

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES  
POLYÉTHYLÈNE/MONTMORILLONITE

KAREN STOEFFLER  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR (Ph.D.)  
(GÉNIE CHIMIQUE)

FÉVRIER 2008



Library and  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file* *Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-46118-1*

*Our file* *Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-46118-1*

**NOTICE:**

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

**AVIS:**

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES  
POLYÉTHYLÈNE/MONTMORILLONITE

présentée par : STOEFFLER Karen

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen composé de :

M. LEGROS Robert, Ph.D, président

M. LAFLEUR Pierre G., Ph.D, membre et directeur

Mme DENAULT Johanne, Ph.D, membre et codirectrice

M. DUBOIS Charles, Ph.D, membre

Mme KONTOPOULOU Marianna, Ph.D, membre

## REMERCIEMENTS

Je tiens en premier lieu à remercier mon directeur de recherche, Monsieur Pierre G. Lafleur, pour son encadrement exceptionnel et pour la liberté et la confiance qu'il m'a accordée dans le cadre de mes recherches. Je lui suis également reconnaissante de m'avoir impliquée sur plusieurs projets annexes de recherche appliquée et d'enseignement, qui m'ont permis de 'm'évader' de temps à autres de mon doctorat.

Je remercie également ma co-directrice, Madame Johanne Denault, pour sa rigueur, son ouverture d'esprit et sa vision éthique de la science. Grâce à elle, j'ai pu accéder aux installations de l'Industrie des Matériaux Industriels, où j'ai grandement apprécié l'ambiance de travail et la disponibilité des ressources scientifiques.

J'exprime ma profonde reconnaissance aux techniciens et agents de recherche de l'École Polytechnique et de l'Institut des Matériaux Industriels, qui m'ont apporté une aide importante au niveau des aspects expérimentaux. À l'École Polytechnique: Gino Robin, Carol Painchaud, Jacques Beausoleil, Robert Delisle et Mélina Hamdine. À l'Institut des Matériaux Industriels: Dominique Desgagnés, Weawkamol Leelapornpisit, Chantal Coulombe, Florence Perrin-Sarazin, Manon Plourde et Karine Théberge. Je remercie également Jorge Uribe Calderon et le Pr. Musa Kamal de (Université McGill) pour leur assistance avec les mesures d'énergie de surface.

Un gros merci à mes petits stagiaires, sans qui je n'aurais jamais eu le temps de tout faire, et qui ont apporté une bonne dose d'humour à ce doctorat : Camille Vallot, Carl-Marc Aurèle, Alexandre Causier, et Denis Simon.

Je remercie mes collègues, pour les discussions philosophiques sur les polymères: Christophe Mobuchon, Éric Gamache, Julien Ferec, Pierre Sarazin, et Nick Virgilio. Et les filles, pour les discussions pas toujours philosophiques et pas toujours sur les polymères (!): Shokoh Fatahi, Zhijie Zhang, Diane Héroux, Florence Perrin-Sarazin,

Maryam Sepehr et Anne Gigout (Anne, je te fais ici remarquer que je finis mon doctorat avant toi!). Merci aussi à mes amies Sacha Desrosiers et Florence Leport, pour leur soutien indispensable pendant les deux dernières semaines de rédaction de cette thèse!

Mes remerciements vont également au CRSNG. Leur programme de bourses d'études supérieures est une aide essentielle aux étudiants et contribue incontestablement au développement de la recherche au Canada.

Et je ne conclurai pas sans remercier mes parents, qui m'ont encouragée tout au long de mon parcours universitaire, en se demandant parfois si toutes ces études, ce n'était pas un peu trop long!

## RÉSUMÉ

Ce projet de recherche consiste à élaborer des nanocomposites polyéthylène/montmorillonite pour application à la production de films d'emballage. La montmorillonite est une argile naturelle possédant un facteur de forme exceptionnel. Depuis quelques années, son incorporation dans les polymères a connu un essor impressionnant. Les travaux de Toyota sur les composites polyamide-6/montmorillonite ont en effet montré qu'il était possible d'obtenir une délamination de l'argile à l'échelle nanométrique. Une telle structure, dite exfoliée, conduit à une augmentation significative des propriétés mécaniques, barrières, et thermiques pour de faibles concentrations volumiques d'argile, résultant en une valorisation du matériau à coût modéré.

La montmorillonite étant polaire, son exfoliation au sein de matrices polymères est problématique. Dans le cas des polyoléfines en particulier, la dispersion des feuillets reste limitée : les composites obtenus présentent des structures conventionnelles (microcomposites) ou intercalées. Afin de contourner ce problème, deux solutions sont typiquement utilisées : le traitement de surface de l'argile, qui permet d'augmenter l'espacement des feuillets tout en augmentant leur degré d'affinité avec le polymère, et l'utilisation d'un agent compatibilisant polaire (polyoléfine greffée).

La première partie de cette thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de montmorillonites organophiles à haute stabilité thermique. Les montmorillonites organophiles actuellement commercialisées sont en effet traitées avec des agents intercalants de type ammonium quaternaires. Ces agents intercalants présentent une faible stabilité thermique et peuvent se dégrader pendant la mise en forme, affectant la dispersion de l'argile et les propriétés finales du nanocomposite. L'une des solutions proposées dans ce travail consiste à modifier les argiles au moyen d'agents intercalants de type alkyl pyridinium, alkyl imidazolium et alkyl phosphonium, thermiquement plus

stables que les cations ammonium. Des montmorillonites organophiles présentant une stabilité thermique de 20°C à 70°C supérieure à celle des argiles commerciales ont ainsi été développées. L'effet de la structure chimique de l'agent intercalant sur l'aptitude des montmorillonites organophiles à être délaminiées dans les matrices polyéthylène est analysé. L'influence de la qualité de la dispersion sur la stabilité thermique des nanocomposites préparés est également discutée.

Dans une seconde partie, l'effet des caractéristiques de l'agent compatibilisant sur la qualité de la dispersion dans les nanocomposites polyéthylène/montmorillonite est analysé. Les propriétés mécaniques et barrières à l'oxygène des nanocomposites sont évaluées et corrélées au niveau de délamination de l'argile et à la qualité de l'interface polymère/argile, estimée au moyen de mesures d'énergie de surface.

## ABSTRACT

This research project consists in preparing polyethylene/montmorillonite nanocomposites for film packaging applications. Montmorillonite is a natural clay with an exceptional aspect ratio. In recent years, its incorporation in polymer matrices has attracted great interest. The pioneer work from Toyota on polyamide-6/montmorillonite composites has shown that it was possible to disperse the clay at a nanometric scale. Such a structure, so-called exfoliated, leads to a significant increase in mechanical, barrier and fire retardant properties, even at low volumetric fractions of clay. This allows a valorization of the polymeric material at moderate cost.

Due to its high polarity, montmorillonite exfoliation in polymeric matrices is problematic. In the particular case of polyolefin matrices, the platelets dispersion remains limited: most frequently, the composites obtained exhibit conventional structures (microcomposites) or intercalated structures. To solve this problem, two techniques are commonly employed: the surface treatment of the clay, which allows the expansion of the interfoliar gallery while increasing the affinity between the clay and the polymer, and the use of a polar compatibilizing agent (grafted polyolefin).

The first part of this thesis deals with the preparation and the characterization of highly thermally stable organophilic montmorillonites. Commercial organophilic montmorillonites are treated with quaternary ammonium intercalating agents. However, those intercalating agents present a poor thermal stability and are susceptible to decompose upon processing, thus affecting the clay dispersion and the final properties of the nanocomposites. In this work, it was proposed to modify the clay with alkyl pyridinium, alkyl imidazolium and alkyl phosphonium intercalating agents, which are more stable than ammonium based cations. Organophilic montmorillonites with enhanced thermal stabilities compared to commercial organoclays (+20°C to +70°C) were



prepared. The effect of the chemical structure of the intercalating agent on the capacity of the organoclay to be dispersed in polyethylene matrices was analyzed. In addition, the influence of the dispersion on the thermal stability of the nanocomposites prepared is discussed.

In a second part, the effect of the compatibilizing agent characteristics on the quality of the clay dispersion in polyethylene/montmorillonite nanocomposites was analyzed. The mechanical properties and the oxygen permeability of the nanocomposites were evaluated and related to the level of clay delamination and to the strength of the polymer/clay interface, which was evaluated through surface tension measurements.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>IV</b>
<b>RÉSUMÉ.....</b>	<b>VI</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>VIII</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>XVI</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>XXVI</b>
<b>LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>XXXI</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE 1 : REVUE DE LITTÉRATURE</b>	
<b>1.1. La montmorillonite .....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Structure cristallographique .....	3
1.1.2. Propriétés .....	7
1.1.2.1. Microstructure .....	7
1.1.2.2. Caractéristiques physiques .....	8
1.1.2.3. Stabilité thermique .....	9
1.1.3. Modification organophile de la montmorillonite .....	10
1.1.3.1. Modification organophile par échange cationique.....	10
1.1.3.2. Stabilité thermique des agents intercalants .....	16
1.1.3.2. Modification par greffage covalent.....	24

1.1.4.	Conclusions.....	28
<b>1.2.</b>	<b>Élaboration des nanocomposites - Généralités.....</b>	<b>29</b>
1.2.1.	Structure des nanocomposites.....	29
1.2.2.	Méthodes d'élaboration des nanocomposites .....	31
1.2.2.1.	Polymérisation in situ.....	31
1.2.2.2.	Intercalation en solution.....	32
1.2.2.3.	Intercalation à l'état fondu .....	34
<b>1.3.</b>	<b>Élaboration des nanocomposites à matrices polyoléfines.....</b>	<b>38</b>
1.3.1.	Compatibilisation à l'aide de polyoléfines greffées.....	39
1.3.1.1.	Effet des caractéristiques du compatibilisant.....	39
1.3.1.2.	Effet des conditions opératoires .....	47
1.3.2.	Autres voies de compatibilisation .....	52
<b>1.4.</b>	<b>Nanocomposites polyoléfine/montmorillonite : propriétés .....</b>	<b>55</b>
1.4.1.	Propriétés thermiques.....	55
1.4.1.1.	Cristallisation .....	55
1.4.1.2.	Stabilité thermique et propriétés de retard au feu .....	55
1.4.2.	Propriétés mécaniques.....	64
1.4.2.1.	Généralités.....	64
1.4.2.2.	Modèles théoriques .....	66
1.4.3.	Perméabilité.....	74
1.4.3.1.	Modèles théoriques .....	74
1.4.3.2.	Résultats expérimentaux .....	75
1.4.4.	Propriétés optiques .....	76
<b>1.5.</b>	<b>Conclusions.....</b>	<b>78</b>

**CHAPITRE 2: OBJECTIFS ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT**

<b>2.1.</b>	<b>Objectifs.....</b>	<b>80</b>
<b>2.2.</b>	<b>Organisation générale du document.....</b>	<b>81</b>

### CHAPITRE 3: TRAVAUX PRÉLIMINAIRES, PARTIE I: ÉLABORATION DE MONTMORILLONITES ORGANOPHILES À HAUTE STABILITÉ THERMIQUE

<b>3.1. Introduction</b> .....	<b>84</b>
<b>3.2. Surfactants cationiques</b> .....	<b>84</b>
3.2.1. Surfactants cationiques.....	84
3.2.2. Synthèse des bromures d'imidazolium .....	86
3.2.2.1. Synthèse des bromures de 1-vinyl imidazolium .....	86
3.2.2.2. Synthèse des bromures de dialkyl imidazolium.....	87
3.2.3. Propriétés thermiques des surfactants cationiques.....	89
<b>3.3. Montmorillonites organophiles</b> .....	<b>92</b>
3.3.1. Protocole d'échange cationique .....	92
3.3.2. Propriétés thermiques des montmorillonites organophiles .....	100

### CHAPITRE 4: TRAVAUX PRÉLIMINAIRES, PARTIE II: NANOCOMPOSITES POLYÉTHYLÈNE/MONTMORILLONITE : SÉLECTION DES MATÉRIAUX

<b>4.1. Introduction</b> .....	<b>104</b>
<b>4.2. Matériaux</b> .....	<b>104</b>
4.2.1. Matrice .....	104
4.2.2. Compatibilisants.....	104
<b>4.3. Caractérisation des matériaux utilisés</b> .....	<b>107</b>
4.3.1. Caractérisation thermique .....	107
4.3.2. Caractérisation rhéologique .....	108
<b>4.4. Sélection des meilleurs compatibilisants</b> .....	<b>112</b>
4.4.1. Efficacité des compatibilisants : sélection préliminaire.....	112
4.4.2. Influence des paramètres opératoires .....	119
4.4.3. Influence de la concentration de compatibilisant.....	124
<b>4.5. Conclusions</b> .....	<b>130</b>

**CHAPITRE 5: ARTICLE 1: THERMAL DECOMPOSITION OF VARIOUS  
ALKYL ONIUM ORGANOCCLAYS: EFFECT ON POLYETHYLENE  
TEREPHTHALATE NANOCOMPOSITES PROPERTIES**

