



HAL
open science

Amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone dans une résine époxyde à l'aide de copolymères à bloc = Improvement of the dispersion of carbon nanotube in epoxy resin using block copolymers

Anne-Claude Courbaron, Christophe Derail, Laurent Billon, Eve Péré,
Nour-Eddine El Bounia

► **To cite this version:**

Anne-Claude Courbaron, Christophe Derail, Laurent Billon, Eve Péré, Nour-Eddine El Bounia. Amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone dans une résine époxyde à l'aide de copolymères à bloc = Improvement of the dispersion of carbon nanotube in epoxy resin using block copolymers. JNC 16, Jun 2009, Toulouse, France. 6 p. hal-00387597

HAL Id: hal-00387597

<https://hal.science/hal-00387597>

Submitted on 11 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Amélioration de la dispersion des nanotubes de carbone dans une résine époxyde à l'aide de copolymères à bloc

Improvement of the dispersion of carbon nanotubes in epoxy resin using block copolymers

A-C. Courbaron, C. Derail, L. Billon, E. Péré, et NE. El Bounia

IPREM-CANBIO, UPPA – F - 64053 PAU CEDEX

e-mail : anne-claude.courbaron@univ-pau.fr, christophe.derail@univ-pau.fr,
laurent.billon@univ-pau.fr, eve.pere@univ-pau.fr, noureddine.elbounia@univ-pau.fr

Résumé

Avec un module de Young proche du TPa, les nanotubes de carbone (NTC) semblent des charges idéales pour l'amélioration des propriétés mécaniques d'une résine époxyde. Cependant, une bonne dispersion des nanotubes dans la matrice ne suffit pas à obtenir une augmentation des propriétés mécaniques. La nature de l'interface nanotube-matrice doit être modifiée pour assurer une bonne adhésion entre les deux composants. Pour cela, des copolymères à bloc « polyacide acrylique - polyméthacrylate de méthyle » sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde. Le bloc de polyacide acrylique a une bonne affinité avec le nanotube, alors que le polyméthacrylate de méthyle est compatible avec le prépolymère époxyde. Cette double affinité permet au copolymère à bloc de se placer préférentiellement à l'interface entre la matrice et les nanotubes facilitant et stabilisant la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice. La polymérisation des copolymères peut être réalisée en présence de NTC dans le but d'assurer le greffage des copolymères sur les nanotubes. L'influence des copolymères sur la dispersion est visible aux échelles macroscopique et microscopique. Les copolymères greffés sont les plus performants du point de vue de la dispersion. D'autre part, l'augmentation de la densité de greffage des copolymères sur les NTC favorise leur dispersion.

Abstract

With a Young modulus around 1TPa, carbon nanotubes (CNT) seem ideal nanofillers to improve the epoxy mechanical properties. But a good dispersion of carbon nanotubes in epoxy resin does not lead to mechanical properties improvement. The interface between CNT and the resin must be modified to improve the interfacial adhesion. Block copolymers polyacrylate acid - polymethyl methacrylate are synthesized by controlled radical polymerisation named Nitroxide Mediated Polymerisation (NMP). The polyacrylate acid block presents a good affinity with the CNT and the polymethyl methacrylate is miscible with epoxy. These affinities are expected to place the copolymers onto the interface CNT-epoxy. Thus the dispersion is made easier and stabilized by the copolymers. The polymerisation can be realised in presence of CNT which enable graft molecules onto CNT surface. Copolymers improve dispersion of CNT in epoxy resin at macroscopic and microscopic scale. A better dispersion statement can be obtained with grafted CNT. Furthermore, the grafting density increase promotes CNT dispersion.

Mots Clés : Nanotubes de carbone, copolymères, dispersion, époxyde

Keywords : Carbon nanotubes, copolymers, dispersion, epoxy

1. Introduction

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima [1], les nanotubes de carbone sont l'objet d'un grand nombre de recherches. Leurs propriétés mécaniques inégalées avec un module de Young de l'ordre du TPa en font des charges particulièrement étudiées dans le cadre de renfort mécanique de matrices polymériques. Leur efficacité à améliorer les propriétés mécaniques de matrice élastomère a déjà été démontrée [2]. En revanche sur des résines époxydes, les nanotubes bruts ne permettent pas d'améliorer le module de Young ou la ténacité. Pour espérer avoir un effet sur ces propriétés, il faut modifier l'interface nanotube de carbone – époxyde de façon à obtenir une bonne adhésion de ces deux composants. Cho et al. [3] utilisent un copolymère commercial pour améliorer la dispersion des NTC dans une résine époxyde, mais l'effet sur les propriétés thermomécaniques n'est pas significatif. Aussi, nous proposons de greffer des

