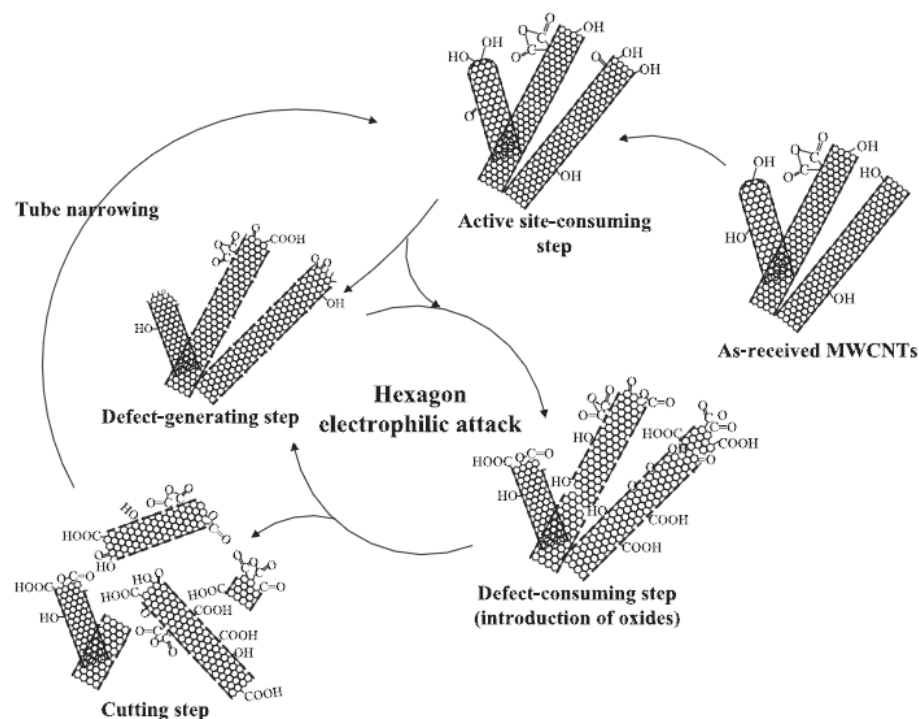


Fig. 1.16: Mécanisme proposé pour expliquer l'oxydation et le raccourcissement des nanotubes de carbone [80]

1.5.4 Les fonctions dérivées des groupements oxygénés des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons indiqué au point précédent, les méthodes d'oxydation conduisent à des fonctions oxygénées en surface des nanotubes. Dès lors, il est possible d'appliquer les acquis de la chimie organique afin de modifier ces fonctions en fonctions dérivées. La littérature rapporte principalement les modifications suivantes:

- la transformation des acides carboxyliques en chlorure d'acide [81],
- la réaction d'estérification qui consiste à coupler un alcool avec un acide carboxylique [82]. Généralement, l'alcool sera ajouté et la réaction se fera sur l'acide carboxylique porté par le nanotube,
- la réaction d'amidation entre un acide carboxylique présent sur le nanotube et une amine [83],
- enfin, la modification des groupements alcools peut également se faire via la réaction de silanisation [84].

Un tableau général reprenant une liste non-exhaustive de fonctionnalisation et d'applications correspondantes est repris au Tableau 1.1.

Méthode	Fonctions obtenues	Application	Référence
Physisorption	β -cyclodextrine	Senseur à shikonine (anti-inflammatoire et anti-tumoral)	[85]
Oxydation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) puis adsorption de nanoparticules	Nanoparticules d'or, de platine et de palladium	Senseur à glucose	[86]
Incorporation directe	Pas de fonctionnalisation	Renforcement d'une matrice de cuivre	[87]
Oxydation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) puis adsorption de nanoparticules	Nanoparticules de cuivre	Renforcement de métaux	[88]
Oxydation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) puis chlorosilanisation	Réseau siloxane avec groupement vinyl terminal	Renforcement d'une matrice de Sylgard 184®	[89]
Oxydation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) et fluoration	Acides carboxyliques et fluor	Renforcement d'une matrice époxyde	[90]
Oxydation ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$) puis amidation avec du M-xylylènediamine	Amine terminale	Renforcement d'une matrice époxyde	[91]
Cycloaddition 1,3-dipolaire puis immobilisation de peptides	Peptides typiques du FDMV (foot-and-mouth disease virus)	Détection médicale	[92]
Oxydation puis silanisation	Chaines carbonées	Renforcement de matrices polymères (Brevet TOTAL)	[93]
Pas de fonctionnalisation (incorporation directe dans le polymère)	Néant	Peinture antifouling pour milieu marin (Brevet Nanocyl)	[94]

Tableau 1.1: Aperçu non exhaustif des domaines d'applications des nanotubes

2 OBJECTIFS DE LA THÈSE

Le contrôle de la chimie au niveau de la surface des nanotubes est toujours une étape difficile et pourtant cruciale pour bon nombre d'applications, notamment l'incorporation dans des matrices polymères. Le but de cette thèse est de mettre au point et d'optimiser le greffage, à la surface de nanotubes de carbone oxydés, de molécules dont le groupement ancreur contient au moins une liaison Si-H en vue d'obtenir une liaison Si-O-C_{NT} (Figure 2.1).

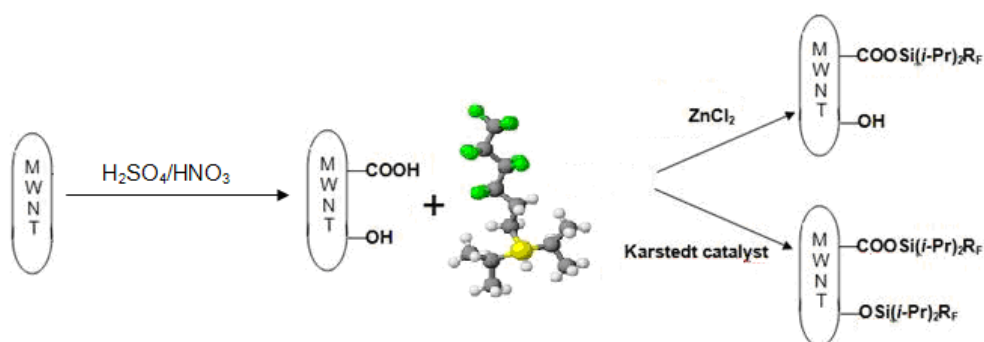


Fig. 2.1: Schéma du processus de fonctionnalisation des nanotubes

Dans une deuxième étape, le but est d'incorporer les nanotubes dans un polymère de type silicone réticulé, à savoir le Sylgard 184®. Cette incorporation pourra se faire en utilisant l'expérience acquise dans la première partie de cette thèse pour créer un lien covalent entre le polymère et les nanotubes oxydés (Figure 2.2).

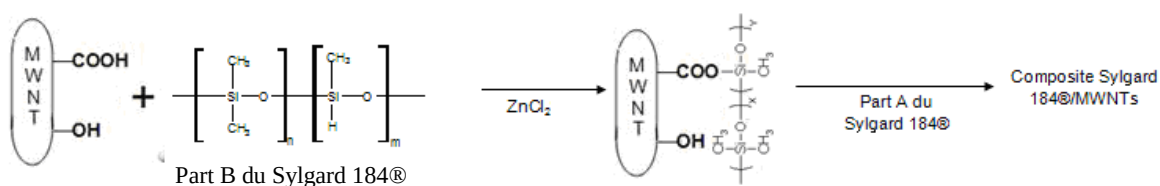


Fig. 2.2: Schéma de la réalisation d'un composite Sylgard 184®/nanotubes oxydés

De plus, la caractérisation des nanotubes bruts, oxydés et fonctionnalisés se fera également sur la base d'une étude de solubilité dans les solvants. Cette technique récente, basée sur le système des paramètres de solubilité de Hansen (HSP), permet une caractérisation à l'échelle macroscopique des modifications microscopiques obtenues par la fonctionnalisation.

Parallèlement à ce greffage sur des nanotubes, les molécules seront également greffées sur des substrats d'acier inoxydable préalablement modifiés avec des acides phosphoniques terminés par des groupements oxygénés semblables à ceux qui sont créés à la surface des nanotubes par le traitement oxydatif (Figure 2.3).

Outre l'extension du greffage à un nouveau type de surface, cette étude comparative entre les nanotubes et les substrats d'acier inoxydable devrait permettre un meilleur suivi de la réaction de couplage entre les groupements oxygénés et les hydrosilanes et devrait étayer les conclusions tirées des expériences menées sur les nanotubes de carbone.

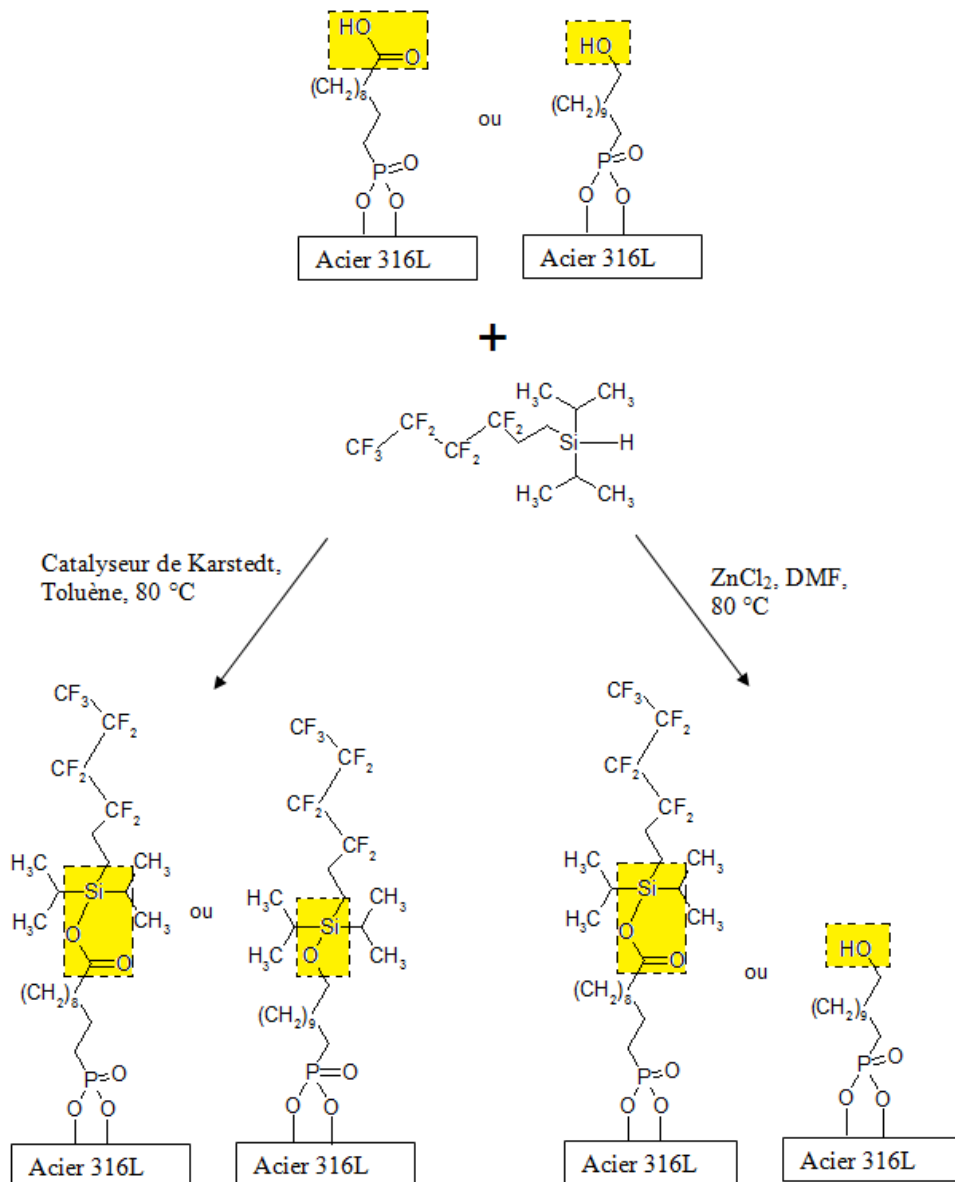


Fig. 2.3: Schéma du processus de fonctionnalisation des surfaces d'acier

3 HYDROSILANISATION DES NANOTUBES DE CARBONE

Ce chapitre est consacré à l'objectif principal de la thèse: la fonctionnalisation des nanotubes de carbone par les hydrosilanes. Après un rappel de ce qui est rapporté dans la littérature à propos de la silanisation (3.1), nous passerons à la synthèse (3.2) et à l'oxydation des nanotubes (3.3) avant d'étudier leur comportement réactionnel avec un hydrosilane perfluoré modèle en présence de chlorure de zinc (3.4) ou du catalyseur de Karstedt (3.5). Les protocoles expérimentaux ainsi mis au point seront alors transposés à deux autres hydrosilanes (3.6). Enfin, l'irradiation infrarouge sera explorée comme méthode alternative et originale de chauffage [95] ouvrant une nouvelle approche de fonctionnalisation des nanotubes de carbone (3.7).

3.1 SILANISATION ET SILYLATION

La partie importante de cette thèse étant consacrée à la modification des nanotubes par des molécules dont le groupement réactif comportera au moins un atome de silicium, il est dès lors nécessaire d'inventorier ce qui se fait dans ce domaine non seulement au niveau des nanotubes (3.1.2) mais également, dans un survol rapide, au niveau de la chimie organique (3.1.1). En effet, les réactions impliquant des molécules dont le groupement réactif contient un atome de silicium sont nombreuses et la plupart d'entre elles sont applicables au cas particulier des nanotubes de carbone.

3.1.1 La réactivité des hydrosilanes en chimie organique

Les réactions d'hydrosilylation, c'est-à-dire la création d'une liaison Si-C à partir d'une double liaison et d'un hydrosilane, sont généralement catalysées par un complexe au platine. Les deux complexes les plus utilisés sont le catalyseur de Speier qui est de l'acide chloroplatinique ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) [96] ou le catalyseur de Karstedt qui est un complexe de platine (0) coordonné par du 1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (Figure 3.1). Nous noterons que le catalyseur de Karstedt est le plus utilisé actuellement car, d'un point de vue mécanistique, la première étape d'hydrosilylation catalytique est une addition oxydative de l'hydrosilane sur l'atome de platine, réaction favorisée par un bas étage d'oxydation (0 pour le catalyseur de Karstedt et +4 pour H_2PtCl_6).

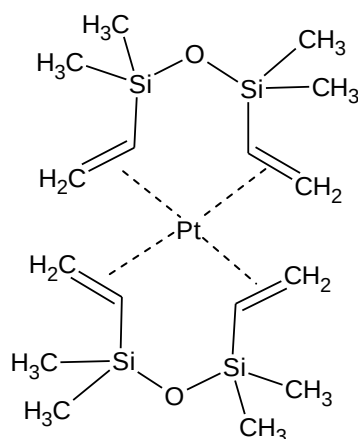


Fig 3.1: Formule développée du catalyseur de Karstedt

Concernant les réactions d'hydrosilisation, c'est-à-dire les transformations des fonctions oxygénées par la création d'un lien Si–O–C, les catalyseurs et les conditions relevés dans la littérature varient fortement selon le groupement oxygéné réactionnel de départ.

Pour les acides carboxyliques, les principaux catalyseurs sont:

- le tris(pentafluorophenyl)borane [97],
- le diacétate de palladium (Pd(OAc)₂) [98],
- le chlorure de zinc [99],

Toutes les réactions entre un acide carboxylique et un hydrosilane conduisent à la formation d'un silylester dont la formule générale est R–C(O)–O–SiR_{1,2,3}.

Pour les alcools, la littérature rapporte principalement l'utilisation de:

- tris(pentafluorophenyl)borane qui n'est pas un catalyseur spécifique des fonctions acides carboxyliques [100],
- complexes au ruthénium tels que [RuCl₂(p-cymène)]₂ [101] ou Ru₃(CO)₁₂ [102],

Toutes ces réactions catalysées conduisent à la formation d'un silyléther dont la formule générale est R–C–O–SiR_{1,2,3}.

Enfin, pour les réactions entre les cétones et les hydrosilanes, ce sont surtout des complexes de rhodium qui sont employés tels que RhCl(PPh)₃ [103].

3.1.2 La réactivité des silanes avec les nanotubes

Concernant la réactivité entre les nanotubes de carbone et des molécules dont le groupe réactif comporte un atome de silicium, les travaux sont relativement restreints comparativement à d'autres voies de fonctionnalisation. La première tentative fait intervenir la réaction entre un groupe triméthoxysilane et des nanotubes multiparois oxydés [104]. D'autres groupes [105,106] ont alors rapporté l'utilisation d'alkoxysilanes (méthoxy- ou éthoxy-) comme molécules d'intérêt pour une préfonctionnalisation des tubes en vue d'une modification ultérieure.

Le laboratoire CES (Chimie et Electrochimie des Surfaces) a pour sa part développé un savoir-faire particulier dans ce domaine en partant de chlorosilanes. Après avoir démontré la faisabilité du couplage entre des nanotubes oxydés et un trichlorosilane fluoré [94], le protocole expérimental a été adapté en vue de greffer un trichlorosilane porteur d'une double liaison terminale (7-octényltrichlorosilane) et d'incorporer les nanotubes obtenus dans un polymère de type silicone réticulé tel que le Sylgard 184® [107].

Enfin, il faut noter qu'une seule publication rapporte la silylation des nanotubes [108] à partir du triméthoxysilane $((\text{H}_3\text{CO})_3\text{Si}-\text{H})$ ou de l'hexaphényldisilane $((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$. Il faut mentionner que cette approche recourt à une chimie organique délicate puisque les conditions sont telles que ce sont des radicaux qui se greffent à la surface des nanotubes.

Après ce tour d'horizon des réactions impliquant les silanes et les nanotubes, il est judicieux de préciser l'intérêt spécifique des hydrosilanes par rapport aux chloro- et alkoxysilanes déjà rapportés dans la littérature. L'intérêt des hydrosilanes est triple.

Premièrement, d'un point de vue de la réactivité chimique, les hydrosilanes se situent entre les alkoxy- et les chlorosilanes. Si nous prenons comme base de classement la vitesse d'hydrolyse, la séquence suivante est obtenue: chlorosilanes $\gg$ hydrosilanes $>$ alkoxysilanes. En effet, les chlorosilanes s'hydrolysent au moindre contact avec l'eau y compris celle de l'air ambiant. Les hydrosilanes sont stables jusqu'à 100 °C suivant la nature de leur substituants [109] tandis que l'hydrolyse des alkoxysilanes est plus compliquée et doit être provoquée par leur mise en solution aqueuse.

Le deuxième avantage dans le cas d'une éventuelle hydrosilanisation réside dans la nature des sous-produits de réaction. Dans ce cas, le sous-produit formé est de l'hydrogène qui est directement évacué du milieu contrairement à l'alcool ou à l'acide chlorhydrique formés lors de l'emploi d'un alkoxy- ou d'un chlorosilane, respectivement. De plus, d'un point de vue thermodynamique, ce rejet du sous-produit sous forme gazeuse entraîne un déplacement de la réaction vers une réaction plus complète.

Enfin, et même si ce n'est pas nécessairement un facteur majeur dans le cas d'une recherche fondamentale, il faut savoir que le prix des hydrosilanes est généralement moins élevé que celui des méthoxysilanes correspondant.

Pour clore cette introduction, il faut noter que, dans la suite de cette thèse, la réaction d'hydrosilylation sera toujours considérée comme une réaction impliquant un hydrosilane et conduisant à la création d'un lien Si-C. De même, le terme hydrosilanisation fera référence à toute réaction impliquant un hydrosilane et menant à la formation d'une liaison Si-O-C.

Après ce bref survol de la littérature, nous passons maintenant aux étapes préliminaires à la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Il s'agit de la synthèse des nanotubes (3.2) ainsi que l'oxydation de ceux-ci (3.3).

3.2 SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES NANOTUBES

Pour un contrôle complet de toutes les étapes de la fonctionnalisation, nous avons choisi de synthétiser nos propres nanotubes de carbone plutôt que d'utiliser des nanotubes commerciaux. En effet, le laboratoire CES dispose de l'équipement nécessaire à la synthèse par CCVD.

3.2.1 Protocoles expérimentaux

Les nanotubes utilisés au cours de cette thèse ont été synthétisés au sein du laboratoire par la méthode de décomposition catalytique d'hydrocarbures (CCVD). Les protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail pour l'obtention de nanotubes multiparois par CCVD ont été mis au point au laboratoire RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) de l'Université de Namur dirigé, en son temps, par le Professeur J. B.Nagy [110]. Ils sont brièvement rappelés ici.

Les nanotubes sont synthétisés à partir d'un catalyseur à base de nitrate de fer et d'acétate de cobalt supporté sur de l'alumine (2,5 % en masse de chaque métal). 10 g de catalyseur sont dispersés sur une nacelle en quartz placée dans le réacteur. Celui-ci est purgé pendant environ 5 minutes sous un flux d'azote avec un débit de 2 l min^{-1} . Le réacteur est ensuite introduit dans le four préchauffé à $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et maintenu sous le même flux d'azote pendant 10 minutes. Le flux d'azote est alors remplacé par un flux d'éthylène (débit 4 l min^{-1}) pendant 20 minutes. Le flux d'éthylène est alors arrêté et remplacé par de l'azote (débit 2 l min^{-1}). Le réacteur est sorti du four et laissé à refroidir jusqu'à atteindre la température ambiante. Environ 30 g de nanotubes sont obtenus pour un temps de réaction complet d'une heure environ. Afin d'obtenir un lot homogène suffisant de nanotubes, cette synthèse est répétée plusieurs fois et les nanotubes, après caractérisation individuelle des lots (Annexe II), sont mélangés.

Il est connu que les composés contenant une liaison Si-X ($X = \text{H}, \text{OCH}_3, \text{Cl}$) sont capables de se greffer sur des oxydes métalliques [109], il est donc nécessaire de procéder à une étape de purification des nanotubes obtenus afin d'éliminer les résidus catalytiques dont le support en alumine. Cette étape est effectuée dans un autoclave de 100 ml. Environ 2 g de nanotubes bruts de synthèse sont introduits dans un tube en PTFE et légèrement comprimés. 50 ml de NaOH 10 M sont versés par-dessus. L'autoclave est refermé et placé dans une étuve à $160 \text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 6 heures. Un système mécanique placé dans l'étuve permet de maintenir les autoclaves sous agitation constante pendant toute la durée du traitement. Après refroidissement, le résidu est filtré et lavé 3 fois avec 10 ml d'une solution fraîche de NaOH 10 M. Il est ensuite rincé avec de l'eau désionisée jusqu'à l'obtention d'un pH proche de 5 (pH de l'eau désionisée). L'échantillon purifié est alors séché pendant 2 heures à $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette opération est répétée un nombre suffisant de fois afin d'éviter une inhomogénéité de lot entre les nanotubes. En effet, toute différence entre les lots qui serait due au traitement qu'ont subi les nanotubes sera ainsi minimisée par la dispersion d'un lot inhomogène au sein d'un "batch" de taille plus importante.

3.2.2 Caractérisations XPS et microscopique des nanotubes

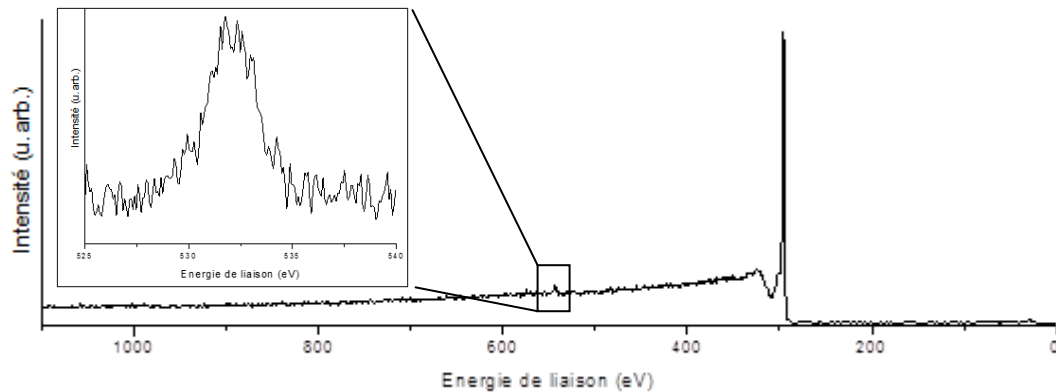


Fig 3.2: Spectre XPS général des nanotubes après purification avec, en encart, un agrandissement de la zone de l'O_{1s}

En comparant les spectres XPS des nanotubes avant et après purification (Annexe II et Figure 3.2), nous constatons l'apparition d'un faible pic à 533 eV qui correspond à l'énergie de liaison typique de l'O_{1s}. Ceci suggère que, durant le traitement de purification, se produit une légère oxydation des nanotubes, l'oxygène ne représentant que 1 % atomique de l'échantillon. Cette quantité d'oxygène ne peut être attribuée à de l'alumine provenant du support catalytique puisqu'aucun des pics caractéristiques de l'aluminium (Al_{2s} à 118 eV et Al_{2p} à 73 eV) n'est visible sur le spectre XPS (Figure 3.2).

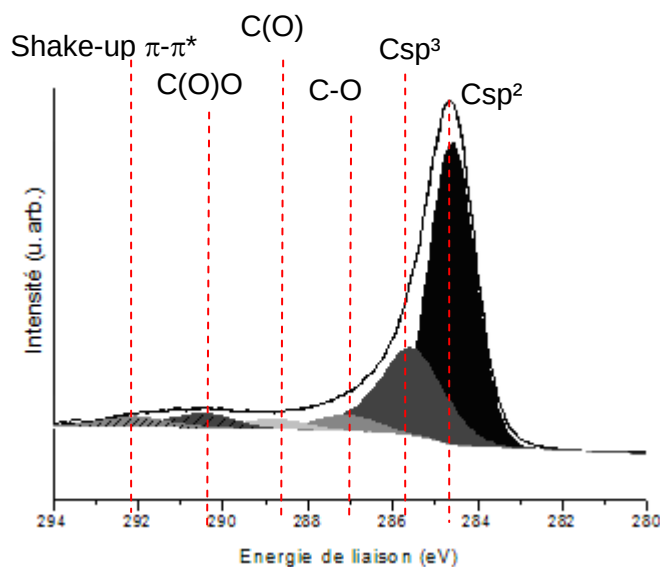


Fig 3.3: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C_{1s} des nanotubes après purification

L'analyse détaillée de la région C_{1s} (Figure 3.3) montre que, malgré le faible taux d'oxygène observé, l'oxydation des nanotubes conduit à la présence, en surface de ces derniers, de tous les groupements oxygénés habituellement observés. En effet, les pics caractéristiques des groupements alcools (287.0 eV), aldéhydes/cétones (288.5 eV) et acides carboxyliques (290.2 eV) sont observés. Le dernier pic, à 292 eV, est appelé shake-up π - π^* et est typique des structures conjuguées de grande taille. Il confirme la présence de larges zones aromatiques au sein du réseau graphitique des nanotubes.

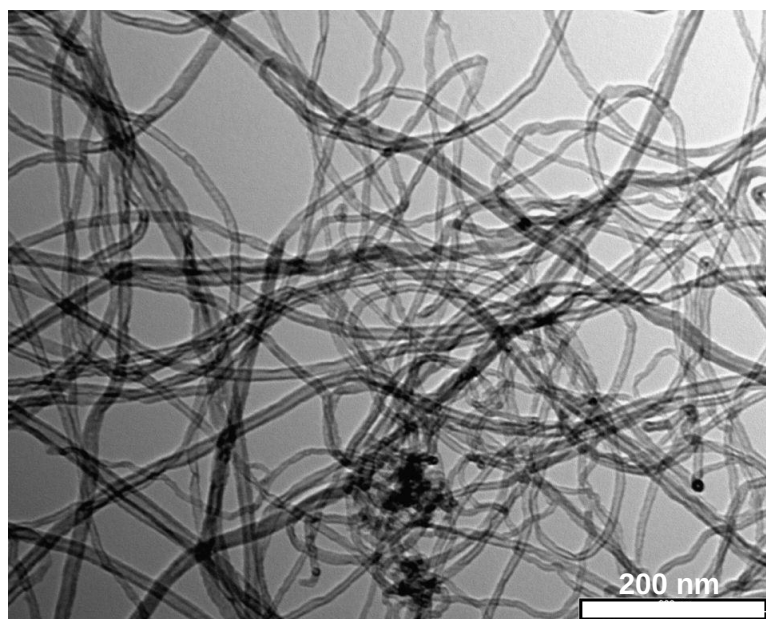


Fig 3.4: Image en microscopie électronique à transmission (TEM) des nanotubes après purification

L'analyse par microscopie à transmission des échantillons (Figure 3.4) nous permet d'obtenir les caractéristiques morphologiques des nanotubes synthétisés. Ceux-ci ont un diamètre moyen de 13 nm [110]; ce qui représente des nanotubes contenant une dizaine de parois. La moitié des nanotubes ont une longueur inférieure à 1 μ m même si les nanotubes de plus de 2.7 μ m représentent près de 10 % des nanotubes mesurés. Concernant la structure graphitique, celle-ci semble d'assez bonne qualité même si des défauts structuraux peuvent être observés (pliures nettes, coudes, ...). Ces nanotubes seront appelés **nanotubes purifiés** ou **nanotubes bruts** (selon qu'ils ont subi une purification ou non) dans la suite de cette thèse.

3.2.3 Etude de solubilité

Les principes de la théorie des paramètres de Hansen et son application aux nanotubes de carbone ainsi que les standards de référence pour la solubilité sont repris à l'Annexe III.

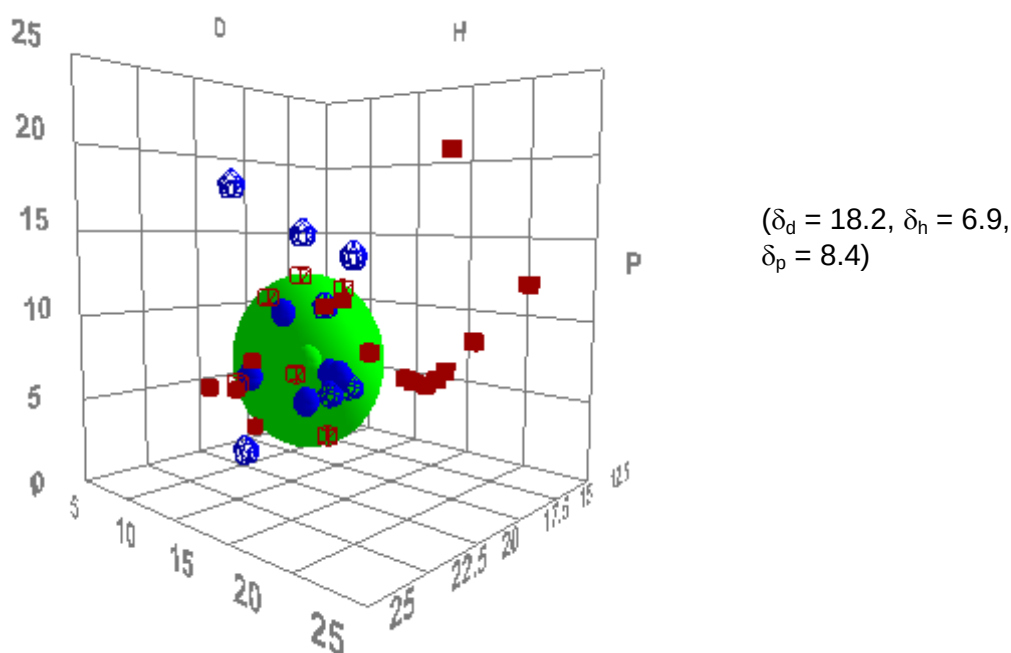


Fig 3.5: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes bruts synthétisés au laboratoire et non purifiés

La sphère de solubilité obtenue pour les nanotubes bruts (Figure 3.5) est comparable à celle obtenue pour d'autres types de nanotubes multiparois non-fonctionnalisés tels que les MWNT7000 de chez Nanocyl [111]. Bien que celle-ci soit bien définie, quatre solvants posent problème car ce sont de bons solvants mais ils sont en dehors de la sphère: le carbonate de propylène, l' ϵ -caprolactone, le DMF et le méthyl-naphtalène (🏠). Ces solvants peuvent être associés à la présence de résidus catalytiques partiellement recouverts de feuillets graphitiques [112] et qui donneraient donc une couleur grise aux surnageants des échantillons de nanotubes bruts.

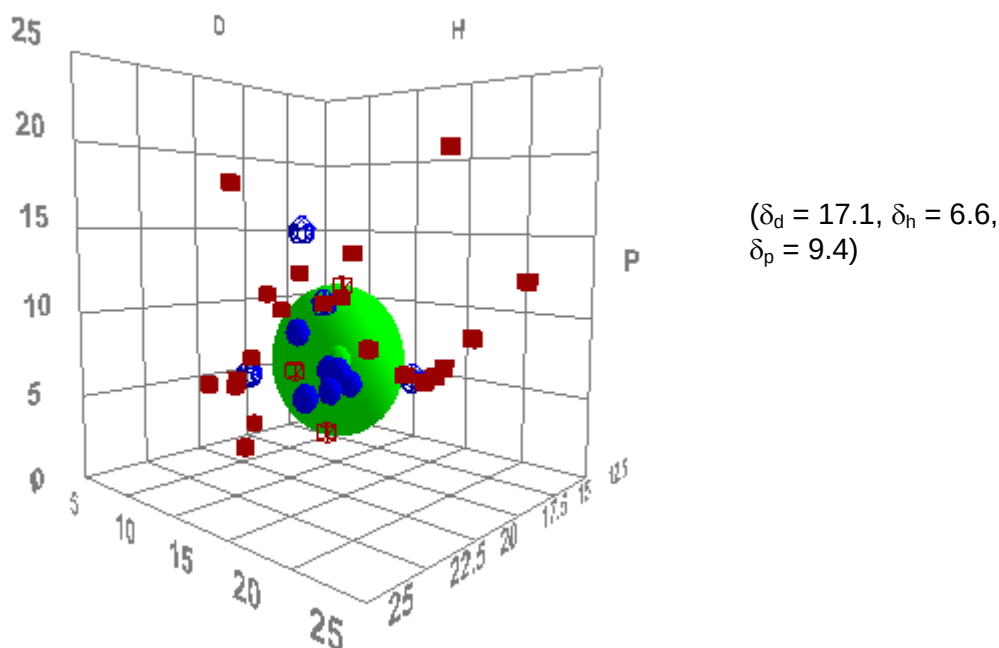


Fig 3.6: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes purifiés

La sphère de solubilité obtenue pour les nanotubes purifiés (Figure 3.6) est semblable à celle des nanotubes bruts tout en étant légèrement déplacée vers les indices des solvants plus polaires. Ce déplacement est dû à la faible oxydation des nanotubes suite au traitement de purification comme déjà mentionné lors de la caractérisation de ces nanotubes. De plus, quatre solvants montrent une solubilité différente entre les nanotubes bruts et les nanotubes purifiés: le carbonate de propylène, l' ϵ -caprolactone, le DMF et le méthyl-naphtalène. Comme déjà indiqué, ces solvants peuvent être associés à la présence de résidus catalytiques partiellement recouverts de feuillets graphitiques [112] à l'origine de la couleur grise présentées par les surnageants des échantillons de nanotubes bruts. Ces résidus étant éliminés suite au traitement de purification, il est donc logique que ces quatre solvants particuliers ne puissent plus rien solubiliser dans les échantillons purifiés.

3.3 OXYDATION ET RÉDUCTION DES NANOTUBES

3.3.1 Protocoles expérimentaux

Pour l'oxydation des nanotubes, la méthode retenue est celle de l'oxydation dans le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ [73]. En effet, cette méthode est de loin la plus fréquemment utilisée dans la littérature. De plus, elle permet un meilleur contrôle relatif de l'homogénéité des échantillons obtenus après le traitement.

En pratique, 1.1 g de nanotubes sont dispersés dans un mélange composé de 66 ml d'acide sulfurique et de 19 ml d'acide nitrique concentrés et agités pendant 2 h à 50 °C. Le mélange est refroidi, filtré et rincé à l'eau désionisée jusqu'à obtention d'un filtrat à pH 5 (pH de l'eau désionisée).

Une précaution supplémentaire est à prendre à cause de la réactivité des silanes vis-à-vis des oxydes métalliques. En effet, il est possible que le processus d'oxydation conduise à la "libération" de résidus catalytiques (en majorité de l'alumine) qui étaient auparavant recouverts par un certain nombre de couches graphitiques et qui n'auraient donc pas été éliminés par le premier traitement de purification. C'est pourquoi une seconde étape de purification telle que déjà décrite à la section 3.2 a été appliquée. Les nanotubes sont ensuite lyophilisés pendant 36 h. En effet, il est impossible de sécher correctement des nanotubes oxydés à l'étuve car des "blocs" denses et très durs de nanotubes sont formés. Ce phénomène est probablement dû à une réticulation des nanotubes par réaction d'estérification entre les différentes fonctions acides carboxyliques et les groupements alcools présents en surface des nanotubes.

L'étape de lyophilisation consiste à disperser de façon homogène une quantité de nanotubes dans de l'eau distillée. La solution est alors congelée dans l'azote liquide puis connectée à un lyophilisateur (Lyovac GT-2E dans notre cas) qui permet de sublimer la glace sous vide. Les nanotubes ainsi récupérés se présentent sous la forme d'une poudre fine et pulvérulente. Ces conditions conduiront à l'obtention des nanotubes qui seront appelés **nanotubes faiblement oxydés** (O_w -MWNTs) dans la suite de cette thèse.

La littérature rapporte que le degré d'oxydation des nanotubes est dépendant de trois facteurs importants: la durée [71], la température [113] et le ratio entre la masse de nanotubes et la quantité d'acides [80]. Afin d'obtenir un lot de nanotubes présentant un degré d'oxydation plus important que celui des O_w-MWNTs, nous avons utilisé les conditions suivantes: oxydation pendant 4 h à 60 °C (toutes les autres conditions, y compris l'étape additionnelle de purification, restant identiques). Cela conduit aux nanotubes qui seront appelés **nanotubes fortement oxydés** (O_s-MWNTs) ci-après.

Enfin, un troisième type de nanotubes sera utilisé afin de vérifier la sélectivité du chlorure de zinc vis-à-vis des fonctions acides carboxyliques. Il s'agit de nanotubes fortement oxydés (O_s-MWNTs) dont les fonctions carboxyliques ont été réduites en groupements hydroxyles. Pour ce faire, 500 mg de nanotubes de carbone multiparois fortement oxydés sont dispersés via la sonication (30 minutes) dans 100 ml de toluène sec sous atmosphère inerte d'argon et maintenus à 0°C dans un bain eau/glace. Un excès de diisobutylaluminium (DIBAL-H) est ajouté goutte à goutte et le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 3 h en le laissant lentement revenir à température ambiante. La solution de nanotubes est ensuite filtrée et rincée avec du toluène, puis dispersée en solution dans l'éthanol dénaturé pendant une nuit pour fournir les fonctions hydroxyles après la protonation. Le mélange est filtré et séché pendant 2 h à 120 °C pour obtenir 0.5 g de "**nanotubes réduits** (R_{ed}-MWNTs)" [89].