<b>5.1. Abstract.....</b>	<b>131</b>
<b>5.2. Introduction.....</b>	<b>132</b>
<b>5.3. Materials .....</b>	<b>134</b>
5.3.1. Surfactants and organoclays.....	134
5.3.2. PET nanocomposites.....	136
<b>5.4. Experimental .....</b>	<b>137</b>
5.4.1. Surfactants and organoclays.....	137
5.4.2. PET nanocomposites.....	137
5.4.2.1. Processing .....	137
5.4.2.2. Clay dispersion.....	138
5.4.2.3. Thermal properties .....	138
<b>5.5. Results and discussion .....</b>	<b>140</b>
5.5.1. Thermal decomposition of the surfactants and organoclays.....	140
5.5.1.1. General aspects.....	140
5.5.1.2. Evolved gases analysis.....	146
5.5.2. PET/organoclay nanocomposites.....	159
5.5.2.1. Visual appearance .....	159
5.5.2.2. Clay dispersion.....	161
5.5.2.3. Thermal stability .....	174
5.5.2.4. Crystallization .....	175
<b>5.6. Conclusions .....</b>	<b>184</b>
<b>5.7. Acknowledgments .....</b>	<b>185</b>

**CHAPITRE 6: ARTICLE 2: EFFECT OF INTERCALATING AGENTS ON CLAY DISPERSION AND THERMAL PROPERTIES IN POLYETHYLENE / MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES**

<b>6.1. Abstract.....</b>	<b>186</b>
<b>6.2. Introduction.....</b>	<b>187</b>
<b>6.3. Onium salts.....</b>	<b>189</b>
<b>6.4. Organophilic montmorillonites.....</b>	<b>192</b>
6.4.1. Organophilic modification.....	192
6.4.2. Physical and thermal characterization.....	193
<b>6.5. Nanocomposites.....</b>	<b>196</b>
6.5.1. Processing.....	196
6.5.2. Clay dispersion.....	197
6.5.3. Rheological properties.....	209
6.5.4. Dynamic crystallization.....	213
6.5.5. Thermal properties.....	217
<b>6.6. Conclusions.....</b>	<b>222</b>
<b>6.7. Acknowledgments.....</b>	<b>223</b>

**CHAPITRE 7: ARTICLE 3: THE EFFECT OF CLAY DISPERSION ON THE PROPERTIES OF LLDPE/LLDPE-G-MAH/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES**

<b>7.1. Abstract.....</b>	<b>224</b>
<b>7.2. Introduction.....</b>	<b>225</b>
<b>7.3. Experimental.....</b>	<b>227</b>
7.3.1. Materials.....	227
7.3.2. Surface characteristics of the polymers and organoclay.....	229
7.3.3. Nanocomposites preparation.....	230
7.3.4. Characterization.....	233
7.3.4.1. Clay dispersion.....	233

7.3.4.2.	Thermal properties .....	234
7.3.4.3.	Mechanical properties .....	235
7.3.4.4.	Barrier properties .....	235
<b>7.4.</b>	<b>Results and discussion .....</b>	<b>236</b>
7.4.1.	Surface characteristics of the polymers and of the organoclay .....	236
7.4.2.	Clay micro-dispersion .....	238
7.4.3.	Clay nano-dispersion.....	242
7.4.4.	Crystallization and crystal content .....	252
7.4.5.	Mechanical properties .....	258
7.4.6.	Barrier properties .....	269
<b>7.5.</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>273</b>
<b>7.6.</b>	<b>Acknowledgements.....</b>	<b>275</b>
 <b>CHAPITRE 8: DISCUSSION GÉNÉRALE</b>		
<b>8.1.</b>	<b>Contributions scientifiques.....</b>	<b>276</b>
<b>8.2.</b>	<b>Perspectives.....</b>	<b>280</b>
 <b>CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....</b>		
<b>283</b>		
 <b>Liste de références .....</b>		
<b>285</b>		

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Structure cristallographique de la pyrophyllite (adapté de R.E. Grim, 1953)..	4
Figure 1.2. Microstructure de la montmorillonite : a) structure multi-échelles (adapté de L. Le Pluart, 2002); b) agrégats de montmorillonite observés en microscopie SEM (Cloisite 20A, Southern Clay Products).....	7
Figure 1.3. Formule chimique du bleu de méthylène.....	9
Figure 1.4. Décomposition thermique d'une montmorillonite naturelle (Cloisite Na <sup>+</sup> ) en atmosphère inerte (W. Xie et al., 2001). ....	10
Figure 1.5. Effet du nombre de chaînes alkyles (N) de l'agent intercalant et de leur longueur (C <sub>n</sub> ) sur la distance interfoliaire d'une montmorillonite organophile (M.A. Osman., 2004). ....	15
Figure 1.6. Effet du nombre de chaînes alkyles de l'agent intercalant sur sa conformation (M.A. Osman., 2004). ....	15
Figure 1.7. Décomposition thermique en atmosphère inerte d'un surfactant et de sa montmorillonite organophile associée (TMO : chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; 2048= montmorillonite modifiée au moyen de TMO) (adapté de W. Xie et al., 2001). ....	16
Figure 1.8. Influence de la température d'extrusion (ET) sur la distance interfoliaire de nanocomposites LDPE/montmorillonite (5%wt.) : a) agent intercalant de type chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; b) agent intercalant de type chlorure de diméthyl dioctadécyl ammonium (adapté de R.K. Shah et D.R. Paul, 2006). ....	18
Figure 1.9. Décomposition isotherme en atmosphère inerte de montmorillonites organophiles : a) agent intercalant de type chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; b) agent intercalant de type chlorure de diméthyl dioctadécyl ammonium (adapté de R.K. Shah et D.R. Paul, 2006). ....	19
Figure 1.10. Effet de la purification de la montmorillonite organophile sur sa stabilité thermique : a) montmorillonite modifiée au moyen de chlorure de triméthyl dodécyl	



ammonium purifiée par extraction dans l'éthanol (W. Xie et al, 2001); b) montmorillonite modifiée au moyen de bromure de diméthyl dioctadécyl ammonium purifiée par lavage à l'eau (f), lavage à l'eau et extraction à l'éthanol pendant 24h (fe), lavage à l'eau et extraction au tétrahydrofurane pendant 24h (ft) (R.D. Davis et al, 2004). .....	20
Figure 1.11. Décomposition thermique en atmosphère inerte de sels de diméthyl hexadécyl imidazolium (DMHDIM) basés sur différents anions ( $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ ) et d'une montmorillonite organophile traitée au moyen de DMHDIM (W.H. Awad et al., 2004). .....	22
Figure 1.12. Mécanismes de décomposition thermique des cations phosphonium quaternaires (W. Xie et al., 2002). .....	23
Figure 1.13. Modification organophile d'une montmorillonite par greffage covalent de 3-aminopropyl-trisilanol (adapté de L. Le Pluart, 2002). .....	25
Figure 1.14. Structure chimique de l'époxy méthyl méthacrylate (X. Liu et Q. Wu, 2001). .....	27
Figure 1.15. Analyses WAXD effectuées sur : a) les montmorillonites modifiées [a- montmorillonite sodique; b- montmorillonite modifiée au moyen d'ions triméthyl hexadécyl ammonium; c- EM-MMT]; b) les nanocomposites polypropylène/EM-MMT [a-1%wt.; b-3%wt.; c-5%wt.; d-7%wt.] (X. Liu et Q. Wu, 2001). .....	27
Figure 1.16. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par polymérisation in situ (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre). .....	32
Figure 1.17. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par intercalation en solution (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre). .....	33
Figure 1.18. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par intercalation à l'état fondu (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre). .....	34
Figure 1.19. Évolution de l'entropie de mélange ( $\Delta S_v$ ) et des contributions respectives de l'agent intercalant ( $\Delta S_v^{\text{chain}}$ ) et du polymère ( $\Delta S_v^{\text{polymer}}$ ) en fonction de la distance de séparation des feuillets (R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997a). .....	36

Figure 1.20. Évolution de l'énergie libre de mélange ( $\Delta f_v$ ) pour 4 situations correspondant à des niveaux d'interactions polymère/argile différents (R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997a). .....	36
Figure 1.21. Influence du poids moléculaire de la matrice sur la dispersion dans des hybrides LLDPE/Cloisite 20A (5% wt.) : a) spectres WAXD [a- 15 000g/mol ; b- 53 000 g/mol; c- 103 000 g/mol; d- 129 000g/mol; e- 180 000 g/mol]; b) observation en microscopie TEM pour $M_w=129\ 000\text{g/mol}$ (K.H. Wang et al., 2001).....	38
Figure 1.22. Influence du taux de greffage sur la dispersion dans les nanocomposites LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (5%wt.) [a- 0.29%wt.; b- 0.22%wt.; c- 0.11%wt.; d- 0.07%wt.; e- Cloisite 20A] (K.H. Wang et al., 2001).....	40
Figure 1.23. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation du polypropylène greffé anhydride maléique au sein de la montmorillonite (M. Kato et al., 1997). .....	42
Figure 1.24. Mécanisme proposé pour la réaction du polypropylène greffé anhydride maléique avec la montmorillonite (M.-J. Dumont et al., 2006).....	42
Figure 1.25. Mise en évidence d'une possible réaction entre les greffons anhydride maléique du polypropylène et le surfactant : a) spectres infra-rouge [a- PP-g-MAH; c- chlorure d'hexadécyl ammonium; b-PP-g-MAH/chlorure d'hexadécyl ammonium (20%wt.)]; b) analyse quantitative [(O) anhydride maléique; (□) amide; (Δ) carbonyle (adapté de L. Szazdi et al., 2005). .....	43
Figure 1.26. Influence du poids moléculaire sur la dispersion dans des nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite modifiée au moyen d'ions octadécyl ammonium (adapté de N. Hasegawa et A. Usuki, 2004).....	44
Figure 1.27. Effet du poids moléculaire du compatibilisant sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/montmorillonite : a) faible poids moléculaire; b) poids moléculaire élevé (adapté de F. Perrin-Sarazin et al., 2005). .....	45
Figure 1.28. Effet du ratio compatibilisant :argile ( $\alpha$ ) sur la dispersion dans les nanocomposites PP-g-MAH/Nanomer I.30.P [1-Nanomer I.30P; 2- $\alpha=1$ ; 3- $\alpha=2$ ; 4- $\alpha=3$ ; 5- $\alpha=4$ ; 6- $\alpha=6$ ; 7- $\alpha=8$ ; 8- $\alpha=10$ ] (adapté de Y. Wang et al., 2004a). .....	47

Figure 1.29. Influence du procédé de mise en forme sur la dispersion dans les nanocomposites PA-6/Cloisite 15A (H.R. Dennis et al., 2001).....	48
Figure 1.30. Influence du temps de résidence sur les propriétés mécaniques de nanocomposites PS/Cloisite 10A (S. Tanoue et al., 2005). .....	49
Figure 1.31. Influence du ratio Q/N sur la dispersion de l'argile dans des nanocomposites PP/PP-g-MAH/Cloisite 15A (80/15/5 %wt.) (W. Lertwilmonun et B. Vergnes, 2006).....	50
Figure 1.32. Influence de la séquence d'extrusion sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/Nanomer I30P (80/15/5 %wt.) (Y. Wang, 2004b). .....	51
Figure 1.33. Influence de la séquence d'extrusion sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/Nanomer I30P (80/15/5 %wt.) (adapté de Y. Wang, 2004b). .....	52
Figure 1.34. Diffractogrammes obtenus pour : a) un mélange physique PP-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /Cloisite Na <sup>+</sup> (10%wt.); b) un nanocomposite PP-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /Cloisite Na <sup>+</sup> (10%wt.) obtenu après intercalation statique à l'état fondu (Z.M. Wang et al., 2003).....	53
Figure 1.35. Caractérisation de nanocomposites PP/[PP-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> /Cloisite Na <sup>+</sup> (10%wt.)] (ratio 1 :1) : a) diffractogrammes; b) observation du nanocomposite en microscopie TEM (Z.M. Wang et al., 2003). .....	54
Figure 1.36. Observation de sphérolites en microscopie SEM : a) PP; b) PP/Cloisite 15A; c) PP/PP-g-MAH/Cloisite 15A (adapté de F. Perrin-Sarazin et al., 2005). .....	57
Figure 1.37. Observation en microscopie optique de sphérolites obtenues après cristallisation isotherme à 150°C : a) PP; b) PP/Nanomer I44.P (4%wt.) (adapté de C. Deshmane et al., 2007).....	58
Figure 1.38. Influence de l'argile sur la stabilité thermique de nanocomposites LDPE/Nanomer I30.P et LDPE/LDPE-g-MAH/Nanomer I30.P: a) atmosphère inerte; b) atmosphère oxydante (adapté de J. Morawiec et al., 2005). .....	60
Figure 1.39. Évolution de la chaleur totale de combustion en fonction du ratio entre le taux maximum de chaleur libérée (PHRR) et le temps d'ignition (t <sub>ign</sub> ) (M. Bhartolmai et B. Schartel, 2004).....	61