copolymères à la surface des nanotubes de façon à assurer une bonne dispersion et un bon transfert de charge lors de sollicitations mécaniques en retardant le délaminage des nanotubes de la matrice. Pour réaliser cette fonctionnalisation, nous utilisons la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) par voie nitroxyde pour synthétiser des copolymères à bloc polyacide acrylique-polyméthacrylate de méthyle. En effet, les PAA-PMMA sont déjà connus pour leur efficacité à disperser des particules solides dans un milieu organique [4]. De plus, le PAA présente une bonne affinité pour les nanotubes de carbone [5] et le PMMA est miscible au prépolymère époxyde. Cependant, pour éviter la séparation de phase lors de la réticulation de l'époxyde, il faut ajouter au bloc PMMA 10 mol % de diméthyl acrylamide [6]. La polymérisation par voie nitroxyde du polyacide acrylique est décrite par Couvreur et al. [7]. La synthèse du PMMA en PRC est plus difficile à cause d'un manque de contrôle connu sur la polymérisation du MMA. Par exemple, Park et al. [8] obtiennent des PMMA avec un indice de polymolécularité de 6. Une solution pour garder le contrôle de la polymérisation du PMMA est d'ajouter 8,8 mol % de styrène [9-10]. Pour greffer des PAA-PMMA sur les NTC, la polymérisation a lieu en présence de NTC [11-12], par un procédé dit « *in situ* ». Ce travail présente l'étude de la synthèse de PAA-PMMA en présence de NTC et l'effet du greffage de ce copolymère sur la dispersion des NTC dans une résine époxyde.

2. Matériels

2.1 La résine époxyde

La résine époxyde est de type diglycidyléther de bisphénol-A (DGEBA) (LY556, Araldite®).

2.2 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbones multi parois (MWNT) sont des Graphistrength® C100 fournis par Arkema. Ils sont synthétisés par dépôt chimique catalytique en phase gaz (CCVD). Leurs diamètres sont compris entre 10 et 15 nm et leurs longueurs sont entre 0,1 et 10 μm . Ils sont utilisés sans purification.

2.3 Les copolymères

2.3.1 Synthèse et greffage

Les copolymères PAA-PMMA sont synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde. Dans un premier temps, les NTC sont dispersés dans du dioxane par sonification à l'aide d'un Vibracell 72408 (Bioblock Scientific) pendant une heure, puis l'acide acrylique est ajouté. Ce mélange est maintenu une heure sous agitation magnétique afin d'assurer l'adsorption du monomère sur les NTC, puis une heure sous ultrason. Ensuite, l'amorceur de polymérisation (alkoxyamine) est ajouté au mélange qui est dégazé sous azote pendant 40 minutes. La polymérisation est réalisée à 115°C pendant 40 minutes pour le premier bloc. Ensuite le second monomère (méthacrylate de méthyle) dégazé, est ajouté au mélange réactionnel. La polymérisation est maintenue à 115°C pendant 120 minutes.

La même procédure est utilisée pour la synthèse de copolymère sans nanotube en supprimant les premières étapes de dispersion.

2.3.2 Caractérisation

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de déterminer les masses moléculaires des copolymères. L'éluant est du tétrahydrofurane à un débit de 1 mL.min⁻¹.

La résonance magnétique nucléaire du proton (RMN H¹) est utilisée pour déterminer la conversion et la composition des copolymères. Les analyses sont faites dans une solution de chloroforme deutéré CDCl₃ avec un spectromètre 400MHz (Brucker Advanced AM).

Les analyses de thermogravimétrie (ATG) sont réalisées avec une TGA 2950 (TA Instrument). L'ATG permet de déterminer le taux résiduel de NTC dans un mélange ainsi que sa température de dégradation. Les analyses sont réalisées avec une rampe de température de 10°C.min⁻¹ sous azote.