3.3.2 Caractérisations spectroscopique et microscopique

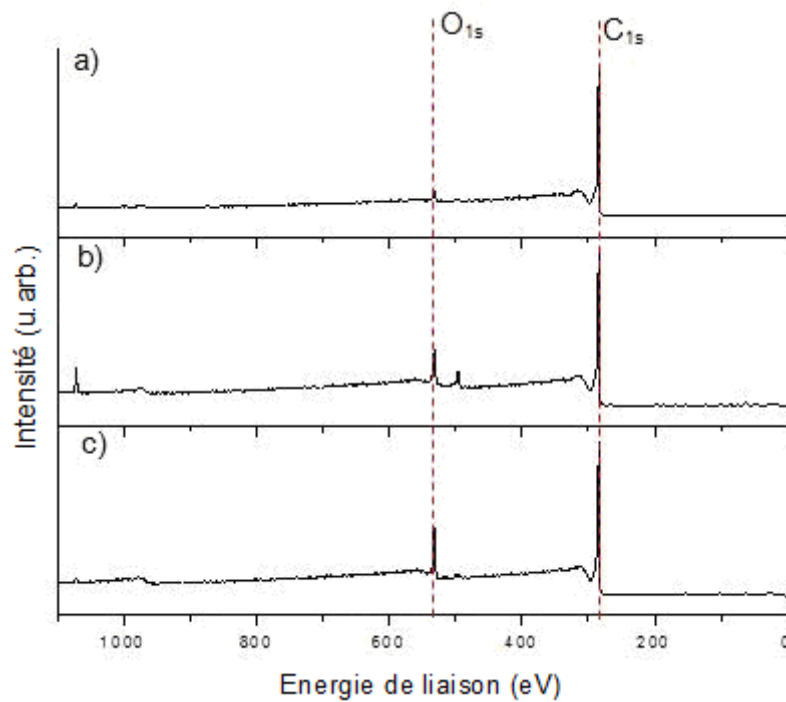


Fig 3.7: Spectre XPS des nanotubes a) faiblement oxydés, b) fortement oxydés c) "réduits"

La comparaison entre le spectre général des nanotubes faiblement et fortement oxydés (Figure 3.7) ne présente comme différence fondamentale qu'un accroissement de l'intensité relative du pic caractéristique de l' O_{1s} puisque le pourcentage calculé passe de 4.8 à 12.1 % atomique soit un accroissement du ratio O/C de 0.05 à 0.14. Il faut noter que ce ratio, à cause de la profondeur d'analyse de la XPS tient non seulement compte des atomes de carbone de la surface des nanotubes mais aussi de ceux des parois internes alors que la paroi externe des nanotubes est la seule affectée par l'oxydation. Dès lors, le ratio O/C_{surface} est bien plus important que celui calculé à partir des pourcentages atomiques.

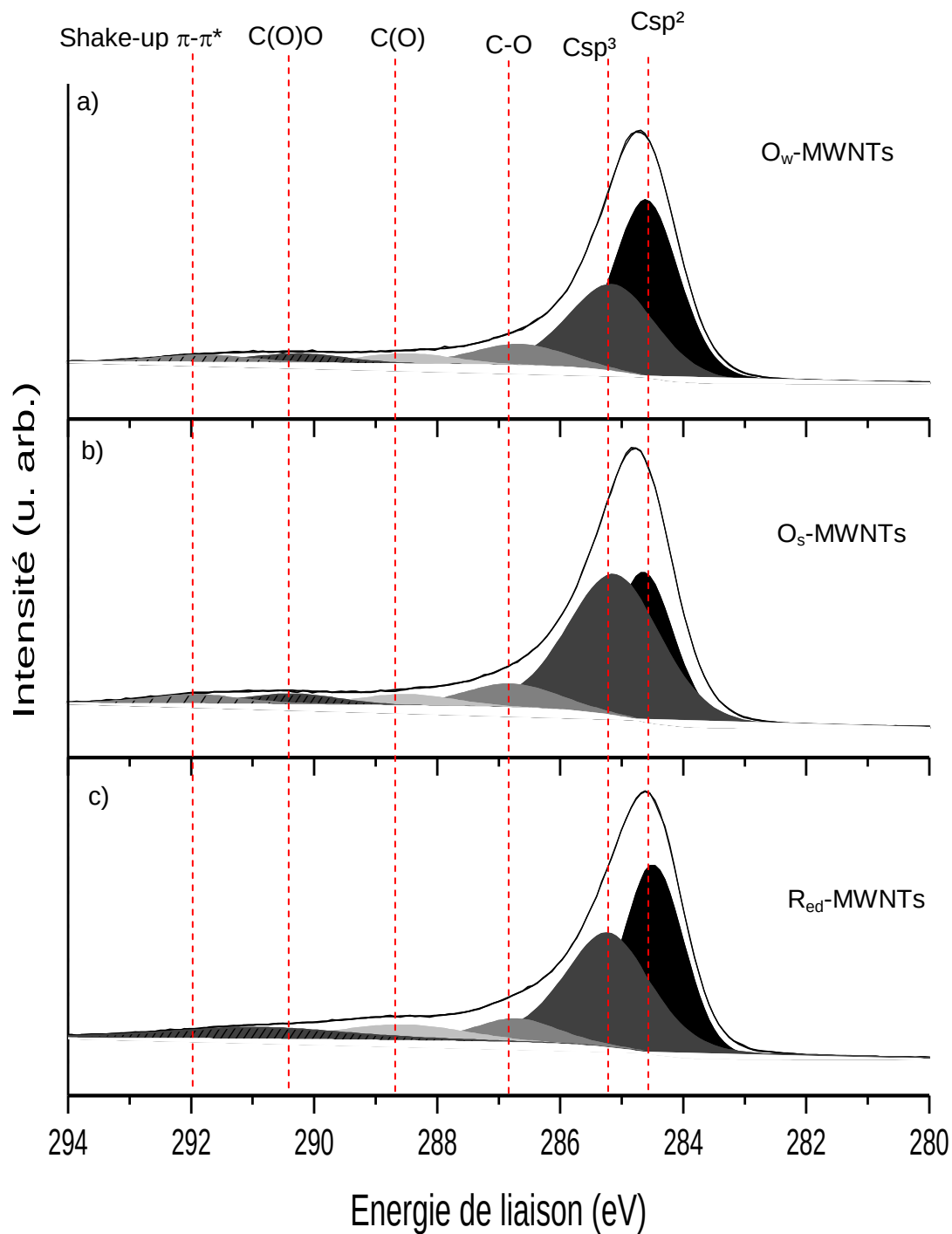


Fig 3.8: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes
a) faiblement oxydés, b) fortement oxydés, c) "réduits"

Comme cela est déjà référencé dans la littérature [80], l'analyse détaillée de la région C_{1s} (Figure 3.8) montre que l'oxydation conduit à la présence en surface des nanotubes d'un mélange des groupements oxygénés alcools (287.0 eV), aldéhydes/cétones (288.5 eV) et acides carboxyliques (290.2 eV).

Les aires relatives des différentes contributions (Tableau 3.1) permettent de déterminer l'abondance respective des différents groupements en environ 50 % d'alcools, 25 % d'aldéhydes/cétones et 25% d'acides carboxyliques. Le dernier pic, à 292.0 eV, confirme que malgré le traitement oxydatif il y a encore de larges zones aromatiques au sein du réseau graphitique des nanotubes même si une partie de ces zones graphitiques sont celles des parois internes des nanotubes qui n'ont pas été affectées par le traitement oxydatif.

Composante	Pourcentage de l'aire totale (%)		
	O _w -MWNTs	O _s -MWNTs	R _{ed} -MWNTs
Csp ²	50	33	39
Csp ³	32	49	38
COH	8	8	7
C(O)	4	4	7
C(O)O	4	4	0
Shake-up	3	3	8

Tableau 3.1: Aires des composantes des pics du carbone C1s des nanotubes oxydés et "réduits"

Des conclusions similaires à celles des nanotubes faiblement oxydés peuvent être tirées pour les nanotubes fortement oxydés. La seule différence majeure est un accroissement très important de la composante attribuée au carbone sp³ (285.1 eV). Cette augmentation pourrait s'expliquer par un plus grand nombre de défauts structuraux au sein du réseau graphitique. Toutefois, la présence du shake-up π - π^* montre clairement qu'il y a encore présence de zones aromatiques. De plus, l'analyse en microscopie électronique (Figure 3.9) montre certes des nanotubes avec plus de défauts que ceux avant le traitement oxydatif mais les nanotubes semblent avoir gardé une bonne structure graphitique.

Enfin, dans le cas des nanotubes "réduits", il faut noter la disparition totale du pic à 289.6 eV attribué aux acides carboxyliques. Cela signifie que le traitement de réduction par le DIBAL-H est efficace et convertit totalement les acides présents en surface en groupements alcools.

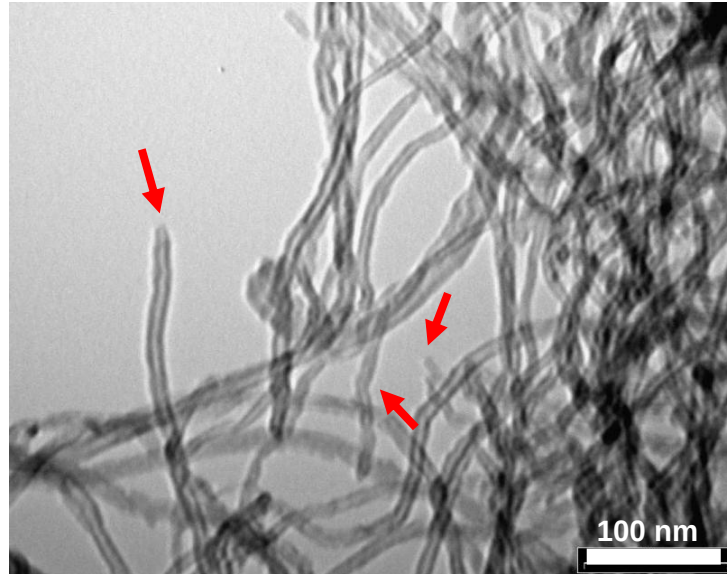


Fig 3.9: Image en microscopie électronique en transmission (TEM) des nanotubes fortement oxydés

La comparaison de la structure graphitique des nanotubes des lots de départ (Figure 3.4) et ceux des lots de nanotubes fortement oxydés (Figure 3.9) montre clairement l'augmentation de défauts structuraux au sein du réseau graphitique ainsi que l'ouverture quasi systématique des extrémités des tubes.

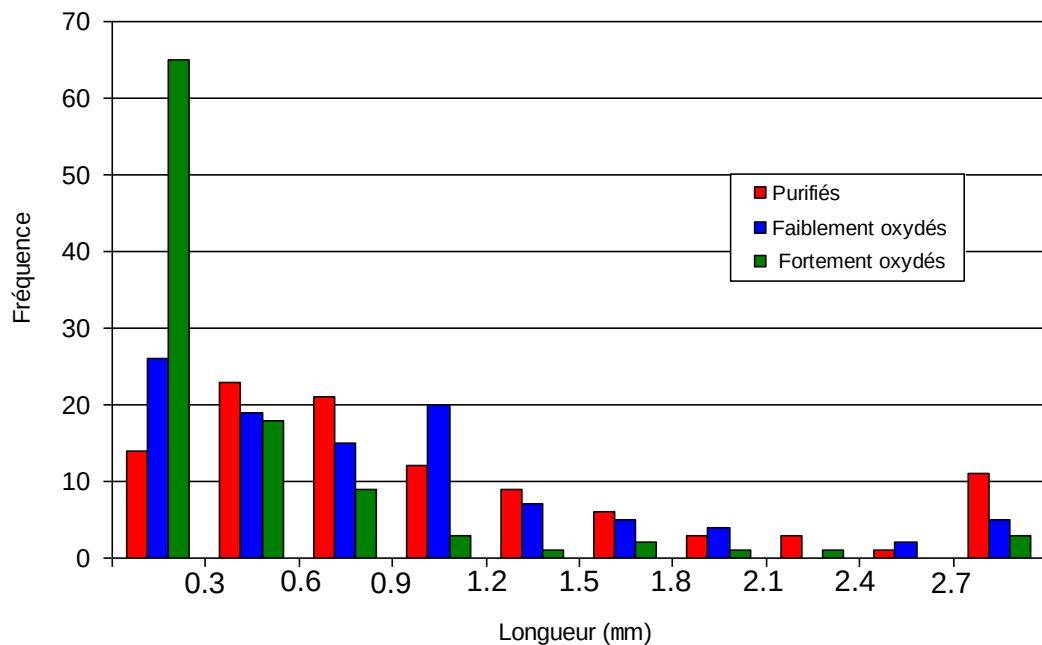


Fig 3.10: Distribution des longueurs de nanotubes en fonction du traitement oxydatif

Du point de vue de la longueur des nanotubes, nous constatons, en accord avec la littérature [80], un raccourcissement de la longueur des nanotubes en fonction de l'augmentation de l'intensité du traitement oxydatif. La longueur moyenne des nanotubes fortement oxydés est moitié de celle des nanotubes purifiés. De plus, les longs nanotubes (longueur supérieure à 2.7 μm) ont quasiment disparus après le traitement oxydatif fort.

3.3.3 Etude de solubilité

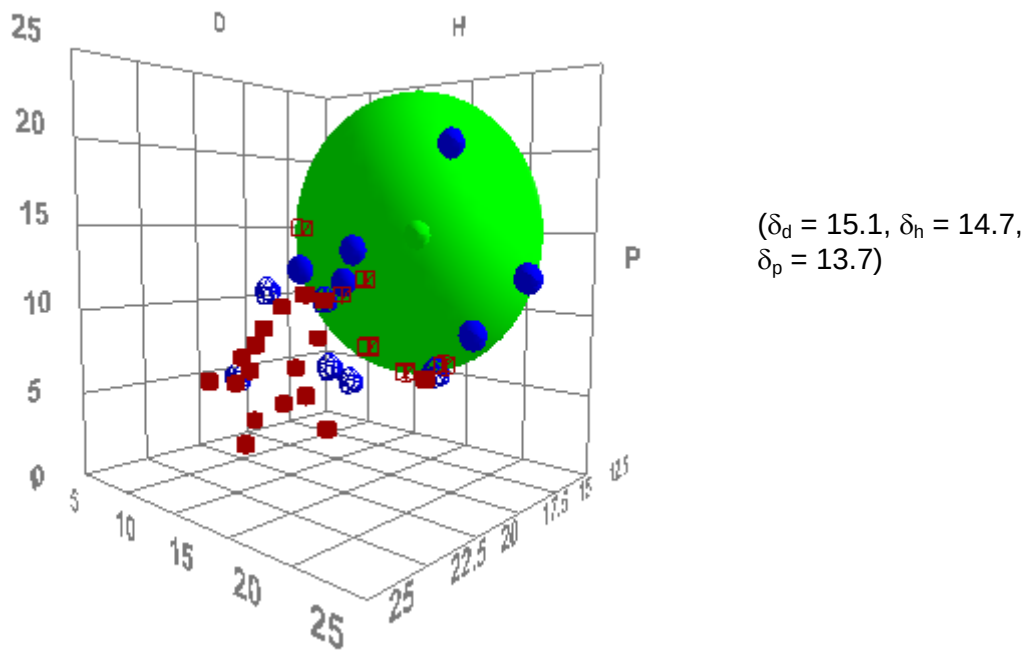


Fig 3.11: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes faiblement oxydés

Dans le cas des nanotubes faiblement oxydés (Figure 3.11) et contrairement à ce qui a pu être établi pour les nanotubes bruts et purifiés, il est très difficile de placer correctement une sphère de solubilité. En effet, nous observons plutôt une "bande" de solubilité allant quasiment des solvants utilisables pour les nanotubes purifiés à des solvants très polaires comme l'éthanol ou le méthanol. Cette dispersion de la solubilité, déjà répertoriée dans la littérature [114], peut s'expliquer par l'inhomogénéité des échantillons avant le traitement oxydatif.

En effet, la synthèse par CCVD telle qu'elle a été réalisée pour l'obtention des nanotubes considérés dans cette thèse est connue pour provoquer un certain nombre de défauts structuraux au sein du réseau graphitique des nanotubes. Or, lors de l'oxydation, ce sont ces défauts qui sont attaqués préférentiellement. Comme le nombre de défauts varie d'un nanotube à l'autre, il est logique d'avoir un gradient dans le degré d'oxydation des tubes obtenus après le traitement oxydatif. Les nanotubes avec peu de défauts seront donc peu oxydés et resteront solubles dans les mêmes solvants que les nanotubes purifiés tandis que ceux présentant de nombreux défauts seront plus fortement oxydés et seront donc solubles dans des solvants polaires tels que les alcools.

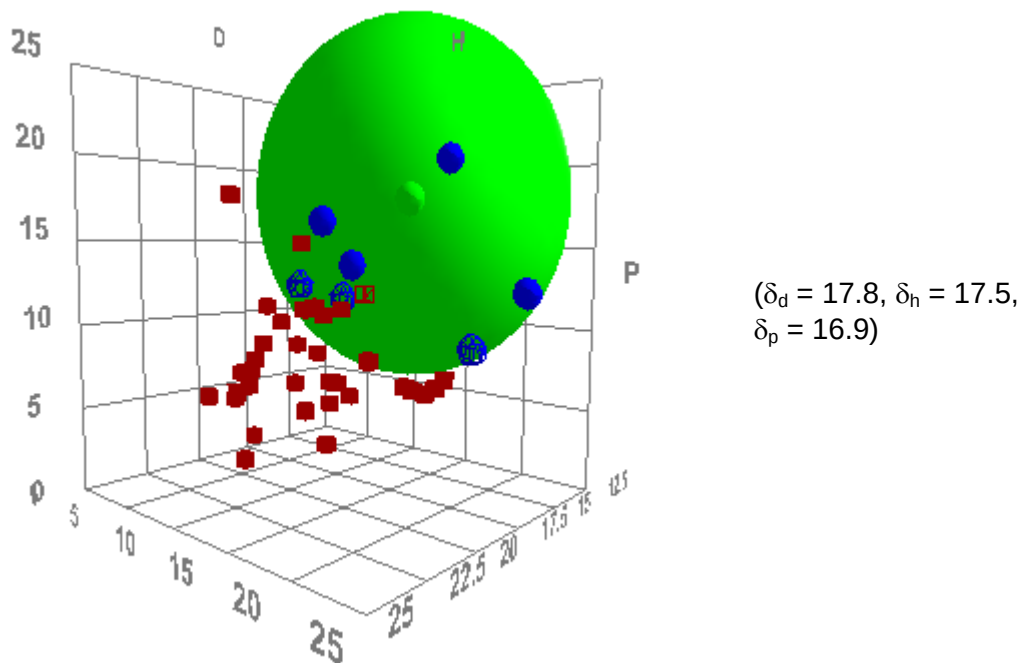


Fig 3.12: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes fortement oxydés

Les nanotubes fortement oxydés (Figure 3.12) présentent un domaine de solubilité plus restreint que celui des nanotubes faiblement oxydés (Figure 3.11). Le nombre de bons solvants est moindre que dans le cas des nanotubes faiblement oxydés. Ceci résulte du traitement oxydatif plus "violent" subi par ces nanotubes. En effet, la littérature rapporte que le degré d'oxydation est dépendant de la température et du temps d'oxydation [115]. Cela a pour conséquence:

- d'une part, d'obtenir un déplacement plus marqué des bons solvants vers les solvants comportant un important paramètre polaire jusqu'à obtenir une solubilité dans l'eau. Cela peut s'expliquer par le fait que même les nanotubes présentant peu de défauts finissent tout de même par être oxydés tandis que les nanotubes qui possédaient beaucoup de défauts sont totalement détruits,
- d'autre part, d'augmenter le rayon de la sphère de solubilité. Cette augmentation du rayon de la sphère s'explique par les raisons thermodynamiques liées au raccourcissement des nanotubes par le traitement oxydatif. En effet, selon la théorie de Hansen [116], plus un composé a une masse molaire faible, plus il possède une sphère de solubilité de grand rayon.

3.4 HYDROSILANISATION DES NANOTUBES OXYDÉS EN PRÉSENCE DE CHLORURE DE ZINC ET CARACTÉRISATIONS

Dans le but de modifier les nanotubes par les hydrosilanes, il fallait disposer d'une molécule remplissant au mieux les conditions suivantes:

- posséder un marqueur aisément visible en XPS,
- n'avoir qu'une seule liaison Si–H réactive,
- être aisément disponible commercialement.

C'est pourquoi notre choix s'est porté sur la molécule de diisopropyl(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane, ci-après abrégée F_9SiH , et dont la structure est représentée à la Figure 3.13. Il faut toutefois noter que, bien que cette molécule remplisse toutes les conditions mentionnées ci-dessus, la liaison Si–H est fortement encombrée stériquement par les deux groupements isopropyles présents de part et d'autre.

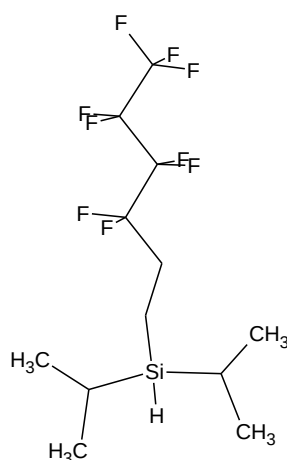


Fig 3.13: Formule développée du diisopropyl(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyl)silane ou F_9SiH

3.4.1 Protocoles expérimentaux

En nous basant sur la publication de Liu *et al* [99], nous avons pu mettre au point le mode opératoire suivant: 50 mg de nanotubes faiblement ou fortement oxydés sont placés dans un ballon en Téflon® contenant 100 ml de diméthylformamide (DMF) et passés au bain à ultrasons pendant 15 minutes afin de faciliter la dispersion. Nous ajoutons ensuite 0.2 ml d'hydrosilane et 0.1 mg de chlorure de zinc. Le mélange est chauffé à 80 °C sous atmosphère inerte pendant 16 heures. Après réaction, les nanotubes sont rincés avec du DMF, séchés à l'étuve à 120 °C et stockés en vue d'analyse.

3.4.2 Caractérisation XPS

L'analyse détaillée des spectres généraux (Annexe II) montre clairement l'apparition du pic caractéristique du fluor F_{1s} à 690 eV. Les pourcentages atomiques respectifs sont repris dans le Tableau 3.2.

	Faiblement oxydés	Fortement oxydés	Réduits
C	94.2 %	88.3 %	88.1 %
O	4.3 %	8.8 %	11.7 %
F	1.1 %	3.3 %	0 %
Si	-	-	0 %
Zn	0.4 %	0.5 %	0.2 %

Tableau 3.2: Pourcentages atomiques des nanotubes faiblement et fortement oxydés ainsi que réduits après fonctionnalisation par le F_9SiH en présence de chlorure de zinc

Les taux de fluor mesurés au sein des échantillons sont très faibles. Toutefois, cela peut s'expliquer par le fait que seuls les groupements acides carboxyliques ont pu réagir dans les conditions utilisées afin de former le silylester dont la formule générique peut être écrite sous la forme $R-C(O)-O-SiR_{1,2,3}$. Les ratios F/O sont de 0.26 et de 0.38 respectivement pour les nanotubes faiblement et fortement oxydés. La différence entre ces deux ratios suggère une prépondérance plus importante des groupements carboxyliques dans les nanotubes fortement oxydés.

Dans le cas des nanotubes réduits, où toutes les fonctions acides carboxyliques ont été réduites sous forme de groupements alcools, le fluor n'est pas observé au sein des échantillons.

Nous constatons également dans tous les échantillons la présence de résidus catalytiques (moins de 0.5 % atomique) sous forme de chlorure de zinc adsorbé en surface des nanotubes. Ce n'est pas le cas lorsque le catalyseur de Karstedt est employé (voir section 3.5). La différence peut découler du fait que le chlorure de zinc, contrairement au platine, est sous forme ionique et les cations métalliques sont susceptibles de s'adsorber avec une grande affinité sur les parois des nanotubes [117].

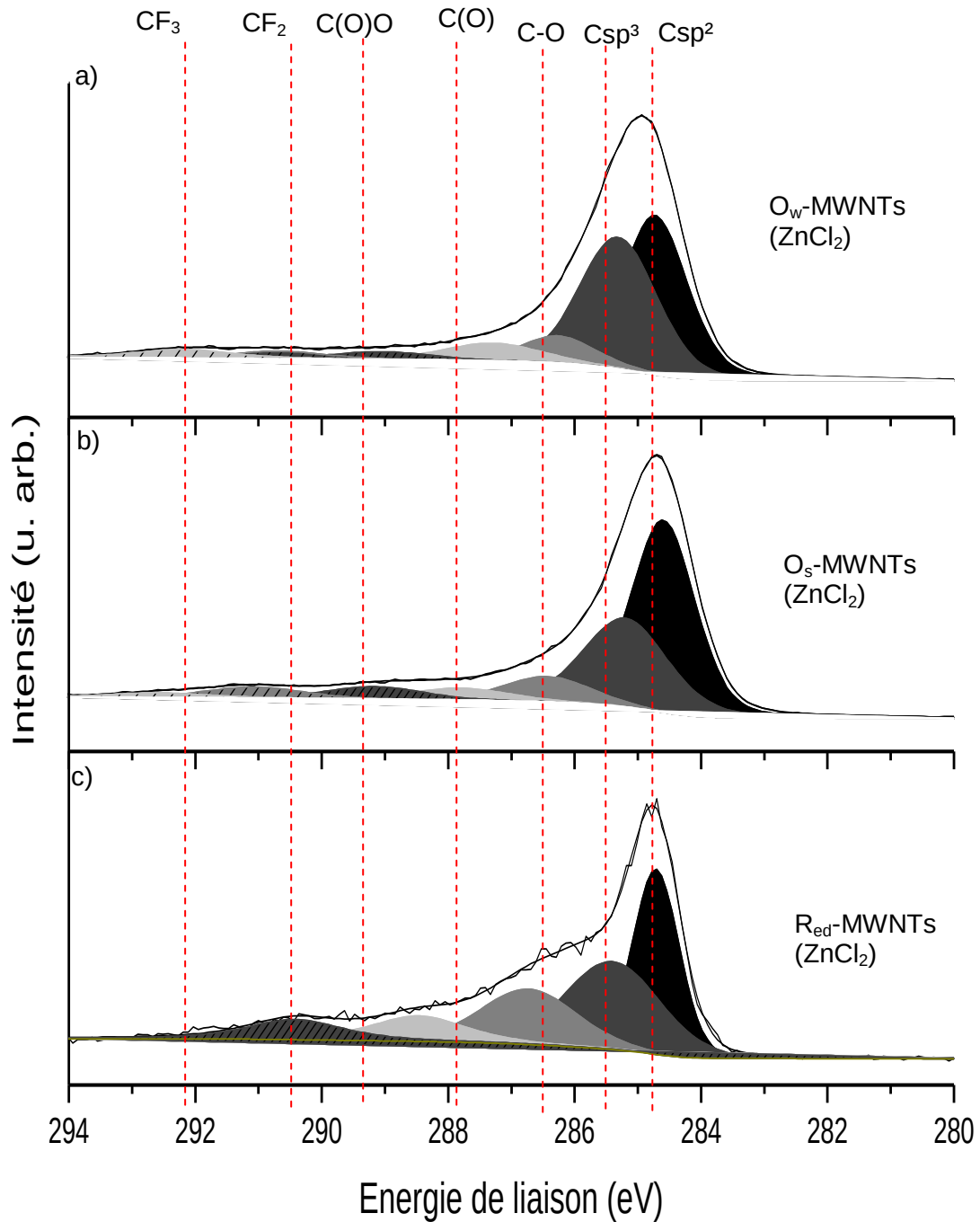


Fig 3.14: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes
a) faiblement oxydés, b) fortement oxydés,
c) réduits après fonctionnalisation par le F₉SiH en présence de chlorure de zinc

L'analyse détaillée de la région C1s (Figure 3.14 et Tableau 3.3), tant pour les nanotubes faiblement oxydés (O_w-MWNTs) que pour les fortement oxydés (O_s-MWNTs), montre toutes les composantes oxygénées présentes en surface des nanotubes: alcools (287.0 eV), aldéhydes/cétones (288.0 eV) et acides carboxyliques (289.2 eV). Mais nous voyons en plus apparaître les pics caractéristiques des CF₂ (291.5 eV) et CF₃ (292.5 eV) de la molécule d'hydrosilane greffée. Il faut toutefois noter que le pic correspondant aux CF₂ est confondu avec le shake-up π - π^* des nanotubes. Comme cela est attendu au vu des pourcentages atomiques généraux, les intensités relatives des contributions CF₂ et CF₃ sont plus importantes dans le cas des nanotubes fortement oxydés que dans celui des nanotubes faiblement oxydés.

Composante	Pourcentage de l'aire totale (%)		
	O _w -MWNTs	O _s -MWNTs	R _{ed} -MWNTs
Csp ²	41	49	33
Csp ³	38	31	24
COH	8	8	22
C(O)	6	4	9
C(O)O	3	5	0
Shake-up/CF ₂	2	2	2
CF ₃	1	1	0

Tableau 3.3: Aires des composantes des pics du carbone C1s des nanotubes oxydés et "réduits" après hydrosilanisation en présence de chlorure de zinc

L'analyse de la zone C1s pour les nanotubes "réduits" (R_{ed}-MWNTs) confirme l'absence de fluor au sein des échantillons. Corrélée à l'absence d'acides carboxyliques, cela confirme la sélectivité du chlorure de zinc vis-à-vis de ces groupements.

3.4.3 Etude de solubilité

Pour rappel, les données de solubilité nécessaires à l'obtention des sphères de Hansen sont reprises à l'Annexe III.

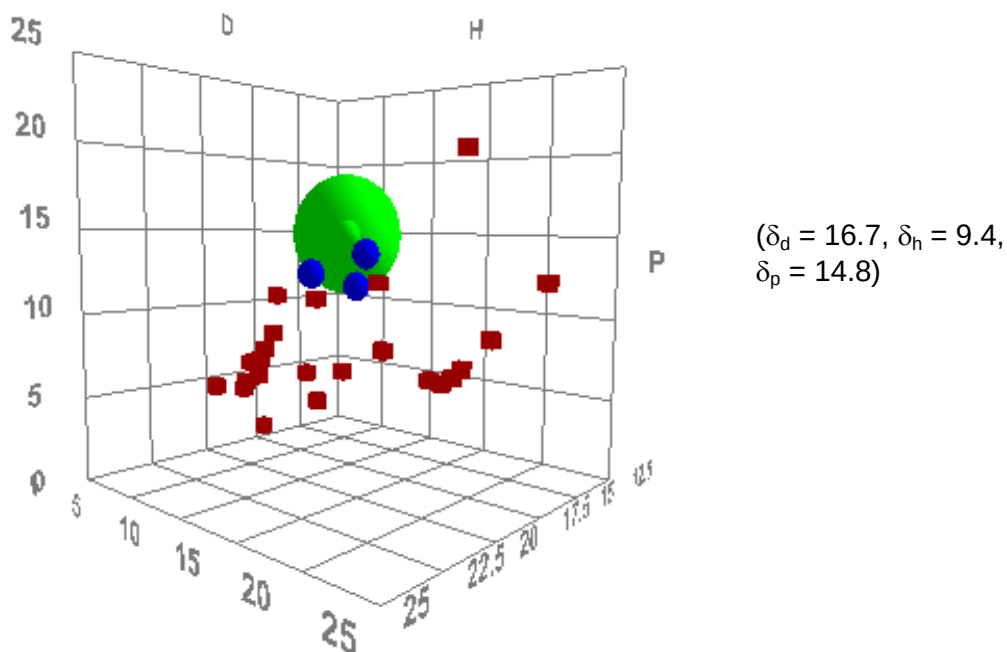


Fig 3.15: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes faiblement oxydés après fonctionnalisation par F_9SiH en présence de chlorure de zinc

Pour le cas des nanotubes faiblement oxydés et silanisés par F_9SiH en présence de chlorure de zinc (Figure 3.15), nous n'observons que peu de variation significative entre les paramètres de la sphère de solubilité des nanotubes fonctionnalisés et ceux de la sphère des nanotubes avant fonctionnalisation. Cela peut être expliqué par le taux de fonctionnalisation très faible et donc une variation très faible des paramètres de solubilité.

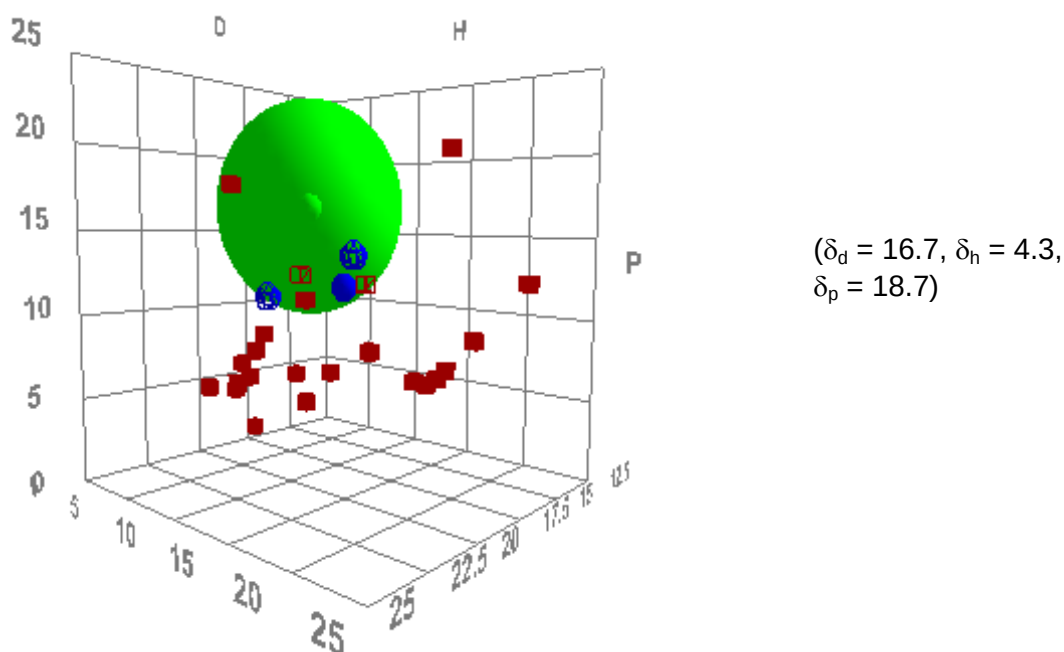


Fig 3.16: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes fortement oxydés après fonctionnalisation par F_9SiH en présence de chlorure de zinc

Pour le cas des nanotubes fortement oxydés et silanés par F_9SiH en présence de chlorure de zinc (Figure 3.16), nous observons une sphère de solubilité dont les paramètres sont intermédiaires entre ceux des nanotubes bruts et ceux des nanotubes fortement oxydés. Ceci résulte du fait que la fonctionnalisation a uniquement lieu sur les acides carboxyliques présents sur la surface des nanotubes et laisse les fonctions alcools inchangées.

La fonctionnalisation mène donc à un masquage des fonctions carboxyliques et supprime leur contribution à la solubilisation dans les solvants très polaires. Toutefois, les contributions respectives des fonctions alcools et des groupements carbonyles sont suffisantes pour empêcher la solubilisation dans les solvants apolaires utilisés pour les nanotubes bruts.

3.5 HYDROSILANISATION DES NANOTUBES OXYDÉS EN PRÉSENCE DU CATALYSEUR DE KARSTEDT ET CARACTÉRISATION

Après avoir étudié la réactivité des nanotubes vis-à-vis des hydrosilanes en présence de chlorure de zinc, nous étudions maintenant la réactivité de ces molécules en présence d'un autre catalyseur: le catalyseur de Karstedt. Pour rappel, ce catalyseur est un complexe de platine (0) coordonné par du 1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (Figure 3.17)

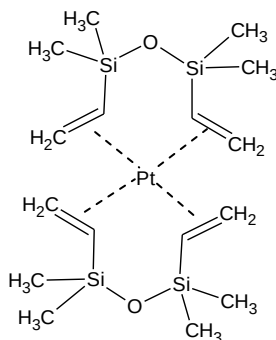


Fig 3.17: Formule développée du catalyseur de Karstedt

3.5.1 Protocoles expérimentaux

50 mg de nanotubes faiblement ou fortement oxydés sont placés dans un ballon en Téflon® contenant 100 ml de toluène et passés au bain à ultrasons pendant 15 minutes afin de faciliter la dispersion. Ensuite 0.2 ml d'hydrosilane (F_9SiH) et 1 μ l de catalyseur de Karstedt sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 80 °C sous atmosphère inerte pendant 16 heures.

Après réaction, les nanotubes sont filtrés et abondamment rincés au toluène afin d'éliminer l'hydrosilane qui n'aurait pas réagi. Ils sont ensuite séchés à l'étuve à 120 °C et stockés en vue d'analyse.

3.5.2 Caractérisation spectroscopique

L'analyse détaillée des spectres généraux (Annexe II) montre clairement l'apparition du pic caractéristique du F1s à 690 eV. Les pourcentages atomiques respectifs sont repris dans le Tableau 3.4.

	Faiblement oxydés	Fortement oxydés	Réduits
C	94.1 %	82.0 %	83.0 %
O	3.4 %	10.8 %	10.5 %
F	2.5 %	6.7 %	6.4 %
Si	-	0.5 %	-

Tableau 3.4: Pourcentages atomiques des nanotubes faiblement et fortement oxydés ainsi que réduits après fonctionnalisation par le F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

Les taux de fluor mesurés au sein des échantillons sont relativement faibles. Compte tenu que la molécule d'hydrosilane utilisée contient 9 atomes de fluor. Toutefois, ce taux est tout de même significatif et surtout plus important que lorsque le chlorure de zinc est utilisé comme catalyseur.

Nous pouvons constater que l'augmentation des taux de fonctionnalisation suit l'augmentation du taux d'oxygène. Cela laisse supposer que la fonctionnalisation se fait essentiellement au niveau des groupements oxygénés même si le catalyseur de Karstedt est d'abord un catalyseur utilisé pour l'hydrosilylation des doubles liaisons.

Les ratios F/O sont de 0.73 et de 0.62 respectivement pour les nanotubes faiblement et fortement oxydés. Ces deux ratios très proches suggèrent que la fonctionnalisation est préférentiellement effectuée sur les groupements oxygénés, du moins sur les groupements alcools et acides carboxyliques.

Il est dès lors intéressant de comparer les ratios F/O obtenus pour la fonctionnalisation en présence du catalyseur de Karstedt et ceux obtenus pour l'hydrosilanisation en présence de chlorure de zinc. En effet, le rapport des ratios F/O devrait nous permettre de titrer la proportion d'acides carboxyliques. Dans le cas des nanotubes faiblement oxydés, le calcul donne un pourcentage de 35 % de fonctions carboxyliques par rapport à toutes les fonctions oxygénées présentes sur les nanotubes. Cette valeur est analogue à celle obtenue par décomposition mathématique du spectre XPS du carbone C1s des nanotubes faiblement oxydés (Figure 3.6.). Par contre, dans le cas des nanotubes fortement oxydés le calcul donne un pourcentage de fonctions carboxyliques représentant 61 % du total des fonctions oxygénées, ce qui est largement supérieur à la valeur obtenue par décomposition mathématique.