Figure 1.40. Représentation schématique du nanocomposite pour les modèles de : a) Halpin-Tsai; b) Brune et Bicerano (2002). .....	68
Figure 1.41. Évolution du module relatif en fonction de la concentration massique d'argile et du facteur de forme des particules : a) modèle de Halpin-Tsai; b) modèle de D.A. Brune et J. Bicerano (2002) pour différents états d'intercalation. ....	70
Figure 1.42. Influence de la concentration de montmorillonite, du type d'agent intercalant ( $M_2(HT)_2$ = diméthyl dioctadécyl ammonium; $M_3(HT)_1$ = triméthyl octadécyl ammonium), et du ratio compatibilisant/montmorillonite modifiée ( $\alpha$ ) sur les propriétés mécaniques de nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite (adapté de S. Hotta et D.R. Paul, 2004). ....	72
Figure 1.43. Influence de la proportion de compatibilisant sur les propriétés mécaniques de nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite (S. Hotta et D.R. Paul, 2004). ....	73
Figure 1.44. Perméabilité relative de nanocomposites polymère/argile en fonction de: a) l'état de délamination de l'argile; b) l'orientation des particules (R.K. Bharadwaj, 2001). ....	75
Figure 1.45. Degré d'opacité de films LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A et LLDPE-g-MAH/silice (K.H. Wang et al., 2003). ....	77
Figure 1.46. Effet du taux d'argile sur la décoloration de nanocomposites PA-6/montmorillonite modifiée au moyen d'ions dihydroxyéthyl méthyl octadécyl ammonium en fonction (T.D. Fornes et al., 2003). ....	78
Figure 3.1. Courbes DTG et SDTA des différents surfactants utilisés: a) $3C_4C_{16}PBr$ ; b) $C_{16}PyBr$ ; c) $VC_{16}ImBr$ ; d) $VC_{18}ImBr$ ; e) $2C_{16}ImBr$ ; f) $2C_{18}ImBr$ (argon, $10^\circ C/min$ ). ....	91
Figure 3.2. Évaluation de la reproductibilité des protocoles d'échange cationique : a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire. ....	96
Figure 3.3. Influence du type de milieu réactionnel et du type de rinçage : a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire. ....	97
Figure 3.4. Influence des ultrasons: a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire. ....	98

Figure 3.5. Influence du temps de réaction: a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire.....	99
Figure 3.6. Courbes TGA des montmorillonites organophiles élaborées. ....	102
Figure 3.7. Diffractogrammes des montmorillonites organophiles élaborées. ....	102
Figure 4.1. Courbes de viscosité complexe des résines utilisées : a) 160°C; b) 200°C..	110
Figure 4.2. Diffractogrammes obtenus pour les mélanges binaires polymère/Cloisite 20A (96/4%wt.) préparés à 40 tours/minute. ....	114
Figure 4.3. Diffractogrammes obtenus pour les mélanges ternaires Sclair FP120A/compatibilisant (C) / Cloisite 20A (84/12/4%wt.) préparés à 160°C, 40 trs/min, 20min. ....	114
Figure 4.4. Photographies FEG-SEM du nanocomposite Sclair FP120A/Cloisite 20A préparé à 160°C, 40trs/min, 20min : a) faible grossissement (x2k); b) grossissement intermédiaire (x5k).....	117
Figure 4.5. Photographies FEG-SEM des nanocomposites préparés à 160°C, 40trs/min, 20min (x2k).....	117
Figure 4.6. Photographies FEG-SEM des nanocomposites préparés à 160°C, 40trs/min, 20min (x2k).....	118
Figure 4.7. Influence de la température de mélange sur les nanocomposites Sclair FP120A / Orevac 18302N / Cloisite 20A (84/12/4 %wt.). ....	120
Figure 4.8. Photographies FEG-SEM des nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A préparés à : a) 160°C ; b) 200°C (x2k).....	121
Figure 4.8. Photographies FEG-SEM des nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A mélangés pendant : a) 5min ; b) 10min ; c) 20min (x2k). ....	123
Figure 4.9. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Orevac18302N/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R. ....	125
Figure 4.10. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R. ....	125
Figure 4.11. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001A/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R. ....	126

Figure 4.12. Influence du ratio R compatibilisant/argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (4%wt.) (x5k). .....	127
Figure 4.13. Influence du ratio R compatibilisant/argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001/Cloisite 20A (4%wt.) (x5k). .....	128
Figure 4.14. Influence du ratio R compatibilisant :argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001A/Cloisite 20A (4%wt.) (x5k). .....	129
Figure 5.1. DTG and SDTA curves of the surfactants: a) 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr; b) C <sub>16</sub> PyBr; c) 2C <sub>18</sub> ImBr (argon, 10°C/min). .....	141
Figure 5.3. Main evolution products observed in mass spectroscopy for original Cloisite 20A (argon, 10°C/min). .....	148
Figure 5.4. Main evolution products observed in mass spectroscopy for 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT (argon, 10°C/min). .....	151
Figure 5.5. Main evolution products observed in mass spectroscopy for C <sub>16</sub> PyBr-MMT (argon, 10°C/min). .....	155
Figure 5.6. Main evolution products observed in mass spectroscopy for 2C <sub>18</sub> ImBr-MMT (argon, 10°C/min). .....	158
Figure 5.8. Observation of the PET/Cloisite Na <sup>+</sup> composite: a) optical microscopy; b) TEM. ....	167
<sup>1</sup> Circled objects correspond to dust on the inner lens of the optical microscope; they should not be taken into account for the evaluation of micro-dispersion. ....	168
Figure 5.12. Micrographs of the PET/C <sub>16</sub> PyBr-MMT composite: a) optical microscopy; b) TEM: overview of an intercalated region; c) TEM: details of unevenly intercalated tactoids .....	171
Figure 5.14. Micrographs of PET/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT nanocomposites: a) optical microscopy; b) TEM: intermediate magnification; c) TEM: details of the intercalated tactoids. ....	173
Figure 5.15. Cooling thermograms of the PET/organoclay composites (20°C/min). ....	176
Figure 5.16. Isothermal crystallization of the PET nanocomposites at 225°C. ....	179
Figure 5.17. Isothermal crystallization of PET at 225°C. ....	180

Figure 5.18. Isothermal crystallization of PET/Cloisite Na <sup>+</sup> at 225°C.....	181
Figure 5.19. Isothermal crystallization of PET/Cloisite 20A (purified) at 225°C.....	182
Figure 5.20. Isothermal crystallization of PET/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT at 225°C.....	183
Figure 6.1. X-ray diffractograms of the various organophilic montmorillonites (lines) and of their LLDPE (open circles) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (filled triangles) nanocomposites based on: a) Cloisite 20A (original); b) Cloisite 20A (purified); c) C <sub>16</sub> Py-Br-MMT; d) 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT ; e) VC <sub>16</sub> ImBr-MMT; f) VC <sub>18</sub> ImBr-MMT; g) 2C <sub>16</sub> ImBr-MMT; h) 2C <sub>18</sub> ImBr-MMT.....	198
Figure 6.2. FEG-SEM micrographs at low magnification of LLDPE composites based on: a) Cloisite 20A (purified); b) C <sub>16</sub> PyBr-MMT; c) VC <sub>16</sub> ImBr-MMT; d) 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT; e) 2C <sub>16</sub> ImBr-MMT; f) 2C <sub>18</sub> ImBr-MMT.....	201
Figure 6.3. FEG-SEM micrographs at medium magnification of LLDPE (1) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (2) composites based on: a) Cloisite 20A (purified); b) 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT; c) 2C <sub>16</sub> ImBr-MMT; d) 2C <sub>18</sub> ImBr-MMT. ....	202
Figure 6.4. FEG-SEM micrograph of sub-micron particles in LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT nanocomposite. ....	203
Figure 6.5. TEM micrographs of: LLDPE/Cloisite 20A (purified): a-1) overview; a-2) details of an intercalated zone; a-3) details of a non intercalated micro-aggregate, and LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified): b-1) overview; b-2) details of an intercalated zone; b-3) details of an exfoliated zone.....	205
Figure 6.6. TEM micrographs of LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT: a) overview; b, c) details of a partially exfoliated zone at medium and high magnifications. ....	206
Figure 6.7. TEM micrographs of: a) LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT.....	207
Figure 6.8. Rheological behavior of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.....	210
Figure 6.9. DSC cooling thermograms of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.....	214

Figure 6.10. TGA curves of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites (air atmosphere, 20°C/min).....	219
Figure 7.1. Configuration of the screws (L=720mm; D=18mm).....	233
Figure 7.2. Plots of the equation 5.2 for the various polymers and for the clay. ....	238
Figure 7.3. FEG-SEM pictures of film nanocomposites: a) PNC4(M); b) PNC4(C <sub>1</sub> ); c) PNC4(C <sub>2</sub> ); PNC4(C <sub>3</sub> ).....	240
Figure 7.4. Schematic representation of the orientation of clay particles in film nanocomposites. ....	241
Figure 7.5. FEG-SEM pictures of injected nanocomposites cross-sections: a) PNC4(M); b) PNC4(C <sub>1</sub> ); c) PNC4(C <sub>2</sub> ); d) PNC4(C <sub>3</sub> ). ....	241
Figure 7.6. X-ray diffractograms of Cloisite 20A and its nanocomposites: a) injected samples (reflexion mode); film samples containing 4%wt. organoclay (transmission mode).....	243
Figure 7.7. Herman's orientation functions determined from 2D-XRD on film samples: a) pole of the clay (001) crystalline reflexion; b) pole of the LLDPE (110) crystalline reflexion; c) pole of the LLDPE (200) crystalline reflexion (f <sub>M</sub> : orientation function in machine direction; f <sub>T</sub> : orientation function in transverse direction; f <sub>N</sub> : orientation function in normal direction). ....	244
Figure 7.8. TEM pictures of injected nanocomposite: a) PNC4(M) ; b) PNC4(C <sub>1</sub> ); c) PNC4(C <sub>2</sub> ); d) PNC4(C <sub>3</sub> ). ....	247
Figure 7.9. Detailed estimation of the size distribution of the tactoids (i.e. non individual clay layers) in compatibilized injected nanocomposites: a) thickness; b) length. ....	248
Figure 7.10. Schematic representation of the nanostructure of a tactoid composed of 5 layers in: a) PNC4(C <sub>1</sub> ) or PNC4(C <sub>3</sub> ); b) PNC4(C <sub>2</sub> ).....	250
Figure 7.11. TEM pictures of film nanocomposites: a) PNC4(M) ; b) PNC4(C <sub>1</sub> ); c) PNC4(C <sub>2</sub> ); d) PNC4(C <sub>3</sub> ). ....	251
Figure 7.12. Crystal content of the various extruded films.....	254
Figure 7.13. Crystal content of the various nanocomposites and reference blends after melting at 160°C and dynamic crystallization. ....	255



Figure 7.14. Dynamic crystallization thermograms of: a) LLDPE and its nanocomposites; b) LLDPE and the LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blends (10°C/min).....	257
Figure 7.15. Tensile modulus (injected samples, 50mm/min).....	260
Figure 7.16. Tensile yield stress (offset: 10%) (injected samples, 50mm/min).....	261
Figure 7.17. Elongation at break (injected samples, 50mm/min).....	262
Figure 7.18. Tensile modulus (film samples, 25mm/min; for each formulation, the first bar corresponds to MD and the second bar corresponds to TD).....	263
Figure 7.19. Tensile yield stress (offset: 10%) (film samples, 25mm/min; for each formulation, the first bar corresponds to MD and the second bar corresponds to TD)..	264
Figure 7.20. O <sub>2</sub> permeation (film samples, 23°C, 760mm Hg, 0% RH).....	270
Figure A2.1. Structure chimique des sels de 1-vinyl alkyl imidazolium : a) VC <sub>16</sub> ImBr ; b) VC <sub>18</sub> ImBr.....	315
Figure A2.2. Structure chimique des sels de 1-vinyl alkyl imidazolium : a) 2C <sub>16</sub> ImBr ; b) 2C <sub>18</sub> ImBr.....	319
Figure A2.3. Spectres <sup>1</sup> H RMN des bromures de dialkyl imidazolium : a) 2C <sub>16</sub> ImBr; b)2C <sub>18</sub> ImBr.....	320
Figure A3.1. Stabilité thermique des résines utilisées à 200°C.....	324