3. Résultats

3.1 Synthèse du copolymère en présence de nanotubes de carbone

L'influence de la présence de NTC lors de la réaction de polymérisation des PAA-PMMA a été étudiée. La présence de NTC à faible taux (0,75% massique) ne modifie pas significativement les masses moléculaires des copolymères, ni leur polymolécularité (Tab. 1). En revanche, à 2,25 % massique de NTC, les masses obtenues sont plus faibles. Les phénomènes de terminaison, plus fréquents en présence de NTC, pourraient être à l'origine de ce résultat.

Taux NTC (% massique/monomères)	0%	0,75%	2,25%
M_n (g.mol ⁻¹)	60 000	62 000	50 000
M_w (g.mol ⁻¹)	142 000	144 000	115 000
I_p	2,4	2,3	2,3

Tab. 1. Résultats de CES pour trois taux de NTC dans des PAA-PMMA

L'étude de la cinétique de polymérisation par RMN H¹ permet de suivre l'évolution des conversions en monomères et la composition du copolymère formé (Fig. 1).

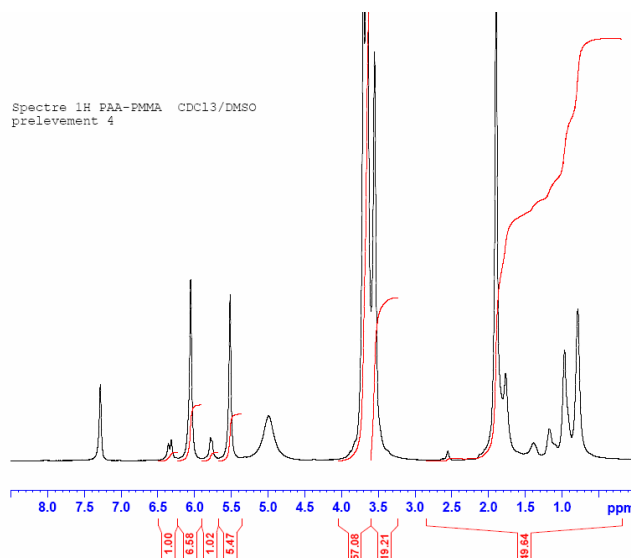


Fig. 1. Spectre RMN H¹ d'un PAA-PMMA à 130 minutes de polymérisation

Connaissant les conversions, on peut tracer leur évolution en fonction du temps selon l'équation 1, avec C_0 la concentration initiale en monomère, C la concentration à l'instant t .

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t) \quad (\text{eq. 1})$$

On constate que la présence de NTC augmente la conversion des monomères au temps longs (Fig. 2), d'autant plus que le taux de NTC est grand. On peut en déduire que les nanotubes catalysent la réaction soit grâce aux fonctions acides présentes sur les nanotubes, soit grâce aux résidus de catalyseur de synthèse des nanotubes. On rappelle ici que les nanotubes sont utilisés sans purification.

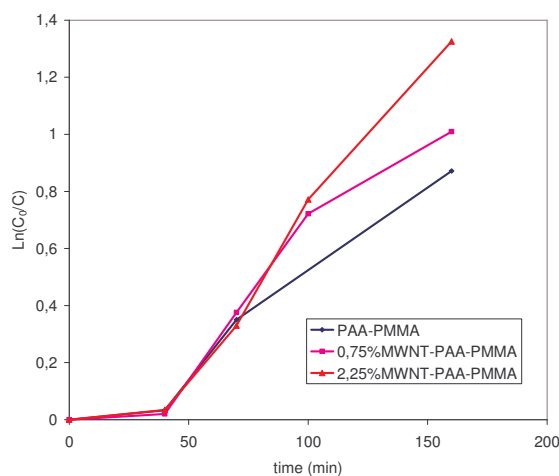


Fig. 2. Suivi RMN H¹ de la polymérisation du PAA-PMMA à 3 taux de NTC

La possibilité d'une réaction de condensation entre l'acide acrylique et les fonctions acides des nanotubes (Fig. 3) conduirait à la formation d'un anhydride qui crée un lien physique entre le nanotube et le copolymère PAA-PMMA. Le greffage est réalisé.