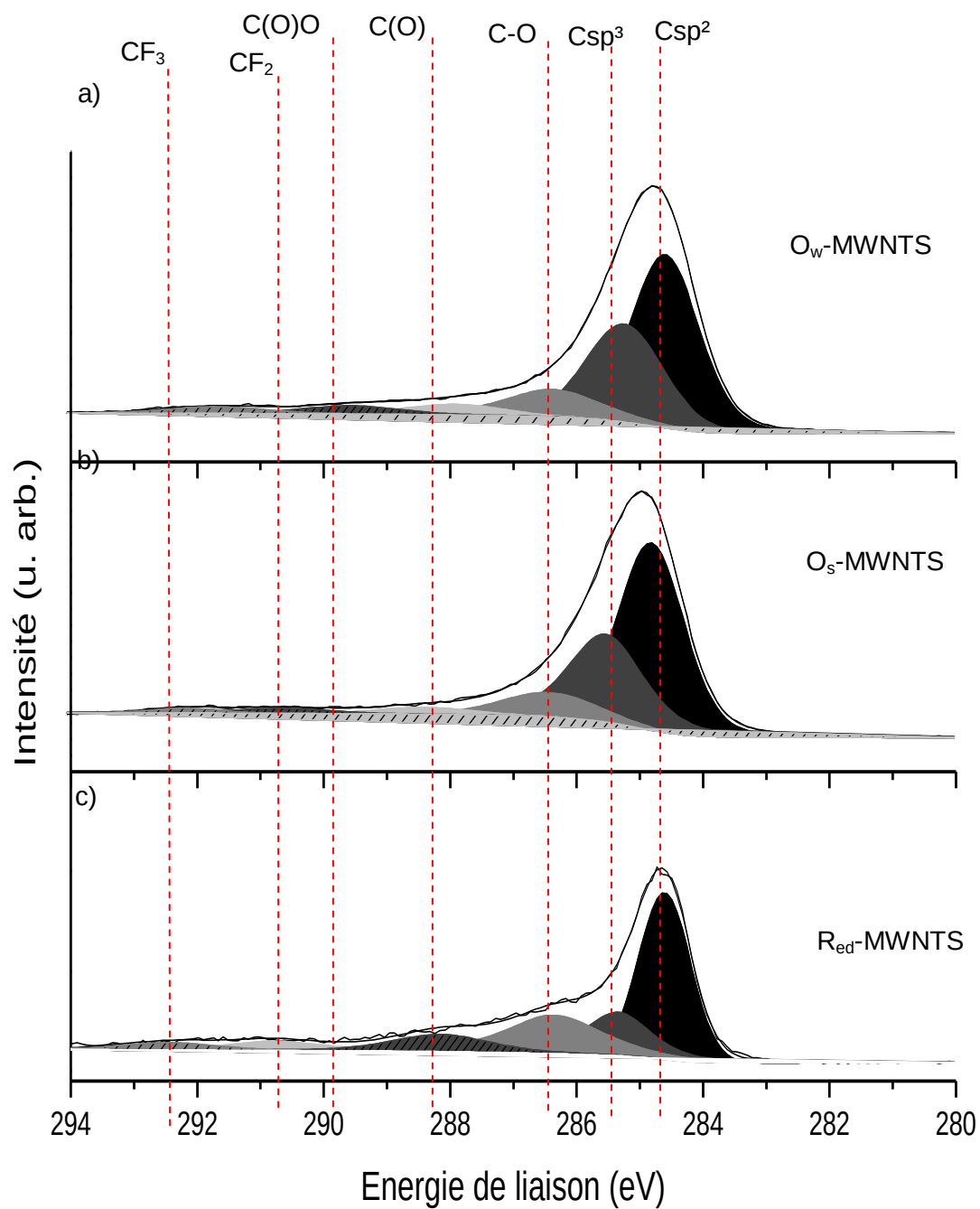


Fig 3.18: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes a) faiblement oxydés, b) fortement oxydés c) réduits, après fonctionnalisation par le F₉SiH en présence du catalyseur de Karstedt

L'analyse détaillée de la région C1s (Figure 3.18 et Tableau 3.5), tant pour les nanotubes faiblement oxydés (O_w -MWNTs) que pour les fortement oxydés (O_s -MWNTs) montre que toutes ces composantes oxygénées sont présentes en surface des nanotubes: alcools (286.3 eV), aldéhydes/cétones (288.0 eV) et acides carboxyliques (289.2 eV). Mais nous voyons en plus apparaître les pics caractéristiques des CF_2 (290.7 eV) et CF_3 (292.5 eV) de la molécule d'hydrosilane greffée. Rappelons que le pic correspondant aux CF_2 est confondu avec le shake-up π - π^* des nanotubes.

Composante	Pourcentage de l'aire totale (%)		
	O_w -MWNTs	O_s -MWNTs	R_{ed} -MWNTs
Csp ²	48	51	46
Csp ³	30	31	19
COH	12	10	20
C(O)	4	3	11
C(O)O	3	2	0
Shake-up/ CF_2	2	2	3
CF_3	1	1	1

Tableau 3.5: Aires des composantes des pics du carbone C1s des nanotubes oxydés et "réduits" après hydrosilanisation en présence de chlorure de zinc

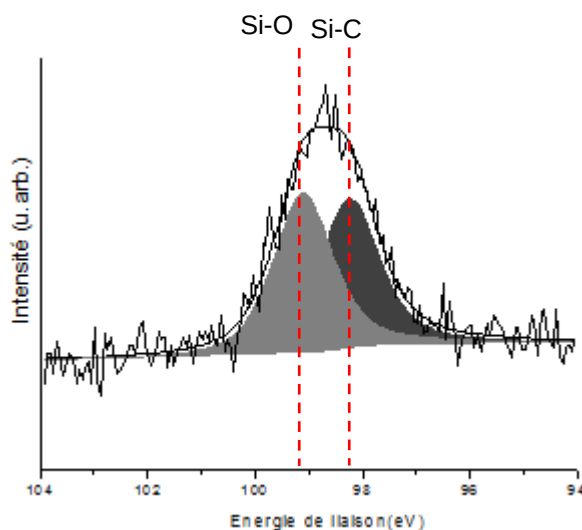


Fig 3.19: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes oxydés forts après fonctionnalisation par le F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

L'analyse détaillée de la zone Si2p (Figure 3.19) dans le cas de nanotubes fortement oxydés montre une contribution similaire entre la liaison Si-O-C et la liaison Si-C. Or, la stœchiométrie de la molécule (une liaison Si-O et 3 liaisons Si-C) devrait donner un ratio de 3 pour 1. Cette surexpression de la liaison Si-O-C n'est pas expliquée.

Toutefois, puisqu'il n'y a aucun groupement Si–O dans la molécule de départ, l'analyse de la zone Si2p au sein des échantillons nous permet de suggérer que ce sont les groupements alcools et acides carboxyliques qui ont réagi avec l'hydrosilane en présence du catalyseur.

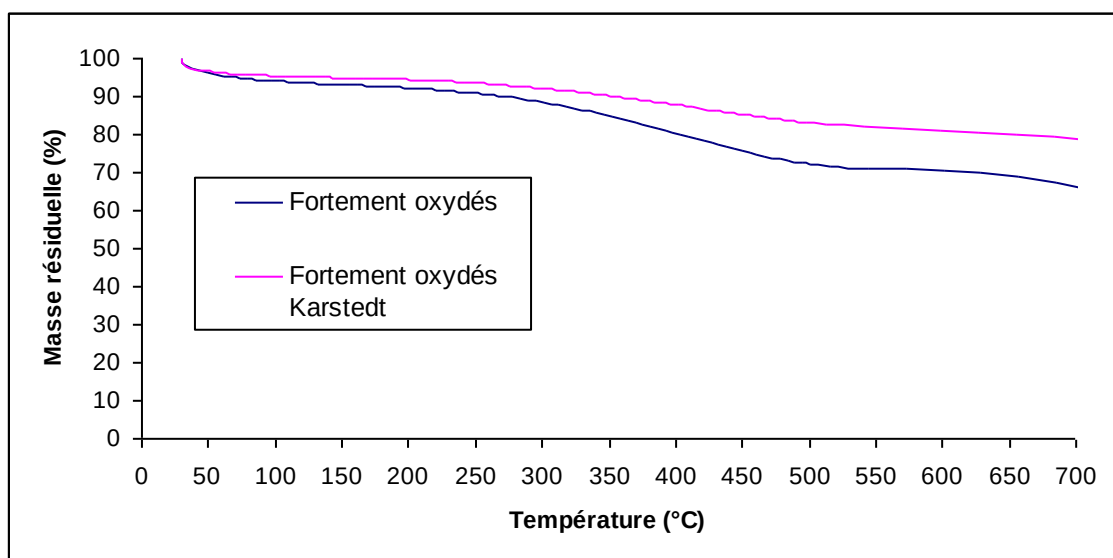


Fig 3.20: Analyse thermogravimétrique des nanotubes oxydés forts avant et après fonctionnalisation en présence du catalyseur de Karstedt

Afin de quantifier de manière supplémentaire la fonctionnalisation effectuée, les échantillons ont également été étudiés par analyse thermogravimétrique. Celle-ci est menée sous un flux d'hélium de 50 ml min^{-1} avec un accroissement de la température de 1 °C min^{-1} . L'analyse de la perte en masse des échantillons en fonction de la température (Figure 3.20) montre une perte en masse significative entre 290 °C et 500 °C , que ce soit pour les nanotubes uniquement oxydés ou ceux ayant subi en plus l'étape de silanisation. Cette gamme de température correspond à celle nécessaire pour évacuer les fonctions oxygénées de la surface des nanotubes. Nous pouvons donc dire que la liaison Si–O–C_{NT} formée lors de l'hydrosilanisation des nanotubes est rompue thermiquement au niveau de la liaison entre le carbone du nanotube et l'oxygène.

La perte en masse plus importante observée pour les nanotubes fortement oxydés par rapport aux nanotubes faiblement oxydés confirme également le taux de fonctionnalisation plus important déjà constaté par l'analyse XPS.

3.5.3 Etude de solubilité

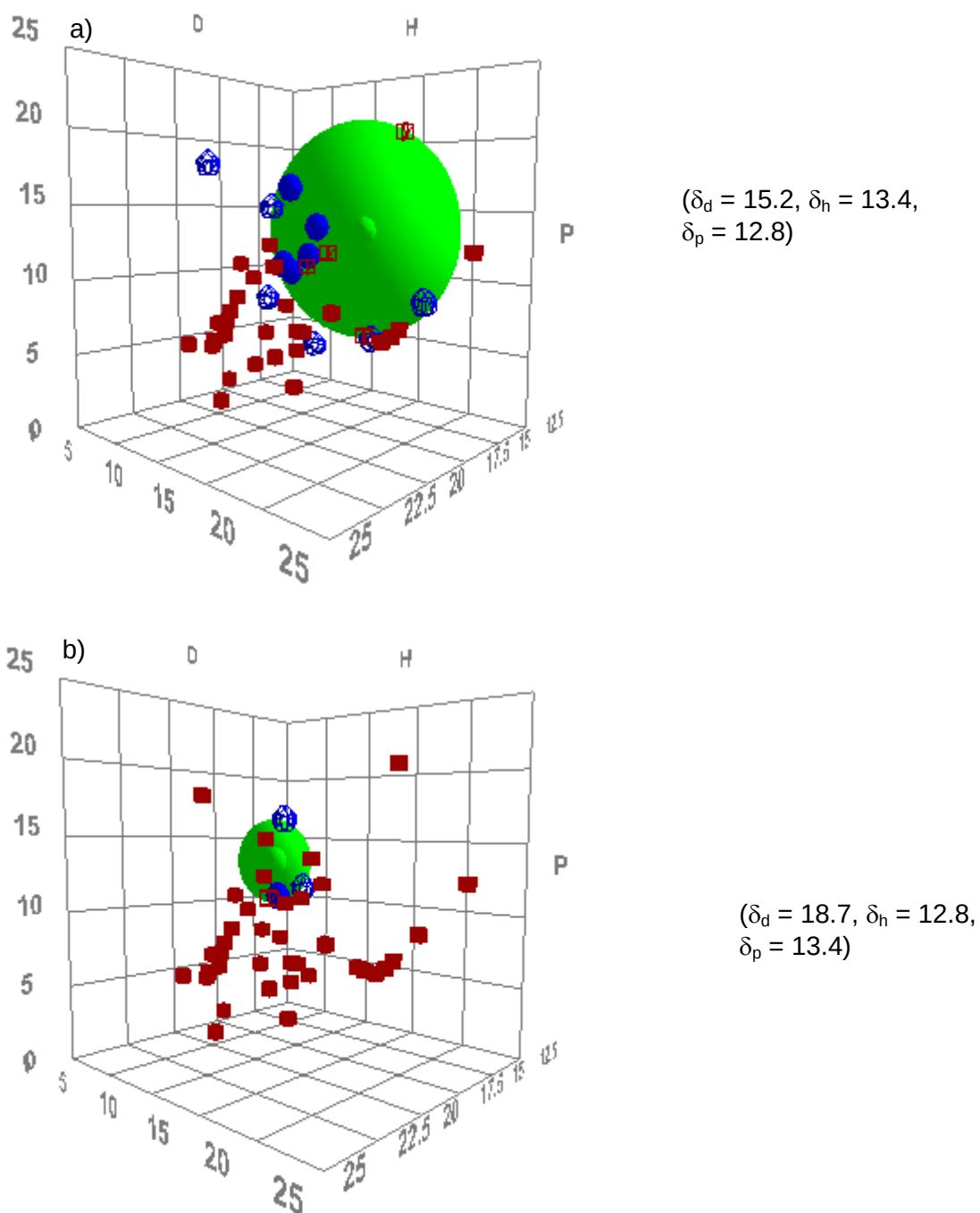


Fig 3.21: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes a) faiblement oxydés, b) fortement oxydés après fonctionnalisation par F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

La fonctionnalisation des nanotubes en présence du catalyseur de Karstedt entraîne des modifications plus nettes des caractéristiques de solubilité que celle réalisée avec le chlorure de zinc puisque nous observons un déplacement de la sphère de solubilité vers des solvants caractérisés par un δ_p plus faible (Figure 3.21). C'est aussi le cas pour le paramètre δ_H . Ces deux observations permettent de conclure, d'une part, qu'il y a un masquage partiel des fonctions polaires présentes sur les nanotubes (dans ce cas-ci, les fonctions acides carboxyliques et alcools) et que, d'autre part, une partie des fonctions capables d'effectuer des ponts hydrogène sont perdues (perte des hydrogènes présent dans les acides carboxyliques).

3.5.4 Conclusions de l'hydrosilanisation des nanotubes par un hydrosilane fluoré

Nous avons montré qu'il était possible de fonctionnaliser les nanotubes par les hydrosilanes (section 3.4 et 3.5). Le choix du catalyseur (chlorure de zinc ou catalyseur de Karstedt) conduit à des fonctionnalisations différentes. En effet, le chlorure de zinc est sélectif des acides carboxyliques alors que le catalyseur de Karstedt modifie de façon indifférenciée les groupements alcools et acides carboxyliques.

Comme nous le verrons dans les sections 5.3 et 5.4, ces observations sont corroborées par les résultats obtenus à partir de molécules d'acides phosphoniques porteuses de groupements oxygénés spécifiques (alcools et acides carboxyliques) et greffées sur un substrat d'acier choisi ici comme modèle simulant une surface de nanotubes oxydés. Ce modèle relativement simple a permis de justifier totalement que le greffage de l'hydrosilane en présence de chlorure de zinc ne se fait que sur les acides carboxyliques. Par contre, il a également été prouvé que le catalyseur de Karstedt est un catalyseur non-spécifique et qu'il fonctionnalise indifféremment les alcools et les acides carboxyliques. Ces conclusions étaient impossibles à démontrer directement sur les nanotubes à cause du mélange de fonctions oxygénées obtenues suite au traitement oxydatif.

3.6 EXTENSION DE L'HYDROSILANISATION

Après avoir suivi la fonctionnalisation de manière contrôlée des nanotubes avec un hydrosilane test porteur d'un marqueur fluoré (sections 3.4 et 3.5), nous avons étendu l'approche à des molécules contenant au moins un deuxième site réactif susceptible de réagir avec la part A ou B lors de l'incorporation des nanotubes modifiés dans un élastomère silicone réticulé tel que le Sylgard 184®. Notre choix s'est porté sur les deux molécules suivantes: le 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane (Figure 3.22) et l'allyldiméthylsilane (Figure 3.26). La première molécule contient quatre liaisons Si-H dont il est probable qu'une partie restera disponible après réaction avec les nanotubes pour interagir avec les doubles liaisons des chaînes silicones constituant la part A du Sylgard 184® (voir chapitre 4). La seconde contient une double liaison carbone-carbone susceptible de réagir avec les liaisons Si-H du polymère (part B).

3.6.1 Hydrosilanisation des nanotubes en présence du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane

La première molécule utilisée est le 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane, abrégée ci-après Si4H4 (Figure 3.22).

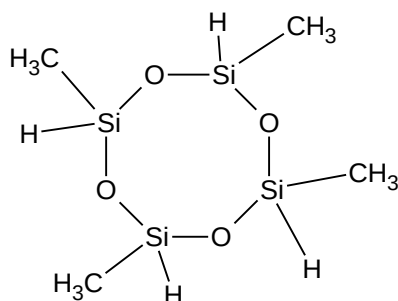


Fig 3.22: Formule développée du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane (Si4H4)

Afin de limiter au maximum la réaction d'une même molécule avec différents groupements oxygénés, nous avons choisi d'utiliser les conditions de modification impliquant le chlorure de zinc et des nanotubes fortement oxydés (O_s-MWNTs).

Les pourcentages atomiques obtenus après caractérisation des échantillons par spectroscopie XPS sont repris dans le Tableau 3.6.

	Pourcentages relatifs
C	70.8 %
O	19.6 %
Si	8.9 %
Zn	0.7 %

Tableau 3.6: Pourcentages atomiques des nanotubes faiblement et fortement oxydés après fonctionnalisation par le Si₄H₄ en présence de chlorure de zinc

La première constatation est le taux important de silicium observé dans les échantillons et ce même en tenant compte du fait que la molécule contient quatre atomes de silicium. De plus, nous constatons également une quantité plus importante de résidus catalytiques sous la forme de chlorure de zinc malgré les traitements de rinçage.

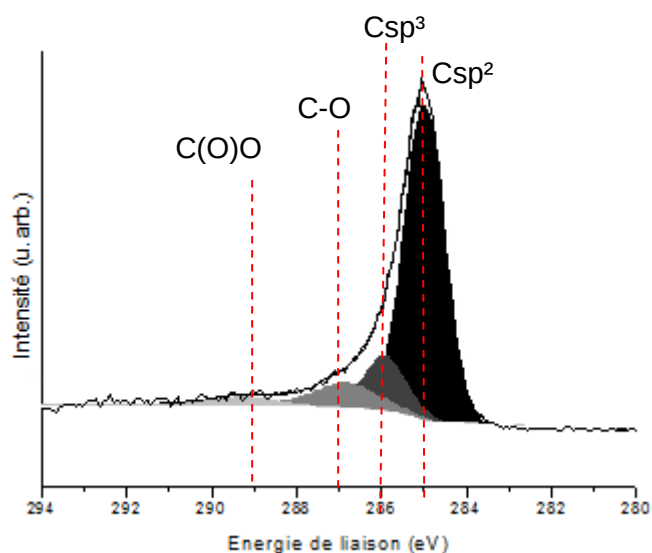


Fig 3.23: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes oxydés forts après fonctionnalisation par le Si₄H₄ en présence de chlorure de zinc

L'analyse détaillée de la région C1s (Figure 3.23) fait apparaître les composantes oxygénées présentes en surface des nanotubes correspondant essentiellement aux groupements alcools (286.9 eV) et acides carboxyliques (289.2 eV). Il faut toutefois noter que, malgré une prédominance du pic correspondant au carbone sp², le shake-up π - π^* des nanotubes, à 292 eV, n'est pratiquement plus visible.

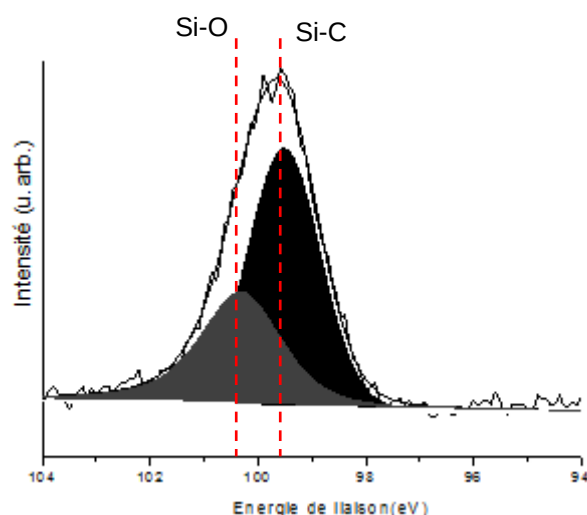


Fig 3.24: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes oxydés forts après fonctionnalisation par le Si4H4 en présence de chlorure de zinc

L'analyse détaillée de la zone du niveau de cœur Si2p (Figure 3.24) montre une intensité élevée traduisant une présence notable de silicium au sein de l'échantillon. Elle se décompose, comme précédemment, en un pic caractéristique de la liaison Si-C (99.5 eV) et celui typique de la liaison Si-O (100.4 eV).

L'analyse la plus intéressante est la caractérisation visuelle des échantillons. En effet, tous les échantillons réalisés jusqu'à présent se présentaient sous la forme d'une poudre relativement peu compacte et pulvérulente. Les nanotubes fonctionnalisés avec le Si4H4 se présentent au contraire sous la forme de blocs difficilement cassables après séchage à l'étuve. L'explication de cette différence est obtenue par microscopie électronique en transmission (Figure 3.25). Nous constatons que les nanotubes sont figés dans une "gangue" amorphe qui correspond à la polymérisation par condensation de la molécule utilisée pour la fonctionnalisation. C'est cette "gangue" qui explique également le pourcentage élevé de silicium observé en spectroscopie XPS puisque que nous sommes ici en présence d'un polymère de type silicone enrobant totalement les nanotubes. En fait, l'analyse XPS est principalement celle de la "gangue" entourant les nanotubes. Il est donc logique que le shake-up π - π^* ne soit plus visible.

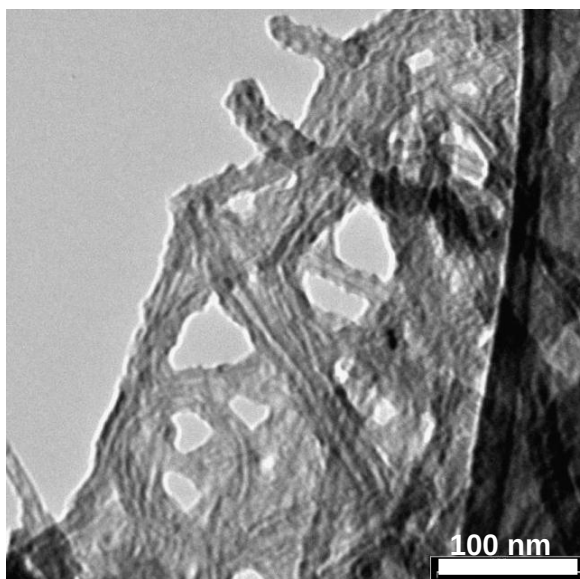


Fig 3.25: Image en microscopie électronique en transmission des nanotubes fortement oxydés après fonctionnalisation en présence de Si_4H_4 .

3.6.2 Hydrosilanisation des nanotubes en présence de l'allyldiméthylsilane

La deuxième molécule envisagée est l'allyldiméthylsilane, abrégé allylSiH pour la suite du travail (Figure 3.26). Cette molécule monohydrosilane contient une double liaison terminale. Celle-ci pourrait permettre l'accrochage des nanotubes par cette double liaison lors de la réticulation de polymère tel que le Sylgard 184® voire plus généralement de faire réagir dans un deuxième temps tout groupement réactif vis-à-vis d'une double liaison.

Il a été montré que des nanotubes fonctionnalisés avec un trichlorosilane porteur d'une double liaison terminale (7-octényltrichlorosilane) accroissait de près de 50 % le module de Young du Sylgard 184® avec un taux de charge de 0.25 % en masse [89]. Contrairement au 7-octényltrichlorosilane, l'utilisation de l'allyldiméthylsilane permettrait une fonctionnalisation similaire mais en évitant la formation d'un réseau siloxane en surface des tubes. De plus, comme cela a déjà été mentionné, l'utilisation d'hydrosilane est bien plus aisée et simple que celle des chlorosilanes.

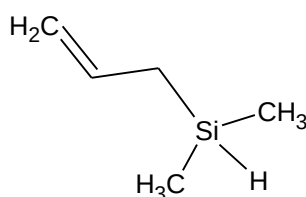


Fig 3.26: Formule développée de l'allyldiméthylsilane

Les pourcentages atomiques obtenus après caractérisation des échantillons par spectroscopie XPS sont repris dans le Tableau 3.7. A nouveau, seul le cas des nanotubes fortement oxydés (O_s-MWNTs) sera envisagé ici. En effet, les spectres XPS des nanotubes faiblement oxydés sont totalement similaires sauf pour ce qui concerne l'intensité relative des pics. Cela est évidemment dû à la moins grande quantité de fonctions disponibles pour le greffage de l'hydrosilane.

	Karstedt	Chlorure de zinc
C	79.5 %	89.0 %
O	13.1 %	10.3 %
Si	7.3 %	-
Zn	NA	0.7 %
Pt	-	NA

Tableau 3.7: Pourcentages atomiques des nanotubes fortement oxydés après fonctionnalisation par l'allyldiméthylsilane en présence du catalyseur de Karstedt ou de chlorure de zinc

Nous constatons directement une différence très nette entre les deux conditions expérimentales. Le pourcentage de silicium mesuré dans le cas du catalyseur de Karstedt dépasse largement les valeurs attendues. L'hypothèse émise est que le catalyseur de Karstedt permet aisément la réaction intermoléculaire de l'allyldiméthylsilane pour former des chaînes polymères de types $[-Si-C-C]_n$, expliquant en cela le taux élevé de silicium.

La molécule ne portant pas d'autre marqueur typique que le silicium, il est difficile de dire si la fonctionnalisation a effectivement eu lieu dans le cas de la catalyse par le chlorure de zinc. En effet, comme cela avait déjà été observé dans le cas de l'hydrosilane fluoré (section 3.4), le taux de silicium est inférieur à la limite de détection de l'XPS.

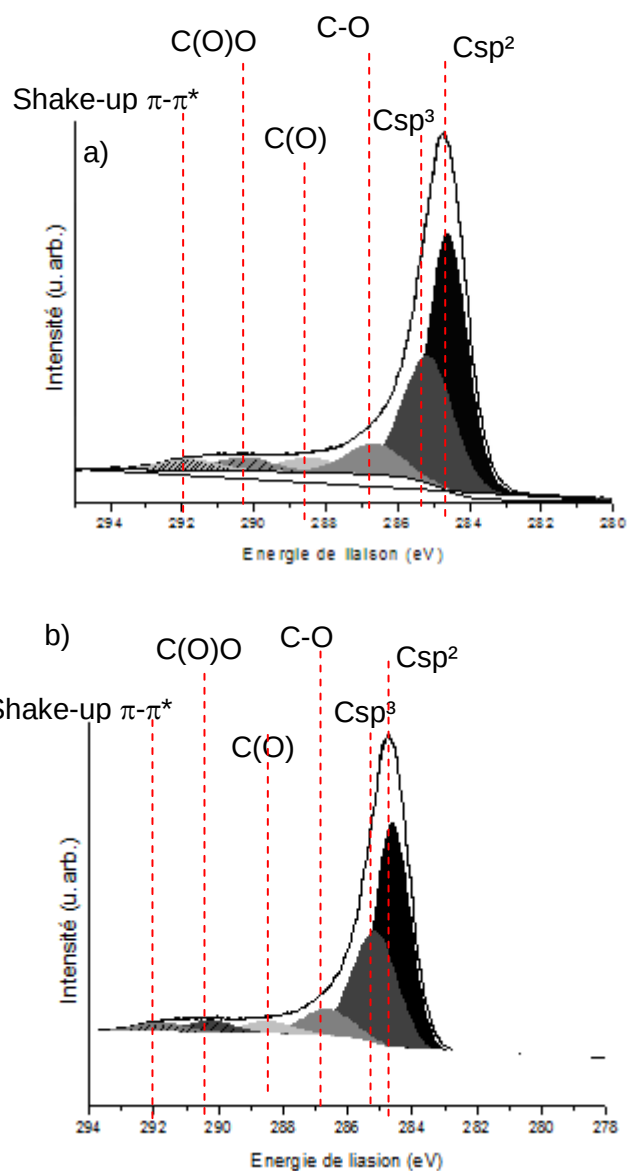


Fig 3.27: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes oxydés forts après fonctionnalisation par l'allyldiméthylsilane
a) en présence du catalyseur de Karstedt, b) en présence de chlorure de zinc

Dans les deux cas envisagés ici, l'analyse de la région de cœur C1s (Figure 3.27) ne montre pas de différences significatives avec les nanotubes issus de l'oxydation. Nous retrouvons à la surface les groupements oxygénés caractéristiques: alcools (286.9 eV), aldéhydes/cétones (288.3 eV) et acides carboxyliques (290.2 eV). Le dernier pic, à 292.0 eV, correspond toujours au shake-up π - π^* des nanotubes. Ce manque de différences significatives est impossible à élucider à cause de l'absence de marqueur spécifique sur la molécule greffée.

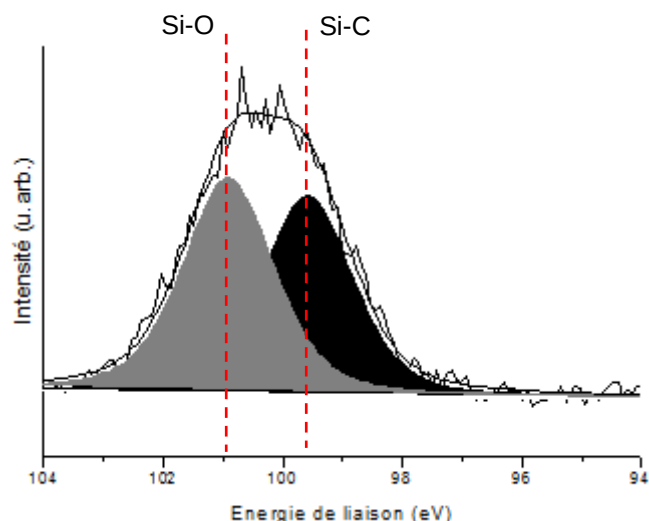


Fig 3.28: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes oxydés forts après fonctionnalisation par l'allyldiméthylsilane présence du catalyseur de Karstedt

L'analyse détaillée de la zone Si2p (Figure 3.28) dans le cas de nanotubes fortement oxydés montre une égale contribution entre la liaison Si–O–C (100.4 eV) et la liaison Si–C (99.5 eV) comme cela était le cas pour toutes les manipulations d'hydrosilanisation déjà décrites (section 3.4 et 3.5).

La fonctionnalisation des nanotubes oxydés avec l'allyldiméthylsilane étant possible, il est dès lors envisageable d'utiliser ces nanotubes fonctionnalisés dans un polymère réticulé comme le Sylgard184® dont la réticulation implique une double liaison. En effet, des études précédentes ont montré que l'incorporation de nanotubes porteurs d'une double liaison terminale accroissait significativement les propriétés mécaniques du composite obtenu [89].

3.6.3 Etude de solubilité

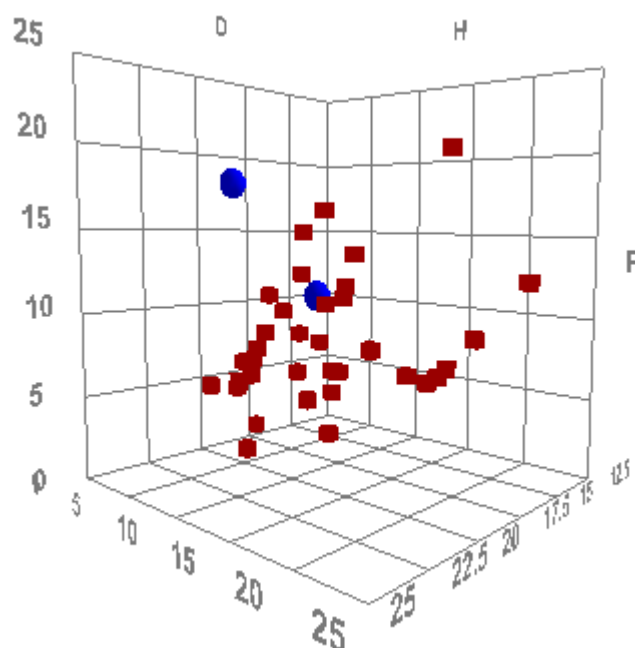


Fig 3.29: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes faiblement oxydés après fonctionnalisation par l'allylSiH en présence du catalyseur de Karstedt

Pour le cas des nanotubes faiblement oxydés et silanisés par l'allylSiH en présence de chlorure de zinc, nous n'observons à nouveau aucun déplacement significatif entre les paramètres de la sphère de solubilité des nanotubes avant et après fonctionnalisation. Cela peut être expliqué par le taux de fonctionnalisation très faible et donc une variation très faible des paramètres de solubilité qui restent largement dominée par les interactions des groupements hydroxyles.

Le cas de la fonctionnalisation en présence du catalyseur de Karstedt (Figure 3.29) est différent et présente deux modifications majeures au niveau de la chimie de surface des nanotubes. D'une part, comme déjà noté précédemment, le taux de fonctionnalisation est largement supérieur à celui obtenu pour une réaction en présence de chlorure de zinc puisque toutes les fonctions oxygénées sont utilisées pour le greffage de l'hydrosilane. Mais, d'autre part, la structure de l'allyldiméthylsilane est telle qu'il peut polymériser sur lui-même par hydrosilylation de la double liaison et former des chaînes polymères de type $[-Si-C-C]_n$. Par contre, ces observations sont à approfondir car peu de solvants ont des paramètres de Hansen compatibles avec la zone de solubilité des nanotubes fonctionnalisés dans ces conditions.

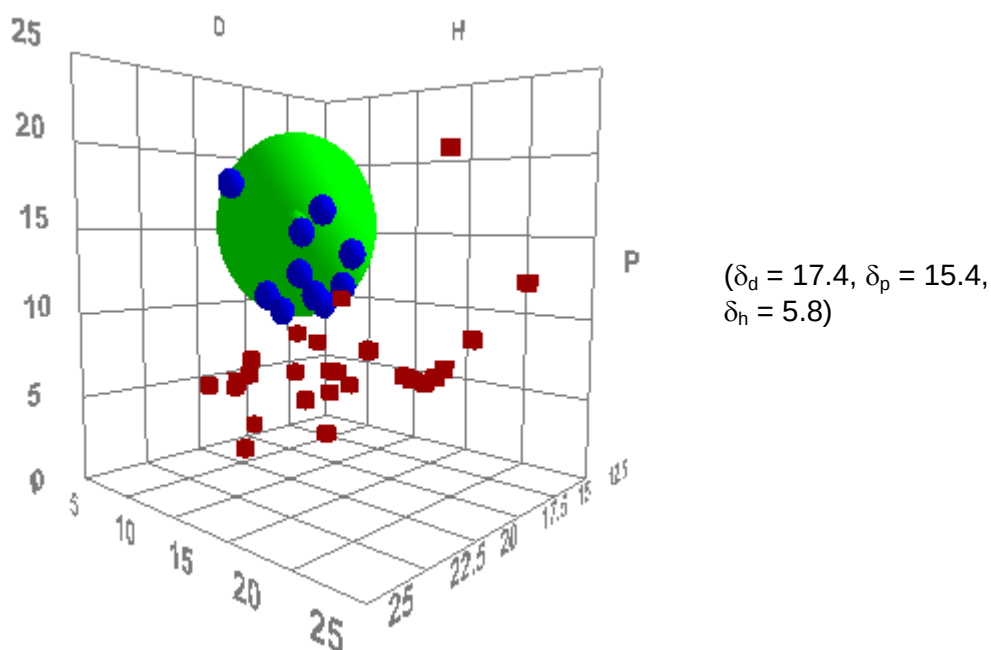


Fig 3.30: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes fortement oxydés après fonctionnalisation par l'allylSiH en présence de chlorure de zinc

Comme c'était le cas pour les nanotubes fortement oxydés et silanisés par F_9SiH en présence de chlorure de zinc (Figure 3.16), nous observons un déplacement de la sphère de solubilité vers des paramètres intermédiaires entre ceux des nanotubes bruts et ceux des nanotubes fortement oxydés. En comparant les paramètres obtenus pour cette sphère (Figure 3.30) et ceux obtenus pour la fonctionnalisation par le F_9SiH (Figure 3.16), nous remarquons que le centre des deux sphères est relativement proche. Ceci implique que la liste des bons solvants est similaire pour les deux types de fonctionnalisation (chlorure de zinc et catalyseur de Karstedt). Il semble que la chaîne latérale de l'hydrosilane n'affecte pas de façon significative la sphère de solubilité entre deux échantillons contenant le groupement $Si-O-C_{NT}$. Toutefois, cette hypothèse est à tempérer à cause du faible taux de fonctionnalisation des nanotubes par F_9SiH et du nombre limité d'hydrosilanes avec des chaînes latérales utilisées dans ce travail.

3.7 HYDROSILANISATION DES NANOTUBES DE CARBONE SOUS CHAUFFAGE INFRAROUGE

3.7.1 Introduction au chauffage infrarouge

Les nanotubes se comportent comme des corps noirs. Cela signifie, en particulier, que la lumière absorbée par les nanotubes est réémise sous la forme de chaleur, conduisant à une augmentation de la température du nanotube. Cette propriété a déjà été utilisée en biologie pour détruire des cellules tumorales chez le rat sans pour autant endommager les cellules voisines [120].

D'un point de vue réactionnel, de telles températures ont déjà été mises à profit pour coupler des nanotubes et des fullerènes fonctionnalisés [121]. Un autre groupe a mis en évidence que la température atteinte par un buckypaper de nanotubes irradié par un laser infrarouge dépassait, dans l'air, les 250 °C [122].

Toutefois, ces manipulations sont réalisées à l'aide de lasers. Si cet appareillage permet de concentrer au maximum l'énergie lumineuse, le rayon restreint de celle-ci (quelques microns) est difficilement applicable pour des fonctionnalisations aux échelles réalisées dans cette thèse. C'est pourquoi nous avons choisi d'employer plutôt une lampe infrarouge. Cette modification entraîne, certes, une perte d'énergie lumineuse au niveau des nanotubes mais en contrepartie, la zone éclairée est plus large.

3.7.2 Hydrosilanisation des nanotubes sous chauffage infrarouge

Le recours au chauffage infrarouge pour la fonctionnalisation entraîne un certain nombre de modifications du protocole expérimental. En effet, pour maximiser l'adsorption des rayons infrarouges par les nanotubes, nous avons choisi de recourir à un berlin éclairé par le haut par une lampe Petra IR 11 (capacité: 150 W, voltage: 230 V, 50/60 Hz) (Figure 3.31).



Fig 3.31: Montage expérimental pour la fonctionnalisation des nanotubes sous chauffage infrarouge

Afin de favoriser l'hydrosilylation des nanotubes, c'est-à-dire la création d'un lien Si-C, au détriment de l'hydrosilanisation effectuée jusqu'ici, nous avons utilisé des nanotubes synthétisés au laboratoire et purifiés. Ces nanotubes ont subi un traitement thermique à 500 °C sous hélium qui permet de supprimer toutes les fonctions oxygénées présentes à la surface des nanotubes. Ces nanotubes seront appelés **nanotubes "évacués"** dans la suite de cette thèse. Le protocole de fonctionnalisation sous chauffage infrarouge est le suivant: 50 ml de dodécane et 50 mg de nanotubes "évacués" sont placés, sous agitation mécanique, pendant 30 minutes sous la lampe infrarouge afin d'atteindre la température maximale de l'ordre de 90 °C (voir Annexe IV).

Après ces 30 minutes, 10 µl de catalyseur de Karstedt et 0.5 ml de F_9SiH sont ajoutés au milieu réactionnel. La réaction est effectuée pendant 30 minutes supplémentaires, toujours sous agitation et sous irradiation infrarouge. Les échantillons sont analysés par spectroscopie XPS et les résultats repris dans le Tableau 3.8.

	Nanotubes "évacués"	Après fonctionnalisation
C	100 %	93.3 %
O		2.0 %
F		4.1 %
Si		0.6 %

Tableau 3.8: Pourcentages atomiques des nanotubes après fonctionnalisation par le F_9SiH sous chauffage infrarouge

La première constatation surprenante est de retrouver de l'oxygène au sein des échantillons. En effet, le traitement thermique préalable (500 °C sous hélium) a pour but de supprimer toutes les fonctions oxygénées présentes en surface. Il semble dès lors qu'une oxydation concomitante à la fonctionnalisation se produise durant la réaction sous irradiation infrarouge.