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Classification des phyllosilicates 2 :1 (L. Le Pluart, 2002). .....	6
Tableau 1.2. Effet de la concentration d'agent intercalant sur la distance interfoliaire d'une montmorillonite modifiée au moyen de chlorure d'octadécyl ammonium (adapté de Z. Zhao et al., 2003). .....	13
Tableau 1.3. Influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la distance interfoliaire et sur la conformation de l'agent intercalant (adapté de L. Le Pluart et al., 2003).....	14
Tableau 1.4. Influence du type de greffage sur les propriétés de surface d'une montmorillonite commerciale (Tixogel MP250) (adapté de L. Le Pluart, 2002). .....	25
Tableau 1.5. Influence du traitement organophile sur la distance interfoliaire de nanocomposites à matrice polyéthylène (o-MMT : montmorillonite organophile modifiée au moyen d'ions diméthyl dioctadécyl ammonium; o-MMT-TMS : montmorillonite organophile greffée au moyen de TMS) (adapté de C. Zhao et al., 2004). .....	26
Tableau 1.6. Relation entre la structure des nanocomposites et leurs diffractogrammes (adapté de R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997b).....	30
Tableau 1.7. Influence de la nature et du taux de greffage sur le degré d'intercalation de nanocomposites PP/montmorillonite (adapté de M. Kato et al., 1997). .....	40
Tableau 1.8. Propriétés de retard au feu de différents nanocomposites (J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre, 2007).....	62
Tableau 1.9. Influence du mécanisme de dégradation de la matrice sur la réduction de la vitesse de dégagement de chaleur (adapté de B.N. Jang et C.A. Wilkie., 2005). .....	64
Tableau 1.10. Paramètres utilisés pour le calcul théorique du module relatif à l'aide des modèles de Halpin-Tsai et D.A. Brune et J. Bicerano (2002).....	69
Tableau 3.1. Liste des surfactants cationiques utilisés.....	85
Tableau 3.2. Propriétés thermiques des surfactants utilisés. ....	90
Tableau 3.3. Description des protocoles d'échanges cationiques utilisés.....	95

Tableau 3.4. Propriétés thermiques et physiques des montmorillonites organophiles élaborées.....	103
Tableau 4.1. Propriétés de la matrice utilisée (données du fournisseur).....	106
Tableau 4.2. Propriétés des compatibilisants sélectionnés (données du fournisseur)....	106
Tableau 4.3. Propriétés thermiques des résines utilisées. ....	108
Tableau 4.4. Estimation du poids moléculaire des résines utilisées. ....	111
Tableau 4.5. Résultats complets de WAXD pour les nanocomposites préparés à 160°C pendant 20min (I = intercalé ; PE= partiellement exfolié ; E=exfolié).....	115
Tableau 4.6. Influence de la température de mélange sur les nanocomposites Scclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) (I = intercalé; PE= partiellement exfolié; E=exfolié). ....	120
Tableau 4.7. Influence du temps de mélange sur les nanocomposites Scclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) (I = intercalé; PE= partiellement exfolié; E=exfolié). ....	122
Table 5.1. Chemical structures of the various surfactants. ....	136
Table 5.2. Thermal properties of the various surfactants (argon, 10°C/min).....	140
Table 5.4. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of original Cloisite 20A (argon, 10°C/min). ....	147
Table 5.5. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of purified Cloisite 20A (argon, 10°C/min).....	148
Table 5.6. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr (argon, 10°C/min). ....	150
Table 5.7. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT (argon, 10°C/min). ....	152
Table 5.8. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of C <sub>16</sub> PyBr (argon, 10°C/min). ....	153
Table 5.9. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of C <sub>16</sub> PyBr-MMT (argon, 10°C/min). ....	154

Table 5.10. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 2C <sub>18</sub> ImBr (argon, 10°C/min).....	156
Table 5.11. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 2C <sub>18</sub> ImBr-MMT (argon, 10°C/min).....	157
Table 5.12. Visual appearance of the PET/organoclay molded nanocomposites. ....	160
Table 5.13. Thermal stability of the PET/organoclay composites (air atmosphere, 10°C/min).....	175
Table 5.14. Thermal properties of the molded PET/organoclay composites (20°C/min). .....	177
Table 5.15. Analysis of the isothermal crystallization of the PET nanocomposites at 225°C.....	178
Table 6.1. Chemical structures of the surfactants used: a) hexadecyl pyridinium bromide; b) 1-vinyl hexadecyl imidazolium bromide; c) 1-vinyl octadecyl imidazolium bromide; d) tributyl hexadecyl phosphonium bromide; e) dihexadecyl imidazolium bromide; f) dioctadecyl imidazolium bromide; g) dimethyl dioctadecyl ammonium chloride (Cloisite 20A). ....	191
Table 6.2. Physical and thermal properties of the organophilic montmorillonites. ....	195
Table 6.3. Variation of the viscosity at 0.01Hz for LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.....	212
Table 6.4. Crystallization and melting properties of LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.....	215
Table 6.5. Thermal properties of LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites prepared at 160°C under inert atmosphere (M= conventional microcomposite; I= intercalated structure; PE= partially exfoliated structure). ....	218
Table 6.6. Thermal properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites prepared at 230°C under air atmosphere (M= conventional microcomposite; I= intercalated structure; PE= partially exfoliated structure). ....	221
Table 7.1. Properties of the matrix and coupling agents.....	228

Table 7.2. Designed and experimental composition of the nanocomposites prepared. .	232
Table 7.3. Dispersive and polar components of surface tension at 20°C of the probe liquids used in this work (R.J. Good, 1992).....	237
Table 7.4. Contact angles formed by the drops of different liquids on the solid surfaces at room temperature. ....	237
Table 7.5. Dispersive and polar components of surface energy at room temperature of the polymers and clay used in this work (W represents the work of adhesion between the various polymers and the organoclay). ....	237
Table 7.6. Basal spacing of the injected nanocomposites, and geometric characteristics of the clay tactoids and individual layers in nanocomposites containing 4%wt. organoclay.....	249
Table 7.7. Estimation of the elastic modulus according to the classical Halpin-Tsai model and to D.A. Brune and J. Bicerano model (2002).....	267
Table 7.8. Estimation of the relative permeability according to the model of R.K. Bharadwaj (2001) and to its modified version proposed in this work. ....	272
Table A1.1. Influence de la nature du surfactant cationique sur la stabilité thermique et la distance interfoliaire des montmorillonites organophiles. ....	305
Table A1.2. Module (E), contrainte seuil ( $\sigma$ ) et déformation à la rupture ( $\epsilon$ ) de nanocomposites à matrices HDPE, LLDPE, LDPE et PP testés en tension uniaxiale. .	310
Tableau A1.3. Perméabilité à l'oxygène de nanocomposites à matrices HDPE, LLDPE ou LDPE.....	314
Tableau A2.1. Analyse élémentaire des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium. ....	316
Tableau A2.2. $^1\text{H}$ RMN des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium.....	317
Tableau A2.3. Spectroscopie de masse des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium. ....	318
Tableau A2.4. $^1\text{H}$ RMN des bromures de dialkyl imidazolium. ....	321
Tableau A2.5. Spectroscopie de masse des bromures de dialkyl imidazolium. ....	322
Tableau A2.5. Spectroscopie de masse des bromures de dialkyl imidazolium (suite). .	323
Tableau A3.1. Stabilité thermique des résines utilisées.....	325
Tableau A3.3. Zone de viscoélasticité linéaire à 200°C des résines utilisées. ....	326

Tableau A4.1. Procédure de polissage pour les échantillons de polyéthylène.....327

## LISTE DES ANNEXES

### **ANNEXE 1: TABLEAUX COMPARATIFS (REVUE DE LITTÉRATURE)**

A1.1. Stabilité thermique de différentes montmorillonites organophiles.....	300
A1.2. Propriétés mécaniques en tension de différents nanocomposites polyoléfine/montmorillonite .....	306
A1.3. Perméabilité à l'oxygène de différents nanocomposites polyoléfine/montmorillonite .....	311

### **ANNEXE 2: CARACTÉRISATION DES SELS D'IMIDAZOLIUM**

A2.1. Bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium .....	315
A2.2. Bromures de dialkyl imidazolium.....	319

### **ANNEXE 3: CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DES POLYMÈRES**

A3.1. Évaluation de la stabilité thermique.....	324
A3.1. Détermination de la zone de viscoélasticité linéaire .....	325

### **ANNEXE 4: PROCÉDURE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POUR OBERVATION AU FEG-SEM**

A4.1. Préparation par polissage .....	327
A4.2. Préparation par cryo-microtomie .....	328
A4.3. Procédure d'attaque chimique.....	328

## INTRODUCTION

Ce projet de recherche vise à élaborer des nanocomposites polyéthylène/montmorillonite pour application à la production de films d'emballage, si possible destinés à l'industrie alimentaire.

La montmorillonite est une argile naturelle possédant un facteur de forme exceptionnel. Depuis quelques années, son incorporation dans les polymères a connu un essor impressionnant. Les travaux précurseurs de Toyota sur les composites polyamide-6/montmorillonite ont en effet montré qu'il était possible d'obtenir une dispersion de l'argile à l'échelle nanométrique. Une telle structure, dite exfoliée, conduit à des propriétés remarquables, résultant en une valorisation du matériau à coût modéré. La montmorillonite étant polaire, son exfoliation au sein de matrices organophiles est problématique. Dans le cas des polyoléfines en particulier, la dispersion des feuillets reste limitée : les composites obtenus présentent des structures conventionnelles (microcomposites) ou intercalées. Afin de contourner ce problème, deux solutions sont typiquement utilisées : le traitement de surface de l'argile, qui permet d'augmenter l'espacement des feuillets tout en augmentant leur degré d'affinité avec le polymère, et l'utilisation d'un agent de compatibilisation polaire.

Dans le cadre de ce travail, nous aborderons ces deux aspects. Nous tenterons d'identifier les paramètres contrôlant la qualité de la dispersion des silicates lamellaires dans les matrices polyéthylène. En particulier, les effets du traitement de surface de l'argile et des propriétés de l'agent de compatibilisation seront étudiés. Nous tenterons également de corrélérer les caractéristiques du nanocomposite aux échelles nanométriques et micrométriques aux propriétés macroscopiques, telles que les propriétés mécaniques, thermiques, et barrières.



Pour ce faire, nous débuterons cette thèse par une revue de littérature, visant à couvrir les principaux aspects liés à la préparation des montmorillonites organophiles et de leurs nanocomposites à matrices polymères. L'accent sera mis sur les systèmes à matrices polyoléfinés, telles que le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Les propriétés de ces systèmes seront également discutées.

## CHAPITRE 1

### REVUE DE LITTÉRATURE

#### 1.1. La montmorillonite

##### 1.1.1. Structure cristallographique

La montmorillonite fait partie de la famille des phyllosilicates, plus simplement appelés silicates lamellaires. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets semi-infinis bidimensionnels, condensés avec des feuillets octaédriques d'oxydes métalliques. La répartition des couches de tétraèdres et d'octaèdres peut être trouvée dans un rapport 2 :1 (tétraèdres/octaèdres/tétraèdres) ou dans un rapport 1 :1 (tétraèdres/octaèdres). La montmorillonite fait partie de la famille des smectites, qui sont des phyllosilicates de type 2 :1.

La structure cristalline des smectites est basée sur celle de la pyrophyllite, dont la formule générale est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . La structure de la pyrophyllite est représentée à la Figure 1.1. La demi-maille est composée d'une couche d'oxyde d'aluminium comprise entre deux couches de silice. La distance basale, notée  $d_{001}$ , nécessite la prise en compte de deux demi-mailles. Elle caractérise la distance de répétition du motif cristallographique dans la direction (001).

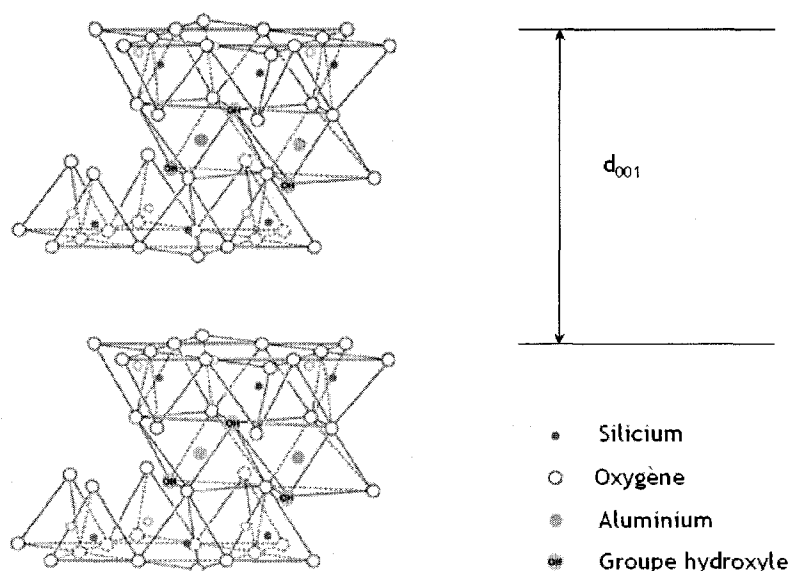


Figure 1.1. Structure cristallographique de la pyrophyllite (adapté de R.E. Grim, 1953).