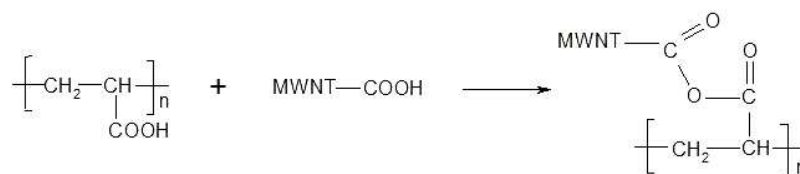


Fig. 3. Réaction de condensation entre un nanotube de carbone et un polyacide acrylique

3.2 Détermination du taux de greffage

Afin de vérifier la présence du greffage sur les NTC, les polymères récupérés en fin de synthèse sont lavés au dioxane. Le copolymère libre (qui reste dans le surnageant) est séparé du copolymère greffé (qui sédimente avec les NTC) par centrifugation. Les copolymères greffés sont ensuite analysés par ATG afin de déterminer la proportion de copolymère par rapport aux nanotubes. La densité de greffage d est ensuite calculée par l'équation 2 :

$$d = N_A \times \frac{(1-R)/M_n}{R \times S_s} \quad (\text{eq. 2})$$

avec N_A , le nombre d'Avogadro, M_n la masse moléculaire en nombre déterminé par CES, S_s la surface spécifique des NTC (250 g.m^{-2}) et R le résidu mesuré en ATG.

La polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde des PAA-PMMA permet de greffer les copolymères à la surface des NTC. Les densités de greffage obtenues sont comprises entre $0,02$ et $0,25$ molécules. nm^{-2} .

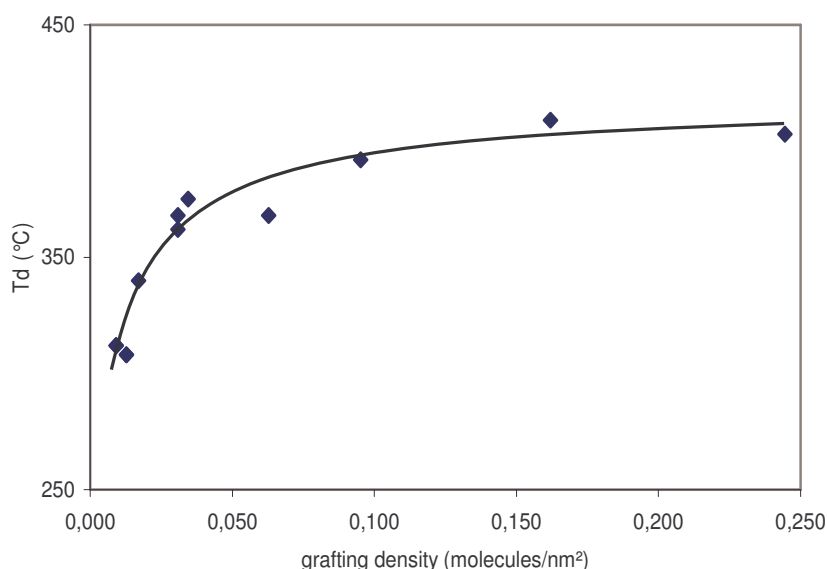


Fig. 4. Température de dégradation des PAA-PMMA en fonction de la densité de greffage

La température de dégradation d'un copolymère PAA-PMMA sans NTC est autour de 400°C . Plus la densité de greffage est faible plus la dégradation intervient rapidement alors qu'à densité de greffage élevée la T_d s'approche de celle du copolymère pur (Fig. 4). Ceci peut être expliqué par la présence des fonctions COOH sur les nanotubes. En effet, à hautes températures les fonctions COOH pourraient se transformer en radicaux COO^\bullet ou en peroxyde R-O-O-R qui vont catalyser la dégradation du copolymère.

Quand la densité de greffage est faible, les fonctions COOH restent libres et peuvent donc catalyser la dégradation du copolymère allant jusqu'à diminuer sa T_d de 80°C . A densité de greffage élevée, ces fonctions COOH sont, pour la majorité, occupées et permettent alors au copolymère de retrouver sa température de dégradation intrinsèque.