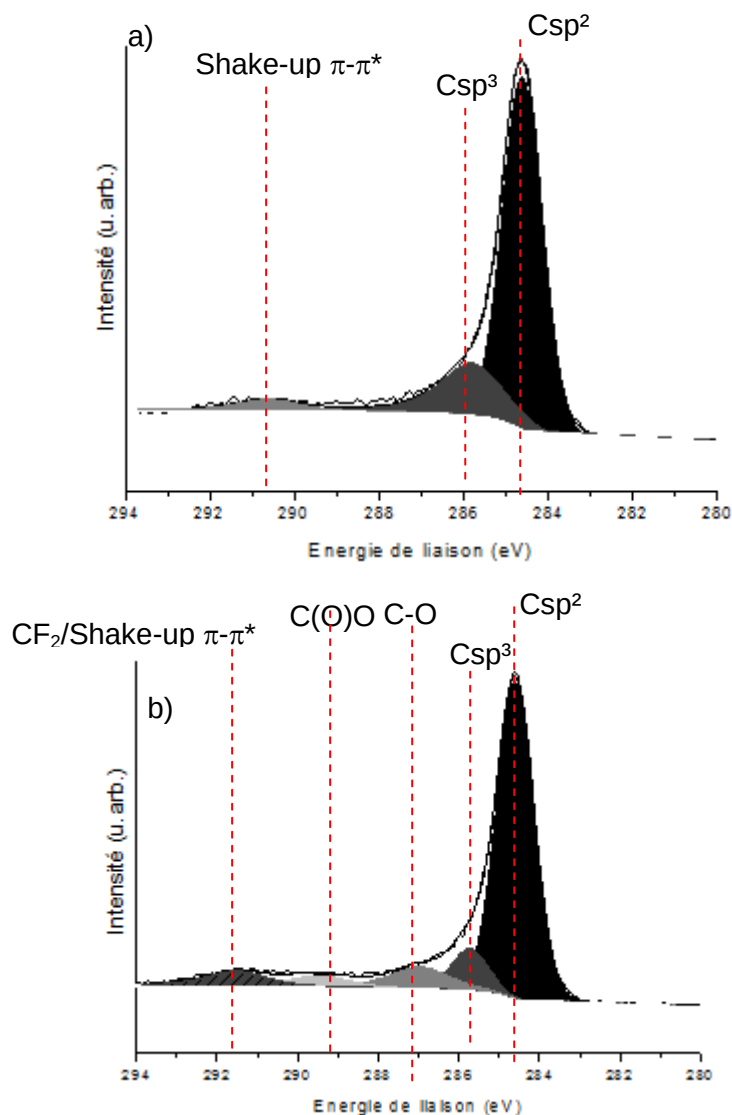


Fig 3.32: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes " évacués" a) avant et b) après fonctionnalisation par le F_9SiH sous irradiation infrarouge

Comme nous pouvions nous y attendre suite à la présence d'oxygène au sein des échantillons, l'analyse détaillée de la région C1s (Figure 3.32) montre la présence des composantes typiques des groupements alcools (287.2 eV) et acides carboxyliques (289.2 eV). Bien que présent en grande quantité, il faut remarquer que le pic correspondant aux CF₂ est confondu avec le shake-up π - π^* des nanotubes et ne permet pas une distinction nette des deux contributions.

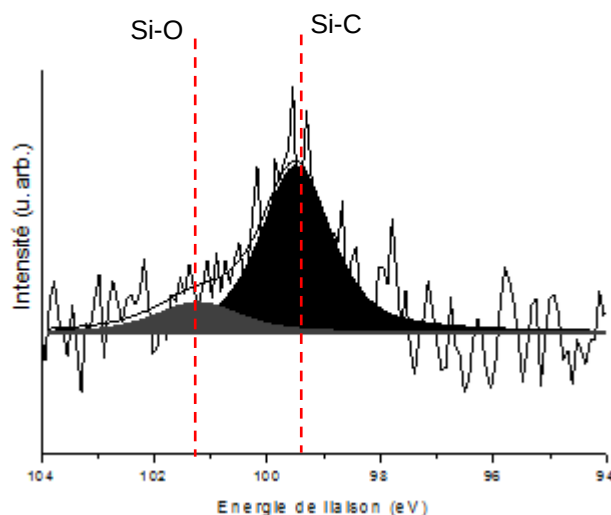


Fig 3.33: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes après fonctionnalisation par le F₉SiH en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

L'analyse détaillée de la zone du niveau de cœur Si2p (Figure 3.33) se décompose, comme chaque fois, en un pic caractéristique de la liaison Si-C (99.5 eV) et celui typique de la liaison Si-O (101.4 eV). Toutefois, contrairement à tous les cas précédents, nous remarquons que le pic du Si2p est quasiment uniquement constitué de Si-C, ce qui confirme notre hypothèse d'une réaction majoritairement favorable à l'hydrosilylation.

L'autre observation importante concerne le taux de fluor. En effet, celui-ci est important pour un temps de réaction relativement court (30 minutes). De plus, le ratio F/O est de 2.05; ce qui est largement supérieur à ce qui était observé pour une hydrosilanisation de nanotubes oxydés avec le catalyseur de Karstedt puisque la valeur de ce ratio n'atteignait que 0.73 dans le meilleur des cas (Figure 3.34). Cela suggère que non seulement les fonctions oxygénées ont été hydrosilanisées mais une large partie de l'hydrosilane a réagi directement avec les nanotubes pour former des liens Si-C.

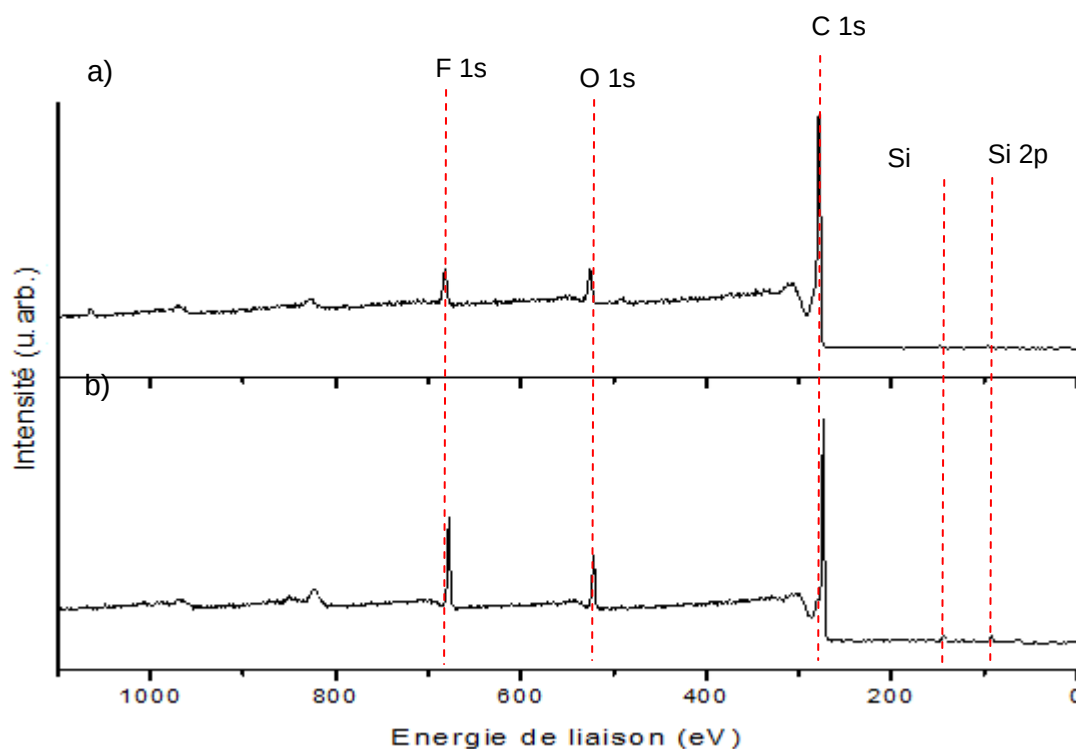


Fig 3.34: Spectre XPS général des nanotubes après fonctionnalisation par le F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt
a) dans les conditions de la section 3.5 b) sous irradiation infrarouge

Afin de vérifier l'hypothèse d'une oxydation concomitante à la fonctionnalisation, nous avons utilisé des nanotubes regraphitisés. Ces nanotubes, fournis par l'Université d'Orléans, ont subi un traitement de regraphitisation consistant en un chauffage à 2 400 °C sous atmosphère d'argon. Ce traitement est connu non seulement pour éliminer toute fonction de surface des nanotubes mais aussi pour réorganiser le réseau graphitique de manière à résorber les défauts structuraux inhérents à la méthode de synthèse [110]. Nous pouvons donc considérer ces nanotubes comme proches des nanotubes idéaux tels que décrits à la section 1.2.3 et donc comme présentant la réactivité chimique la plus faible. A titre d'information, le spectre XPS général des nanotubes regraphitisés est repris à la Figure 3.35.

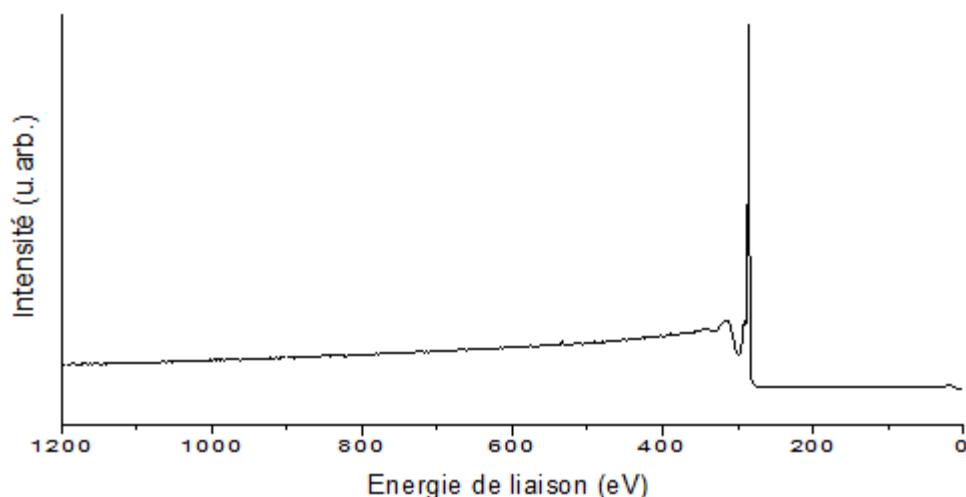


Fig 3.35: Spectre XPS général des nanotubes regraphitisés

Les nanotubes sont fonctionnalisés selon le protocole expérimental déjà décrit plus haut. Les pourcentages atomiques obtenus sont repris dans le Tableau 3.9.

	Regraphitisés	Fonctionnalisés
C	100 %	90.0 %
O		3.5 %
F		5.2 %
Si		1.2 %

Tableau 3.9: Pourcentages atomiques des nanotubes regraphitisés avant et après fonctionnalisation par le F_9SiH sous chauffage infrarouge

Comme c'était le cas précédemment pour les nanotubes simplement "évacués", nous retrouvons une quantité non-négligeable d'oxygène au sein des échantillons. Cela confirme qu'une oxydation concomitante à la fonctionnalisation se produit sous irradiation infrarouge dans les conditions utilisées.

De même, nous constatons une quantité importante de fluor. Toutefois, le ratio F/O n'est plus que de 1.49 contre plus de 2 dans le cas des nanotubes évacués. Cependant, celui-ci reste largement supérieur à ce qui était observé pour les nanotubes oxydés hydrosilanisés avec le catalyseur de Karstedt. Ce ratio F/O plus faible traduit une compétition entre l'hydrosilanisation des groupements oxygénés et l'hydrosilylation du réseau graphitique des nanotubes. Cette compétition est en faveur de l'hydrosilanisation qui est plus simple à réaliser. En effet, dans les conditions décrites à la section 3.5 où la température de réaction est inférieure (80 °C), seule la formation d'une liaison Si-O-C est possible et pas la formation d'un lien Si-C.

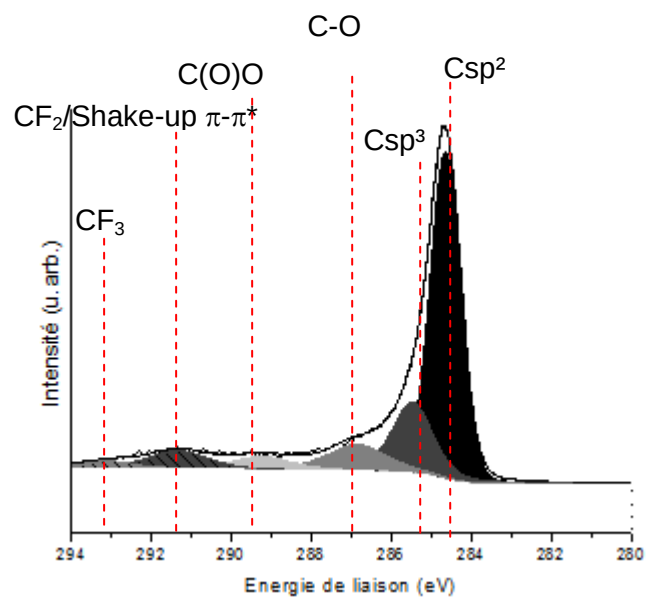


Fig 3.36: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes regraphitisés après fonctionnalisation par le F₉SiH en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

L'analyse de la région C1s (Figure 3.36) pour ces nanotubes après fonctionnalisation ne montre pas de différences significatives avec celles des nanotubes "évacués" si ce n'est, à nouveau, l'absence de la composante typique des groupements aldéhydes/cétones (288.0 eV).

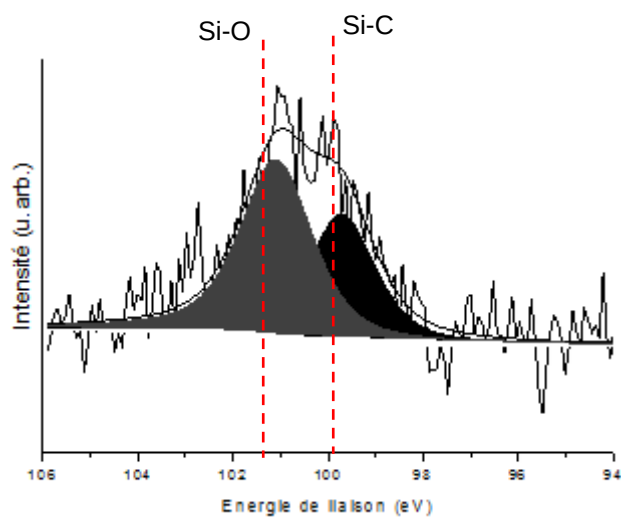


Fig 3.37: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes regraphitisés après fonctionnalisation par le F₉SiH en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

L'analyse détaillée de la zone du niveau de cœur Si2p (Figure 3.37) fait apparaître un pic caractéristique de la liaison Si–C (99.5 eV) et celui typique de la liaison Si–O (101.4 eV). Toutefois, contrairement au cas des nanotubes évacués, nous remarquons que les deux composantes sont quasiment équivalentes. Cela confirme notre hypothèse d'une réaction plus aisée sur les fonctions oxygénées que sur la structure graphitique des tubes. La réaction d'hydrosilanisation est d'autant plus favorisée que le traitement de regraphitisation a quasiment éliminé les défauts structuraux les plus réactifs.

Afin d'explorer plus avant l'utilisation du chauffage infrarouge dans le cadre de la réaction avec les hydrosilanes, nous avons choisi d'utiliser un trihydrosilane; en l'occurrence le (tridecafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)silane, abrégé ci-après $F_{13}SiH_3$ (Figure 3.38).

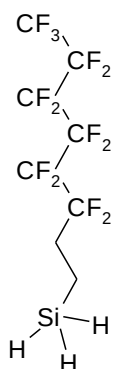


Fig 3.38: Formule développée du (tridecafluoro-1,1,2,2-tétrahydrooctyl)silane ou $F_{13}SiH_3$

Comme toutes les molécules de silanes portant plusieurs têtes réactives, celui-ci est capable de former des réseaux siloxanes selon un mécanisme de condensation. Les pourcentages atomiques obtenus sont repris dans le Tableau 3.10.

	Pourcentages atomiques
C	32.1 %
O	6.0 %
F	58.6 %
Si	3.2 %

Tableau 3.10: Pourcentages atomiques des nanotubes après fonctionnalisation par le $F_{13}SiH_3$ sous chauffage infrarouge.

Nous constatons une quantité exceptionnelle de fluor dans les échantillons comparativement à celles mesurées pour le monohydrosilane même en tenant compte du fait que la molécule de $F_{13}SiH_3$ contient 4 atomes de fluor de plus que le F_9SiH . Les pourcentages atomiques mesurés se rapprochent de ce qui avait été observé lors de l'utilisation d'un trichlorosilane perfluoré [123]. A nouveau, le ratio F/O est largement en faveur d'une hydrosilanisation complète des sites oxygénés avec, en plus, la possibilité d'une hydrosilylation sur la structure graphitique des nanotubes.

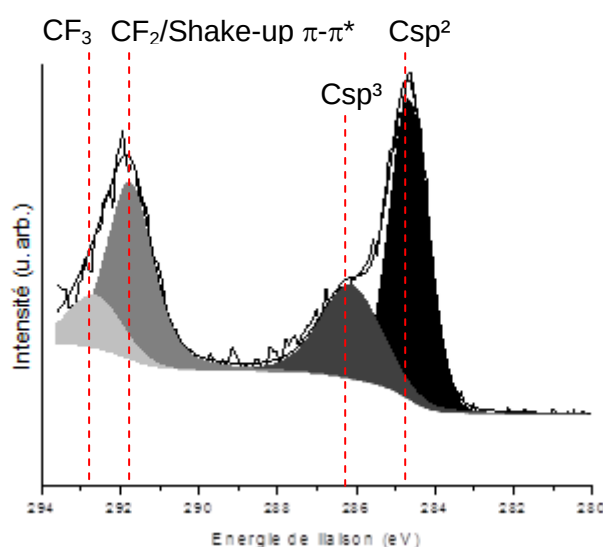


Fig 3.39: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des nanotubes après fonctionnalisation par le $F_{13}SiH_3$ en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

Comme le laissait présager le taux important de fluor, nous notons un pic très important à 291.9 eV, celui-ci correspondant aux CF_2 et au shake-up $\pi-\pi^*$. Toutefois, nous ne notons pas de composantes oxygénées des nanotubes dans le spectre détaillé repris à la Figure 3.39. Il ressort de cette analyse XPS que ce sont essentiellement les plages siloxanes issues de la condensation qui sont analysées et non les nanotubes.

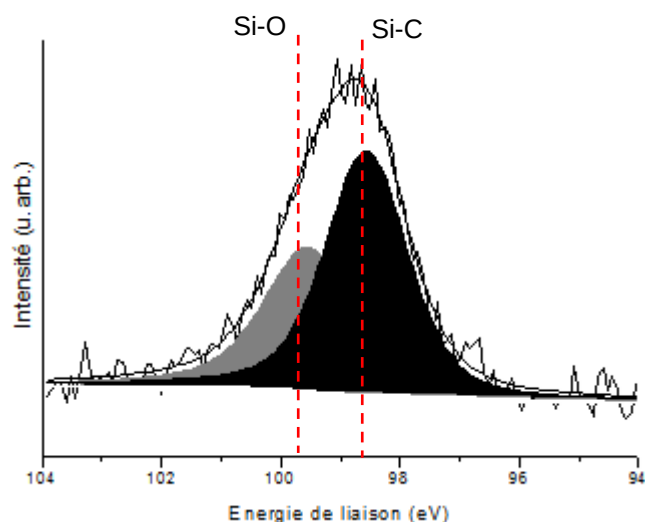


Fig 3.40: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur Si2p des nanotubes après fonctionnalisation par le $F_{13}SiH_3$ en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

L'analyse détaillée de la zone du niveau de cœur Si2p (Figure 3.40) se décompose en un pic caractéristique de la liaison Si-C (98.5 eV) et celui typique de la liaison Si-O (99.4 eV) avec une légère prédominance de la composante Si-C. Etant donné qu'il n'y a pas traces d'espèces oxygénées dans la décomposition du pic C1s (Figure 3.39), la présence d'oxygène est essentiellement due aux liaisons Si-O résultant de la condensation de la molécule pour former un réseau siloxane.

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des échantillons en microscopie électronique (Figure 3.41). Les images montrent la présence de grandes plages amorphes au sein des échantillons dont la majorité englobe nanotubes. Ces plaques sont attribuées à des réseaux siloxanes formés par la condensation de la molécule de $F_{13}SiH_3$.

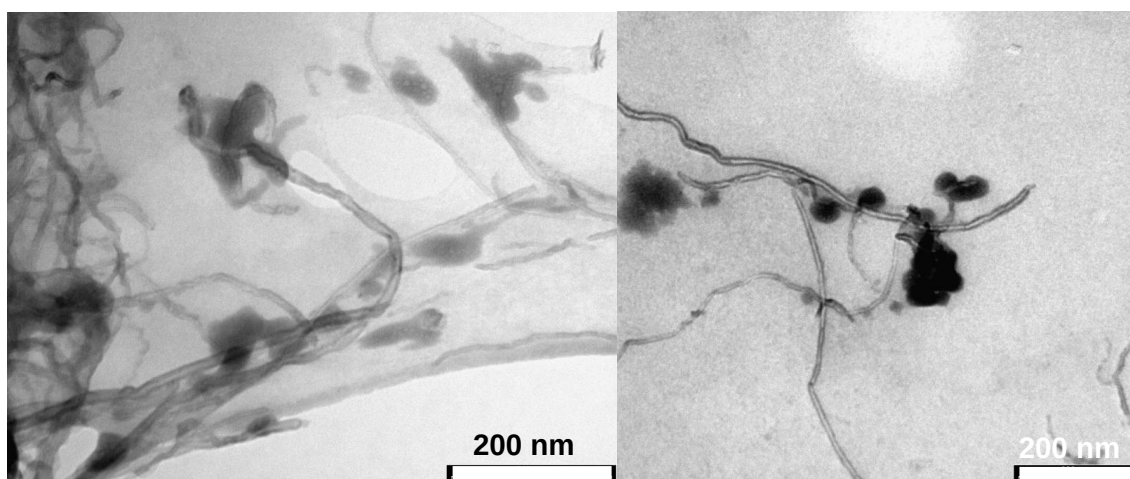


Fig 3.41: Images en microscopie électronique en transmission des nanotubes après fonctionnalisation par le $F_{13}SiH_3$ en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge

Les échantillons ont également été étudiés par analyse thermogravimétrique (Figure 3.30). Celle-ci est menée sous un flux d'hélium de 50 ml min^{-1} avec un accroissement de la température de 1°C min^{-1} . Pour les échantillons de nanotubes "évacués" ou regraphitisés et fonctionnalisés par F_9SiH , l'analyse montre une perte en masse significative à 470°C ; bien que cette perte soit moins importante pour les nanotubes "évacués" que pour les nanotubes regraphitisés. Cette gamme de température correspond à celle nécessaire pour rompre thermiquement la liaison $Si-C_{NT}$ formée lors de l'hydrosilylation des nanotubes.

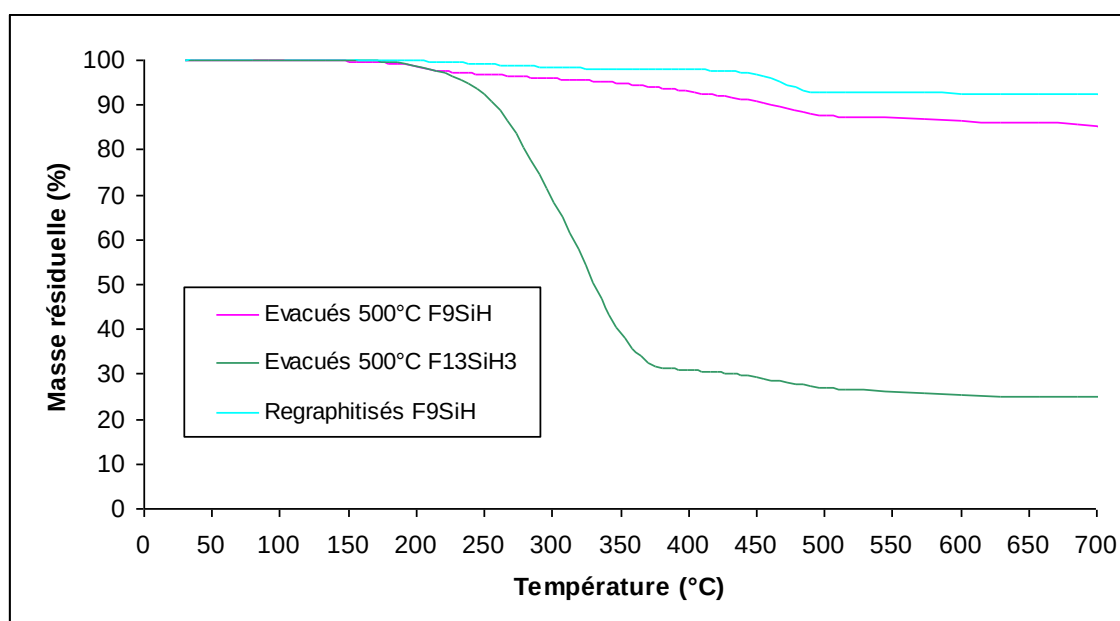


Fig 3.42: Analyse thermogravimétrique de différents nanotubes fonctionnalisés sous irradiation infrarouge en présence du catalyseur de Karstedt

Le cas des nanotubes "évacués" et fonctionnalisés par le $F_{13}SiH_3$ montre une perte en masse très importante aux environs de 300 °C et une beaucoup plus faible à 470 °C (Figure 3.42). La première peut être reliée à la décomposition thermique du réseau siloxane alors que la deuxième est attribuée à la perte en masse associée à la rupture des liaisons Si-C_{NT}. En effet, l'analyse en microscopie électronique d'un échantillon après un traitement thermique à 500 °C sous hélium pendant une heure ne montre plus la présence des grandes zones amorphes observées auparavant (Figure 3.43). Par contre, la présence de silicium au sein de l'échantillon est toujours attestée par la spectroscopie XPS même si les quantités observées sont largement plus faibles (1.6 % contre 3.2 dans l'échantillon de départ).

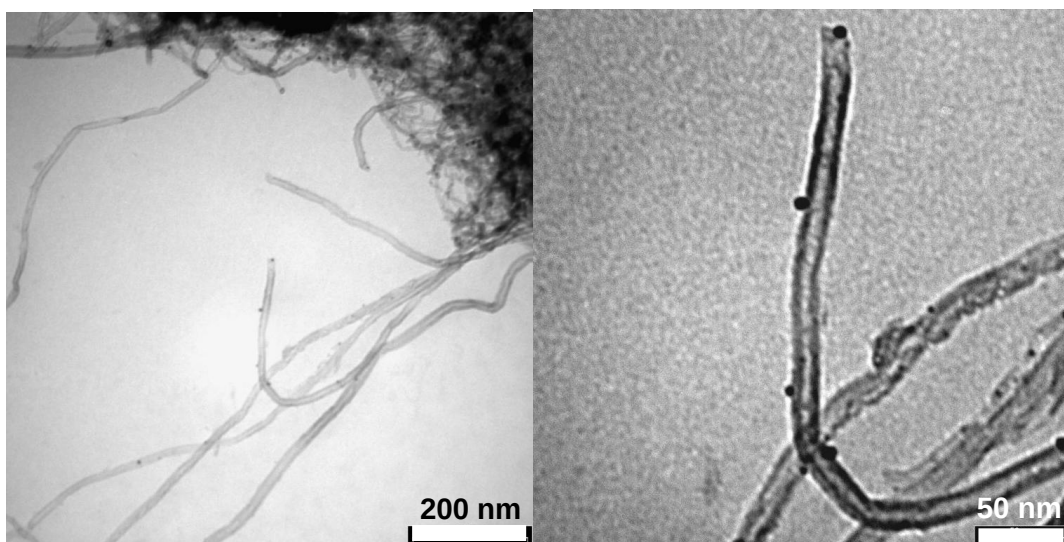


Fig 3.43: Images en microscopie électronique en transmission des nanotubes "évacués" après fonctionnalisation par le $F_{13}SiH_3$ en présence du catalyseur de Karstedt sous irradiation infrarouge et traités thermiquement à 500 °C

3.8 CONCLUSIONS

Le but de ce chapitre était de démontrer la possibilité de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone oxydés par les hydrosilanes. L'utilisation de deux degrés d'oxydation différents des nanotubes (faiblement ou fortement oxydés) a permis de mettre en évidence que le taux de fonctionnalisation était fonction du taux d'oxygène et de prouver qu'il s'agissait d'une réaction d'hydrosilanisation. Le suivi de la réaction s'est fait à l'aide d'un hydrosilane porteur d'une chaîne fluorée.

L'emploi de deux catalyseurs fort différents (catalyseur de Karstedt et chlorure de zinc) a montré qu'il était possible de fonctionnaliser sélectivement un type de groupement oxygéné (les acides carboxyliques dans le cas du chlorure de zinc) ou au contraire de fonctionnaliser indifféremment les groupements oxygénés présents en surface des nanotubes (cas du catalyseur de Karstedt).

Cette différence de comportement entre les deux catalyseurs ouvre la voie vers une chimie sélective des hydrosilanes vis-à-vis des nanotubes oxydés. Il est en effet envisageable de fonctionnaliser uniquement les fonctions acides carboxyliques avec un hydrosilane désiré sans affecter les autres groupements oxygénés en employant le chlorure de zinc comme catalyseur. Puis, dans un deuxième temps, nous pourrions modifier le reste des fonctions oxygénées en employant un autre hydrosilane et le catalyseur de Karstedt.

De plus, le catalyseur de Karstedt qui est essentiellement utilisé pour catalyser les réactions d'hydrosilylation – création d'un lien Si-C – s'est également montré un excellent catalyseur pour la réaction d'hydrosilanisation.

Nous avons également pu montrer que les conditions opératoires mises au point pour l'hydrosilane fluoré peuvent être adaptées à d'autres molécules porteuses d'une ou plusieurs liaisons Si-H. Dans le cas du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane, nous observons une polymérisation de la molécule et la formation d'un réseau siloxane.

Pour le cas de l'allyldiméthylsilane, l'utilisation de chlorure de zinc s'avère très intéressant car il devrait permettre de fonctionnaliser les nanotubes sans pour autant toucher à la double liaison terminale de la molécule greffée. Par contre, l'emploi du catalyseur de Karstedt conduit au greffage de chaînes polymères de type $[-Si-C-C]_n$ par réaction de la liaison Si-H sur la double liaison terminale de la molécule précédente.

Dans une approche différente, le chauffage infrarouge a permis d'ouvrir une nouvelle voie de fonctionnalisation des nanotubes. En effet, grâce à leur propriété de corps noir et donc à la température très importante développée à leur surface, il est envisageable de réaliser des fonctionnalisations requérant une énergie thermique très importante à la surface sans pour autant chauffer tout le volume réactionnel.

Dans notre cas, il a aussi permis de mettre en évidence la faisabilité de la création d'un lien Si-C en employant des conditions simples, contrairement aux approches recourant à des radicaux mentionnés dans la littérature [108].

Les études concernant la fonctionnalisation sous chauffage infrarouge sont à poursuivre notamment à propos de l'oxydation concomitante des nanotubes qui est observée lors de la fonctionnalisation. Cette méthode pourrait conduire à une nouvelle méthode d'oxydation douce des nanotubes créant des fonctions oxygénées allant de l'alcool à l'acide carboxylique tout en espérant préserver le ratio longueur/diamètre des nanotubes de départ.

Enfin, l'étude systématique de la solubilité, bien que peu courante dans la littérature, s'avère être une méthode complémentaire, facile et peu coûteuse, pour étudier l'effet de modification de la chimie de surface des nanotubes sur leur solubilité. Toutefois, deux limitations majeures restreignent l'emploi de ce type d'étude: la nécessité d'avoir des solvants couvrant l'entièreté des paramètres de Hansen et le fait que la modification des fonctions chimiques soit suffisante pour induire des variations significatives de la sphère de solubilité.

4 COMPOSITE SYLGARD 184® - NANOTUBES

Après avoir montré qu'il était possible de fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec des hydrosilanes, nous transposons ici le mode opératoire au cas du silicone Sylgard 184® dans le but de réaliser un composite chargé en nanotubes de carbone oxydés. Après une brève introduction aux concepts nécessaires à la compréhension du chapitre (4.1), nous présenterons l'application des protocoles expérimentaux précédemment mis au point à la part B du Sylgard 184® - la part contenant les liaisons Si-H (4.2). Ensuite, nous nous intéresserons à l'application d'un champ électrique et à sa capacité à organiser à grande distance les nanotubes au sein du polymère (4.3).

4.1 INTRODUCTION AUX COMPOSITES ET AU SYLGARD 184®

4.1.1 Introduction générale aux composites chargés en nanotubes de carbone

Un composite est défini comme étant une association hétérogène d'au moins deux matériaux non miscibles formant un matériau multi-phase caractérisé par des propriétés que ne possèdent pas chacun de ses constituants pris séparément. Il se définit par une matrice qui en constitue la partie majeure (phase continue) du composite et une charge qui est l'adjonction à la matrice et donc la phase dispersée [124]. A la jonction de ces deux phases se trouve une région particulière appelée interphase. Cette phase reprend les zones où de petites imperfections de la matrice entourent chacune des particules de la charge [125].

La définition des composites recouvre un grand nombre de structures et de domaines. Les composites peuvent être naturels (nacre, fil d'araignée, ...) ou fabriqués par l'homme (béton, polymères chargés, ...). Dans le cadre de cette brève introduction, nous nous limiterons à un survol des matrices organiques dont la grande majorité est composée par les polymères de synthèse: polyéthylène, polystyrène, résines époxydes, silicones, ...

Les composites sont non seulement classés en fonction de leur matrice mais également en fonction de leur charge et particulièrement en fonction de la taille de celle-ci. Si des charges dont la taille est micrométrique sont utilisées depuis de nombreuses années, le développement des nanotechnologies a permis l'émergence d'une nouvelle classe de composites: les nanocomposites. Ceux-ci sont des composites dont la charge a au moins une de ses dimensions de l'ordre de quelques nanomètres. A nouveau, cette définition couvre énormément de type de charges:

- les silicates, les argiles et plus récemment les feuillets de graphène qui possèdent une dimension nanométrique,
- les nanotubes de carbone ou la cellulose sont considérés comme ayant deux dimensions nanométriques,
- les nanoparticules, qu'elles soient métalliques ou inorganiques, ainsi que le noir de carbone sont classés parmi les charges à trois dimensions nanométriques.

Le développement de tels composites est non seulement accéléré par les avancées dans le domaine de la nanotechnologie mais, et surtout, par les propriétés remarquables obtenues avec des taux de charges de quelques pourcents alors que des taux de charges de plus de 40 % sont usuels pour les charges de taille micrométrique.

Nous nous limiterons ici à développer uniquement le cas des nanotubes de carbone comme charge au sein du composite. En effet, leurs propriétés exceptionnelles de résistance mécanique, de conductivité électrique et thermique font d'eux des charges très intéressantes pour la réalisation de nanocomposites [126].

Cependant, l'inconvénient majeur des nanotubes reste leur agglomération en fagots, ce qui empêche leur bonne dispersion au sein de la matrice. Ce comportement dégrade parfois les propriétés du polymère de base plutôt que de les améliorer. En effet, les fagots de nanotubes ont une taille micrométrique, ce qui présente un double inconvénient en faisant perdre l'avantage de la taille nanométrique des nanotubes pris isolément et en empêchant l'interaction de la matrice polymérique avec l'ensemble de la surface du nanotube.

Toutefois, ces inconvénients n'empêchent pas les nanotubes d'avoir été dispersés dans un grand nombre de matrice polymériques différentes. Nous pouvons citer pour exemple: le polyéthylène [127], le polyacrylonitrile [128], le poly(vinyl)alcool [129], les résines époxydes [130], les silicones [89], ...

4.1.2 Le Sylgard 184®

Le Sylgard 184® est un élastomère silicone fabriqué par la société Dow Corning SA. Il est constitué de deux composants: la part A (base) et la part B (agent réticulant) dont les compositions chimiques sont fort différentes mais complémentaires afin d'obtenir le polymère final. En effet, des chaînes polydiméthylsiloxane (PDMS) porteuses de doubles liaisons terminales, d'une part et des chaînes silicone porteuses de liaisons Si-H conduiront par réticulation au polymère final.

La part A est constituée de 67 % de α,ω -divinylpolydiméthylsiloxane (PDMS-v), de 31 % d'une résine silicone durcissante et de 0.14 % d'un catalyseur au platine. Le composant B contient 60 % d'un copolymère polydiméthylsiloxanepolyméthylsiloxane (copolymère Si-H), 38 % d'un mélange constitué à 65 % de PDMS-v et à 35 % de résine silicone durcissante et 2 % de 2,4,6,8-tétraéthényl-2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (inhibiteur de polymérisation) [123]. Les formules moléculaires des différents constituants du Sylgard 184® sont reprises à la Figure 4.1.

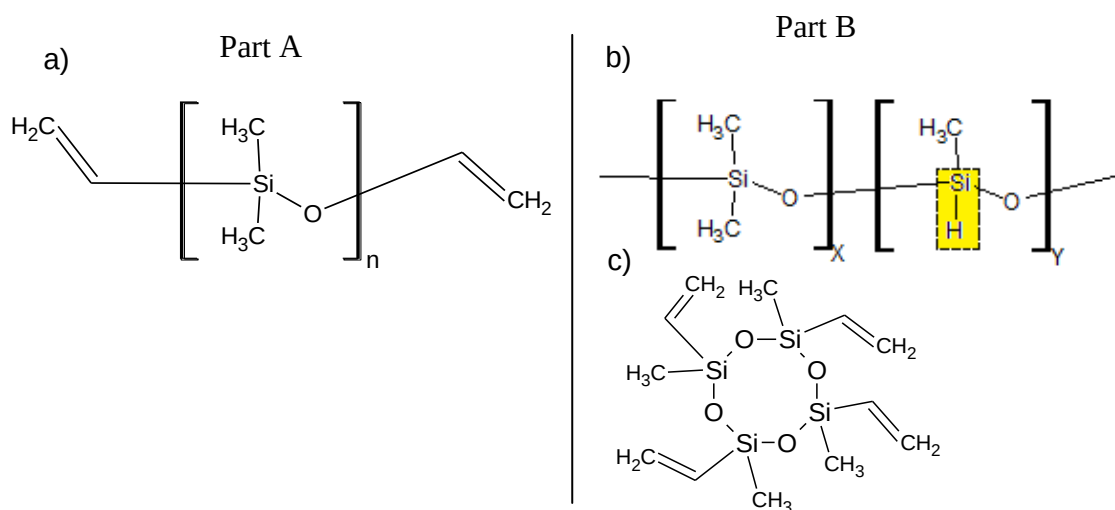


Fig 4.1: Structure des molécules composant le Sylgard 184®:
a) α,ω -divinylpolydiméthylsiloxane, b) copolymère polydiméthylsiloxanepolyméthylsiloxane,
c) 2,4,6,8-tétraéthényl-2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane

Selon les indications du fournisseur, les parts A et B sont mélangées dans des proportions respectives de 10 pour 1 (en masse ou en volume). Le polymère obtenu peut alors être réticulé pendant 24 heures à température ambiante ou bien pendant 1 heure à 100 °C afin d'obtenir l'élastomère final (Figure 4.2).