Les smectites se distinguent de la pyrophyllite par la présence de substitutions isomorphes au sein des couches tétraédriques ou octaédriques. La montmorillonite présente ses substitutions au niveau des couches octaédriques : l'aluminium, de valence égale à 3, est remplacé par des ions magnésium, possédant une valence égale à 2. En conséquence, la formule de la montmorillonite s'écrit  $[\text{Si}_4\text{Al}^{3+}_{(2-x)}\text{Mg}^{2+}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ . Les substitutions isomorphes sont à l'origine d'un déficit de charge au sein du feuillet. Afin de compenser cette charge négative, des ions chargés positivement peuvent s'intercaler entre les feuillets. Ces ions sont appelés cations compensateurs. Les cations compensateurs les plus fréquemment rencontrés sont  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Ils se situent aux endroits les moins encombrés stériquement et les plus proches des centres déficitaires. De manière générale, les cations compensateurs sont fortement liés aux feuillets. Cependant, lorsque les substitutions isomorphes sont localisées au niveau des couches octaédriques, l'effet des forces électrostatiques est atténué par la présence de la couche tétraédrique. Le lien entre les cations compensateurs et les feuillets est donc plus faible, et le phyllosilicate est plus facilement hydratatable. La distance basale est fonction

du type de cation compensateur et de l'état d'hydratation du phyllosilicate. Dans le cas de la montmorillonite anhydre, elle vaut environ  $9.6\text{\AA}$  (G. Didier, 1972).

La Tableau 1.1 donne une classification des phyllosilicates de type 2:1. Cette classification a été élaborée en fonction des paramètres suivants :

- Occupation de la couche octaédrique : le phyllosilicate est dit dioctaédrique lorsque deux des trois sites octaédriques sont occupés par des atomes de magnésium, et trioctaédrique lorsque les trois sites octaédriques sont occupés par des atomes de magnésium,
- Localisation des substitutions isomorphes : les substitutions isomorphes peuvent être localisées au sein des couches tétraédriques ou octaédriques,
- Type de cation compensateur.

Parmi les phyllosilicates 2:1, la montmorillonite constitue un choix intéressant pour l'élaboration de nanocomposites. Ses feuillets présentent en effet un facteur de forme supérieur à 100. De plus, ils sont susceptibles d'être délamérés plus facilement que ceux d'autres argiles, puisque les substitutions isomorphes sont localisées au niveau de la couche octaédrique.

Charge x du feuillet	Distribution des substitutions	Groupe	Sous-groupe	Nom	Occupation de la couche octaédrique	Localisation des substitutions	Cations compensateurs		
x>0.6	Désordonnée	Mica dur (x≈2)	-	Margarite	2	Tétraèdres	Ca <sup>2+</sup> anhydre		
		Mica (x≈1)	-	Clintonite	3	Tétraèdres			
	Vermiculite (0.6<x<0.9)	-	Muscovite Illite	-	Muscovite	2	Tétraèdres	K <sup>+</sup> anhydre	
					Illite	3	Tétraèdres		
		-	-	Vermiculite dioctaédrique	-	Vermiculite	2	Tétraèdres	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> hydratés
						trioctaédrique	3	Tétraèdres	
x>0.25	Ordonnée	Smectite	Saponite	Saponite	3	Tétraèdres	Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> hydratés		
				Hectorite	3	Octaèdres			
		Pyrophyllite Talc	-	Montmorillonite	2	Octaèdres			
				Beidellite	2	Tétraèdres			
x=0	-	Pyrophyllite Talc	-	Pyrophyllite	2	Aucune substitution	Aucun		
				Talc	3	Aucune substitution	Aucun		
		Minessotaite							

Tableau 1.1. Classification des phyllosilicates 2 : 1 (L. Le Pluart, 2002).

## 1.1.2. Propriétés

### 1.1.2.1. Microstructure

La montmorillonite est constituée de feuillets dont les dimensions latérales varient entre 100 et 1000nm, et dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Ces feuillets sont en fait la répétition de la demi-maille cristallographique dans les directions x et y. Ils sont considérés comme souples et facilement déformables. Un empilement de 5 à 10 feuillets forme une particule primaire. La cohésion de la particule primaire est assurée par les forces électrostatiques entre les feuillets individuels et les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire. L'épaisseur d'une particule primaire varie de 8 à 10nm. Un agrégat est constitué d'un ensemble de particules primaires, orientées dans toutes les directions. Ces particules présentent un diamètre moyen compris entre 0.1 et 10 $\mu$ m. Ces différents niveaux de structures sont représentés à la Figure 1.2.

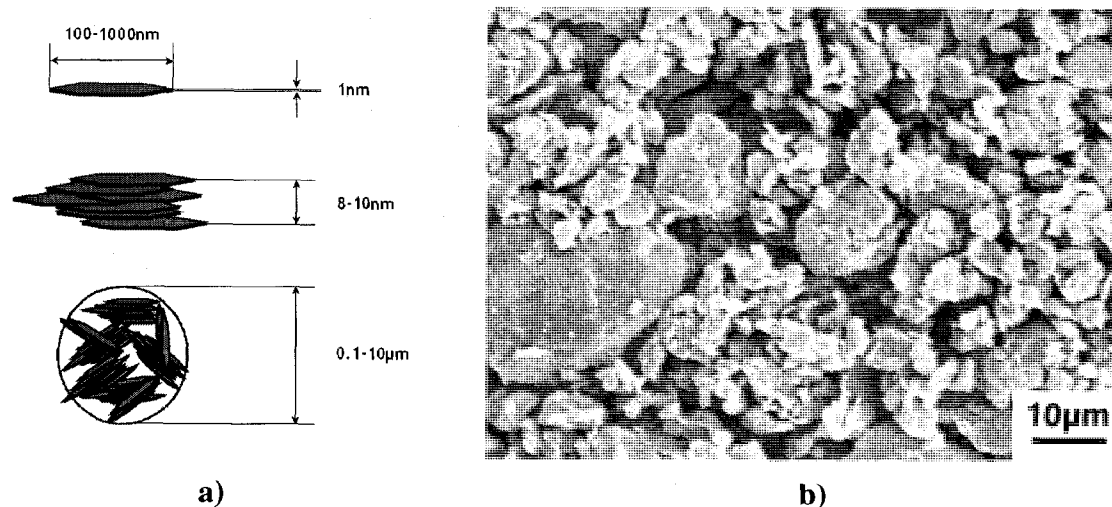


Figure 1.2. Microstructure de la montmorillonite : a) structure multi-échelles (adapté de L. Le Pluart, 2002); b) agrégats de montmorillonite observés en microscopie SEM (Cloisite 20A, Southern Clay Products).

### 1.1.2.2. Caractéristiques physiques

#### a) Capacité d'échange cationique :

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs de l'argile pour compenser la charge négative des feuillets. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100g (meq/100g), un milliéquivalent correspondant à 96.5 Coulomb. La CEC est généralement mesurée à pH neutre, en réalisant un échange cationique visant à remplacer les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire par des cations spécifiques. Pour ce faire, l'argile est introduite dans une solution contenant un excès de cations (généralement  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ ). Après échange cationique, le dosage des cations présents dans l'argile permet de déterminer la CEC. La CEC de la montmorillonite est comprise entre 70 meq/100g et 120meq/100g.

#### b) Surface spécifique :

La surface spécifique des phyllosilicates est généralement mesurée en dispersant l'argile dans une solution aqueuse, et en introduisant progressivement un réactif jusqu'à saturation. Le volume introduit à saturation est lié à la surface spécifique de l'argile. Le bleu de méthylène (Figure 1.3), qui développe des interactions spécifiques avec la surface des feuillets argileux par l'intermédiaire de ses cycles aromatiques, est couramment utilisé comme réactif. Pour la montmorillonite, la littérature rapporte des valeurs de surface spécifiques comprises entre  $600\text{m}^2/\text{g}$  et  $800\text{m}^2/\text{g}$  (G. Kahr et F.T. Madsen, 1995). Néanmoins, A.K. Helmy et al. (1999) ont montré que les valeurs déterminées dépendent du réactif utilisé. La méthode d'adsorption d'azote a également été utilisée afin de mesurer la surface spécifique des phyllosilicates. Cette méthode ne met en jeu aucune interaction spécifique avec l'argile. Pour la montmorillonite, elle

conduit à des valeurs de l'ordre de  $40\text{m}^2/\text{g}$  plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des feuillets (B. Gherardi, 1998).

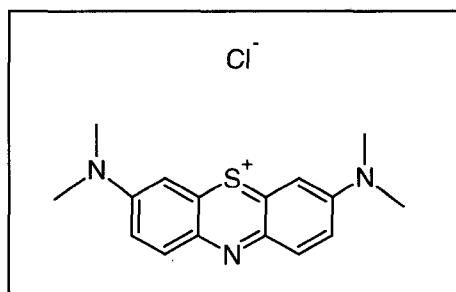


Figure 1.3. Formule chimique du bleu de méthylène.

#### 1.1.2.3. Stabilité thermique

Au-dessous de  $1000^{\circ}\text{C}$ , la décomposition thermique de la montmorillonite naturelle a lieu en deux étapes principales (R. Greene-Kelly, 1957). Entre  $50^{\circ}\text{C}$  et  $400^{\circ}\text{C}$ , les molécules d'eau absorbées entre les cristaux de montmorillonite (eau libre) et l'eau résidant dans l'espace interfoliaire sont relâchées. Entre  $500^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$ , la perte de masse observée est liée au départ des groupements hydroxyles situés sur les bords des feuillets (déhydroxylation du réseau d'aluminosilicates). Conjointement, une transformation des phases cristallines a lieu. La Figure 1.4 illustre la décomposition thermique d'une montmorillonite sodique naturelle telle qu'observée en TGA (*Thermo-Gravimetric Analysis*) conventionnelle et en TGA haute résolution.



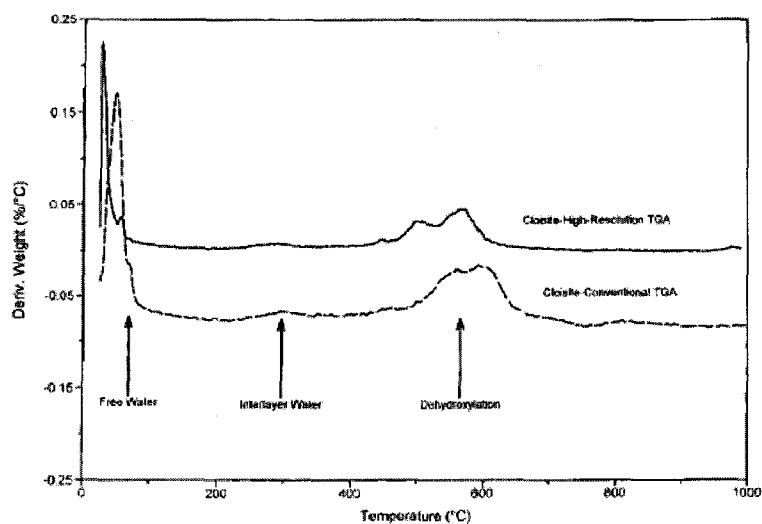


Figure 1.4. Décomposition thermique d'une montmorillonite naturelle (Cloisite Na<sup>+</sup>) en atmosphère inerte (W. Xie et al., 2001).

### 1.1.3. Modification organophile de la montmorillonite

La montmorillonite étant très polaire, elle se révèle rarement compatible avec les polymères. De ce fait, un traitement de surface préalable visant à lui conférer un caractère organophile est nécessaire afin d'augmenter l'affinité des deux composants. Pour ce faire, deux techniques sont couramment utilisées : la modification par échange cationique et la modification par greffage covalent.

#### 1.1.3.1. Modification organophile par échange cationique

La modification organophile des phyllosilicates par échange cationique vise à remplacer les cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire par des cations organiques porteurs d'une ou plusieurs chaînes alkyles. Ce procédé confère au phyllosilicate un caractère plus organophile tout en augmentant la distance interfoliaire. Conséquemment,

la force d'attraction entre les feuillets est réduite et la diffusion subséquente du polymère dans l'espace interfoliaire est favorisée. Historiquement, les ions alkyl ammonium ont été les premiers utilisés pour la modification organophile des phyllosilicates, car ils peuvent facilement être dérivés de produits naturels et sont disponibles commercialement.

a) Influence de la structure hôte :

La qualité de l'échange cationique dépend du type de phyllosilicate. La capacité d'échange cationique et la nature des cations compensateurs présents entre les feuillets sont en effet déterminantes. Rappelons que la capacité d'échange cationique est liée à la densité de charges positives nécessaires pour compenser l'effet des substitutions isomorphes. La modification organophile par échange cationique nécessite une capacité d'échange cationique suffisamment grande pour que la quantité d'ions modifiants absorbés conduise à l'expansion de la galerie interfoliaire. Cependant, dans le cas d'une capacité d'échange cationique trop importante, l'échange peut conduire à un encombrement trop important des galeries interfoliaires : la diffusion subséquente du monomère ou du polymère entre les feuillets sera donc limitée. La capacité d'échange cationique modérée de la montmorillonite en fait une bonne candidate à la modification organophile par échange cationique. Le type du cation compensateur doit également être pris en considération. Les cations les plus gros, tels que les ions potassium ou césium, ne sont pas facilement hydratés et induisent une forte attraction entre les feuillets, résultant en une distance interfoliaire faible ( $<10\text{Å}$ ). De ce fait, ils ne sont pas facilement échangeables. En revanche, les ions lithium, sodium, magnésium ou calcium sont plus petits, donc plus mobiles, facilement hydratés et échangeables. L'effet de la charge portée par le cation compensateur a également été analysé par J.L. Mc Atee (1959) qui a constaté que l'échange cationique était complet dans le cas d'une montmorillonite sodique alors qu'il restait limité à 70% - 80% pour les montmorillonites calciques ou magnésiques.