3.3 Dispersion des nanotubes de carbone par les copolymères PAA-PMMA

3.3.1 Influence des copolymères sur la dispersion : copolymère adsorbé versus copolymère greffé

Les copolymères PAA-PMMA sont utilisés comme agent dispersant des NTC dans une résine époxyde. Ces copolymères peuvent être soit adsorbés physiquement, soit greffés sur les NTC. Ces deux types d'interaction copolymère - NTC sont étudiés dans le cas de la dispersion des NTC. Dans un premier temps afin d'observer réellement l'impact des copolymères, il a été choisi de faire les dispersions avec un faible apport d'énergie (1 heure sous agitation magnétique + 2 minutes de pale d'agitation à 600 tr/min). L'ajout de copolymères PAA-PMMA est favorable à un bon état de dispersion des NTC. L'amélioration apportée par les copolymères est plus importante avec des copolymères greffés que ceux adsorbés (Fig. 5 et 6). En effet, le fond est noir pour la dispersion avec les copolymères greffés (Fig. 5(c)) signifiant qu'un grand nombre de NTC individualisés est bien dispersé dans le système.

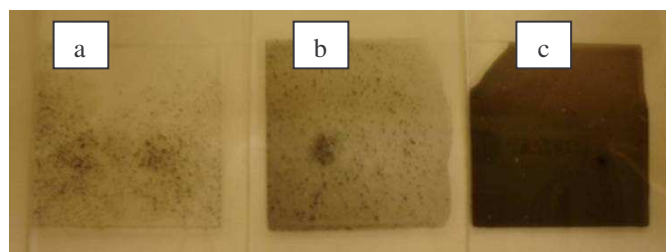


Fig. 5. Photo des plaques de microscopie optique. (a) NTC dans LY556 ; (b) PAA-PMMA adsorbés sur NTC dans LY556 ; (c) PAA-PMMA greffés sur NTC dans LY556.

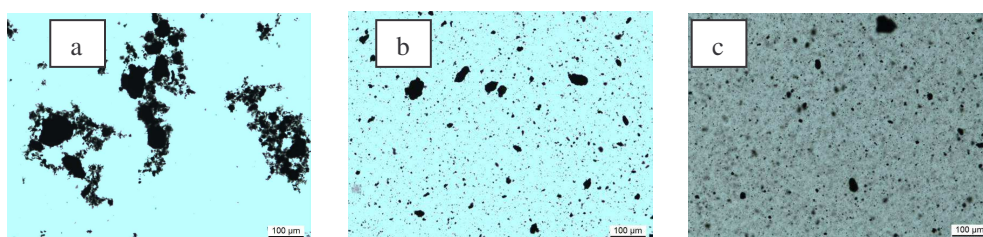


Fig. 6. Images de microscopie optique de dispersion de MWNT dans LY556. (a) NTC dans LY556 ; (b) PAA-PMMA adsorbés sur NTC dans LY556 ; (c) PAA-PMMA greffés sur NTC dans LY556.

3.3.2 Influence de la densité de greffage sur la dispersion

Sachant que les copolymères greffés sont les plus efficaces pour disperser des NTC dans la résine époxyde, nous nous sommes intéressés au rôle de la densité de greffage (eq. 2) sur la dispersion des NTC. Plusieurs mélanges de copolymère – NTC sont préparés et dispersés de la même façon, à savoir avec 10 minutes de sonde ultrason après les 5 minutes à la pale d'agitation. La figure 7 permet de comparer les différents cas : sans copolymère, avec copolymères adsorbés, avec copolymères greffés sur NTC (Tab. 2 et Fig. 7).

Nom image Fig. 7	a	b	c	d
PAA-PMMA	absent	adsorbé	greffé	greffé
d (molécules.nm ⁻²)	0	0,013	0,017	0,034

Tab. 2. Densité de greffage des mélanges présentés Fig. 7

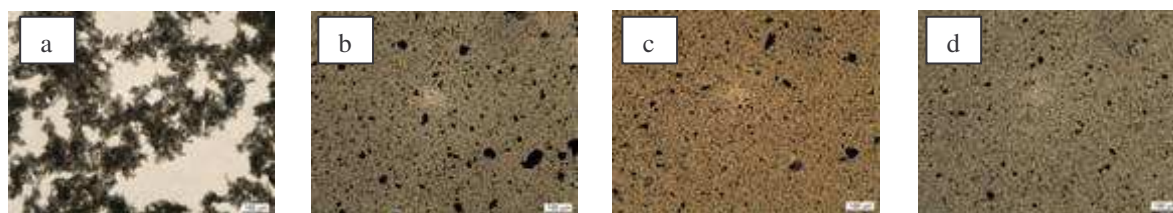


Fig. 7. Images de microscopie optique de dispersions de NTC à 0,25% dans LY556 obtenues après 10 minutes d'ultrason. (a) NTC-LY556 ; (b) NTC PAA-PMMA LY556; (c), (d) NTC greffés sur PAA-PMMA LY556.