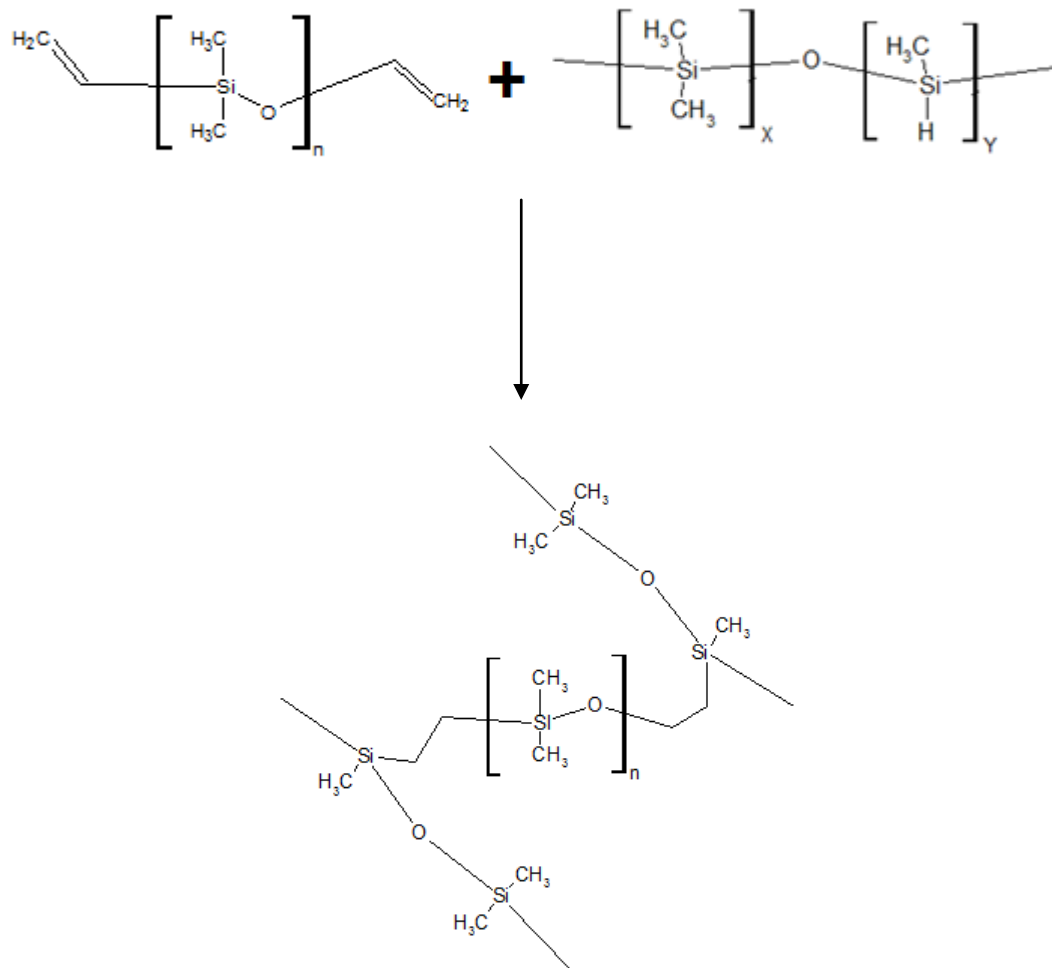


Fig 4.2: Schéma de mécanisme de formation du Sylgard 184®

4.2 INCORPORATION DES NANOTUBES DANS LE SYLGARD PAR RÉACTION CATALYTIQUE

4.2.1 Mise au point du procédé expérimental

Comme cela a été mentionné dans l'introduction, l'incorporation de nanotubes au réseau siloxane du Sylgard 184® a déjà été effectuée au sein du laboratoire [89]. Toutefois, pour obtenir une incorporation homogène il était nécessaire de recourir à la fonctionnalisation des nanotubes oxydés avec une molécule de comptabilisant telle que le 7-octényltrichlorosilane. Bien que cette molécule permette une bonne compatibilité entre les nanotubes et la part A, elle a pour inconvénient majeur la formation d'un manchon siloxane autour du nanotube.

Le but des recherches présentées dans ce chapitre est de tirer profit des liaisons Si–H pendantes au sein de la part B du composite afin de les faire réagir avec les fonctions -C(O)OH des nanotubes oxydés en présence de chlorure de zinc. Pour cela, 50 mg de nanotubes fortement oxydés sont ajoutés à 10 ml de part B sous agitation mécanique. Quatre conditions ont été choisies:

- 24 heures à température ambiante (T_{amb} , en abrégé); ce qui correspond aux conditions "douces" de réticulation du Sylgard 184®,
- 24 heures à 80 °C,
- 16h à température ambiante (T_{amb} , en abrégé),
- 16h à 80 °C (conditions optimales de greffage de la molécule de F_9SiH comme décrit à la section 3.4).

Après réaction, il faut noter que tous les échantillons sont uniformément noirs et qu'il est impossible de les distinguer visuellement les uns des autres. Afin de pouvoir évaluer une éventuelle différence, 1 ml de surnageant est prélevé et centrifugé à 3 500 tours/min pour faire précipiter ce qui n'est pas soluble dans la part B. Les photos des échantillons centrifugés sont reprises dans la Figure 4.3 a à d.

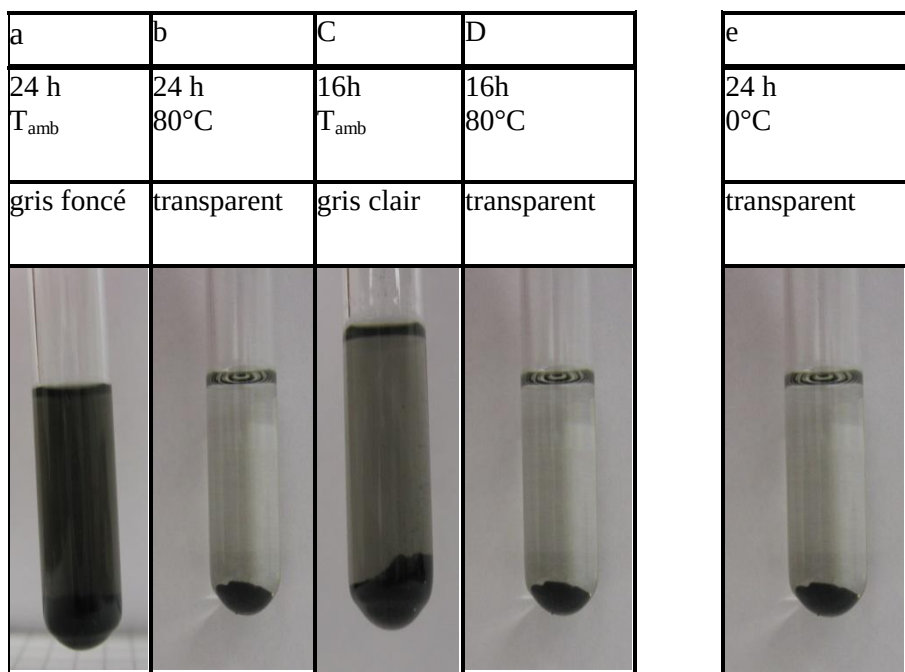


Fig. 4.3: Comparatif visuel après centrifugation des surnageants obtenus pour différentes conditions expérimentales

Les meilleures conditions obtenues correspondent à des réactions de 16 ou 24 heures conduites à température ambiante car ce sont les deux seules conditions présentant un surnageant gris. Par contre, il semble y avoir un effet significatif de la température puisque les échantillons chauffés à 80°C présentent tous deux un surnageant transparent. Deux explications plausibles sont: soit la réaction est dépendante de la température, soit la part B du Sylgard 184® se dégrade lors du chauffage par hydrolyse des liaisons Si-H.

Pour tester la première hypothèse, la réaction est menée à 0 °C pendant 24 heures. Après centrifugation, le surnageant est transparent (Figure 4.3e). Pour la deuxième hypothèse, 10 ml de part B sont chauffés sans nanotubes pendant une nuit à 80 °C puis 50 mg de nanotubes fortement oxydés sont ajoutés et le mélange est agité pendant 24 heures à température ambiante. Après centrifugation, le surnageant obtenu est identique à celui obtenu lorsque le mélange est réalisé directement (Figure 4.3a).

Ces deux expériences prouvent que la température joue bien un rôle dans la fonctionnalisation des nanotubes. Notre interprétation est qu'il y a un accrochage trop important de la part B aux nanotubes à 80 °C et que cette "sur-fonctionnalisation" les empêche d'être maintenus en suspension dans la part B. Ils précipitent donc au fond du tube après centrifugation. Dans notre cas, l'effet de température est néfaste puisqu'il conduit à une trop grande fonctionnalisation des nanotubes. C'est pourquoi, nous choisissons de garder 24 heures à température ambiante comme conditions idéales pour la suite des manipulations.

Si la centrifugation est un excellent moyen de ne garder que la partie parfaitement solubilisée et donc totalement compatible avec le polymère, les calculs effectués par adsorption UV-visible montrent que la proportion de nanotubes dans le polymère final est très faible et ne présente pas d'intérêt. C'est pourquoi pour la suite des manipulations, les échantillons ne seront pas centrifugés.

4.2.2 Réalisation des composites par réaction catalytique

Pour la réalisation du composite, le mélange nanotubes fortement oxydés/part B (24 heures de réaction à température ambiante) du Sylgard 184® est introduit dans la part A dans les proportions indiquées par le fournisseur (10 volume de part A pour 1 volume de part B) à l'aide d'un mélangeur-disperseur (Disperlux) à 6 000 tours/min, pendant 30 minutes dans une cellule thermostatée à 25 °C. Le composite obtenu est alors transféré dans un moule en Téflon® et placé à l'étuve à 100 °C pendant une heure pour réticulation. Pour comparaison, nous avons également réalisé le composite sans passer par cette phase de "pré-fonctionnalisation". Les composites obtenus sont représentés à la Figure 4.4.

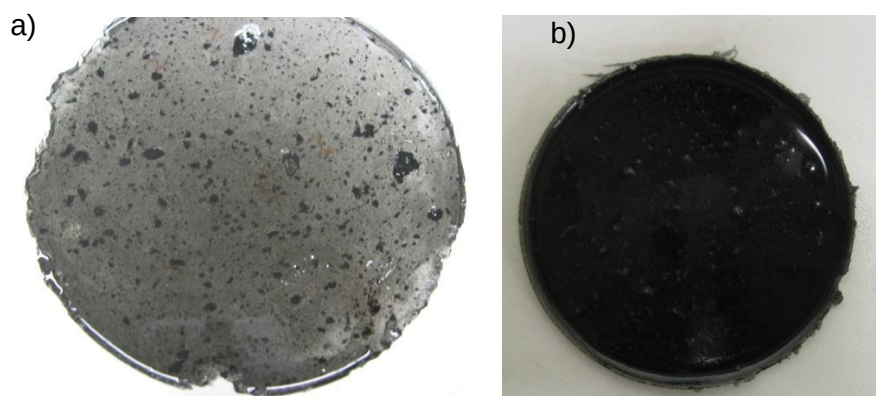


Fig 4.4: Composite Sylgard 184®/nanotubes fortement oxydés (0.1 % en masse)
a) sans réaction préalable dans la part B, b) avec réaction préalable dans la part B

La comparaison des deux images montre clairement une nette amélioration de la dispersion dans le cas d'un pré-mélange avec la part B du Sylgard 184®. De même, les images en microscopie électronique à balayage (Figure 4.5) confirment la relative bonne dispersion des nanotubes au sein de la matrice polymère. Nous passons d'agrégats de taille millimétrique à une taille micrométrique. De plus, de nombreux nanotubes isolés peuvent être observés.

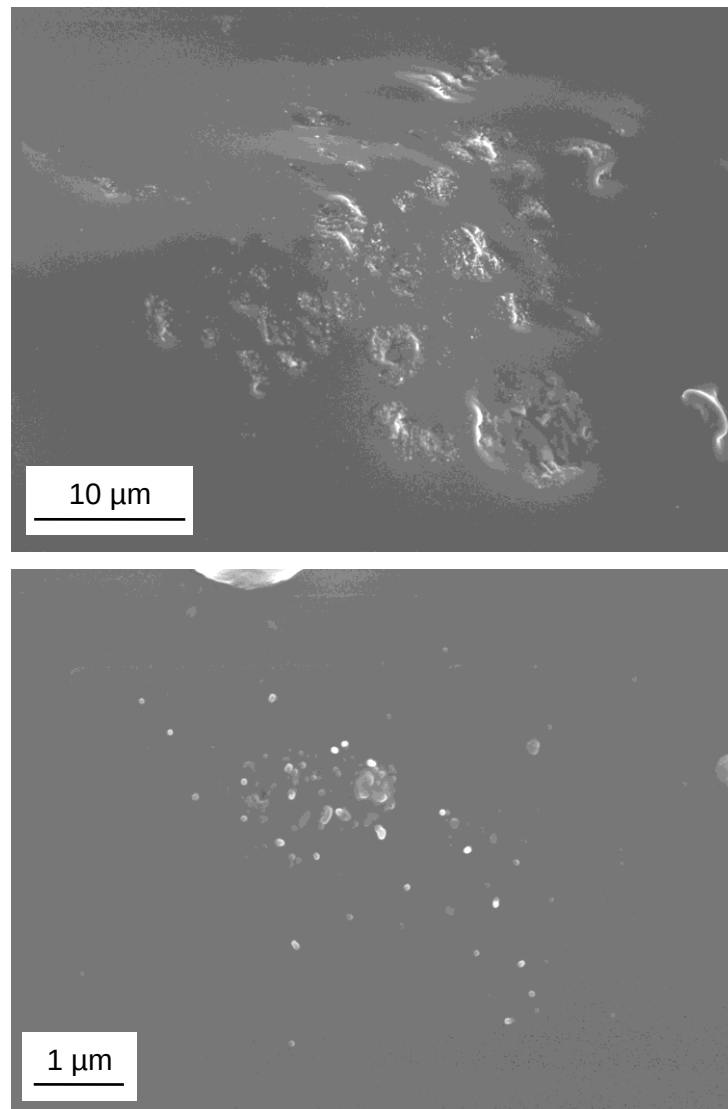


Fig 4.5: Images en microscopie électronique à balayage (MEB) du composite Sylgard 184®/nanotubes fortement oxydés (0.1 % en masse) avec réaction préalable dans la part B

Un autre paramètre important à quantifier en vue d'applications est la stabilité du mélange nanotubes/part B. En effet, il est connu que la liaison Si-H est hydrolysable à l'air et il pourrait donc y avoir dégradation du mélange nanotubes/part B au cours du temps.

Pour vérifier cette stabilité, 10 ml de mélange nanotubes/part B (taux de charge: 0.1 % en masse) sont donc préparés et stockés dans un flacon fermé sans autres précautions particulières. Tous les 15 jours (pendant 3 mois) puis tous les mois pendant 3 mois supplémentaires, 1 ml du mélange est prélevé après 30 minutes d'homogénéisation sous agitation mécanique et un composite est réalisé comme décrit ci-dessus. Tous les composites réalisés ont montré les mêmes propriétés de réticulation (temps, réticulation homogène, ...). Cela suggère que le mélange nanotubes/part B est stable au moins pendant six mois à condition de l'homogénéiser avant utilisation. Celui-ci peut donc constituer un "batch" pour une utilisation différée.

4.2.3 Etude du taux de charge et propriétés mécaniques

A ce stade de l'étude, tous les composites réalisés contenaient au maximum 0.1 % en masse de nanotubes de carbone oxydés. Toutefois, les études précédentes [89] ont montré que le taux optimal de charge pour atteindre les meilleures propriétés mécaniques était de 0.4 à 0.5 % en masse dans le polymère final. Afin d'obtenir un taux de charge semblable, de nouveaux essais ont été réalisés en augmentant le ratio nanotubes/part B. Le maximum est atteint pour un taux de charge de 4.4 %; ce qui correspond à un taux de charge final de 0.4 % dans le composite. Si cette valeur est dépassée, la quantité de part B n'est pas suffisante pour disperser les nanotubes. Il faut toutefois noter qu'il est plus aisé de disperser au sein de la part B une quantité importante de nanotubes faiblement oxydés plutôt que des fortement oxydés. Cela est dû à la moindre densité des nanotubes fortement oxydés (Figure 4.6).

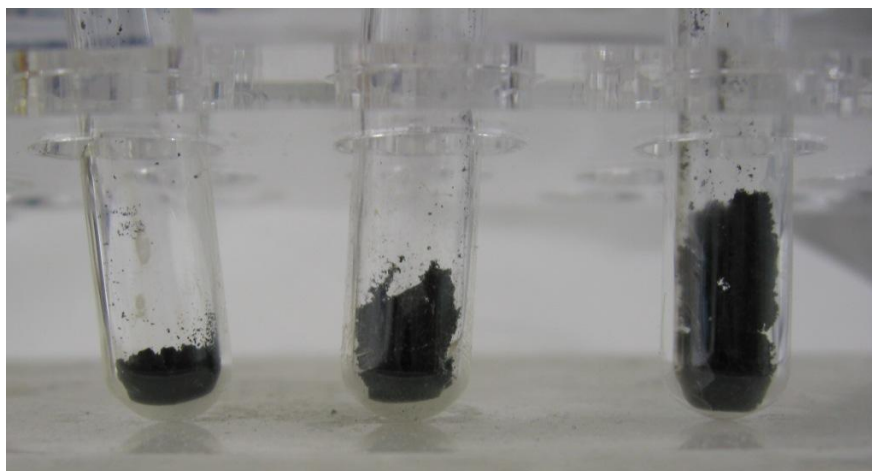


Fig 4.6: Volume occupé par 4 mg de nanotubes bruts, faiblement oxydés et fortement oxydés (de gauche à droite)

Les différents composites obtenus ont été testés pour leur résistance à la traction. Ces tests ont été réalisés chez Dow Corning SA à Seneffe sur un banc de traction Zwick Roell. Pour cela, des éprouvettes de 7.5 cm sont découpées dans une plaque de composite de 2 mm d'épaisseur (Figure 4.7).



Fig 4.7: Eprouvettes de traction avant et après rupture

Ces plaques ont été réalisées en mélangeant de la part B chargée en nanotubes faiblement ou fortement oxydés avec de la part A selon les proportions du fournisseur (10 volume de part A pour 1 volume de part B). Les échantillons sont ensuite introduits dans une presse à 125 °C pendant 10 minutes pour permettre à la réticulation de se produire. Les résultats obtenus, correspondant à la moyenne de 5 tests par taux de charge, sont repris à la Figure 4.8.

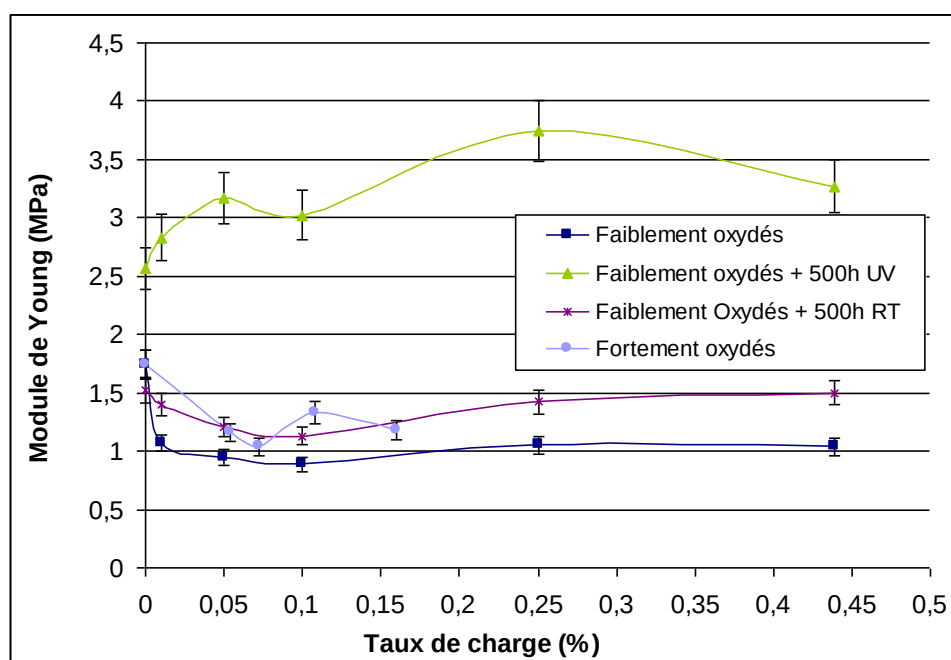


Fig 4.8: Evolution du module de Young du composite Sylgard 184®/nanotubes de carbone en fonction du taux de charge

L'incorporation de nanotubes de carbone diminue le module de Young. Cela peut s'expliquer par le fait que la présence de la charge au sein de la matrice polymère y induit une inhomogénéité et que le renforcement des nanotubes fonctionnalisés n'est pas suffisant pour compenser la désorganisation de la matrice. Seul un fort taux de charge et un temps suffisant de réaction permettent (—*) d'obtenir un module de Young s'approchant de la valeur initiale du Sylgard 184®.

Nous avons choisi d'exposer des échantillons à une irradiation UV pendant 500 heures (16 lampes Osram Ultravitalux de 300W chacune. Les échantillons sont placés à 1 mètre des lampes). En effet, les UVs sont connus pour dégrader les polymères par création de radicaux libres au sein de la matrice [131]. Or, les nanotubes sont des capteurs de radicaux libres [132] et, dès lors, susceptibles de réduire la dégradation potentielle du composite.

Le fait de laisser les échantillons pendant 500 heures sous irradiation UV montre un accroissement significatif du module de Young tant pour le Sylgard 184® seul que pour les composites chargés en nanotubes de carbone (—▲—). En effet, dans le meilleur cas (taux de charge de 0.25 % en masse), l'accroissement du module est de 45 % par rapport au polymère seul irradié et de 260 % par rapport au composite avec un taux de charge identique mais sans irradiation. Cette augmentation est due à un effet thermique résultant du processus d'irradiation. En effet, la chambre d'exposition aux UV est à une température de 65-70 °C. Cela signifie que les 10 minutes à 125 °C dans la presse sont insuffisantes pour réticuler complètement le polymère et que ce chauffage supplémentaire permet une réticulation plus complète et donc une augmentation du module de Young. Il n'y aurait donc pas d'effets intrinsèques dû aux UV.

Cette étude exploratoire a permis de montrer qu'il était possible d'incorporer des nanotubes oxydés dans le Sylgard 184® et de les accrocher de manière covalente à la matrice sans recourir à une molécule de comptabilisant. Avec un taux de charge de 0.25 % en masse, il y a une augmentation relative de 50 % du module de Young. Cela est identique à ce qui avait été obtenu avec le 7-octényltrichlorosilane comme agent de compatibilisation [89]. Toutefois, le fait qu'une deuxième étape de chauffage après la réticulation du polymère conduise à de meilleures propriétés mécaniques montre qu'il impose de revoir les conditions initiales de formation du composite.

4.3 INCORPORATION DES NANOTUBES SOUS POTENTIEL ÉLECTRIQUE

4.3.1 Mise en évidence d'une organisation des nanotubes sous potentiel électrique

Nous avons vu dans la section précédente qu'il était possible de mélanger de façon homogène les nanotubes dans le Sylgard 184®. Toutefois pour certaines applications, notamment dans le domaine des composites conducteurs, il est non seulement intéressant d'obtenir une bonne dispersion mais aussi de créer des réseaux de nanotubes afin de favoriser le passage du courant. C'est dans cet esprit que nous avons étudié l'organisation des nanotubes sous l'influence d'un champ électrique [133,134]. Le dispositif expérimental utilisé est représenté à la Figure 4.9.

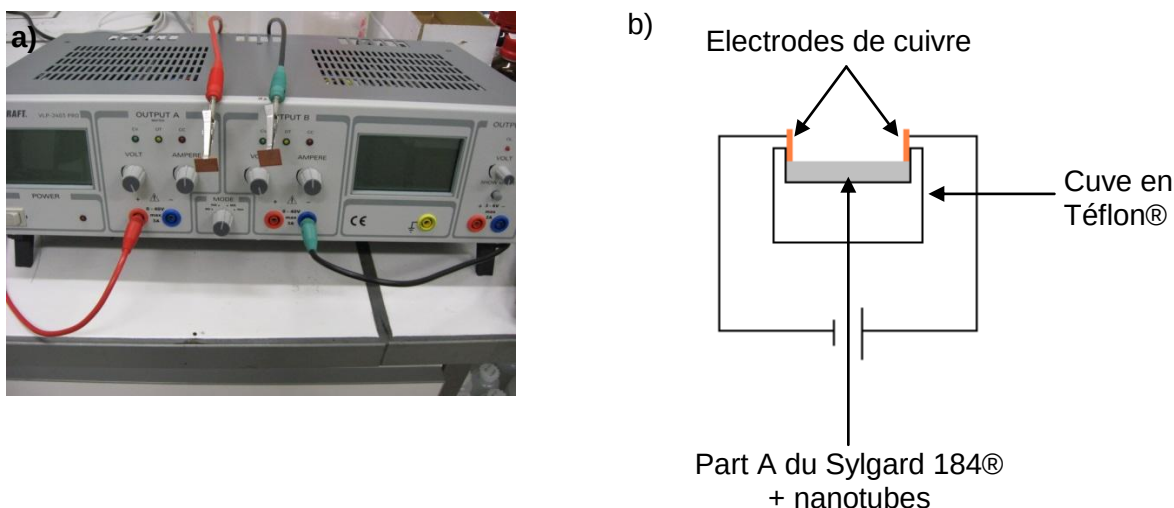


Fig 4.9: a) Appareillage pour l'incorporation sous potentiel électrique,
b) schéma du dispositif expérimental

Dans cette étude exploratoire, nous ne pouvons utiliser des nanotubes oxydés bien que cela aurait un intérêt certain en vue de leur incorporation avec un lien chimique covalent concomitant au sein du composite. Mais, pour obtenir un effet net du champ électrique, il faut que les nanotubes soient conducteurs, ce qui n'est plus le cas des nanotubes ayant subi un traitement oxydatif classique. Dès lors notre choix s'est porté sur des nanotubes MWNT7000 de chez Nanocyl car ces nanotubes commerciaux sont aisément disponibles en grande quantité.

Afin d'obtenir une quantité suffisante de nanotubes au sein du polymère, le taux de charge est fixé à 0.5 % en masse dans la part A (essentiellement constituée de chaînes PDMS terminées par des groupements vinyles). Comme déjà mentionné, ce taux de charge correspond, pour les propriétés mécaniques, au taux de charge optimal issu de travaux antérieurs [89]. La quantité nécessaire de nanotubes est dispersée dans la part A du Sylgard 184® à l'aide d'un mélangeur-disperseur (Disperlux) à 6 000 tours/min, pendant 30 minutes dans une cellule thermostatée à 25 °C.

L'appareillage VOLTcraft VLP-2403 Pro permet de fixer une différence de potentiel entre les deux électrodes et de mesurer en même temps l'intensité du courant. La différence de potentiel est arbitrairement fixée à 40 V. L'intensité mesurée du courant en fonction du temps est reprise à la Figure 4.10.

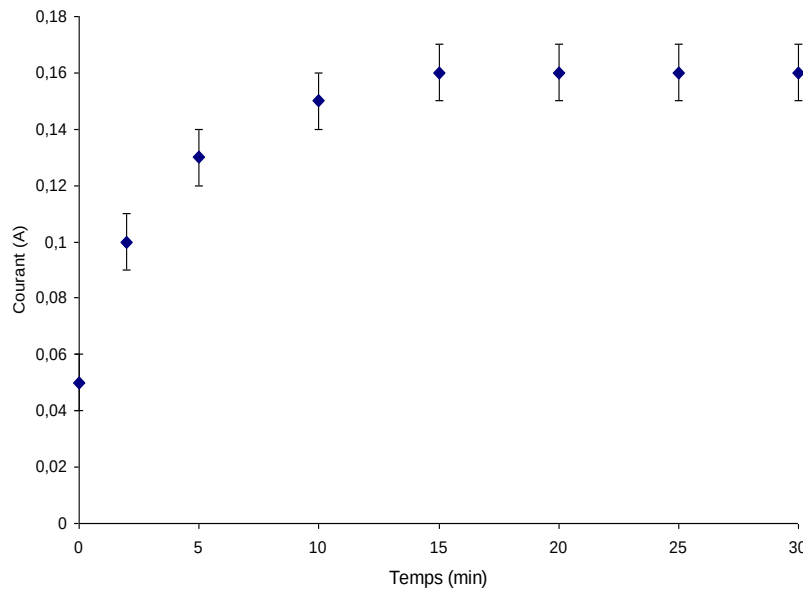


Fig 4.10: Evolution du courant en fonction du temps dans la part A du Sylgard 184® pour un taux de charge de 0.5 % en masse de MWNT7000 et un potentiel de 40 V

Nous constatons une augmentation rapide de l'intensité du courant pendant les 15 premières minutes puis l'établissement d'un plateau à la valeur de 0.16 A. Cette allure typique peut être interprétée comme résultant d'une organisation des nanotubes entre les électrodes de manière à fournir un réseau interconnecté de nanotubes de carbone permettant le passage du courant. Le plateau se traduit donc comme l'état d'arrangement maximal dans les conditions de l'expérience.

Nous nous sommes posé la question d'une éventuelle relaxation du système lorsque la différence de potentiel est interrompue. Pour cela, après les 30 minutes de sollicitation électrique, le potentiel est coupé et seule l'intensité du courant est mesurée pendant un bref instant à intervalles réguliers afin de ne pas trop perturber le système. L'intensité mesurée en fonction du temps est reprise à la Figure 4.11. Rappelons que $t = 0$ est le moment où les nanotubes sont organisés; soit après 30 minutes sous une différence de potentiel de 40 V.

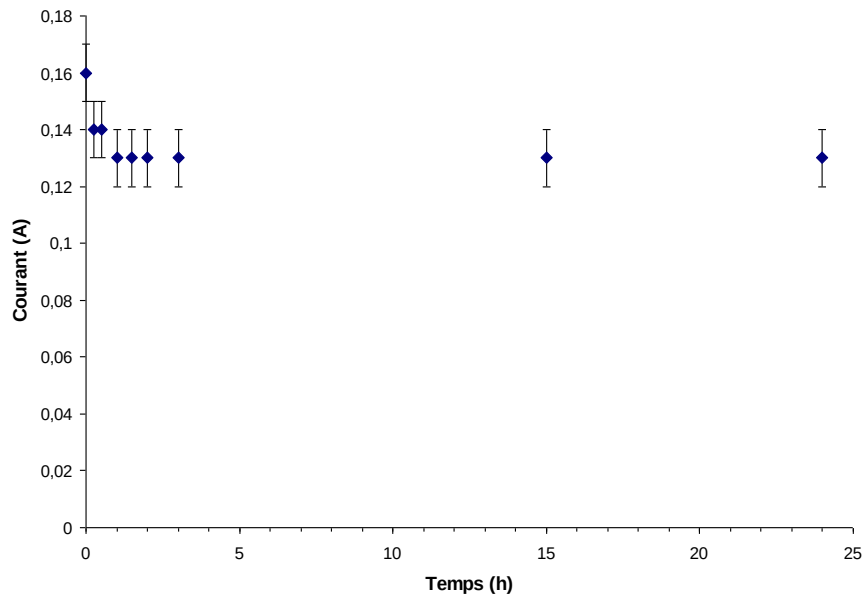


Fig 4.11: Evolution du courant "de relaxation" en fonction du temps dans la part A du Sylgard 184® pour un taux de charges de 0.5 % en masse

La Figure 4.11 montre une certaine relaxation du système puisque la valeur d'intensité du courant décroît d'une valeur de 0.16 A jusqu'à la valeur de 0.13 A au bout d'une heure puis se stabilise à cette valeur. Cela représente une perte d'intensité de courant de 19 %. Cette perte d'intensité s'explique par une désorganisation partielle du réseau créé et donc par une diminution des contacts entre les nanotubes. En effet, nous sommes en phase visqueuse et rien dans le système ne fige les nanotubes dans une position particulière.

Toutefois, le système s'avère être réversible. En effet, si nous appliquons pendant quelques minutes une différence de potentiel de 40 V, nous obtenons à nouveau la valeur de 0.16 A de départ.

4.3.2 Variation des paramètres expérimentaux

➤ Influence de la différence de potentiel

L'étude de l'organisation des nanotubes dans la part A du Sylgard 184® a également été réalisée sous deux autres différences de potentiel: 20 et 60 V. La première valeur donne des résultats similaires à ceux qui ont été obtenus pour 40 V. Toutefois, le temps nécessaire à l'obtention du plateau est plus important. Pour une différence de potentiel de 60 V, nous obtenons une organisation plus rapide des nanotubes (de l'ordre de 5 minutes) ainsi qu'une intensité de courant plus élevée (environ 0.22 A).

Toutefois, le système n'est pas stable et l'énergie thermique dégagée par effet Joule lorsque le système permet le passage du courant est suffisante que pour provoquer un début de combustion du mélange. A ce stade, il semble que la valeur de 40 V soit un bon compromis entre vitesse d'organisation et intégrité du système.

➤ **Influence du taux de charge**

L'influence du taux de charge a été évaluée afin de mettre en évidence le taux minimal requis permettant un effet du potentiel électrique. Les taux de charge étudiés sont 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5 % en masse de nanotubes dans la part A du Sylgard 184® toujours sous une différence de potentiel de 40 V.

Nous constatons que pour des valeurs inférieures à 0.3 %, nous n'observons jamais d'accroissement de l'intensité du courant. Cela peut s'expliquer par une trop faible quantité de nanotubes au sein de la part A et donc une trop grande distance pour obtenir la création de contacts inter-tubes en nombre suffisant et de permettre le passage du courant.

Pour des pourcentages supérieurs à 0.3 % en masse, nous observons bien un accroissement de l'intensité du courant et donc l'organisation à grande échelle des nanotubes au sein de la part A.

➤ **Influence du type de nanotubes utilisés**

Nous avons également étudié l'influence du type de nanotubes employés. Pour cela, nous avons également réalisé cette étude du taux de charge sur les nanotubes multiparois synthétisés au laboratoire. Bien que ces deux types de tubes présentent des propriétés physico-chimiques très semblables, ils diffèrent notamment par leurs paramètres de Hansen (voir point 3.2.3 et [111]). Cette différence joue donc sur les milieux dans lesquels ils sont compatibles.

Nous constatons une forte différence entre les deux types de nanotubes envisagés. En effet, pour les MWNT7000, nous observons un arrangement des nanotubes sous potentiel électrique dès un taux de charge de 0.3 % alors qu'il faut atteindre la valeur de 3 % en masse pour les nanotubes synthétisés au laboratoire. Visuellement, cette différence est également fortement marquée. En effet, tous les mélanges ayant montré une augmentation de l'intensité de courant sous une différence de potentiel contrôlée se présentaient sous la forme d'un gel très visqueux alors que ceux n'ayant pas cette propriété gardaient une viscosité proche de celle de la part A originale.

Cette différence flagrante de comportement peut s'expliquer par une différence de dispersion des deux types de nanotubes au sein du Sylgard 184®. Pour vérifier cette hypothèse, des tests de solubilité ont été effectués afin de déterminer la sphère de Hansen de la part A. Les résultats (Annexe III) permettent d'obtenir la sphère de Hansen reprise à la Figure 4.12.

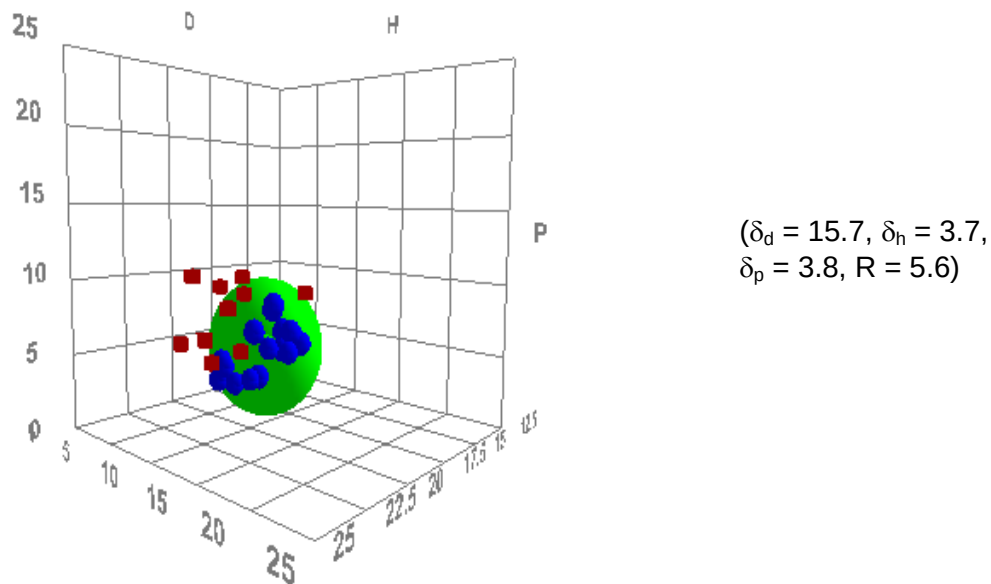


Fig 4.12: Sphère de solubilité de Hansen de la part A du Sylgard 184®

Afin de faciliter la comparaison, les sphères de solubilité des nanotubes synthétisés au laboratoire ainsi que celle des MWNT7000 [111] sont reprises à la Figure 4.13 tandis que les paramètres de Hansen relatifs à la part A, aux MWNT7000 et aux nanotubes synthétisés au laboratoire sont repris dans le Tableau 4.1.

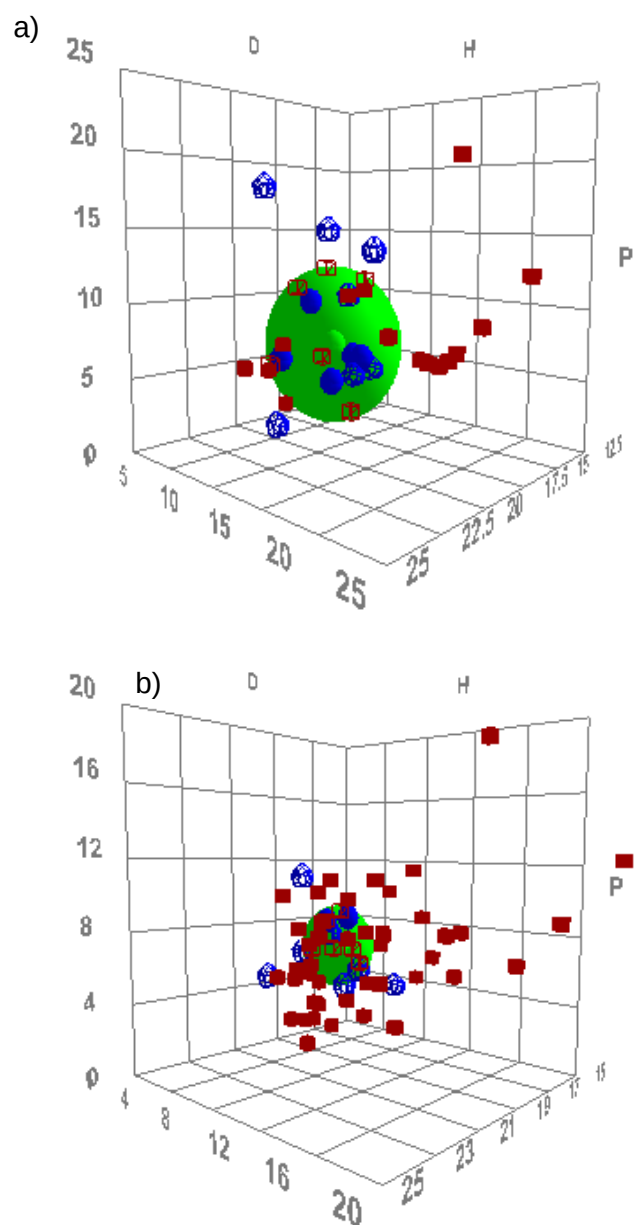


Fig 4.13: Sphère de solubilité de Hansen a) des nanotubes synthétisés au laboratoire, b) des MWNT7000

	δ_d	δ_h	δ_p	R
Part A du Sylgard 184®	15.7	3.7	3.8	5.6
Nanotubes synthétisés au laboratoire	18.2	6.9	8.4	5.6
MWNT7000	18.0	6.5	4.4	2.6

Tableau 4.1: Paramètres de Hansen des sphères de la Part A du Sylgard 184®, des nanotubes du laboratoire et des MWNT7000

L'équation ci-dessous permet de calculer la distance entre un point avec des paramètres de Hansen connus et le centre d'une sphère de référence.

$$(R_A)^2 = 4 * (\delta_{dA} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{pA} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{hA} - \delta_{h1})^2$$

où R_A représente la distance entre un point A de paramètres définis et le centre de la sphère, l'indice 1 se réfère aux paramètres du centre de la sphère tandis que A correspond aux coordonnées du point envisagé. Si la distance entre le point considéré et le centre de la sphère est inférieure au rayon de celle-ci, alors le point considéré sera inclus dans la sphère de solubilité.