### b) Influence des paramètres opératoires :

Dans une procédure classique de modification de la montmorillonite par échange cationique, le surfactant est dissout dans un solvant approprié. Cette solution est ajoutée à une suspension de montmorillonite. Le mélange obtenu est maintenu sous agitation constante jusqu'à ce que l'échange cationique soit complet. La montmorillonite modifiée est alors filtrée et récupérée. Elle peut éventuellement être purifiée au moyen de lavages successifs ou d'extractions afin d'éliminer les cations organiques excédentaires et les composés halogénés résiduels.

Plusieurs paramètres opératoires peuvent affecter les caractéristiques des montmorillonites organophiles produites. L'influence de la température de la réaction, des procédures de purification et de la concentration d'agent intercalant ont été reportées dans la littérature. L. Le Pluart (2002) a montré que la température de réaction affecte la conformation des cations organiques dans l'espace interfoliaire : une température de réaction élevée (~80°C) favorise la formation de galeries ordonnées, répétées sur de larges domaines de cohérence dans l'échantillon, ce qui peut être mis en évidence par WAXD (*Wide Angle X-Ray Diffraction*). L. Le Pluart (2002) a également montré que la stabilité thermique de l'argile organophile obtenue est étroitement liée aux procédures de purification effectuées suite à l'échange cationique : un rinçage de la montmorillonite organophile à l'eau ou à l'alcool permet d'augmenter significativement la stabilité thermique de l'argile sans affecter la distance interfoliaire. L. Le Pluart (2002) attribue cette amélioration à l'élimination des cations organiques excédentaires, faiblement liés à la surface des feuillets. Des résultats similaires sont rapportés par W. Xie et al. (2001) et R.D. Davis et al. (2004), ainsi que nous le verrons à la section 1.1.3.1-d). Finalement, Z. Zhao et al. (2003) ont montré qu'en l'absence de procédure de purification, la distance interfoliaire de la montmorillonite organophile augmente avec la concentration d'agent intercalant introduite lors de l'échange (Tableau 1.2). K.H. Wang et al. (2001) rapportent des résultats similaires.

Taux d'échange <sup>a</sup> (% CEC)	$d_{001}$ (Å)
32.0	17.8
65.4	20.3
80.5	23.6
123.3	29.0
145.7	37.1
174.3	38.7

<sup>a</sup> Évalué par analyse thermogravimétrique.

Tableau 1.2. Effet de la concentration d'agent intercalant sur la distance interfoliaire d'une montmorillonite modifiée au moyen de chlorure d'octadécyl ammonium (adapté de Z. Zhao et al., 2003).

c) Effet de la structure chimique du cation organique :

La structure chimique du cation organique utilisé pour réaliser l'échange cationique conditionne les propriétés de l'argile organophile résultante. En particulier, le nombre et la longueur des chaînes carbonées ont une influence prépondérante.

L'influence de la longueur de la chaîne carbonée a été analysée par de nombreux auteurs. L. Le Pluart et al. (2003) rapportent que la distance basale de montmorillonites modifiées au moyen de chlorure d'alkyl ammonium augmente avec la longueur de la chaîne alkyle. Une expansion significative est observée lorsque la chaîne alkyle comporte au moins 16 atomes de carbone. En supposant que la chaîne alkyle est en extension complète et possède une longueur totale  $l_t$ , L. Le Pluart et al. (2003) ont calculé l'angle d'inclinaison théorique  $\alpha$  de la chaîne par rapport aux feuillets. Ils montrent que lorsque le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne alkyle est inférieur à

16, l'ion alkyl ammonium tend à se coucher sur la surface de l'argile plutôt qu'à adopter une structure paraffinique (Tableau 1.3).

Agent intercalant	$l_t$ (Å)	$d_{001}$ (Å)	$\alpha$ (°)
-	-	12.6	-
Octyl ammonium (C <sub>8</sub> )	11.9	13.6	5
Dodécyl ammonium (C <sub>12</sub> )	16.9	22.3	35
Hexadécyl ammonium (C <sub>16</sub> )	22.0	29.6	51
Octadécyl ammonium (C <sub>18</sub> )	24.5	31.6	51

Tableau 1.3. Influence de la longueur de la chaîne carbonée sur la distance interfoliaire et sur la conformation de l'agent intercalant (adapté de L. Le Pluart et al., 2003).

M.A. Osman et al. (2004) ont analysé les propriétés physiques de montmorillonites modifiées au moyen d'ions ammonium mono-, di-, tri- et tétra-substitués, comportant des chaînes butyles, octyles ou octadécyles. Les résultats, donnés à la Figure 1.5, montrent que la distance basale augmente significativement lorsque le nombre d'atomes de carbone portés par la chaîne alkyle est supérieur à 8. En outre, l'expansion des feuillets augmente avec le nombre de chaînes alkyles. À partir de ces observations, M.A. Osman et al. (2004) ont proposé une théorie quant à la conformation adoptée par l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. En se basant, de la même manière que L. Le Pluart et al. (2003), sur l'angle d'inclinaison des chaînes alkyles par rapport à la surface des feuillets, ils concluent que les chaînes alkyles des cations tri- et tétra-substitués adoptent une conformation de type paraffinique, alors que les chaînes alkyles des cations mono- et di-substitués tendent à se coucher sur la surface des feuillets avec un degré de désordre important (Figure 1.6).

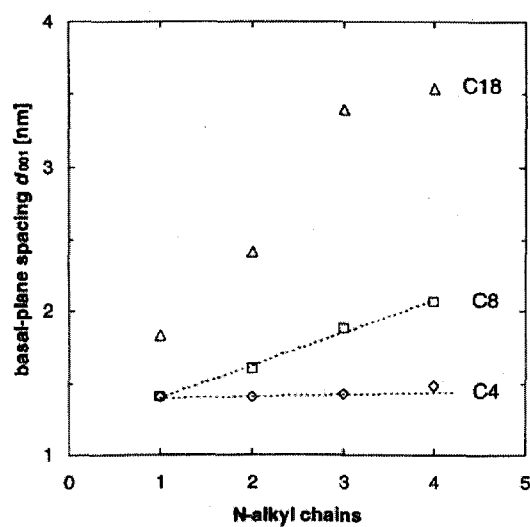


Figure 1.5. Effet du nombre de chaînes alkyles (N) de l'agent intercalant et de leur longueur ( $C_n$ ) sur la distance interfoliaire d'une montmorillonite organophile (M.A. Osman., 2004).

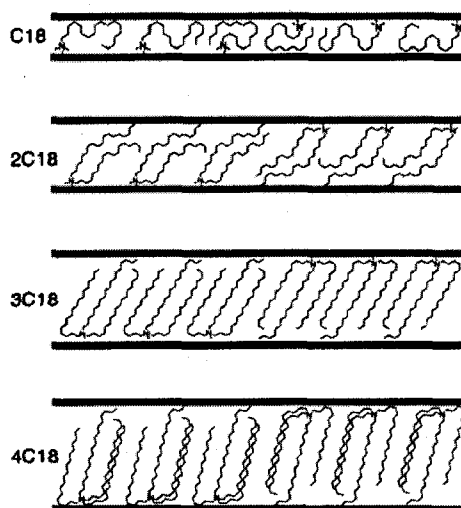


Figure 1.6. Effet du nombre de chaînes alkyles de l'agent intercalant sur sa conformation (M.A. Osman., 2004).

d) Stabilité thermique des agents intercalants :

Ainsi que mentionné précédemment, les surfactants de type alkyl ammonium sont les plus utilisés pour la modification organophile de la montmorillonite par échange cationique. Cependant, leur stabilité thermique est limitée, ce qui peut entraîner leur dégradation lors de la mise en forme. W. Xie et al. (2001) ont étudié la décomposition thermique de chlorures de triméthyl alkyl ammonium et de leurs montmorillonites organophiles. Ils montrent que les chlorures de triméthyl alkyl ammonium se décomposent en une étape unique à partir de 180°C. Lorsque le surfactant est utilisé comme agent modifiant pour la montmorillonite, la décomposition du cation débute plus tôt, autour de 150°C, et a lieu en plusieurs étapes (Figure 1.7). Les auteurs en concluent que les sites acides présents dans la montmorillonite ont un effet catalytique sur la dégradation du surfactant, et que la cinétique de dégradation du surfactant est affectée par le confinement de la matière organique dans l'espace interfoliaire.

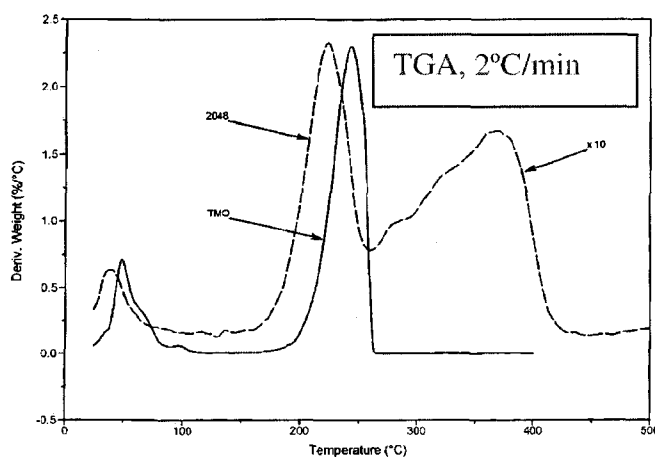


Figure 1.7. Décomposition thermique en atmosphère inerte d'un surfactant et de sa montmorillonite organophile associée (TMO : chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; 2048= montmorillonite modifiée au moyen de TMO) (adapté de W. Xie et al., 2001).

Selon la littérature, la décomposition thermique des ions alkyl ammonium peut avoir lieu par réaction d'élimination (élimination de Hoffman) ou par substitution nucléophile. L'élimination de Hoffman a généralement lieu en présence d'un anion basique (tel qu'un ion hydroxyde) et implique l'extraction d'un atome d'hydrogène d'un carbone situé en position  $\beta$ . La réaction conduit à la formation d'un alcène et d'une amine tertiaire. La substitution nucléophile implique l'attaque de l'ion ammonium par l'halogénure, et conduit à la formation d'un halogéno-alcane et d'une amine tertiaire. W. Xie et al. (2001) ont analysé les produits issus de la décomposition thermique du chlorure de triméthyl octadécyl et de son argile modifiée par pyrolyse/GC-MS (*Gas Chromatographie-Mass Spectroscopy*). Ils montrent que le surfactant relâche principalement des amines tertiaires longues et des chloro-alcane entre 200°C et 300°C. Ces produits sont caractéristiques d'une décomposition thermique par substitution nucléophile. Dans le cas de la montmorillonite modifiée, ils observent la formation de chloro-alcane, d'amines tertiaires, d'alcènes linéaires et branchés, et d'aldéhydes linéaires et branchés. Ces produits indiquent que les deux mécanismes de dégradation ont lieu lors de la dégradation thermique de la montmorillonite modifiée. De plus, la variété de produits émis lors de la décomposition suggère que des réactions secondaires ont lieu, probablement en raison du confinement des produits de dégradation dans le réseau d'aluminosilicates<sup>1</sup>.

R.K. Shah et D.R. Paul (2006) ont analysé l'influence de la température d'extrusion sur la distance interfoliaire et les propriétés mécaniques de nanocomposites LDPE/montmorillonite, pour des agents intercalants de type ammonium comportant une à trois chaînes alkyles longues. Ils montrent que pour des températures d'extrusion supérieures à 200°C, le niveau d'intercalation diminue drastiquement (Figure 1.8). Ils

---

<sup>1</sup> La montmorillonite modifiée testée par W. Xie et al. (2001) n'a fait l'objet d'aucune purification à la suite de l'échange cationique. Des anions halogénures résiduels sont donc présents, ce qui explique l'occurrence de réactions de substitution nucléophile. Cependant, en l'absence d'anions halogénures, la décomposition thermique devrait avoir lieu essentiellement selon une réaction d'élimination.



attribuent ce comportement à la dégradation de l'agent intercalant qui devient significative au-dessus de 200°C, ainsi qu'illustré par les analyses thermogravimétriques isothermes (Figure 1.9). Selon les auteurs, les alcènes formés lors de la décomposition thermique de l'agent intercalant par élimination de Hoffman sont susceptibles de quitter l'espace interfoliaire en raison de leur forte solubilité dans le polyéthylène, provoquant un resserrement des feuillets.