Il apparaît que la densité de greffage a une influence directe sur l'état de dispersion des NTC. Plus cette densité est grande plus la dispersion est fine.

4. Conclusion

Cette étude a permis de démontrer l'efficacité des copolymères à bloc PAA-PMMA sur la dispersion des NTC dans une résine époxyde. La polymérisation radicalaire contrôlée par voie nitroxyde permet de greffer les copolymères sur les NTC. Ces nanotubes fonctionnalisés ont alors la capacité à se disperser plus aisément que les NTC avec des copolymères adsorbés. Enfin, augmenter le taux de greffage des copolymères sur les nanotubes (en jouant sur les paramètres de synthèse) permet d'améliorer la dispersion des NTC.

Références

- [1] S. Iijima, *Nature*, Vol. 354, pp.56-58, 1991.
- [2] A. Das, K. W. Stöckelhuber, R. Jurk, M. Saphiannikova, J. Fritzsche, H. Lorenz, M. Klüppel, G. Heinrich, « Modified and unmodified multiwalled carbon nanotubes in high performance solution-styrene-butadiene and butadiene rubber blends », *Polymer*, Vol. 49, pp. 5276-5283, 2008.
- [3] J. Cho and I.M. Daniel, « Reinforcement of carbon/epoxy composites with multi-wall carbon nanotubes and dispersion enhancing block copolymers », *Scripta Materialia*, Vol. 58, pp.533-536, 2008.
- [4] C. Housotte-Filbert, C. Tondeur, H-G. Riess, A. Meybeck and J-F. Tranchant, « Use of acrylic block copolymers as wetting and/or dispersing agents for solid particles and resulting dispersions », WO Patent no. 5681877, 1997.
- [5] V. Datsyuk, C. Guerret-Piecourt, S. Dagréou, L. Billon, J-C. Dupin, E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, « Double walled carbon nanotube/polymer composites via in-situ nitroxide mediated polymerisation of amphiphilic block copolymers », *Carbon*, Vol. 43, pp.873-876, 2005.
- [6] S. Maiez, J-P. Pascault, E.R. Soul, J. Borrajo, R.J.J. Williams, « Nanostructured Epoxies Based on the Self-Assembly of Block Copolymers : A New Miscible Block that can be tailored to Different Epoxy Formulations », *Macromolecules*, Vol. 40, pp. 1268-1273, 2007.
- [7] L. Couvreur, C. Lefay, J. Bellene, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet, « First Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Polymerization of Acrylic Acid », *Macromolecules*, Vol. 36, pp. 8260-8267, 2003.
- [8] S. Park, M. Cho, S. Lim, H. Choi, M. Jhon, « Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization », *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 24, pp. 1070-1073, 2003.
- [9] B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret, « Theoretical Expression of the Average Activation-Deactivation Equilibrium Constant in Controlled/Living Free-Radical Copolymerization Operating via Reversible Termination. Application to a Strongly Improved Control in Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate », *Macromolecules*, Vol. 38, pp. 5485-5492, 2005.
- [10] C. Dire, B. Charleux, S. Magnet, L. Couvreur, « Nitroxide-Mediated Copolymerization of Methacrylic Acid and Styrene To Form Amphiphilic Diblock Copolymers », *Macromolecules*, Vol. 40, pp. 1897-1903, 2007.
- [11] L. Billon, V. Datsyuk, C. Guerret-Piécourt, O. Guerret, « Composites materials based on carbon nanotubes and polymers matrices and process for obtaining same », WO Patent no. 108485, 2005.
- [12] V. Datsyuk, L. Billon, C. Guerret-Piécourt, S. Dagréou, N. Passade-Boupatt, S. Bourrigaud, O. Guerret, L. Couvreur, « In Situ Nitroxide-Mediated Polymerized Poly(acrylic acid) as a Stabilizer/Compatibilizer Carbon Nanotube/Polymer Composites », *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2007,2007.