Dans notre cas, nous appliquerons cette équation pour calculer la distance entre le centre de la sphère de la part A du Sylgard 184® et celui des sphères des MWNT7000 ou des nanotubes synthétisés au laboratoire. En utilisant les valeurs du Tableau 4.1, le calcul de l'écart entre les centres des sphères pour les MWNT7000 et les nanotubes synthétisés au laboratoire sont respectivement de 5.4 et de 7.5 MPa^{1/2}. Comme le rayon de solubilité du Sylgard 184® est de 5.6, cela signifie que le centre de la sphère de solubilité des MWNT7000 est en bordure de la sphère de bonne solubilité du Sylgard 184®. Dès lors, un pourcentage de 0.3 % en masse est suffisant pour atteindre une bonne dispersion. Par contre, vu l'écart entre les centres de la sphère du Sylgard 184® et celle des nanotubes synthétisés au laboratoire, il faut une quantité largement plus importante de nanotubes pour conduire à la création d'un réseau de nanotubes interconnectés.

L'étude des paramètres expérimentaux montre qu'il faut un taux de charge minimum afin d'assurer un nombre suffisant de contacts entre les nanotubes et permettre le passage du courant. Ce nombre de contacts est fonction de la bonne dispersion des nanotubes dans la part A. Dans notre étude, les nanotubes MWNT7000 se sont montrés bien meilleurs que ceux synthétisés au laboratoire.

4.3.3 Réalisation d'un composite complet sous potentiel électrique

L'étude menée dans la part A, bien que très intéressante d'un point de vue prospectif, est assez limitée du point de vue de l'applicabilité. En effet, pour réaliser le Sylgard 184® sous forme réticulée, il faut aussi ajouter de manière homogène la part B. C'est pourquoi nous sommes passés à l'élaboration complète du composite sous potentiel électrique. Pour cela, les parts A et B sont mélangées dans les proportions données par le fabricant et 0.5 % en masse de nanotubes MWNT7000 y sont ajoutés.

Pour ce faire, le dispositif a dû être légèrement adapté afin de pouvoir étudier, entre autre, les effets de bord sur le composite final. Les manipulations ont donc été effectuées dans un moule circulaire de plus faible profondeur. Quelle que soit la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes (20, 40 ou 60 V), nous constatons toujours un passage du courant comme dans le cas de l'étude effectuée dans la part A seule. Mais un phénomène nouveau apparaît. En effet, un échauffement se produit suite au courant entre les électrodes, (effet Joule). Celui-ci est suffisamment important pour induire la réticulation du composite entre les électrodes et le long des lignes de champ aux abords immédiats de celles-ci (Figure 4.14).

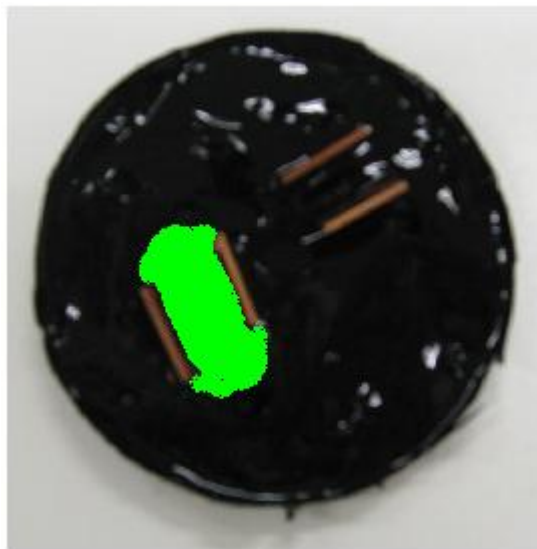


Fig 4.14: Zone du composite réticulé par effet Joule (en vert)

Dès lors, il est possible avec ce système à la fois d'organiser les nanotubes de carbone de manière à ce qu'ils conduisent le courant d'une électrode à l'autre et de réticuler le polymère. A ce stade, la limitation majoritaire reste la distance entre les deux électrodes qui ne dépasse pas 1 à 2 cm même s'il s'agit là d'un accroissement d'un facteur 10 par rapport à la littérature [134].

4.4 CONCLUSIONS

L'objectif de ce chapitre était double. D'une part, nous voulions incorporer des nanotubes synthétisés au laboratoire par réaction catalytique au sein de la part B du Sylgard 184®. D'autre part, nous avons voulu utiliser la conductivité électrique intrinsèque des nanotubes pour pouvoir les organiser de manière à créer un réseau capable de conduire le courant.

Le premier objectif a été atteint en faisant réagir les nanotubes pendant 24 heures à température ambiante en présence de chlorure de zinc dans la part B. Nous avons montré qu'il était possible d'améliorer la dispersion des nanotubes au sein de la matrice polymère choisie.

L'étude a également montré que nous pouvions obtenir par cette méthode des taux de charge de 0.4 % en masse dans le polymère final. Au-delà, il n'y a plus suffisamment de part B pour permettre la réaction. L'étude de stabilité a montré que le mélange était parfaitement utilisable plus de 6 mois après sa réalisation initiale, moyennant une légère agitation.

Toutefois, si la dispersion des nanotubes au sein du Sylgard 184® a été grandement améliorée, la présence d'agrégats résiduels indique que des progrès doivent encore être réalisés pour accroître la compatibilité entre la matrice silicone et les nanotubes oxydés.

Dans une deuxième étude, nous avons montré qu'il était possible d'organiser des nanotubes conducteurs sur une distance centimétrique par une simple mise sous potentiel électrique de manière à permettre le passage du courant entre deux électrodes. Dans les conditions de notre étude, une différence de potentiel de 40 V est optimale. A nouveau, la dispersion des nanotubes au sein du polymère est primordiale. Pour que l'organisation à grande échelle soit possible, il faut former un gel extrêmement visqueux. Si le potentiel électrique est appliquée au Sylgard 184® complet et pas seulement à la part A, il est également possible de réticuler le polymère par effet Joule entre les électrodes. Toutefois, à ce stade de notre étude, le système reste limité par une distance entre les électrodes ne dépassant pas 1 à 2 cm même si cela représente une amélioration d'un facteur 10 par rapport à la littérature [132].

5 HYDROSILANISATION DE SURFACES D'ACIER MODIFIÉES PAR DES ACIDES PHOSPHONIQUES BIFONCTIONNELS

Dans ce chapitre, nous présentons une partie complémentaire au travail sur l'hydrosilanisation des nanotubes de carbone. L'objectif de ce chapitre est d'étendre le greffage des hydrosilanes sur un autre type de surface que celle des nanotubes oxydés. Notre choix s'est porté sur de l'acier inoxydable modifié en surface par des monocouches d'acides phosphoniques portant un groupement terminal alcool ou acide carboxylique.

Cette étude menée sur la surface de l'acier sert aussi de modèle pour étudier séparément chaque groupement spécifique afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu lorsque les fonctions sont simultanément présentes à la surface des nanotubes. Pour rappel, leurs propriétés conjuguées de corps noirs et de conducteurs métalliques limitent fortement le nombre de techniques de caractérisation habituelles. Il est très difficile de recourir à l'infrarouge ou à l'UV-visible (corps noir) ou à la RMN (conducteurs).

Après une brève introduction (5.1), nous effectuerons le greffage des acides phosphoniques sur des substrats d'acier inoxydables (5.2). Ensuite, nous étudierons la sélectivité de réaction des hydrosilanes vis-à-vis des groupements alcools et acides carboxyliques considérés séparément (5.3 et 5.4).

5.1 INTRODUCTION À LA MODIFICATION DES SURFACES

Une monocouche auto-assemblée (SAM) résulte d'un assemblage moléculaire qui se forme spontanément lors de l'immersion d'un substrat dans une solution d'une molécule "active" (Figure 5.1). Le choix de la molécule à greffer dépend du type de substrat choisi et des propriétés recherchées.

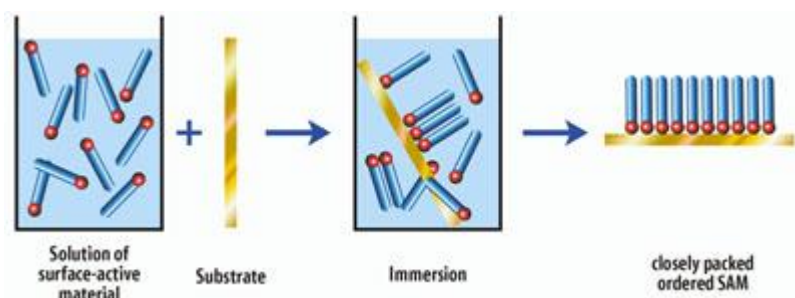


Fig 5.1: Schéma de la réalisation d'une monocouche auto-assemblée [123]

La molécule greffée comprend généralement trois parties:

- le groupement ancreur qui sert de lien entre la molécule et le substrat métallique,
- l'espaceur, ici une chaîne alkyle, dont le rôle est d'assurer l'organisation de la monocouche,
- la fonction terminale, qui confère ses propriétés finales à la monocouche (hydrophobicité, primaire d'adhésion, ...).

Le domaine des SAMs étant très vaste en fonction du groupement ancreur (thiol, sélénol, organosilane, ...) et du substrat métallique (Au, Pt, Cu, Ni, ...), nous nous limiterons dans cette introduction au cas des acides phosphoniques particulièrement bien adaptés aux substrats impliquant des oxydes métalliques. Un aperçu plus approfondi des SAMs, peut être consulté, notamment, dans les travaux de C. Vericat *et al* [136] et de G. Fonder [137].

Une grande variété de substrats a déjà été étudiée dans la littérature: acier [138], tantale [139], titane [140], aluminium [141], silicium [142], cuivre [143], ...

Le mécanisme de greffage des molécules d'organophosphoniques est généralement décrit comme une réaction acide-base entre la tête phosphonique et les groupes hydroxyles présents à la surface du substrat résultant en la formation de liaisons Métal–O–P.

5.2. MODIFICATION DES SURFACES PAR LES ACIDES PHOSPHONIQUES

Comme cela a été mentionné dans le chapitre 3, la caractérisation de la fonctionnalisation des nanotubes se révèle difficile, d'une part, à cause des propriétés intrinsèques des nanotubes et, d'autre part, à cause du mélange de fonctions oxygénées résultant du traitement oxydatif.

Afin de comparer et de mieux caractériser les greffages des hydrosilanes sur des groupements oxygénés immobilisés sur une surface, nous avons décidé d'utiliser comme modèle des SAMs d'acides phosphoniques bifonctionnels greffés sur acier inoxydable. Ce choix nous permet de contourner les deux inconvénients majeurs des nanotubes oxydés. En effet, les monocouches sont plus facilement caractérisables par de nombreuses techniques spectroscopiques contrairement aux nanotubes. De plus, en choisissant les acides phosphoniques adéquats, nous pouvons étudier de façon spécifique les différents groupements oxygénés alors que dans le cas des nanotubes, l'oxydation conduit toujours à l'obtention d'un mélange de ces différentes fonctions.

Pour le substrat des monocouches, notre choix s'est porté sur l'acier inoxydable 316L. Cet alliage a une composition en masse connue et fixée [144] (N: 0.1 %, S: 0–0.03 %, P: 0–0.5 %, Si: 0–0.75%, C: 0.03–0.04%, Mn: 0.04–2.0 %, Mo: 2.0–3.0 %, Ni: 10–14 %, Cr: 16–18 %, Fe: reste).

Les deux acides phosphoniques utilisés sont l'acide 11-hydroxyundecyl-phosphonique (abrégé par la suite PCOH) et l'acide 11-phospho-undécanoïque (abrégé PCOOH) dont les structures sont représentées à la Figure 5.2.

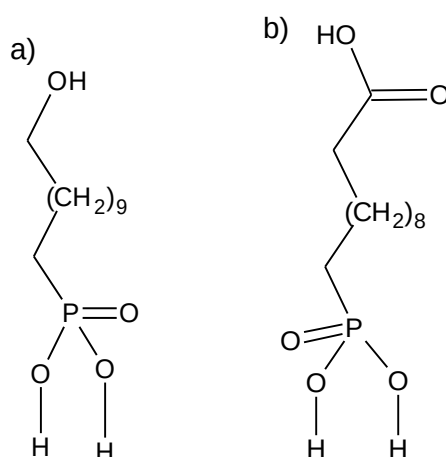


Fig 5.2: Structure moléculaire de a) l'acide 11-hydroxyundecyl-phosphonique (PCOH), b) l'acide 11-phospho-undécanoïque (PCOOH)

Les substrats d'acier sont d'abord polis mécaniquement (Phoenix 4000) avec du papier abrasif couvert de carbure de silicium et avec des pâtes diamantées de 9, 3 et 1 microns. Après ce polissage, les échantillons sont rincés à l'eau ultrapure, passés au bain à ultrasons et rincés à l'éthanol absolu. Pour la modification par les acides phosphoniques, le substrat est immergé pendant 24 h à 100 °C dans une solution aqueuse 10^{-3} M de l'acide phosphonique (PCOH ou PCOOH). L'échantillon est ensuite rincé et passé au bain à ultrasons pendant 15 minutes pour éliminer toutes les molécules physisorbées à la surface. Il est enfin séché et stocké en vue d'analyse.

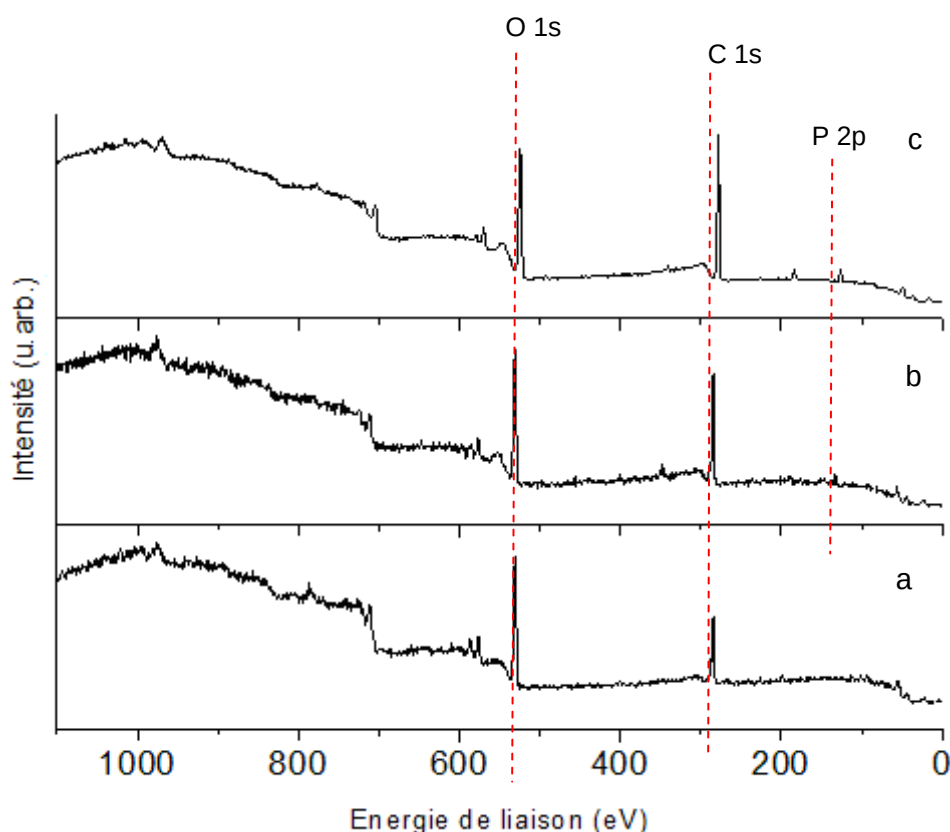


Fig 5.3: Spectre XPS de l'acier inoxydable 316L a) après UV/ozone, b) après modification par PCOH, c) après modification par PCOOH

La modification des substrats d'acier par les deux acides phosphoniques fait clairement apparaître le pic caractéristique du phosphore P2p (131 eV) ainsi qu'une augmentation de l'intensité relative du pic correspondant au carbone C1s suite à la présence de la chaîne hydrocarbonée (Figure 5.3). Les différents rapports atomiques permettent de préciser le taux de greffage (Tableau 5.1).

	Après UV/ozone	PCOOH	PCOH
C/Fe	3.0	17.3	15.2
O/Fe	2.7	11.7	7.5
C/P	–	13.8	12.2

Tableau 5.1: Rapports atomiques de l'acier inoxydable 316L après UV/ozone, après modification par PCOH ou par PCOOH

L'augmentation significative du rapport C/Fe après le greffage des acides phosphoniques en comparaison de sa valeur après UV/ozone montre la présence des chaînes carbonées en surface du substrat. De même, l'augmentation du ratio O/Fe peut s'expliquer par les oxygènes présents sur les fonctions terminales des acides phosphoniques utilisés ainsi que par les oxygènes des groupements phosphoniques. Le ratio O/Fe plus important dans le cas de la molécule terminée par un acide carboxylique est dû à la présence de deux oxygènes dans la fonction terminale contre un seul dans le cas de l'acide phosphonique terminé par un groupement alcool.

Enfin, le dernier ratio intéressant est celui rapportant la quantité totale de carbone sur celle de phosphore. En effet, la valeur est supérieure à la valeur théorique de 11 (formule moléculaire des acides phosphoniques employés), elle indique que des contaminations carbonées sont également adsorbées en surface du substrat. Nous obtenons des valeurs de 13.8 et 12.2 pour la molécule terminée par un acide carboxylique et pour celle terminée par un groupement alcool respectivement. Ces deux valeurs restent toutefois assez proches de la valeur théorique et indiquent donc un bon greffage des molécules en surface. Toutefois, l'écart plus faible entre la valeur expérimentale et théorique pour l'acide phosphonique terminé par un groupement alcool semble indiquer que celui-ci est mieux greffé en surface que la molécule terminée par un groupement carboxylique.

L'analyse détaillée de la région de cœur C1s (Figure 5.4) pour les substrats d'acier modifiés par les deux acides phosphoniques est largement dominée par la composante correspondant au carbone aliphatique (285.1 eV). Nous retrouvons également le pic caractéristique de la liaison C–P (286.3 eV) ainsi que la signature de la fonction terminale à 287.0 eV pour la fonction alcool et à 289.2 eV pour l'acide carboxylique.

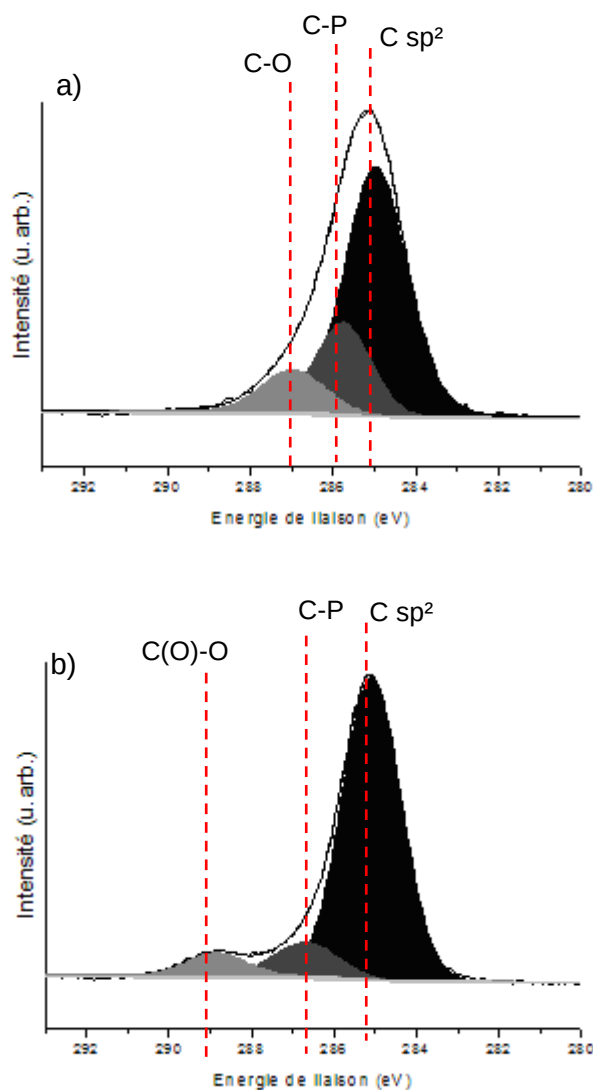


Fig 5.4: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des SAMs: a) PCOH, b) PCOOH

Pour la région de cœur O1s (Figure 5.5), l'analyse montre, pour les substrats d'acier modifiés par les acides phosphoniques, deux pics correspondant aux oxydes de chrome et de fer (530.3 et 531.9 eV respectivement) qui sont les composants principaux du substrat d'acier. Il faut toutefois noter que les contributions des oxygènes liés au phosphore sortent également à cette énergie. Ensuite, apparait la contribution correspondant aux deux fonctions terminales des acides phosphoniques greffés en surface. Enfin, le dernier pic à 534.3 eV correspond à l'eau piégée lors de la formation de la monocouche.

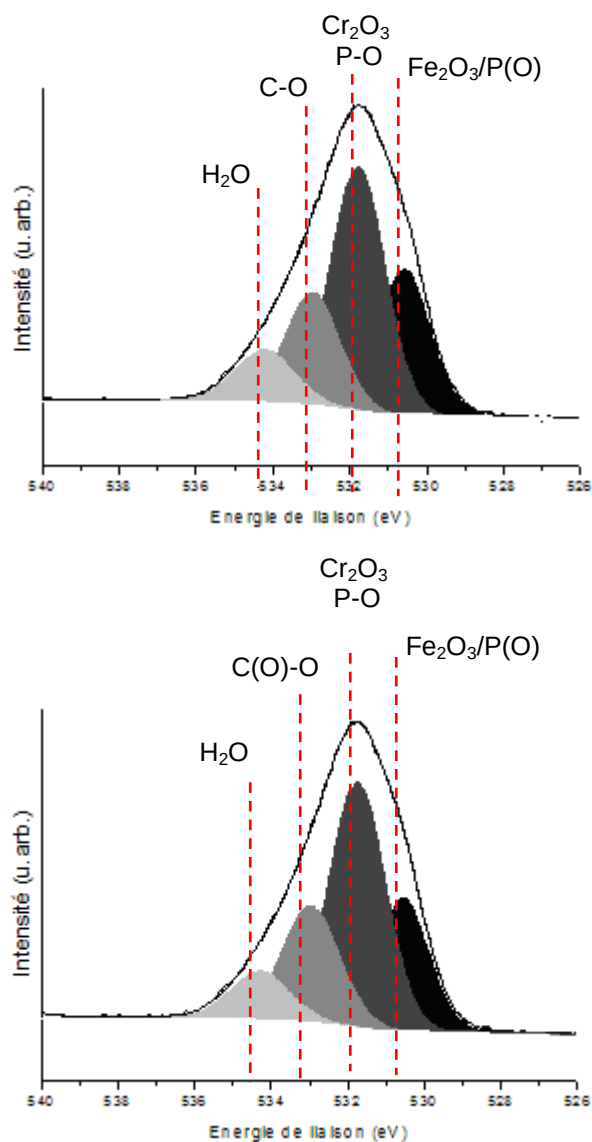


Fig 5.5: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur O1s des SAMs: a) PCOH, b) PCOOH

Les substrats ont également été caractérisés par mesure de l'angle de contact avec de l'eau millipore Q. Les valeurs moyennes obtenues sont de 72°, 38° et 31° (erreur: $\pm 1^\circ$) pour les substrats après traitement UV/ozone, après modification par l'acide phosphonique PCOOH et PCOH, respectivement. Après la modification par les acides phosphoniques, nous voyons très clairement un déplacement de l'angle de contact mesuré vers des valeurs hydrophiles.

A ce stade, nous pouvons conclure au greffage des acides phosphoniques terminés par un groupement alcool ou acide carboxylique sur des substrats d'acier inoxydable. Bien que les monocouches obtenues ne soient pas parfaites du point de vue de la compacité et de l'organisation, elles sont amplement suffisantes pour nous servir de modèle de surface de la paroi d'un nanotube oxydé porteur de fonctions alcools ou acides carboxyliques et pour étudier séparément la réactivité des hydrosilanes vis-à-vis des fonctions oxygénées.

5.3. HYDROSILANISATION DES SURFACES MODIFIEES EN PRESENCE DE CHLORURE DE ZINC ET CARACTERISATION

Afin d'identifier les groupements oxygénés touchés par l'hydrosilanisation en présence du chlorure de zinc, les réactions d'hydrosilanisation ont été effectuées sur les substrats modifiés par PCOH ou PCOOH dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les nanotubes de carbone (section 3.4). Les analyses XPS des échantillons obtenus après modification sont reprises à la Figure 5.6.

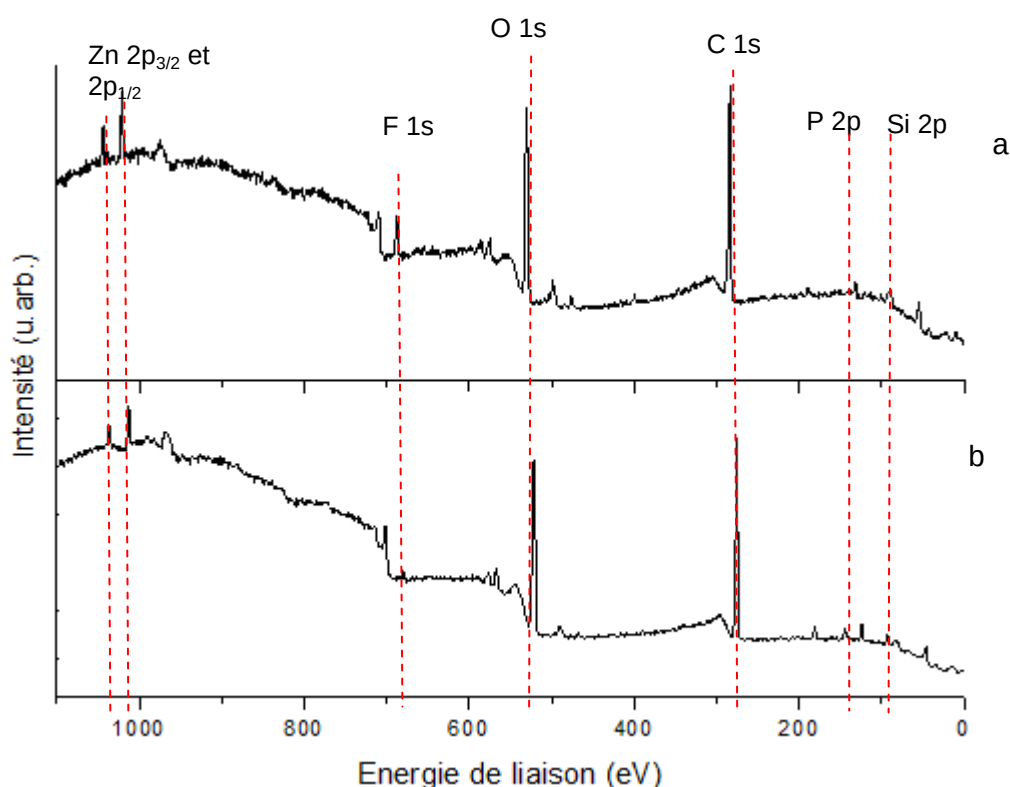


Fig 5.6: Spectre XPS de l'acier inoxydable 316L modifié par a) PCOOH b) PCOH après leurs fonctionnalisations respectives par le F_9SiH en présence du chlorure de zinc

En plus du pic caractéristique du phosphore P2p (131 eV), signature caractéristique de la monocouche d'acides phosphoniques servant de base à notre système, apparaissent dans les deux cas les pics correspondant au Si2p (99 eV) ainsi qu'au F1s (690 eV) (Figure 5.6). La présence de ces pics est largement plus importante dans le cas de la monocouche terminée par un groupement acide carboxylique que dans le cas de celle terminée par un groupement alcool. Les différents rapports atomiques apportent des précisions sur le taux de greffage de la molécule de F₉SiH. Ceux-ci sont repris dans le Tableau 5.2.

	PCOH	PCOOH
C/P	13.8	23.6
F/P	0.1	1.3
F/Si	-	2.0
Si/P	-	0.4
Zn/P	0.1	0.3

Tableau 5.2: Rapports atomiques de l'acier inoxydable 316L après modification par PCOH ou par PCOOH et fonctionnalisation par le F₉SiH en présence de chlorure de zinc

Le ratio F/P mesuré dans le cas de la monocouche terminée par un groupement alcool est pratiquement nul. A l'opposé, la monocouche finissant par un groupement acide carboxylique conduit à un ratio F/P (1.3) très supérieur à celui (0.1) observé pour l'autre monocouche dans les mêmes conditions. Cela prouve clairement que la réalisation du couplage avec l'hydrosilane ne se fait que sur les acides carboxyliques afin de former le silylester.

Cette hypothèse est également confirmée par la différence importante dans les rapports C/P des deux monocouches après le greffage de l'hydrosilane en présence du chlorure de zinc. Alors que le rapport C/P de la bicouche utilisant comme base PCOH reste proche de la valeur de la monocouche initiale, celui de PCOOH est largement accru par l'adjonction de l'hydrosilane.

Une autre indication importante est déduite du ratio Si/P uniquement applicable dans le cas de la monocouche PCOOH puisque la trop faible quantité présente dans les échantillons PCOH est inférieure à la limite de détection. Si le rapport Si/P (0.4) est largement inférieur à l'unité et montre donc une bicouche partielle, celui-ci est comparativement plus élevé que celui du rapport F/P (1.3). En effet, le calcul issu du rapport F/P devrait donner un rapport Si/P de l'ordre de 0.15 puisqu'il y a 9 atomes de fluor pour un atome de silicium dans l'hydrosilane utilisé.

En outre, nous constatons également que le rapport F/Si est à nouveau sous-évalué par rapport à sa valeur théorique de 9. Cette différence majeure entre le ratio théorique et le ratio expérimental reste à comprendre.

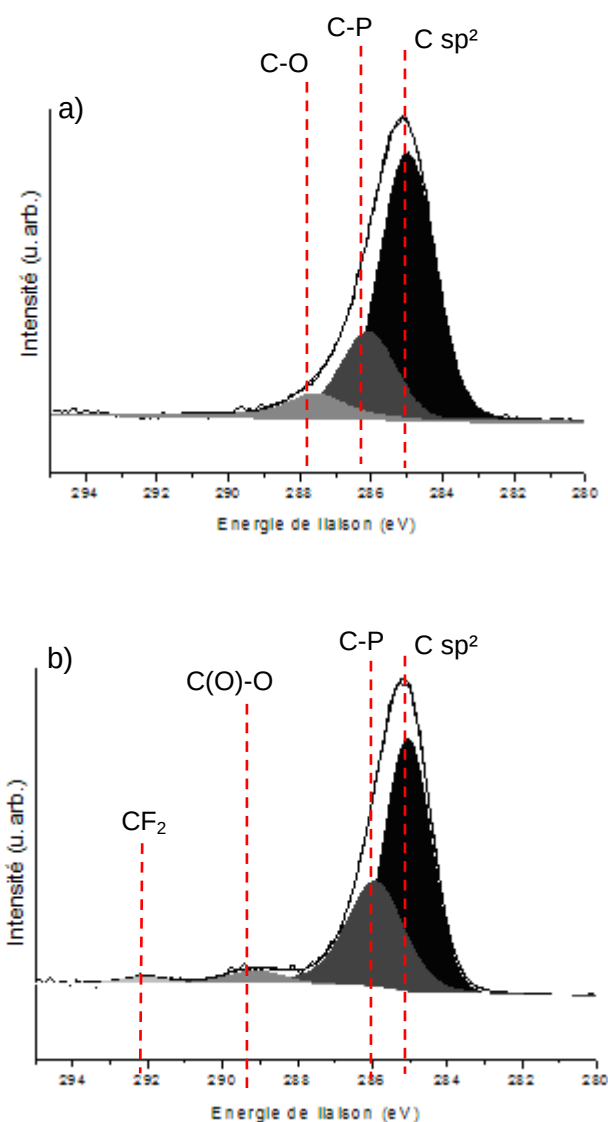


Fig 5.7: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des SAMs a) PCOH, b) PCOOH et fonctionnalisés par F₉SiH en présence de chlorure de zinc

L'analyse détaillée de la région C1s pour les substrats d'acier modifiés (Figure 5.7) indique, comme pour les substrats modifiés par la monocouche d'acide phosphonique, une large prépondérance de la composante correspondant au carbone aliphatique (285.3 eV). Nous retrouvons également le pic caractéristique de la liaison C–P (286.3 eV) ainsi que la signature de la fonction terminale à 287.0 eV pour la fonction alcool et à 289.2 eV pour l'acide carboxylique.

Il n'y a que dans le cas de la monocouche terminée par un acide carboxylique que nous voyons apparaître les pics caractéristiques des CF₂ (292.0 eV) de la molécule d'hydrosilane greffée. Cela confirme à nouveau que le chlorure de zinc ne peut que catalyser le couplage entre un groupement acide carboxylique et un hydrosilane en vue de former le silylester.

Les substrats ont également été caractérisés par mesure d'angle de contact. Les valeurs moyennes observées après hydrosilanisation sont de 53° et 33° (erreur: $\pm 1^\circ$) pour les substrats modifiés par l'acide phosphonique PCOOH et PCOH, respectivement. A nouveau, nous constatons une différence de comportement entre les deux systèmes. Dans le cas de la monocouche PCOH, nous ne constatons pas de différence avec la monocouche de référence. Ce qui implique clairement que le couplage entre l'hydrosilane et le groupement alcool n'a pu avoir lieu.

Par contre, dans le cas de l'autre monocouche, nous constatons un accroissement (+ 15°) de la valeur de l'angle de contact vers des valeurs plus hydrophobes. A nouveau, nous sommes très loin des valeurs obtenues pour des surfaces totalement fluorées. De plus, la valeur d'angle de contact est également inférieure à celle obtenue lors de l'emploi du catalyseur de Karstedt comme catalyseur de couplage (voir section 5.4).

Nous avons donc vérifié qu'il était possible de coupler sélectivement certaines fonctions des nanotubes oxydés avec un hydrosilane contenant un marqueur fluoré en présence de chlorure de zinc comme catalyseur. Ce couplage s'effectue uniquement sur les fonctions acides carboxyliques et conduit à la formation du silylester.

5.4. HYDROSILANISATION DES SURFACES MODIFIEES EN PRESENCE DU CATALYSEUR DE KARSTEDT ET CARACTERISATION

Afin de déterminer les groupements oxygénés touchés par l'hydrosilanisation en présence du catalyseur de Karstedt, nous avons effectué l'hydrosilanisation dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les nanotubes de carbone (section 3.5) sur les substrats d'acier inoxydable préalablement modifiés par les acides phosphoniques utilisés au point 5.2.2. Les analyses XPS des échantillons obtenus après modification sont reprises à la Figure 5.8.

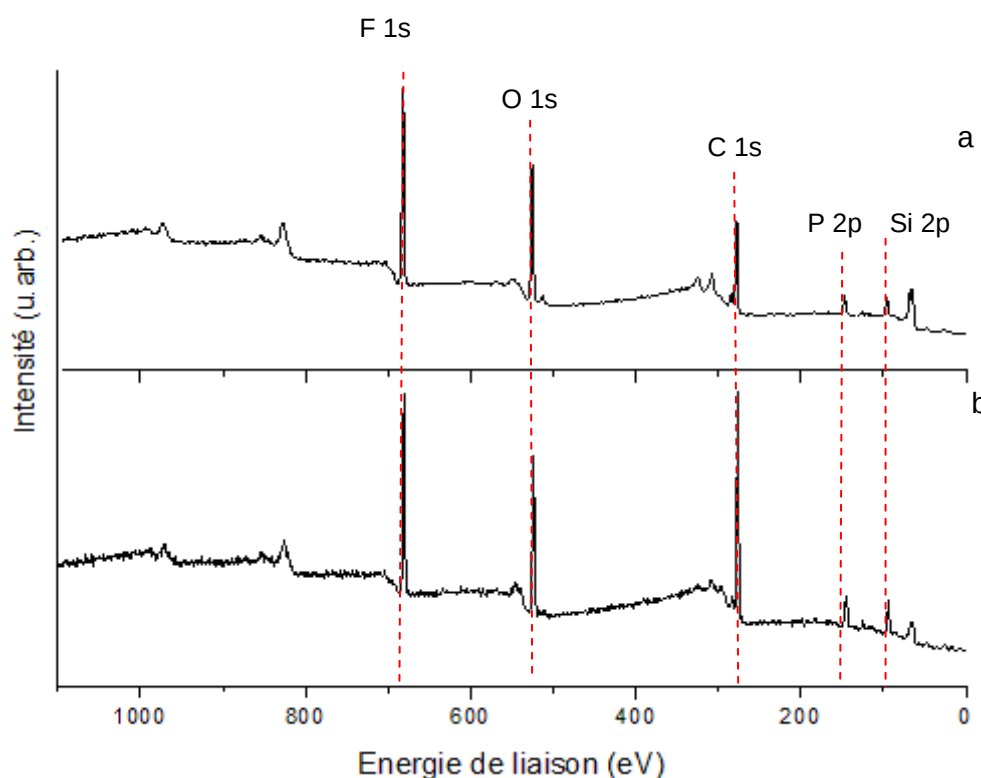


Fig 5.8: Spectre XPS de l'acier inoxydable 316L modifié par a) PCOH, b) PCOOH après fonctionnalisation par le F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

En plus du pic caractéristique du phosphore P2p (131 eV), signature caractéristique de la monocouche d'acides phosphoniques, nous voyons apparaître dans les deux cas les pics correspondant au Si2p (99 eV) ainsi qu'au F1s (690 eV) (Figure 5.8). La présence de ces deux pics montre qu'un système de bicouche hydrosilane/acide phosphonique a été créé et cela tant pour la monocouche terminée par un groupement alcool que pour celle terminée par un groupement acide carboxylique. Les différents rapports atomiques donnent une idée plus précise sur les taux de greffages. Ceux-ci sont repris dans le Tableau 5.3.

	PCOOH	PCOH
C/P	18.1	17
F/P	3.5	6.5
F/Si	2.4	2.9
Si/P	1.5	2.0
Pt/P	0.3	0.7

Tableau 5.3: Rapports atomiques de l'acier inoxydable 316L après modification par PCOH ou par PCOOH et fonctionnalisation par le F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

Dans les deux cas, nous constatons une augmentation significative du rapport C/P après le greffage de l'hydrosilane. Toutefois, cet accroissement moindre qu'attendu montre que le système de bicouches n'est pas complet et que seule une partie des acides phosphoniques est modifiée par hydrosilanisation probablement à cause des deux groupements isopropyles présents sur la molécule d'hydrosilane.

Cette hydrosilanisation partielle est également confirmée par le ratio F/P qui devrait être égal à 9 si un système complet de bicouches était réalisé. Or, celui-ci plafonne à 6.5 dans le meilleur des cas. Il faut toutefois noter que la formation du silylester est plus efficace ici que lors de l'emploi du chlorure de zinc puisque le ratio F/P obtenu avec le catalyseur de Karstedt vaut environ 5 fois celui obtenu pour la modification en présence du chlorure de zinc.