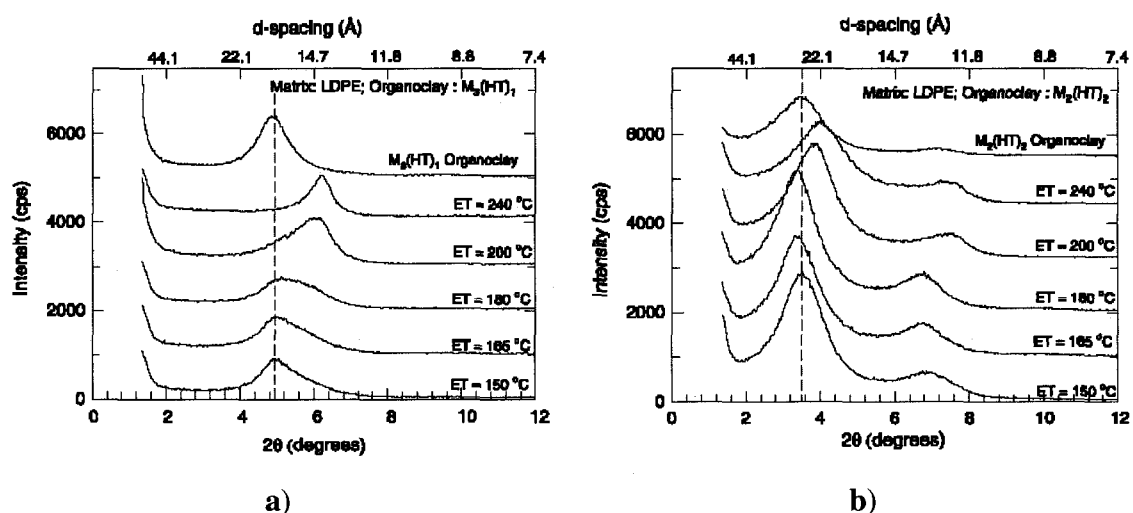


Figure 1.8. Influence de la température d'extrusion (ET) sur la distance interfoliaire de nanocomposites LDPE/montmorillonite (5%wt.) : a) agent intercalant de type chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; b) agent intercalant de type chlorure de diméthyl dioctadécyl ammonium (adapté de R.K. Shah et D.R. Paul, 2006).

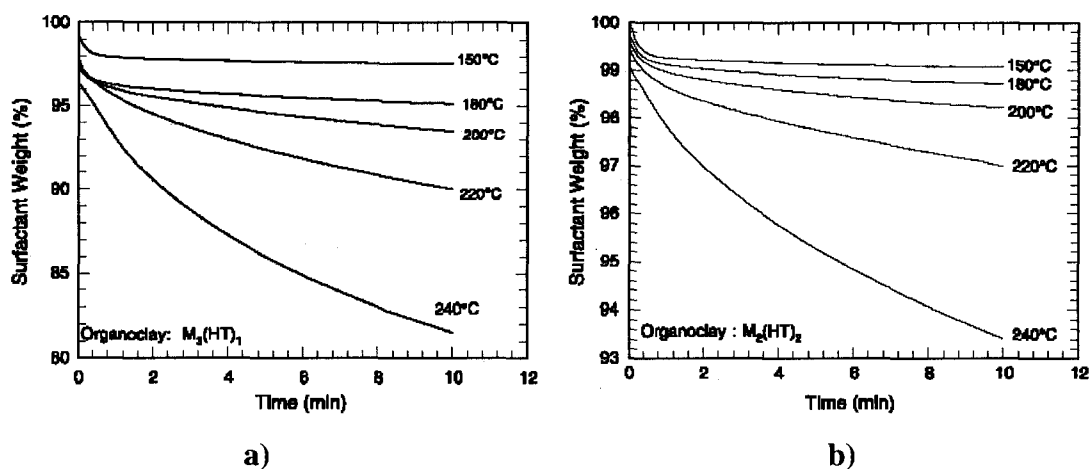


Figure 1.9. Décomposition isotherme en atmosphère inerte de montmorillonites organophiles : a) agent intercalant de type chlorure de triméthyl octadécyl ammonium; b) agent intercalant de type chlorure de diméthyl dioctadécyl ammonium (adapté de R.K. Shah et D.R. Paul, 2006).

La décomposition thermique des ions alkyl ammonium est donc problématique dans le cadre de la préparation de nanocomposites à matrices polymères, puisque les températures de mise en forme de ces matériaux sont généralement supérieures à 160°C. L. Le Pluart et al. (2003), W. Xie et al. (2001) et R.D. Davis et al. (2004) ont montré qu'il était possible de retarder le début de la décomposition thermique des ions alkyl ammonium en purifiant l'argile modifiée au moyen de lavages ou par extraction dans un solvant approprié. De telles procédures permettent d'améliorer la stabilité thermique de l'argile organophile de 10°C à 40°C (Figure 1.10). Alors que L. Le Pluart et al. (2003) attribuent cette amélioration à l'élimination des cations organiques excédentaires, R.D. Davis et al. (2004) y voient plutôt un effet résultant de l'élimination des composés halogénés, dont le surfactant excédentaire et l'halogénure de sodium formé lors de l'échange cationique.

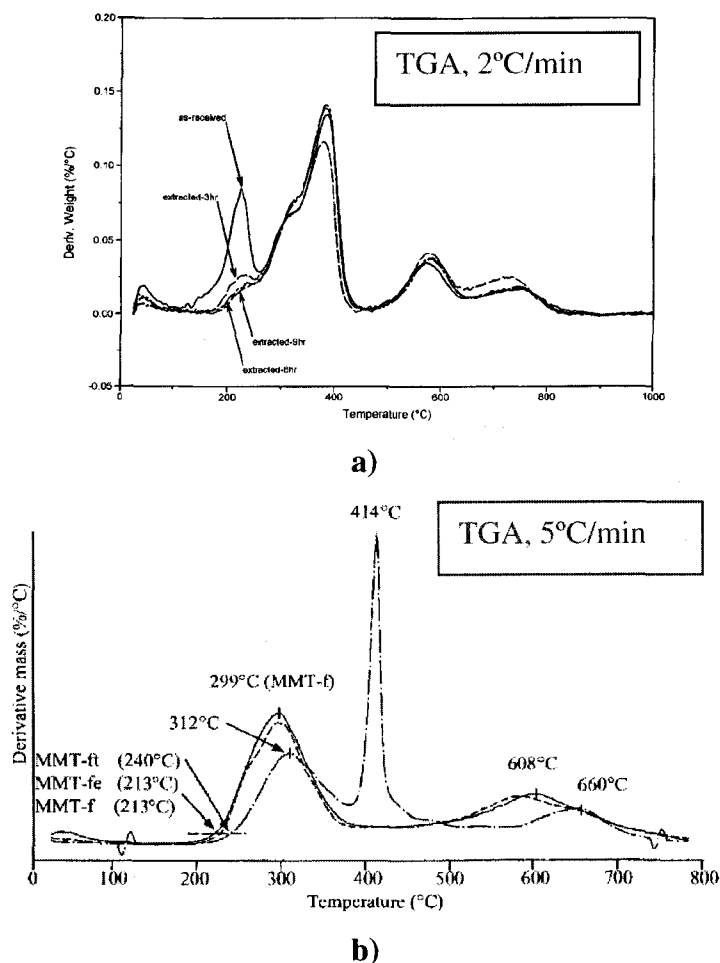


Figure 1.10. Effet de la purification de la montmorillonite organophile sur sa stabilité thermique : a) montmorillonite modifiée au moyen de chlorure de triméthyl dodécyl ammonium purifiée par extraction dans l'éthanol (W. Xie et al, 2001); b) montmorillonite modifiée au moyen de bromure de diméthyl dioctadécyl ammonium purifiée par lavage à l'eau (f), lavage à l'eau et extraction à l'éthanol pendant 24h (fe), lavage à l'eau et extraction au tétrahydrofurane pendant 24h (ft) (R.D. Davis et al, 2004).

Les procédés de purification permettent donc de repousser la dégradation des traitements alkyl ammonium à des températures de l'ordre de 200°C à 240°C. Néanmoins, ces

températures demeurent inférieures aux températures de mise en œuvre de certains polymères, tels que les polyamides, le polyéthylène téréphtalate ou les polyimides. Afin d'augmenter la stabilité thermique des argiles organophiles, d'autres surfactants cationiques ont été proposés comme agents intercalants. Mentionnons à ce stade que le choix des surfactants cationiques disponibles commercialement est très restreint comparativement au choix des surfactants anioniques. L'Annexe A1.1 dresse une liste non exhaustive de différents agents intercalants répertoriés dans la littérature (incluant les surfactants alkyl ammonium les plus courants) et des propriétés thermiques et physiques des montmorillonites organophiles associées. Les surfactants cationiques dérivés de composés hétérocycliques tels que les imidazoles, les pyridines, ou les quinolines tiennent une place prépondérante. Leurs montmorillonites organophiles présentent une stabilité thermique acceptable jusqu'à 300°C en atmosphère oxydante (R.D. Davis et al. 2002; F.A. Bottino et al. 2003). Les sels de phosphonium, souvent disponibles commercialement, ont également été étudiés (W. Xie et al., 2002; M.H. Kim et al., 2003; M.R. Kamal et J. Uribe Calderon, 2006). Intercalés dans la montmorillonite, ils offrent également une excellente stabilité thermique. Récemment, B. zu Pulitz et al. (1999) ont reporté la synthèse d'une variété de surfactants cationiques de type sulfonium. Cependant, aucune indication n'est donnée quant à leur stabilité thermique et, à notre connaissance, ces surfactants n'ont jamais été utilisés en tant qu'agents intercalants pour la modification organophile des montmorillonites.

Les données concernant les mécanismes de dégradation thermique des différents cations organiques présentés précédemment demeurent peu nombreuses. B.K.M. Chan et al. (1977) ont étudié les mécanismes de dégradation thermique de différents sels de 1,3-dialkyl imidazolium. L'analyse des produits de la thermolyse révèle la formation d'alkyl imidazoles et d'halogéno-alcanes, indiquant que la décomposition a lieu essentiellement par substitution nucléophile. La vitesse de clivage de la liaison C-N dépend de la nature du substituant. W.H. Awad et al. (2004) ont montré que la stabilité thermique des sels de 1,3-dialkyl imidazolium en atmosphère inerte tend à diminuer lorsque le nombre de

carbones portés par la chaîne alkyle longue augmente. De plus, lorsque le cation organique est utilisé en tant qu'agent intercalant pour la montmorillonite, sa température de décomposition augmente par rapport au surfactant seul (Figure 1.11). Ces résultats sont contraires aux observations effectuées par W. Xie et al. (2001) dans le cas de montmorillonites modifiées au moyen de chlorures d'alkyl ammonium.

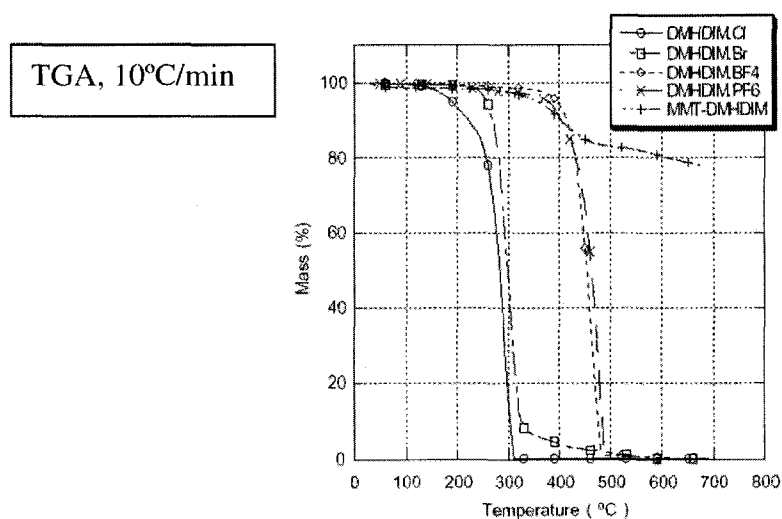


Figure 1.11. Décomposition thermique en atmosphère inerte de sels de diméthyl hexadécyl imidazolium (DMHDIM) basés sur différents anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) et d'une montmorillonite organophile traitée au moyen de DMHDIM (W.H. Awad et al., 2004).

En ce qui concerne les sels de phosphonium quaternaires, R.F. Hudson (1965) rapporte que la décomposition thermique peut procéder selon quatre types de réactions, ainsi qu'illustré à la Figure 1.12 :

- La substitution nucléophile  $\text{S}_\text{N}(\text{C})$  [réaction (1)] implique l'attaque de l'halogénure sur l'atome de carbone de la chaîne alkyle longue, conduisant à la formation d'une phosphine tertiaire et d'un halogéno-alcane.