Une autre indication importante est obtenue des ratios F/Si et Si/P. En effet, le premier ratio doit stœchiométriquement être égal à 9 alors que la valeur expérimentale est largement en deçà de cette valeur. Cette différence très importante peut s'expliquer par l'adsorption du catalyseur de Karstedt au sein du système. En effet, l'analyse montre la présence de platine au sein des échantillons malgré le protocole de rinçage utilisé. Or, comme le montre la Figure 3.1, le catalyseur de Karstedt contient 4 atomes de silicium par atome de platine. Cela conduit donc à une surabondance du silicium au sein des échantillons.

La même interprétation peut être avancée pour expliquer les ratios Si/P supérieurs à la valeur théorique de 1 si nous avons une bicouche parfaite alors que l'analyse des ratios C/P et F/P a montré que le système de bicouche ne pouvait pas être complet.

Cette réalisation partielle de la seconde couche sur les substrats d'acier peut s'expliquer par deux facteurs importants. D'une part, la liaison Si-H est encombrée stériquement par les deux groupements isopropyles. Ceux-ci empêchent le greffage d'une seconde couche aussi compacte que la couche d'acide phosphonique. D'autre part, la présence du catalyseur de Karstedt emprisonné dans le système de bicouche peut également bloquer un certain nombre de sites réactionnels; empêchant ainsi l'accès de la molécule d'hydrosilane aux groupements oxygénés. De plus, cette adsorption est plus importante que celle observée pour le chlorure de zinc.

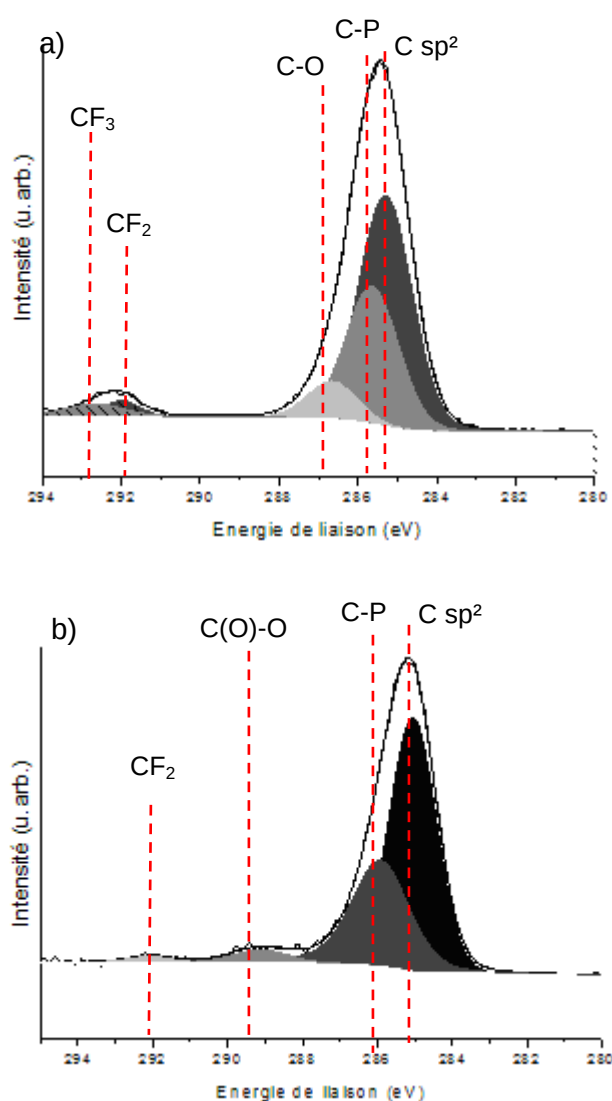


Fig 5.9: Spectre XPS détaillé du niveau de cœur C1s des SAMs a) PCOH, b) PCOOH et fonctionnalisés par F₉SiH en présence du catalyseur de Karstedt

L'analyse détaillée de la région C1s (Figure 5.9) pour les substrats d'acier modifiés est, comme pour les substrats modifiés par la monocouche d'acide phosphonique, largement dominée par la composante correspondant au carbone aliphatique (285.1 eV). Nous retrouvons également le pic caractéristique de la liaison C–P (286.3 eV) ainsi que la signature de la fonction terminale à 287.0 eV pour la fonction alcool et à 289.2 eV pour l'acide carboxylique. De plus, nous voyons apparaître les pics caractéristiques des CF₂ (292.0 eV) de la molécule d'hydrosilane greffée. Cela confirme à nouveau la présence de notre système de bicouches sur les substrats d'acier inoxydable.

Comme dans le cas de la modification par les acides phosphoniques, les substrats ont également été caractérisés par mesure de l'angle de contact. Les valeurs moyennes obtenues sont de 88° et 93° (erreur: $\pm 1^\circ$) respectivement pour les substrats après hydrosilanisation et dont la première couche est l'acide phosphonique PCOOH et PCOH. Toutefois, ces valeurs restent relativement éloignées des valeurs obtenues pour une surface totalement perfluorée (120°) [145]. A nouveau, ceci peut s'expliquer par le caractère partiel de la bicouche, l'angle de contact mesuré est la résultante d'effets entre les chaînes perfluorées totalement hydrophobes et les groupements oxygénés très hydrophiles.

5.5. CONCLUSIONS

Dans cette section, l'utilisation de monocouches d'acide phosphonique porteuses des fonctions oxygénées séparées et greffées sur un substrat d'acier inoxydable 316L nous a permis d'étudier séparément chacun des groupements oxygénés.

L'utilisation de monocouches porteuses des fonctions oxygénées distinctes nous a permis de confirmer que la fonctionnalisation a uniquement lieu sur les acides carboxyliques et non sur les alcools lorsque du chlorure de zinc est utilisé comme catalyseur. Toutefois, bien que totalement sélectif lorsque le substrat réactionnel contient plusieurs types de groupements oxygénés, le chlorure de zinc se montre un moins bon agent de couplage entre un acide carboxylique et un hydrosilane que le catalyseur de Karstedt dans le cas de monocouches ne contenant que des fonctions carboxyliques.

Enfin, l'utilisation du catalyseur de Karstedt sur les deux monocouches de molécules d'acides phosphoniques nous a permis de mettre en évidence que ce catalyseur n'est pas spécifique et conduit à la fonctionnalisation tant des groupements alcools qu'acides carboxyliques. Globalement, ces résultats confortent ceux obtenus dans le cas de la fonctionnalisation des nanotubes oxydés par l'hydrosilane F_9SiH .

6 CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

6.1. CONCLUSIONS

L'objectif de cette thèse était d'étudier la fonctionnalisation des nanotubes oxydés par les hydrosilanes dans le but d'accroître leur dispersion au sein d'un polymère, le Sylgard 184® étant choisi comme prototype.

L'utilisation de deux catalyseurs différents (chlorure de zinc et catalyseur de Karstedt) a permis de montrer une différence de comportement des groupements modifiés par les hydrosilanes, ouvrant ainsi la possibilité de modifications sélectives de certaines fonctions.

Toujours dans une approche visant à modifier les nanotubes par les hydrosilanes, le chauffage infrarouge s'est avéré très intéressant. En effet, toutes les caractérisations effectuées sur les échantillons semblent indiquer qu'une forte proportion de l'hydrosilane se greffe en formant un lien covalent Si-C_{NT}. Toutefois, une oxydation concomitante des nanotubes pendant la fonctionnalisation a été observée.

En parallèle à la fonctionnalisation des nanotubes, un modèle, certes très simplifié, consistant en des monocouches d'acides phosphoniques terminées par une fonction alcool ou acide carboxylique et greffées sur un substrat d'acier a été réalisé. Il a permis d'étudier séparément la réactivité des alcools et des acides carboxyliques vis-à-vis des hydrosilanes et a confirmé les résultats obtenus sur les nanotubes oxydés.

L'étude de la solubilité des nanotubes ainsi que l'interprétation des résultats par la théorie des paramètres de Hansen s'est montré un complément intéressant aux techniques de caractérisation habituelles. L'étude a montré que le domaine de solubilité des nanotubes était fortement sensible à la nature des fonctions présentes en surface.

Enfin, dans la dernière partie de cette thèse, l'expérience acquise lors de la fonctionnalisation a été mise à profit pour passer au système plus complexe qu'est le Sylgard 184®. Nous avons montré qu'il était possible de disperser par réaction catalytique des nanotubes dans la part B de ce polymère, d'une part, et ensuite le faire réagir avec la partie complémentaire pour obtenir un silicone réticulé chargé en nanotubes de carbone, d'autre part.

Toujours dans cette dernière partie, il a été montré qu'il est possible d'organiser des nanotubes conducteurs sur une distance centimétrique par simple application d'un champ électrique entre deux électrodes placées dans le polymère. A ce stade des recherches, ce système reste limité par la bonne dispersion des nanotubes au sein du polymère et par le fait que les nanotubes soient conducteurs.

6.2. PERSPECTIVES

En ce qui concerne les perspectives de ce travail de thèse, elles se situent surtout au niveau de l'emploi du chauffage infrarouge pour la fonctionnalisation des nanotubes et au niveau de l'organisation des nanotubes sous l'influence d'un champ électrique.

Dans le cadre des réactions avec les hydrosilanes, il serait aussi intéressant de limiter l'oxydation des nanotubes de manière à ne pouvoir créer que des liens Si-C_{NT} lors de la réaction avec un hydrosilane. A contrario, il pourrait être également envisagé d'utiliser le chauffage par infrarouge dans le but d'oxyder les nanotubes d'une manière plus douce que la méthode utilisée dans cette thèse en vue de préserver leur longueur importante. Enfin, il serait intéressant d'étendre ce moyen de chauffage à d'autres réactions impliquant le recours à des températures élevées comme l'amidation de nanotubes oxydés par exemple.

Au niveau de l'influence du champ électrique sur la mise en œuvre d'un composite chargé en nanotubes de carbone, il serait intéressant d'en caractériser la microstructure et de développer le protocole expérimental notamment pour augmenter la distance d'organisation.

ANNEXE I: TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

I.1 LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une technique d'analyse de l'extrême surface des matériaux solides. Cette technique se base sur l'interaction entre un faisceau monochromatique de rayons X et le nuage électronique des atomes de surface du matériau.

Lorsqu'un matériau solide est irradié par des rayons X, les électrons de cœur peuvent absorber l'énergie du rayonnement incident et ceux-ci sont alors éjectés avec une certaine énergie cinétique. Cette énergie est fonction de l'énergie du rayonnement X et de l'énergie de liaison de l'électron éjecté (E_l): $E_{cin} = h\nu - E_l$ où

- E_{cin} est l'énergie cinétique mesurée de l'électron,
- h est la constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J*s),
- ν est la fréquence du rayon X incident (Hz),
- E_l est l'énergie de liaison de l'électron détecté.

Les spectres XPS se présentent donc sous la forme de graphiques présentant l'intensité en unité arbitraire (u. arb.) en fonction de l'énergie de liaison en électronvolt (eV).

En se basant sur le principe de conservation de l'énergie et comme chaque élément possède des énergies de liaisons uniques, l'XPS peut être utilisée pour identifier et déterminer de manière qualitative les éléments présents en surface.

Les rayons X possèdent la propriété de pouvoir pénétrer profondément la matière. Toutefois, seule l'extrême surface (au maximum 50 Å) d'un échantillon apporte une information sur la nature des éléments constitutifs. Les électrons provenant des couches plus profondes subissent des chocs inélastiques dans la matière qui leur font perdre une partie de leur énergie. Ces électrons formeront le fond continu du spectre XPS.

Le spectromètre utilisé dans le cadre de cette thèse est un appareil SS-X 100 (Surface Science Instruments). Les photoélectrons sont excités en utilisant une source monochromatique permettant d'obtenir la raie $K\alpha$ unique de l'aluminium (1486.6 eV). Ces derniers sont collectés avec un angle d'incidence de 35° par rapport à la normale à la surface et détectés avec un analyseur hémisphérique. Durant l'acquisition des données, la pression est conservée très basse (ultra haut-vide, 10^{-9} Torr) et les énergies de liaisons des pics obtenus sont calibrées par rapport à l'énergie de liaison de la raie du carbone C_{sp2} , fixée conventionnellement à 284.6 eV.

Les proportions relatives des différents éléments constituant l'échantillon peuvent être calculées en tenant compte des facteurs de sensibilité tabulés (facteur de Scofield). La décomposition mathématique des pics XPS est réalisée à l'aide du programme WINSPEC développé par le laboratoire LISE. Celui-ci permet de décomposer les pics XPS sous forme d'un assemblage de raies mixtes gaussienne/lorentzienne.

La reproductibilité en termes d'énergie de liaison déterminée sur différents échantillons est de l'ordre de ± 0.7 eV et les valeurs sont typiques de celles trouvées dans la littérature [146] pour des environnements atomiques de référence.

I.2 LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (TEM) ET A BALAYAGE (SEM)

Le principe d'un microscope électronique en transmission (TEM) n'est pas très différent de celui d'un microscope optique. Un faisceau incident est focalisé sur l'échantillon, la différence entre la partie du faisceau qui peut passer au travers de l'échantillon et celle qui est arrêtée par celui-ci donnant le contraste.

Il y a toutefois une différence majeure: là où le microscope optique utilise un faisceau de photons dans la gamme de la lumière visible, le faisceau incident du microscope électronique est un faisceau d'électrons. L'intérêt d'utiliser des électrons est que leur longueur d'onde est bien inférieure à celle des photons. Or, la précision d'un microscope est fonction de la longueur d'onde des corpuscules utilisés.

Les électrons sont émis par un filament de tungstène chauffé entre 2 000 et 3 000 °C, ils sont ensuite accélérés à travers le canon à électrons grâce à l'application d'une importante différence de potentiel (de l'ordre de 100 keV). A la sortie du canon, les électrons sont focalisés sur l'échantillon par les lentilles magnétiques du condenseur. Les électrons qui ont traversé les zones les plus minces de l'échantillon atteignent une plaque de phosphore (écran fluorescent) où ils produisent une image de l'échantillon agrandi plusieurs milliers de fois (Figure I.1).

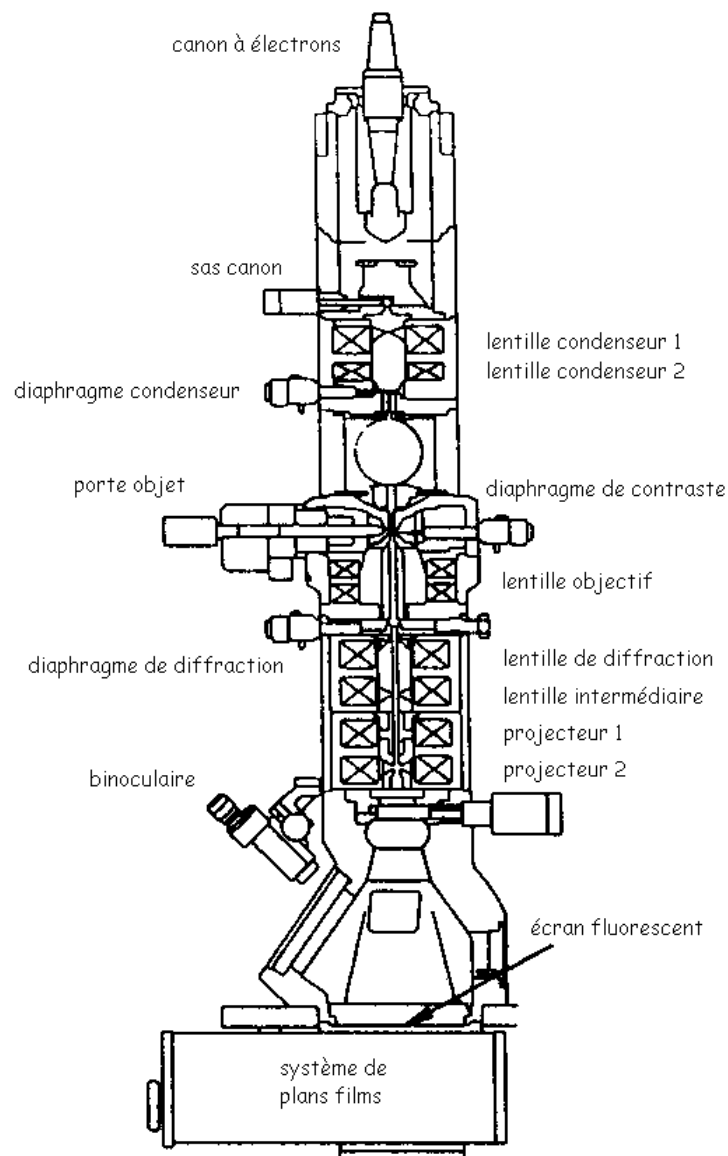


Fig I.1: Schéma d'un microscope électronique en transmission [147]

Le microscope électronique à transmission utilisé dans cette thèse est un Philips Tecnai 10. Pour pouvoir être observés par transparence, les échantillons sont dispersés dans l'éthanol. Puis une goutte est déposée sur une grille Cu-Rh recouverte d'un polymère (formvar).

Le principe fondamental de la microscopie électronique à balayage est proche de celui de la microscopie électronique en transmission. La différence majeure réside dans la formation de l'image. Dans le cas de la transmission, ce sont les électrons passant au travers de l'échantillon qui forment l'image. Dans le cas de l'imagerie en balayage, ce sont les électrons secondaires et rétro-diffusés qui permettent d'obtenir l'image de l'échantillon. En pratique, cela signifie que nous n'aurons plus une image "dans l'épaisseur" mais bien une image de la surface de l'échantillon (Figure I.2).

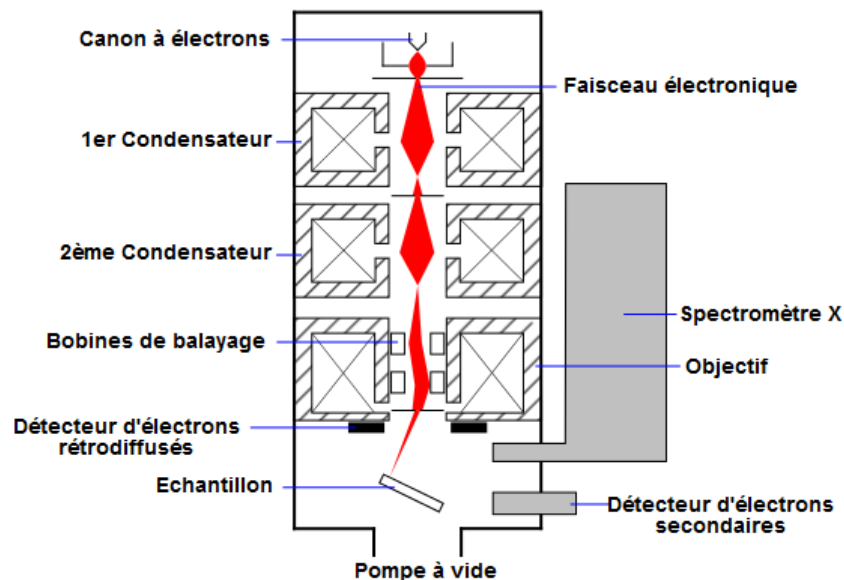


Fig I.2: Schéma d'un microscope électronique à balayage [148]

L'appareillage est un JEOL JSM 7401F équipé de détecteurs adaptés à la détection d'électrons secondaires, d'électrons rétro-diffusés et à la microanalyse X.

I.3 L'ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps et d'un profil de température donné. L'appareillage typique (Figure I.3) se compose d'un four étanche dont l'atmosphère peut être contrôlée, d'une microbalance et d'un thermocouple pour mesurer la température.

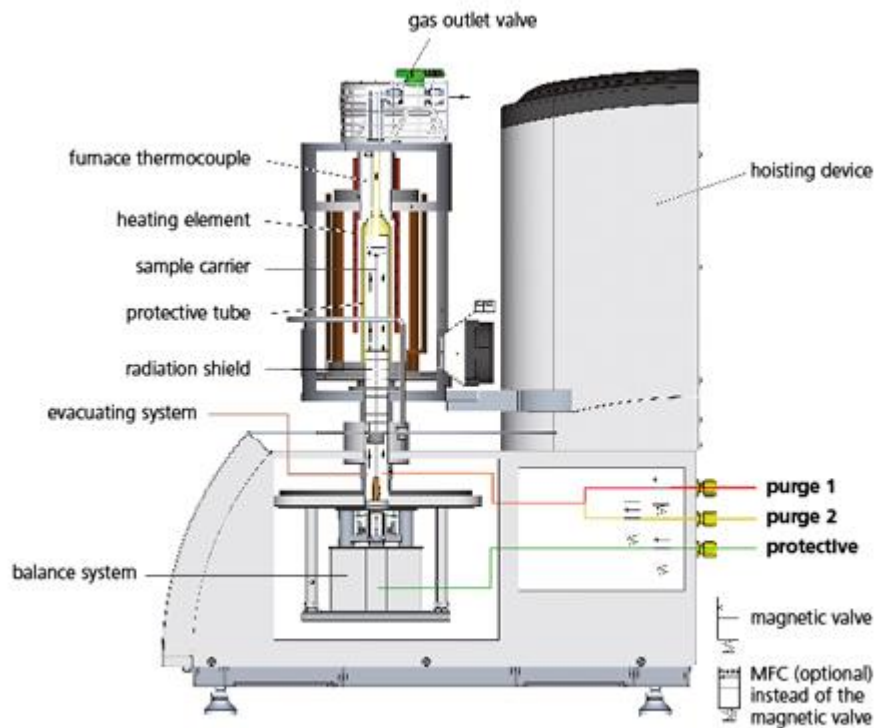


Fig. I.3: Schéma d'un appareil de TGA [149]

Cette méthode permet d'obtenir des informations sur la stabilité thermique de l'échantillon initial, sur les produits intermédiaires (si la TGA est couplée à un appareil de détection) et sur le résidu obtenu à la fin de l'expérience. Les résultats se présentent sous la forme d'une courbe représentant la perte en masse de l'échantillon en fonction du temps ou de la température. Les résultats montrés dans cette thèse ont été obtenus sur un appareil Mettler Toledo TGA 851e.

I.4 LES ANGLES DE CONTACT

La mesure de l'angle de contact est une technique simple et largement utilisée dans le domaine du traitement de surface pour qualifier le caractère hydrophobe ou hydrophile de l'interface. Une goutte posée à la surface d'un solide s'étale et atteint une configuration d'équilibre (Figure I.4). Un équilibre stable ne peut être obtenu que lorsque les conditions suivantes sont réunies:

- la surface est rigide et immobile,
- la surface présente une rugosité faible,
- la surface est de composition homogène,
- pas de réactivité entre le liquide déposé et la surface.

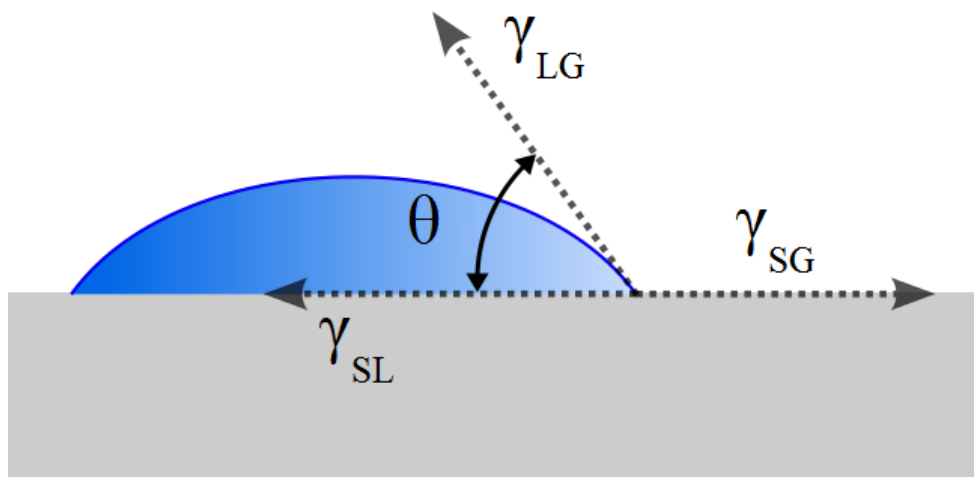


Fig I.4: Angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface [150]

Quatre cas de figures peuvent être envisagés (en prenant l'eau comme exemple de liquide déposé):

- $\theta = 0^\circ$: le liquide s'étale spontanément sur la surface. Nous dirons que le mouillage est parfait,
- $0 < \theta < 90^\circ$: bon mouillage, la surface est considérée comme hydrophile,
- $90 < \theta < 180^\circ$: mauvais mouillage, la surface est considérée comme hydrophobe,
- $\theta = 180^\circ$: aucun mouillage avec la surface.

Les angles de contact obtenus dans le cadre de cette thèse ont été mesurés grâce à un appareil de type DIGIDROP Contact Angle Meter (GBX). Ils sont obtenus à partir de gouttes d'eau ultra-pure de 2 μL . Les valeurs citées sont la valeur moyenne de 5 mesures effectuées en différents points de chaque échantillon.

I.5 LES TESTS DE TRACTION

Un test de traction est une expérience permettant de mesurer la résistance à la rupture d'un matériau donné. Ce test consiste à placer une éprouvette standard du matériau à étudier entre les mâchoires d'une machine de traction (Figure I.5). L'étirement sur les deux extrémités de l'éprouvette jusqu'à sa rupture. Durant le test, l'allongement et la force appliquée sont mesurés. La résistance à la rupture et le module de Young du matériau étudié sont ensuite calculés.



Figure I.5: Eprouvettes standards pour un test de traction

Dans cette thèse, les tests de traction ont été réalisés chez Dow Corning SA à Seneffe sur un appareillage Zwick Roell ZT. Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel testXpert II.

ANNEXE II: SPECTRES XPS GÉNÉRAUX DES NANOTUBES UTILISÉS DANS CETTE THÈSE

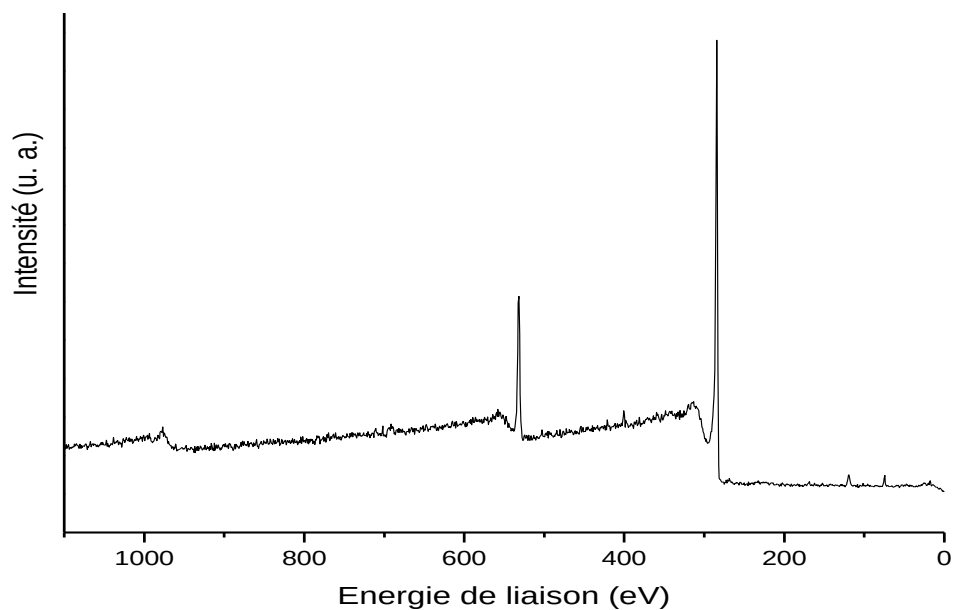


Fig II.1: Spectre général nanotubes bruts synthétisés au laboratoire (Lot 1)

Nous noterons les deux pics caractéristiques de Al_{2s} (118 eV) et Al_{2p} (73 eV). Tout l'oxygène présent dans le spectre est associé à l'alumine (Al_2O_3).

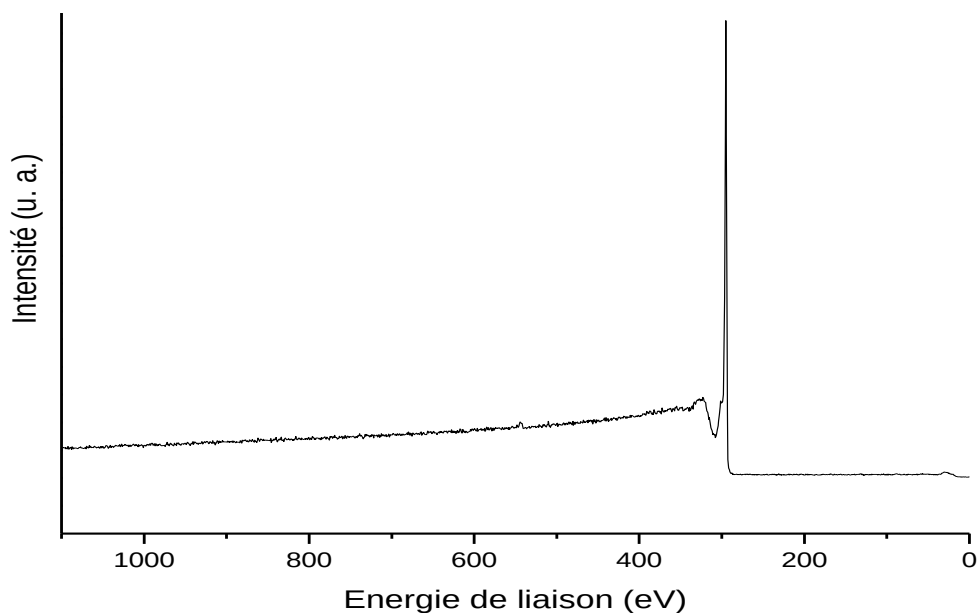


Fig II.2: Spectre général nanotubes bruts synthétisés au laboratoire (Lot 2)

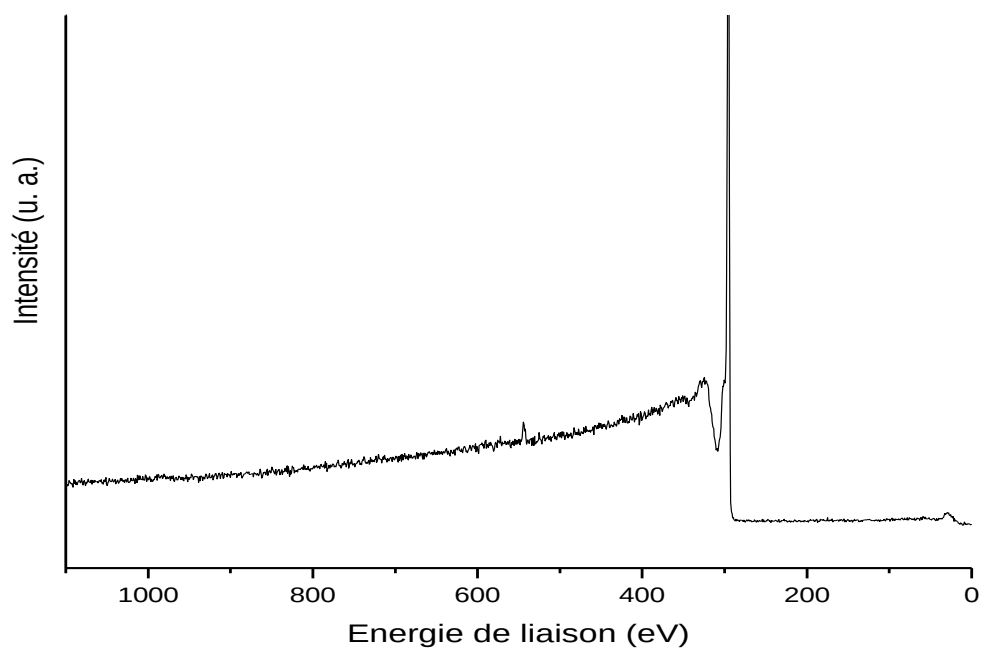


Fig II.3: Spectre XPS général des nanotubes purifiés (Lot 1)

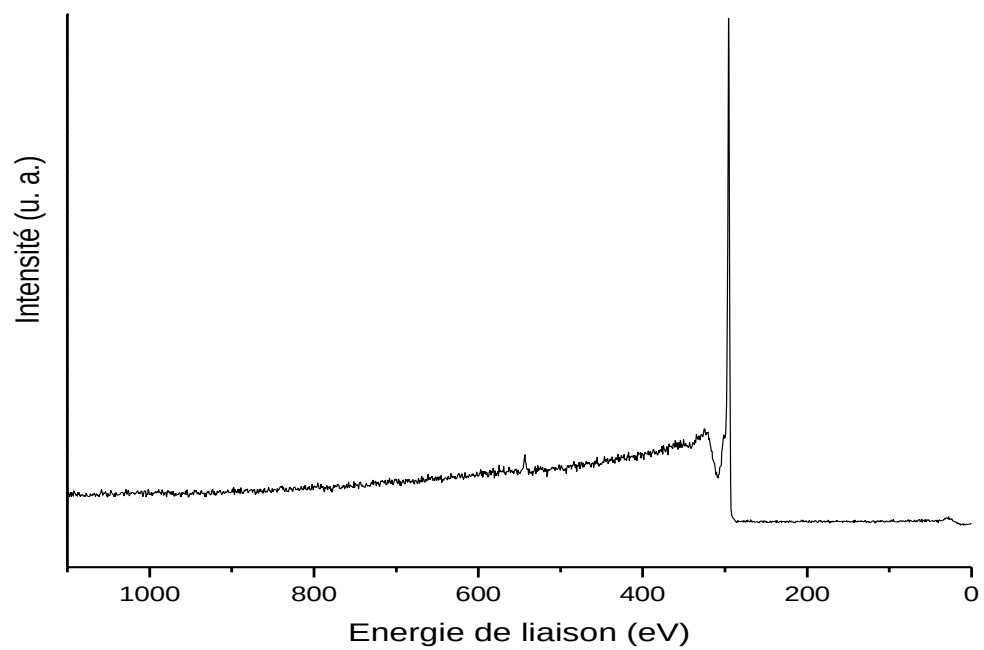


Fig II.4: Spectre XPS général des nanotubes purifiés (Lot 2)

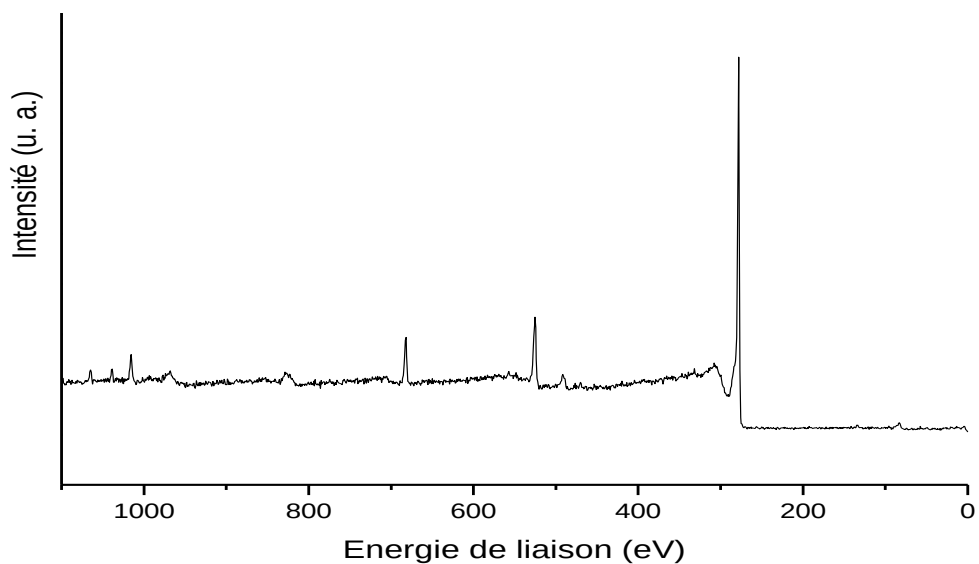


Fig II.5: Spectre XPS général des nanotubes fortement oxydés fonctionnalisés par F_9SiH en présence de chlorure de zinc

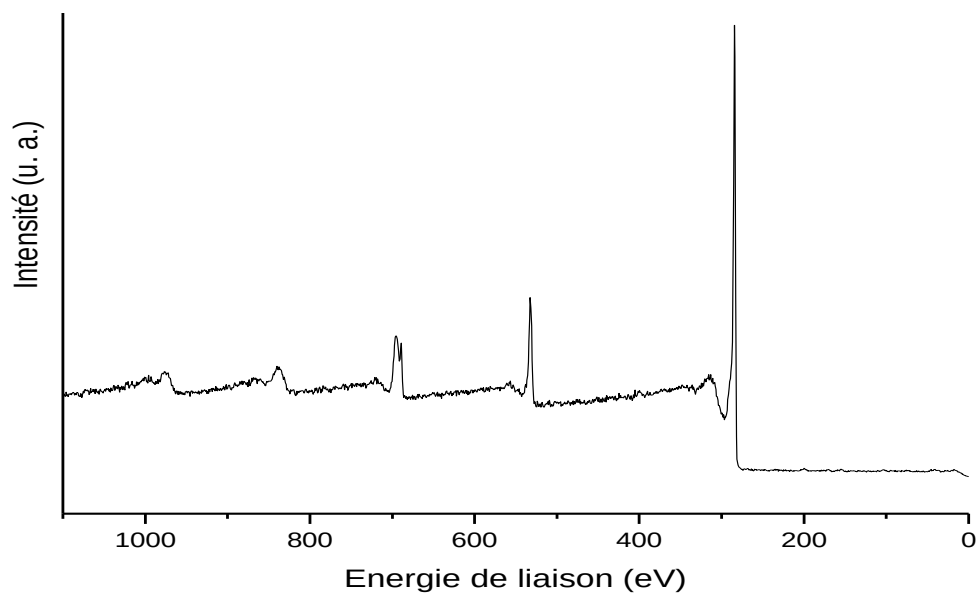


Fig II.6: Spectre XPS général des nanotubes fortement oxydés fonctionnalisés par F_9SiH en présence du catalyseur de Karstedt

ANNEXE III: ÉTUDE DE LA SOLUBILITÉ DES NANOTUBES DE CARBONE

III.1 INTRODUCTION A LA THEORIE DES PARAMETRES DE HANSEN

L'étude systématique de la solubilité des nanotubes dans la littérature n'est pas courante. Quelques auteurs mentionnent toutefois un certain nombre de données [151-153] même si celles-ci sont parfois contradictoires [154-157]. Deux voies ont été suivies pour comprendre les différentes solubilités observées. La première [158] fait appel au paramètre de Hildebrand pour expliquer la solubilité des nanotubes. La seconde [111] approfondit les bases utilisées par Coleman *et al* et utilise les paramètres de Hansen [116]. C'est cette dernière méthode qui sera utilisée dans cette thèse.

Hansen subdivise le paramètre de Hildebrand (δ) en trois paramètres suivant les différents types d'interactions existant entre un solvant et un soluté. Le premier paramètre, δ_d , représente les interactions par force de London (dipôle induit/dipôle induit). Le second, δ_p , représente les interactions dipôle-dipôle (forces de Debye et Keesom) et le dernier, δ_h , les interactions par pont hydrogène. Ces trois composantes sont reliées au paramètre de Hildebrand selon l'équation:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2}$$

Un soluté sera soluble dans un solvant qui possède les mêmes paramètres de Hansen que lui (principe du "Like dissolves like"). Toutefois, une certaine "tolérance" est possible entre les paramètres de Hansen du soluté et ceux du solvant. Celle-ci est définie par R_0 :

$$(R_0)^2 = 4 * (\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2$$

où l'indice 1 se rapporte aux paramètres d'un solvant en bordure de la sphère et l'indice 2 aux paramètres du soluté.

R_0 permet donc de regrouper tous les bons solvants au sein d'une sphère tandis que les non-solvants se trouveront à l'extérieur. La représentation graphique des paramètres de Hansen nécessite donc des graphes 3D semblables à celui schématisé à la Figure III.1.

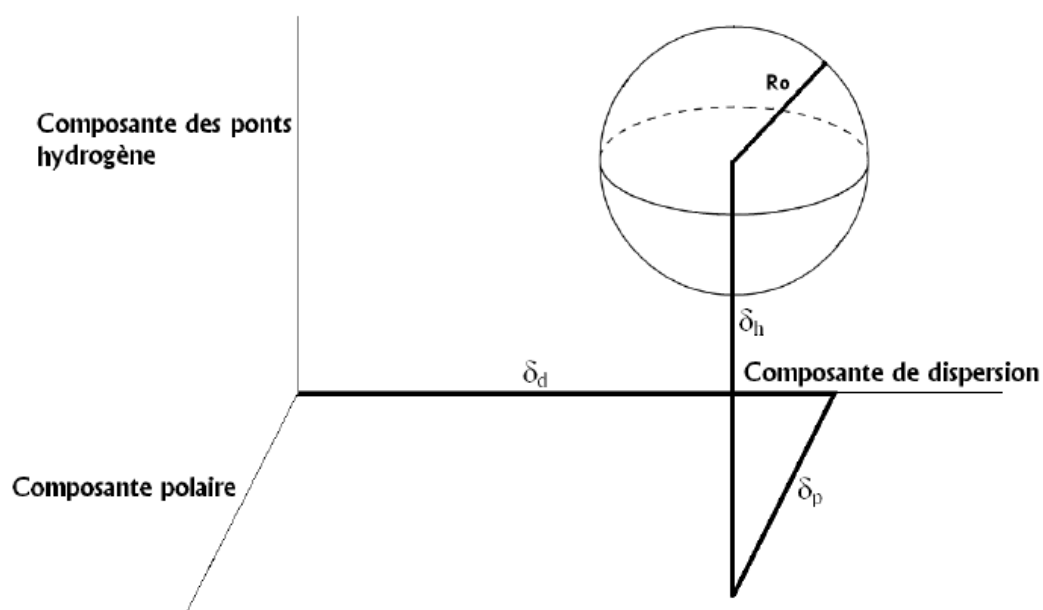


Fig III.1: Représentation schématique d'une sphère de solubilité en fonction des paramètres de Hansen [111]

Afin d'établir la solubilité des différents nanotubes, nous avons suivi le protocole expérimental de Detriché *et al* [111]. Celui-ci consiste à placer 1 mg de nanotubes dans 1 ml de solvant puis de passer l'échantillon 2 minutes au bain de sonication de façon à assurer la dispersion des nanotubes au sein du solvant. La solution est ensuite passée à la centrifugeuse à 3 500 tours/min pendant 30 minutes. Enfin, le surnageant est classé en fonction de sa coloration (Figure III.2):

- surnageant noir totalement opaque: excellent solvant (E),
- surnageant noir: très bon solvant (TB),
- surnageant gris: bon solvant (B),
- surnageant transparent: mauvais solvant (M).

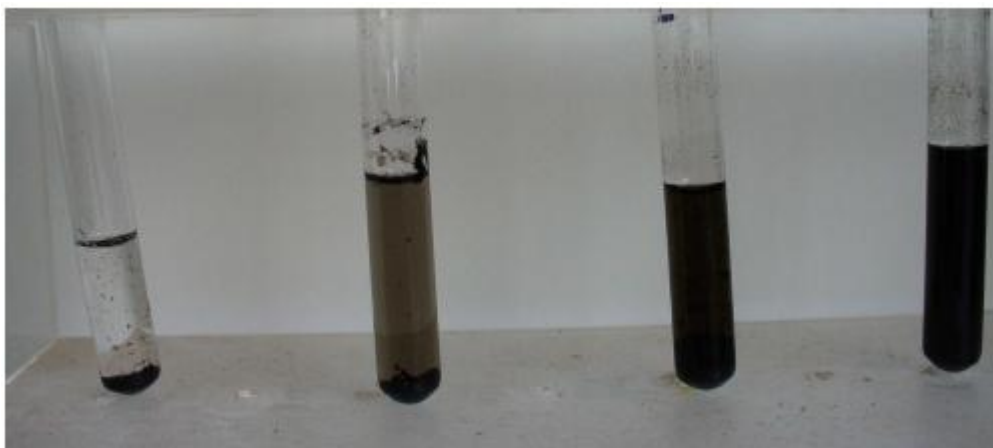


Fig III.2: Standard de coloration des surnageants.
De gauche à droite, mauvais, bon, très bon et excellent solvant [114].

Les données sont ensuite encodées dans le programme HSPiP [158] qui permet d'établir une régression linéaire de manière à obtenir les graphes présentés dans cette section. Dans ceux-ci, les mauvais solvants sont représentés en rouge tandis que les bons solvants et au-delà sont de couleur bleue. Enfin, la sphère de solubilité obtenue pour maximiser la présence de bons solvants et minimiser celle de mauvais solvants est représentée en vert.

III.2. SOLUBILITE DES NANOTUBES BRUTS ET PURIFIES SYNTHETISES AU LABORATOIRE

Comme exemple démonstratif, nous prendrons le cas des nanotubes bruts et purifiés déjà évoqué dans le chapitre 3.

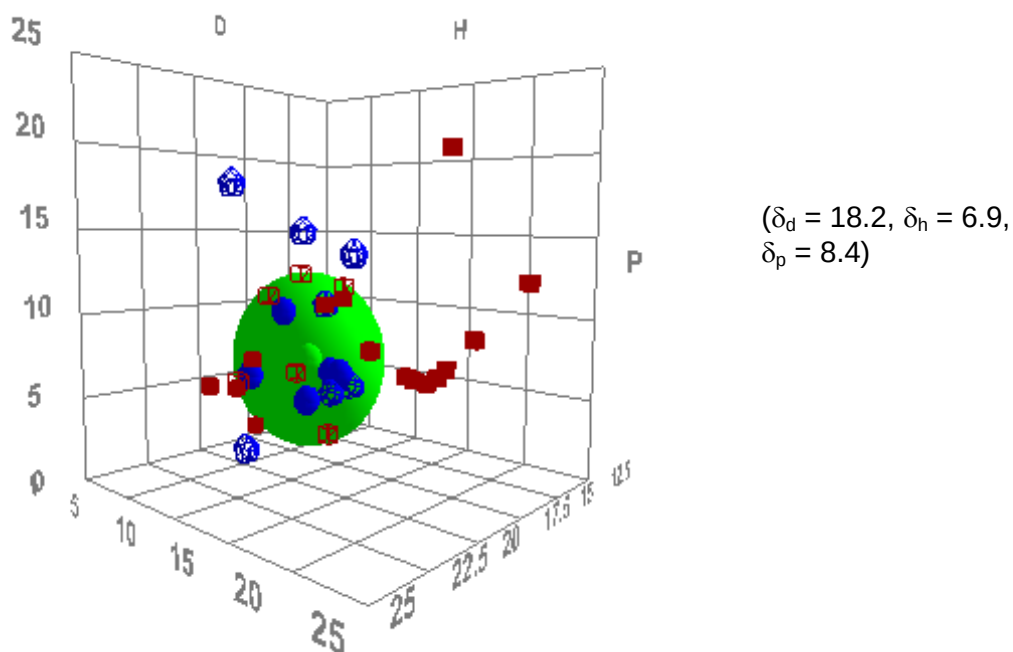


Fig III.3: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes bruts

La sphère de solubilité obtenue pour les nanotubes bruts (Figure III.3) est comparable à celle obtenue pour d'autres types de nanotubes multiparois non-fonctionnalisés [111]. Bien que celle-ci soit bien définie, quatre solvants posent problème car ce sont de bons solvants mais ils sont en dehors de la sphère: le carbonate de propylène, l' ϵ -caprolactone, le DMF et le méthylnaphtalène. Ces solvants peuvent être associés à la présence de résidus catalytiques partiellement recouverts de feuillets graphitiques [114] à l'origine de la couleur grise des surnageants des échantillons de nanotubes bruts.

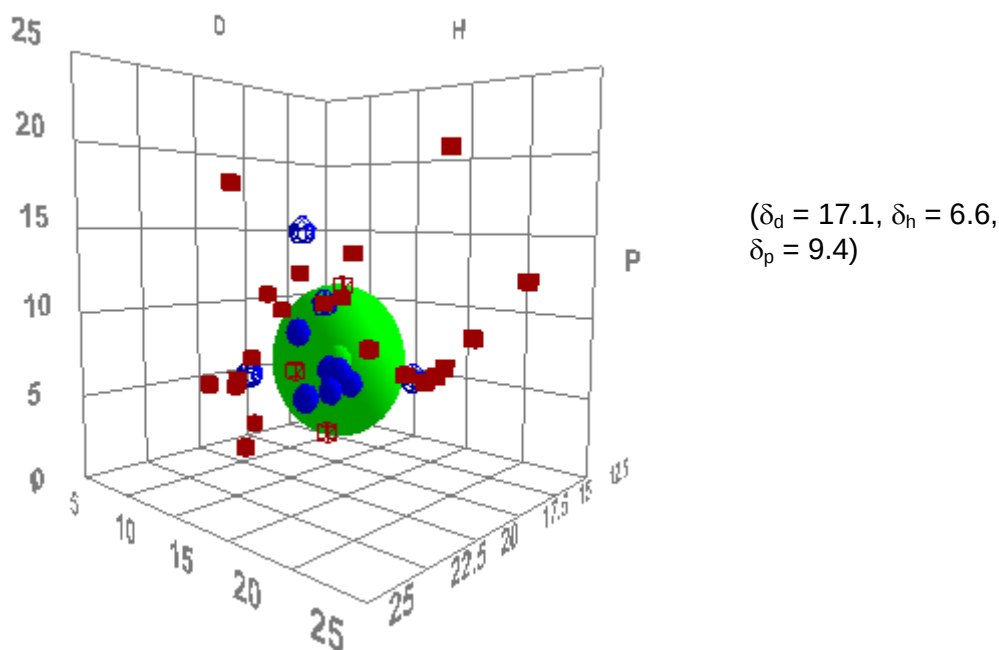


Fig III.4: Sphère de solubilité de Hansen des nanotubes purifiés

La sphère de solubilité obtenue pour les nanotubes purifiés (Figure III.4) est semblable à celle des nanotubes bruts tout en étant légèrement déplacée vers les solvants plus polaires. Ce déplacement est dû à la légère oxydation des nanotubes qui a déjà été mentionnée lors de la caractérisation de ces nanotubes. De plus, nous constatons également que des quatre solvants qui étaient en dehors de la sphère de solubilité des nanotubes bruts, seul l' ϵ -caprolactone reste en dehors de la sphère. Cela tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle les solvants incriminés sont donc les solvants capables de solubiliser les résidus catalytiques partiellement graphitisés.

III.3. DONNEES DE SOLUBILITE DES NANOTUBES

Solvant	Bruts	Purifiés	Faiblement oxydés	Fortement oxydés
1,2 dichlorobenzene	B	B	M	M
1,4 dioxane	M	M	M	M
1-butanol	M	M	M	M
1-chloronaphthalene	M	M	M	M
1-pentanol	M	M	M	M
2,4 pentanedione	M	M	B	M
2-butanol	M	B	M	M
2-methyl-1-propanol	M	M	M	M
2-propanol	M	M	E	M
3-methyl-1-butanol	M	M	M	M
Acetone	M	M	M	M
Acetylacetone	TB	B	M	M
Anethole	B	B	M	M
Anhydride acetique	M	M	M	M
Benzaldehyde	B	B	M	M
Bromobenzene	B	B	M	M
Chlorobenzene	M	M	M	M
DEP	TB	M	M	M
DHP	M	M	M	M
Dimethylacetamide	M	M	B	B
DMF	TB	M	TB	B
DMP	M	M	B	M
DMSO			B	B
Eau	M	M	B	E
E-caprolactone	B	B	M	M
Ethanol	M	M	TB	B
Ethyl cinnamate	B	B	M	M
Ethylacetate	B	B	M	M
Fluorobenzene	M	M	M	M
Isophorone	TB	B	B	M
Methanol	M	M	B	TB
MN	B	M	M	M
MS	M	M	M	M
N-butylacetate	B	B	M	M
NMP	M	M	TB	TB
N-propylacetate	B	B	TB	M
Propylenecarbonate	TB	M	B	M
Pyrrole	B	B	M	M
Quinoline	M	M	B	M
Tetramethylenesulfoxyde			TB	M
THF	B	TB	TB	M
Toluene	M	M	M	M
Trichloroethylene	M	M	M	

Solvant	Faiblement oxydés après hydrosilanisation avec F_9SiH (Karstedt)	Fortement oxydés après hydrosilanisation avec F_9SiH (Karstedt)
1,2 dichlorobenzene	M	M
1,4 dioxane	M	M
1-butanol	M	M
1-chloronaphthalene	M	M
1-pentanol	M	M
2,4 pentanedione	TB	M
2-butanol	TB	M
2-methyl-1-propanol	M	M
2-propanol	M	M
3-methyl-1-butanol	M	M
Acetone	M	M
Acetylacetone	TB	M
Anethole	M	M
Anhydride acetique	M	M
Benzaldehyde	M	M
Bromobenzene	M	M
Chlorobenzene	M	M
DEP	M	M
DHP	M	M
Dimethylacetamide	TB	TB
DMF	B	M
DMP	M	M
DMSO	TB	B
Eau	M	B
E-caprolactone	B	M
Ethanol	B	M
Ethyl cinnamate	M	M
Ethylacetate	M	M
Fluorobenzene	M	M
Isophorone	TB	M
Methanol	M	M
MN	M	M
MS	M	M
N-butylacetate	M	M
NMP	M	M
N-propylacetate	B	M
Propylenecarbonate	B	M
Pyrrole	M	M
Quinoline	M	M
Tetramethylenesulfoxyde	TB	B
THF	M	M
Toluene	M	M
Trichloroacetonitrile	M	M
Trichloroethylene	M	

Solvant	Faiblement oxydés après hydrosilanisation avec allylSiH (Karstedt)
1,2 dichlorobenzene	M
1,4 dioxane	M
1-butanol	M
1-chloronaphthalene	M
1-pentanol	M
2,4 pentanedione	M
2-butanol	
2-methyl-1-propanol	M
2-propanol	M
3-methyl-1-butanol	M
Acetone	M
Acetylacetone	M
Anethole	M
Anhydride acetique	
Benzaldehyde	M
Bromobenzene	M
Chlorobenzene	M
DEP	M
DHP	M
Dimethylacetamide	M
DMF	M
DMP	M
DMSO	M
Eau	M
E-caprolactone	M
Ethanol	M
Ethyl cinnamate	M
Ethylacetate	M
Fluorobenzene	M
Isophorone	M
Methanol	M
MN	M
MS	M
N-butylacetate	M
NMP	M
N-propylacetate	M
Propylenecarbonate	B
Pyrrole	
Quinoline	M
Tetramethylenesulfoxyde	B
THF	M
Toluene	M
Trichloroacetonitrile	M
Trichloroethylene	

Solvant	Faiblement oxydés après hydrosilanisation avec allylSiH (ZnCl ₂)	Fortement oxydés après hydrosilanisation avec allylSiH (ZnCl ₂)
1,2 dichlorobenzene	M	
1,4 dioxane	M	M
1-butanol	M	M
1-chloronaphthalene	M	M
1-pentanol	M	M
2,4 pentanedione	B	B
2-butanol	M	B
2-methyl-1-propanol	M	M
2-propanol	E	B
3-methyl-1-butanol	M	M
Acetone	M	M
Acetylacetone		
Anethole	M	B
Anhydride acetique	M	
Benzaldehyde	M	
Bromobenzene	M	M
Chlorobenzene	M	M
DEP	M	B
DHP	M	M
Dimethylacetamide	B	TB
DMF	TB	B
DMP	B	B
DMSO	B	B
Eau	B	B
E-caprolactone	M	B
Ethanol	TB	M
Ethyl cinnamate	M	
Ethylacetate	M	M
Fluorobenzene	M	M
Isophorone	B	M
Methanol	B	M
MN	M	M
MS	M	M
N-butylacetate	M	M
NMP	TB	B
N-propylacetate	TB	M
Propylenecarbonate	B	B
Pyrrole	M	
Quinoline	B	M
Tetramethylenesulfoxyde	TB	TB
THF	TB	M
Toluene	M	M
Trichloroacetonitrile	M	M
Trichloroethylene	M	

Solvent	Part A du Sylgard 184®
1-Chloronaphthalene	M
3,4-Dichlorotoluene	M
4-Chloroanisole	M
Acetophenone	M
Anethole	M
Cyclohexanone	M
Dibutyl Ether	B
Diethyl Ether	B
Diethyl Phthalate	M
Dihydropyran	B
Diphenyl Ether	M
Dodecane	B
Ethyl Acetate	B
Ethyl Formate	M
Furan	B
Hexachloroacetone	B
Hexane	B
Methylene Dichloride (Dichloromethane)	B
n-Butyl Acetate	B
n-Propyl Acetate	B
p-Cymene	B
Quinoline	M
Tetrahydrofuran (THF)	B
Toluene	B
Trichloroacetonitrile	B

ANNEXE IV: CALIBRATION DU SYSTÈME DE CHAUFFAGE INFRAROUGE

Les tests de calibration ont été effectués sur trois solutions sous agitation mécanique:

- 50 ml de dodécane,
- 50 ml de décane + 0.1 % pds de MWNT7000,
- 50 ml de décane + 1 % pds de MWNT7000.

L'agitation est coupée toutes les 5 minutes pour effectuer la mesure de la température. Il faut noter que l'irradiation infrarouge est maintenue tout au long de l'expérience. Les températures obtenues sont reprises dans le Tableau IV.1 et sous forme graphique à la Figure IV.1.

Temps de chauffage (min)	TEMPÉRATURE (°C)		
	Dodécane	Dodécane + 0.1 % pds de MWNT7000	Dodécane + 1 % pds de MWNT7000
0	20	20	24
5	40	45	40
10	52	65	53
15	66	78	74
20	75	87	75
25	80	92	82
30	80	94	80

Tableau IV.1: Températures des différents tests de calibration

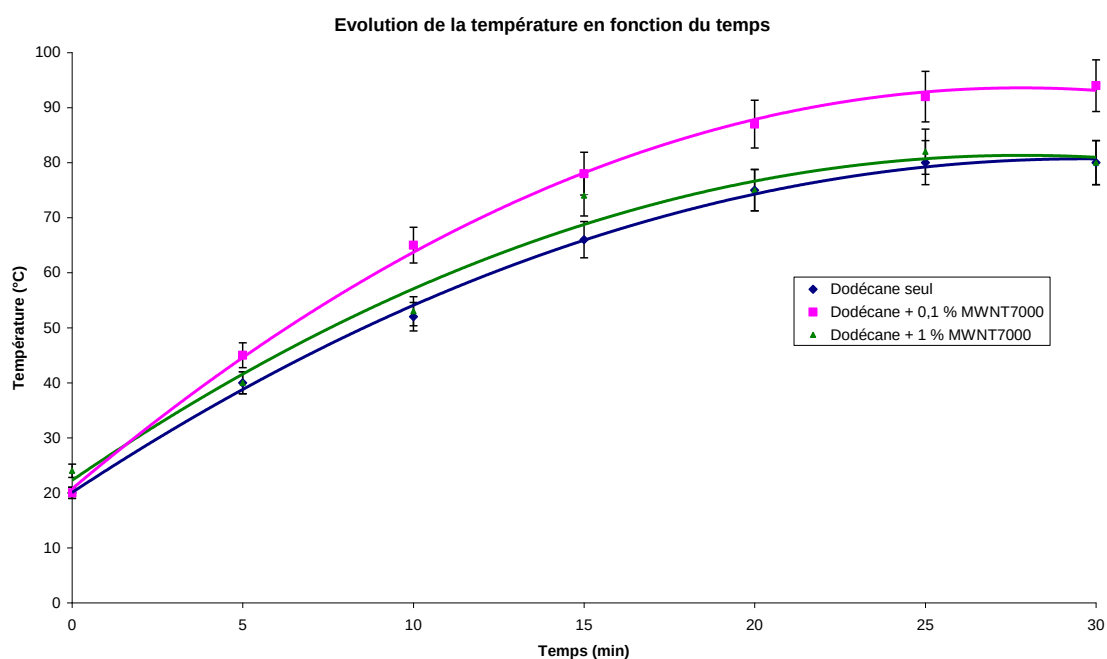


Fig. IV.1: Evolution de la température en fonction du temps pour les différents tests de calibration

Les tests de calibration n'ont pas été menés au-delà de 30 minutes. D'une part, la température n'augmente plus de manière significative. D'autre part, le berlin étant un récipient ouvert, il y a une évaporation non négligeable du solvant malgré son point d'ébullition de 216.32 °C.

Il faut noter que la température mesurée est celle de la solution et en aucun cas la température en surface des nanotubes.

ANNEXE V: PUBLICATIONS ISSUES DE CE TRAVAIL

1. The use of water-soluble pyrene derivatives to probe the surface of carbon nanotubes,
S. DETRICHE, S. DEVILLERS, J.-F. SEFFER, J. B.NAGY, Z. MEKHALIF, J. DELHALLE, **Carbon**, 49, 9 (2011), 2935-2943
2. Infrared irradiation controlled decoration of multiwalled carbon nanotubes with copper/copper oxide nanocrystals, P. MARTIS, B.R. VENUGOPAL, J.-F. SEFFER, J. DELHALLE, Z. MEKHALIF, **Acta Materialia**, 59, 12 (2011), 5040-5047
3. Silylesterification of oxidized multi-wall carbon nanotubes by catalyzed dehydrogenative cross-coupling between carboxylic and hydrosilane functions, J.-F. SEFFER, S. DETRICHE, J. B.NAGY, J. DELHALLE, Z. MEKHALIF, **Applied Surface Science**, 305 (2014), 301-308

BIBLIOGRAPHIE

- [1] <http://www.institut-numerique.org/chapitre-i-etude-bibliographique-510a30ea85dd4> (consulté le 17/09/2014)
- [2] http://www.asdn.net/asdn/chemistry/carbon_nanotubes.shtml (consulté le 17/09/2014)
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon (consulté le 17/09/2014)
- [4] J. C. Tan, A. K. Cheetham, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1059
- [5] N. M. Rodriguez, A. Chambers, R. T. K. Baker, *Langmuir*, 1995, **11**, 3862
- [6] W. A. Chalifoux, R. R. Tykwinski, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 967
- [7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, **318**, 162
- [8] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, R. Huffman, *Nature*, 1990, **347**, 354
- [9] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56
- [10] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.*, 1952, **26**, 88
- [11] M. Endo, A. Oberlin, T. Koyama, *J. Crystal Growth*, 1976, **32**, 335
- [12] N. Hamada, S. I. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **68**, 1579.
- [13] <http://www.compositesworld.com/articles/the-key-to-cnts-functionalization> (consulté le 17/09/2014)
- [14] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, M. Op de Beeck, J. Van Landuyt, *J. Crystal Growth*, 1993, **130**, 368
- [15] R. Bacon, *J. Appl. Phys.*, 1960, **31**, 283
- [16] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniart, R. Lee, J. E. Fisher, *Nature*, 1997, **388**, 756
- [17] <http://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-synthesis-characterization-applications/flame-synthesis-of-carbon-nanotubes> (consulté le 17/09/2014)
- [18] J. M. Lamberta, P. M. Ajayan, P. Bernier, J. M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, J. Castaing, *Chem Phys. Lett.*, 1994, **226**, 364
- [19] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **243**, 49
- [20] T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 10694
- [21] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Roberts, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, R. E. Smalley, *Science*, 1996, **273**, 483.
- [22] W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto, D. R. M. Walton, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **262**, 161
- [23] J. B. Howard, K. Das Chowdury, J. B. Vander Sande, *Nature*, 1994, **370**, 603
- [24] P. Nikolaev, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2004, **4**, 307
- [25] <http://students.chem.tue.nl/ifp03/synthesis.html> (consulté le 17/09/2014)
- [26] G. Bister, *Etude de la synthèse par CCVD et du mécanisme de formation des nanotubes de carbone monoparois*, Thèse de doctorat, FUNDP, 2004
- [27] J.-F. Colomer, G. Bister, I. Willems, Z. Kónya, A. Fomesca, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Comm.*, 1999, **14**, 1343
- [28] J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.*, 2001, **204**, 129
- [29] M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**, 602
- [30] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **360**, 229

- [31] A.R. Dalila, A. B. Suriani, M.S. Rosmi, R. Rosazley, J. Rosli, M. Rusop, *Adv. Mater. Res.*, 2014, **832**, 792
- [32] M. J. Yacaman, M. M. Yoshiba, L. Rendon, J. G. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**, 202
- [33] V. Ivanov, J. B.Nagy, Ph. Lambin, A. A. Lucas, X. B. Zhang, X. F. Zhang, D. Bernaerts, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **223**, 329
- [34] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, K. Mukhopadhyay, R. Doome, S. Lazarescu, L. P. Biro, Ph. Lambin, P. A. Thiry, D. Bernaerts, J. B.Nagy, *Appl. Phys. A*, 1998, **67**, 11
- [35] I. Willems, Z. Konya, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju, A. Fonseca, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**, 71
- [36] J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, J. B.Nagy, *Chem. Phys. Lett* 2000, **317**, 83
- [37] C. T. White, T. N. Todorov, *Nature* 1998, **93**, 240
- [38] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications*, Springer, Berlin, 2005
- [39] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek, *Z. Phys. D*, 1993, **27**, 93
- [40] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, 1998, **58**, 14013
- [41] B. Lukic, J. W. Seo, R. R. Bacsá, S. Delpeux, F. Béguin, G. Bister, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Kis, S. Jeney, A. J. Kulik, L. Forró, *Nanoletters*, 2005, **10**, 2074
- [42] R. L. Jacobsen, T. M. Tritt, J. R. Guth, A. C. Ehrlich, D. J. Gillepsie, *Carbon*, 1995, **33**, 1217
- [43] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li, *Phys. Rev. B*, 2009, **80**, 113405
- [44] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *Science*, 1999, **286**, 1127
- [45] P. Gay, Thèse de doctorat, INRS EMT, 2003
- [46] J. L. Xu, K. A. Khor, W. N. Chen, *Mater. Sci. Eng. C*, 2009, **29**, 44
- [47] F. Zhang, A. Weidmann, J. B. Nebe, E. Burkel, *Mater. Sci. Eng. C*, 2012, **32**, 1057
- [48] A. Maho, S. Linden, C. Arnould, S. Detriche, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *J. Colloid Interface Sci.*, 2012, **371**, 150
- [49] Z. Liu, K. Chen, C. Davis, S. Sherlock, Q. Cao, X. Chen, H. Dai, *Cancer Res*, 2008, **68**, 6652
- [50] H-H. Cho, H. Huang, K. Schwab, *Langmuir*, 2011, **27**, 12960
- [51] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, H. Dai, *Nano Res*, 2009, **2**, 85
- [52] D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, F. Zerbetto, M. Prato, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 871
- [53] S. Detriche, S. Devillers, J.-F. Seffer, J. B.Nagy, Z. Mekhalif, J. Delhalle, *Carbon*, 2011, **49**, 2935
- [54] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem Phys Lett.*, 2001, **342**, 265
- [55] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker, *JACS*, 2002, **124**, 9034
- [56] X. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 6225
- [57] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Letters*, 2003, **3**, 1379
- [58] S. Liu, J. Zhu, Y. Mastai, I. Felner, A. Gedanken, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 2205
- [59] J. S. Bendall, A. Ilie, M. E. Welland, J. Sloan, M. L. H. Green, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 6569

- [60] K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *JACS*, 2003, **125**, 8722
- [61] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *JACS*, 2003, **125**, 14893
- [62] M. Holzinger, J. Abraham, P. Whelan, R. Graupner, L. Ley, F. Hennrich, M. Kappes, A. Hirsch, *JACS*, 2003, **125**, 8566
- [63] J. L. Delgado, P. de la Cruz, F. Langa, A. Urbina, J. Casado, J. T. L. Navarrete, *Chem. Comm.*, 2004, 1734
- [64] X. Lu, F. Tian, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *JACS*, 2003, **125**, 10459
- [65] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *JACS*, 2001, **123**, 6536
- [66] F. Mammeri, J. Teyssandier, C. Darche-Dugaret, S. Debacker, E. Le Bourhis, M. M. Chehimi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **433**, 115
- [67] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, *Carbon*, 1997, **35**, 723
- [68] J.-F. Colomer, R. Marega, H. Traboulsi, M. Meneghetti, G. Van Tendeloo, D. Bonifazi, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 4747
- [69] S. Pekker, J.-P. Salvetat, E. Jakab, J.-M. Bonard, L. Forro, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7938
- [70] F. Liang, A. K. Sadana, A. Peera, J. Chattopadhyay, Z. Gu, R. H. Hauge, W. E. Billups, *Nano Letters*, 2004, **4**, 1257
- [71] N. Pierard, A. Fonseca, Z. Konya, I. Willems, G. Van Tendeloo, J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **335**, 1
- [72] I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, *Carbon*, 2005, **43**, 3124
- [73] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, *Chem. Comm.*, 1996, 1525
- [74] Y. Peng, H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 6483
- [75] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, L. Pan, E. C. Dickey, *JACS*, 2003, **125**, 9761
- [76] G. Gabriel, G. Sauthier, J. Fraxedas, M. Moreno-Mañas, M.T. Martínez, C. Miravittles, J. Casabó, *Carbon*, 2006, **44**, 1891
- [77] M.-L. Sham, J.-K. Kim, *Carbon*, 2006, **44**, 768
- [78] H. L. Pan, L. Q. Liu, Z. X. Guo, L. M. Dai, F. S. Zhang, D. B. Zhu, R. Czerw, D. L. Carroll, *Nano Letters*, 2003, **3**, 29.
- [79] J. Cui, M. Burghard, K. Kern, *Nano Letters*, 2003, **3**, 613
- [80] Y.-C. Chiang, W.-H. Lin, Y.-C. Chang, *Applied Surface Science*, 2010, **257**, 2401
- [81] J.-Z. Zheng, J. Hu, F.-P. Du, *Carbon*, 2013, **56**, 392
- [82] Y.-P. Sun, K. Fu, W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1096
- [83] I. Yamaguchi, T. Yamamoto, *Materials Letters*, 2004, **58**, 598
- [84] L. Vast, G. Philippin, A. Destrée, N. Moreau, A. Fonseca, J. B. Nagy, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Nanotechnology*, 2004, **15**, 781
- [85] Y.-S. Gao, L.-P. Wu, K.-X. Zhang, J.-K. Xu, L.-M. Lu, X.-F. Zhu, Y. Wu , *Chinese Chemical Letters*, [doi:10.1016/j.cclet.2014.11.032](https://doi.org/10.1016/j.cclet.2014.11.032)
- [86] B. Singh, E. Dempsey, F. Laffir, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **205**, 401
- [87] A. S. Muhsan, F. Ahmad, N. M Mohamed, Y. Megat, S. M. Puteri, M. R. Raza, *Nanosc. Nanotech. Lett.*, 2014, **6**, 865
- [88] S. I. Cha, K. T. Kim, S. N. Arshad, C. B. Mo, S. H. Hong, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1377
- [89] L. Vast, L. Carpentier, F. Lallemand J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo, A. Fonseca, J. B. Nagy, Z. Mekhalif, J. Delhalle, *J. Mater Sci*, 2009, **44**, 3476
- [90] J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, E. V. Barrera *Nano Letters*, 2003, **3**, 1113

- [91] F. Xie, S. Qi, R. Yang, D. Wu, *Appl. Poly. Sci.*, 2015, **132**, DOI: 10.1002/app.41255
- [92] D. Pantarotto, C. D. Partidos, J. Hoebeker, [93] C. Bouvy, O. Lhost, M. Dupire, P. Navez, J. Delhalle, Z. Mekhalif, S. Detriche, WO2013/053946 A1
- [94] A. Beigbeder, D. Bonduel, M. Claes, Ph. Degee, Ph. Dubois, WO2008/046166 A2
- [95] P. Martis, B.R. Venugopal, J.-F. Seffer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Acta Materialia*, 2011, **59**, 5040
- [96] L. N. Lewis, N. Lewis, *JACS*, 1986, **108**, 7228
- [97] S. Rubinsztajn, J. A. Cella, *Polymer Preprints*, 2004, **45**, 635
- [98] M. Chauhan, B. P. S. Chauhan, P. Boudjouk, *Organics Lett.*, 2000, **2**, 1027
- [99] G-B. Liu, *Synlett*, 2006, **9**, 1431
- [100] S. Satoshi, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chemistry*, 2007, **3**, 243
- [101] R. L; Miller, S. V. Maifeld, D. Lee, *Organics Lett.*, 2004, **6**, 2773
- [102] H. Nagashima, A. Suzuki, T. Iura, K. Ryu, K. Matsubara, *Organometallics*, 2000, **19**, 3579
- [103] S. B. Duckett, M.-D. Galvez-Lopez, R. N. Perutz, D. Schott, *Dalton Transactions*, 2004, **17**, 2746
- [104] C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, M. Lozada-Cassou, A. Alvarez-Castillo, V. M. Castano, *Nanotechnology*, 2002, **13**, 495
- [105] Z. Yang, H. Pu, J. Yin, *Materials Letters*, 2005, **59**, 2831
- [106] P.C. Ma, J-K Kim, B. Z. Tang, *Carbon*, 2006, **44**, 3232
- [107] L. Vast, Z. Mekhalif, A. Fonseca, J. B.Nagy, J. Delhalle, *Comp. Sci and Tech.*, 2007, **67**, 880
- [108] T. Hemraj-Benny, S. S. Wong, *Chem. Mater*, 2006, **18**, 4827
- [109] A. Y. Fadeev, R. Helmy, S. Marcinko, *Langmuir*, 2002, **18**, 7521
- [110] N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya and J. B.Nagy, *J. Molec. Catal. A*, 2002, **181**, 57
- [111] S. Detriche, G. Zorzini, J.-F. Colomer, A. Fonseca, J. B.Nagy, *J. Nanosci. Nanotech*, 2008, **8**, 6082
- [112] S. Detriche, *Chimie de surface des nanotubes de carbone, vers une meilleure dispersion et solubilisation*, Thèse de doctorat, FUNDP, 2010
- [113] K. A. Wepasnick, B. A. Smith, K. E. Schrote, H. K. Wilson, S. R. Diegelmann, D. H. Fairbrother, *Carbon*, 2011, **49**, 24
- [114] S. Detriche, J. B.Nagy, Z. Mekhalif, J. Delhalle, *J. Nanosci. Nanotech*, 2009, **9**, 6015
- [115] J. Zhang, H. Zou, Q. Qing, Y. Yang, Q. Li, Z. Liu, X. Guo, Z. Du, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3712
- [116] C. M. Hansen, *The three dimensional parameter and solvent diffusion coefficient*, Doctoral Dissertation
- [117] Z. Gao, T. J. Bandosz, Z. Zhao, M. Han, J. Qiu, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **167**, 357
- [120] S. Ghosh, S. Dutta, E. Gomes, D. Carroll, R. D'Agostino, Jr., J. Olson, M. Guthold, W. H. Gmeiner, *ACS Nano*, 2009, **3**, 2667
- [121] Y. Shen, A. G. Skirtach, T. Seki, S. Yagai, H. Li, H. Möhwald, T. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8566
- [122] D. Boldor, N. M. Gerbo, W. T. Monroe, J. H. Palmer, Z. Li, A. S. Biris, *Chem Mater*, 2008, **20**, 4011
- [123] L. Vast, *Elaboration de nanocomposites à base de polymères chargés en nanotubes de carbone et leur revêtement sur des substrats métalliques*, Thèse de doctorat, FUNDP, 2005

- [124] http://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau_composite (consulté le 15/10/2014)
- [125] interphase
- [126] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gun'ko, *Carbon*, 2006, **44**, 1624
- [127] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P. J. Lemstra, *Carbon*, 2006, **44**, 778
- [128] H. G. Chae, T.V. Sreekumar, T. Uchida, S. Kumar, *Polymer*, 2005, **46**, 10925
- [129] Y.-C. Tsai, J.-D. Huang, *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**, 956
- [130] Y. Breton, G. Désarmot, J. P. Salvétat, S. Delpeux, C. Sinturel, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon*, 2004, **42**, 1027
- [131] V. Mylläri, T.-P. Ruoko, P. Järvelä, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **109**, 278
- [132] M.J. Martínez-Morlanes, P. Castell, P.J. Alonso, M.T. Martinez, J.A. Puértolas, *Carbon*, 2012, **50**, 2442
- [133] M. Knaapila, O. T. Rømoen, E. Svåsand, J. P. Pinheiro, Ø. G. Martinsen, M. Buchanan, A. T. Skjeltorp, G. Helgesen, *Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 378
- [134] M. R. Kashani, S. Javadi, N. Gharavi, *Smart Mater. Struct.*, 2010, **19**, 035019
- [135] <http://www.ias.tuwien.ac.at/research-divisions/inorganic-chemistry/surface-chemistry/research-topics/self-assembled-monolayers/> (consulté le 22/09/2014)
- [136] C. Vericat, M. E. Vela, G. Corthey, E. Pensa, E. Cortés, M. H. Fonticelli, F. Ibañez, G. E. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 27730
- [137] G Fonder, *Greffage de nanofilms organiques sur le cuivre*, Thèse de doctorat, FUNDP, 2010
- [138] I. Minet, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **332**, 317
- [139] C. Arnould, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 5632
- [140] E. S. Gawalt, G. Lu, S. L. Bernasek, J. Schwartz, *Langmuir*, 1999, **15**, 8929
- [141] G. Fonder, J. Delhalle, M. Essahli, B. Ameduri, Z. Mekhalif, *Surf. Interface Anal.*, 2008, **40**, 85
- [142] C. W. Hsu, H. R. Liou, W. F. Su, L. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **324**, 236
- [143] E. Hoque, J. A. DeRose, B. Bhushan, K. W. Hipps, *Ultramicroscopy*, 2009, **109**, 1015
- [144] V. Muthukumaran, V. Selladurai, S. Nandhakumar, M. Senthilkumar, *Materials and Design*, 2010, **31**, 2813
- [145] M. Nicolas, F. Guittard, S. Géribaldi, *Langmuir*, 2006, **22**, 3081
- [146] G. Beamson, D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, 1992
- [147] http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission (consulté le 15/10/2014)
- [148] http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_%C3%A0_balayage (consulté le 15/10/2014)
- [149] <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/en/products-solutions/simultaneous-thermogravimetry-differential-scanning-calorimetry/sta-449-f3-jupiter.html> (consulté le 15/10/2014)
- [150] N. Nakashima, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2006, **7**, 609
- [151] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, M. Korobov, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8911
- [152] J. L. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *Chem. Comm.*, 2001, 193
- [153] L. Ricco, J. Alongi, L. Valentini, I. Armentano, A. Mariani, S. Russo, J. M. Kenny, *Journal of nanostructured polymers and nanocomposites*, 2005, **1**, 5
- [154] G.-W. Lee, S. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17128

- [155] Y. Yang, X. Wang, L. Liu, X. Xie, Z. Yang, R. K. Y. Li, Y.-W. Mai, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 11231
- [156] A. Gergely, J. Telegdy, E. Meszaros, Z. Pasztis, G. Tarkanyi, F. H. Karman, E. Kalman, *J. Nanosci. Nanotech*, 2007, **7**, 1
- [157] S. Giordani, S. D. Bergin, V. Nicolosi, S. Lebedkin, M. M. Kappes, W. J. Blau, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15708
- [158] Programme développé par S. Abbott, 2008