- L'élimination  $E_\beta$  [réaction (2)] a lieu en présence d'un anion basique (tel qu'un ion hydroxyde) et implique l'extraction d'un atome d'hydrogène au carbone de la chaîne alkyle longue situé en position  $\beta$ . Elle conduit notamment à la formation d'un alcène et d'une phosphine tertiaire.
- La substitution nucléophile  $S_N(P)$  [réaction (3)] implique l'attaque d'un anion basique hydroxyde sur l'atome de phosphore, conduisant à la formation d'un oxyde de phosphine et d'un alcane.
- L'élimination  $E_\alpha$  [réaction (4)] a lieu en présence d'une base très forte et implique l'extraction d'un atome d'hydrogène au carbone de la chaîne alkyle longue situé en position  $\alpha$ .

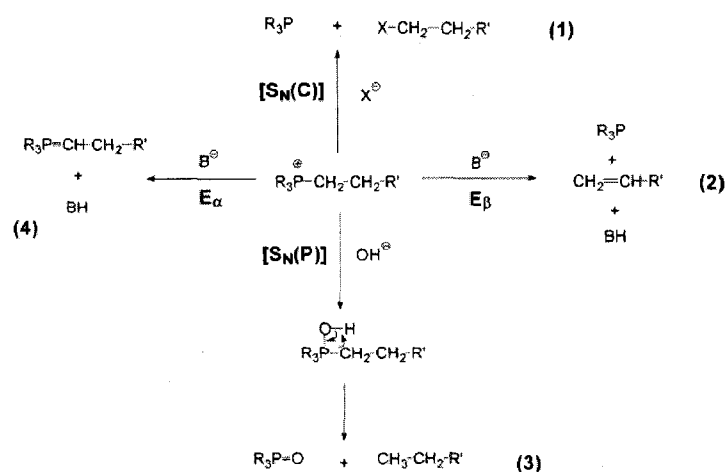


Figure 1.12. Mécanismes de décomposition thermique des cations phosphonium quaternaires (W. Xie et al., 2002).

W. Xie et al. (2002) ont montré que les sels de phosphonium quaternaires se décomposent essentiellement suivant le mécanisme  $S_N(C)$ , en raison de la présence d'halogénures. Les montmorillonites organophiles correspondantes se décomposent

suivant les mécanismes  $S_N(C)$ ,  $E_\beta$  et  $S_N(P)$ <sup>2</sup>. Cependant, lorsque les composés halogénés sont éliminés au moyen de procédures de purification adaptées, seuls les mécanismes  $E_\beta$  et  $S_N(P)$  devraient subsister.

Moyennant le choix d'un agent intercalant adéquat, il est donc possible de produire par échange cationique des montmorillonites organophiles très stables thermiquement.

#### 1.1.3.2. Modification par greffage covalent

##### a) Greffage covalent d'organosilanes :

Une autre technique utilisée afin de rendre la montmorillonite plus organophile est le greffage covalent. Le greffage covalent d'organosilanes est de loin le plus commun. Ce type de greffage est dérivé des ensimages utilisés pour augmenter l'adhésion dans les composites polymère/fibres de verre. Le procédé consiste à hydrolyser un organosilane de manière à former un organosilanol capable de réagir avec les groupements hydroxyles situés en surface des feuillets de la montmorillonite pour former un lien covalent.

L. Le Pluart (2002) a étudié l'efficacité de ce type de modification sur une montmorillonite commerciale, en utilisant deux types d'organosilanes : le 3-aminopropyl trisilanol et l'octadécyl trisilanol (Figure 1.13). Le caractère organophile de l'argile modifiée a été caractérisé au moyen de mesures d'angles de contact avec l'eau et le diiodométhane. Les résultats montrent que l'augmentation de la composante

---

<sup>2</sup> De la même manière que dans leurs études concernant les sels d'ammonium quaternaires, W. Xie et al. (2001) n'ont pas purifié les montmorillonites traitées avec les sels de phosphonium quaternaires. Des anions halogénures résiduels sont donc présents. En l'absence d'anions halogénures, la décomposition thermique devrait avoir lieu essentiellement selon les mécanismes  $E_\beta$  et  $S_N(P)$ .

dispersive n'est pas systématique et dépend de la nature du greffage (Tableau 1.4). De plus, les analyses WAXD indiquent que le greffage covalent ne modifie pas la distance basale de l'argile.

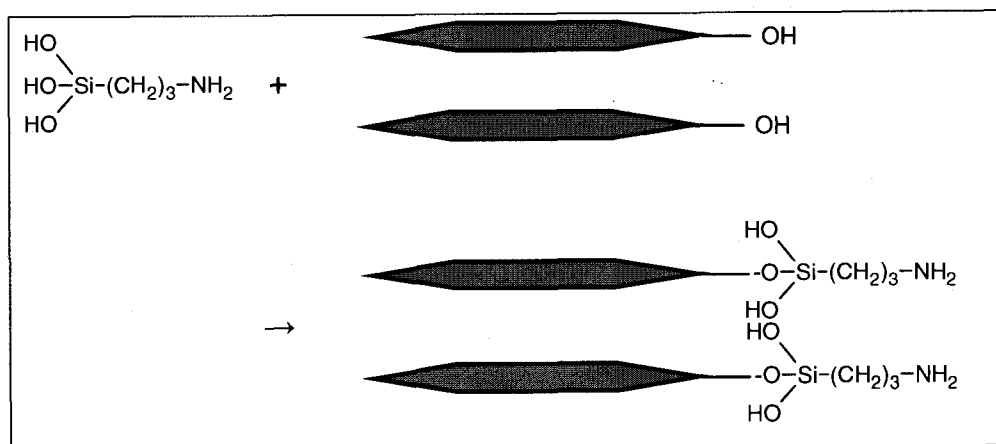


Figure 1.13. Modification organophile d'une montmorillonite par greffage covalent de 3-aminopropyl-trisilanol (adapté de L. Le Pluart, 2002).

Greffage	$\theta$ H <sub>2</sub> O (°)	$\theta$ CH <sub>3</sub> I <sub>2</sub> (°)	$\gamma_s^p$ (mN/m)	$\gamma_s^d$ (mN/m)
-	64.8	50.4	15.4	26.2
3-aminopropyl trisilanol	39.8	44.0	32.8	25.2
Octadécyl trisilanol	65.3	40.8	12.5	31.8

Tableau 1.4. Influence du type de greffage sur les propriétés de surface d'une montmorillonite commerciale (Tixogel MP250) (adapté de L. Le Pluart, 2002).

C. Zhao et al. (2004) ont combiné le greffage covalent d'organosilanes à l'échange cationique afin de modifier une montmorillonite sodique. Les cations diméthyl dioctadécyl ammonium ont été utilisés comme agents intercalants, et le triméthylchlorosilane (TMS) a été utilisé comme agent de greffage. Des nanocomposites à matrice polyéthylène ont été préparés avec les argiles obtenues. Les résultats des



analyses WAXD sont donnés au Tableau 1.5. Alors que le polyéthylène ne s'intercale pas au sein des feuillets lorsque la montmorillonite est modifiée uniquement par échange cationique, une légère intercalation est observée dans le cas d'un greffage covalent complémentaire. Cependant, globalement, l'amélioration est loin d'être satisfaisante.

Matériau	Concentrations (% wt.)	$d_{001}$ (Å)
o-MMT	100	34
o-MMT- TMS	100	27 <sup>a</sup>
PE/o-MMT	95/5	34
PE/o-MMT-TMS	95/5	33

<sup>a</sup> Les auteurs attribuent la diminution de la distance interfoliaire de la montmorillonite greffée par rapport à celle de la montmorillonite modifiée par échange cationique par une diminution de la CEC.

Tableau 1.5. Influence du traitement organophile sur la distance interfoliaire de nanocomposites à matrice polyéthylène (o-MMT : montmorillonite organophile modifiée au moyen d'ions diméthyl dioctadécyl ammonium; o-MMT-TMS : montmorillonite organophile greffée au moyen de TMS) (adapté de C. Zhao et al., 2004).

b) Autres types de greffages covalents :

Afin de produire des nanocomposites à matrice polypropylène, X. Liu et Q. Wu (2001) ont greffé un co-intercalant époxy propyl méthacrylate sur une montmorillonite sodique modifiée par des ions triméthyl hexadécyl ammonium. La structure de l'époxy propyl méthacrylate est représentée à la Figure 1.14. Le greffage a été réalisé en mélangeur interne en combinant l'argile modifiée, le co-intercalant, un initiateur (péroxyde de dibenzoyl) et un agent donneur pendant une heure (la température de la réaction n'est pas précisée). La montmorillonite obtenue est dénommée EM-MMT. Les analyses

WAXD montrent que la co-intercalation d'époxy propyl méthacrylate conduit à une expansion significative des galeries interfoliaires. De plus, les nanocomposites à matrice polypropylène préparés à partir de EM-MMT présentent un degré d'intercalation plus élevé que dans le cas d'une montmorillonite organophile non greffée (Figure 1.15).

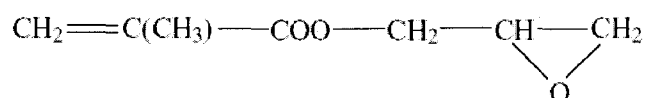


Figure 1.14. Structure chimique de l'époxy méthyl méthacrylate (X. Liu et Q. Wu, 2001).

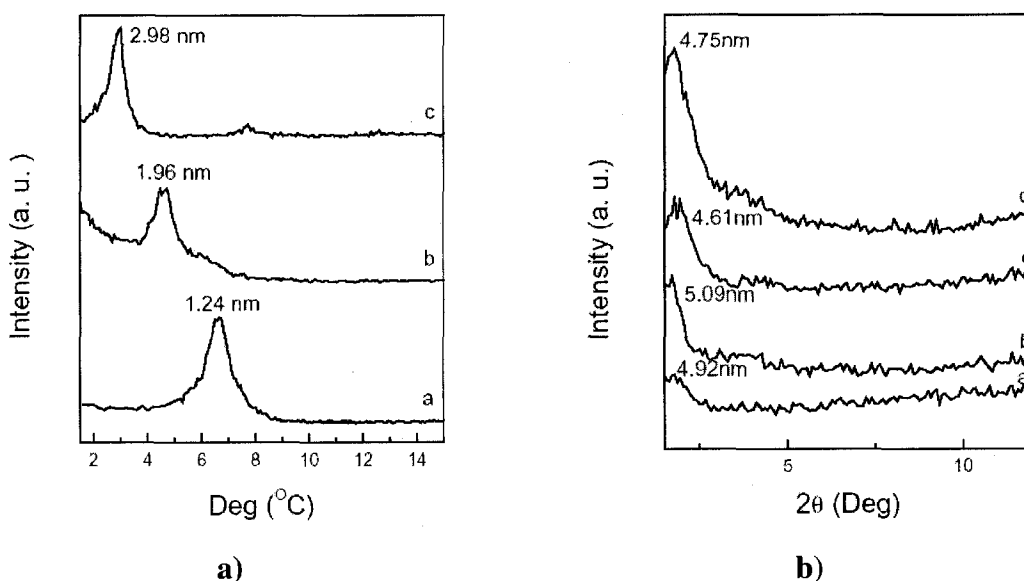


Figure 1.15. Analyses WAXD effectuées sur : a) les montmorillonites modifiées [a- montmorillonite sodique; b- montmorillonite modifiée au moyen d'ions triméthyl hexadécyl ammonium; c- EM-MMT]; b) les nanocomposites polypropylène/EM-MMT [a-1%wt.; b-3%wt.; c-5%wt.; d-7%wt.] (X. Liu et Q. Wu, 2001).

#### **1.1.4. Conclusions**

Par son facteur de forme, la montmorillonite naturelle est une argile de prédilection pour la réalisation de nanocomposites à matrices polymères. Cependant, en raison de son caractère hydrophile, elle est souvent peu compatible avec les polymères, et il est nécessaire de la modifier chimiquement afin de faciliter la délamination des feuillets lors de la mise en œuvre du nanocomposite. La modification par échange cationique est actuellement la technique la plus utilisée pour améliorer le caractère organophile de l'argile tout en augmentant l'espacement interfoliaire. Le choix de l'agent intercalant conditionne non seulement l'affinité de l'argile avec la matrice et la capacité des feuillets à être délaminés, mais aussi la stabilité thermique de l'argile. Le greffage covalent d'espèces convenablement choisies peut être complémentaire à la modification par échange cationique. Néanmoins, l'utilisation de cette technique demeure marginale.

## 1.2. Élaboration des nanocomposites - Généralités

### 1.2.1. Structure des nanocomposites

Un portrait complet de la structure des composites polymère/montmorillonite peut être obtenu en étudiant à la fois la dispersion et la distribution de l'argile à l'échelle micrométrique (microscopie optique, microscopie électronique à balayage (SEM)) et le niveau d'intercalation à l'échelle nanométrique (WAXD, microscopie électronique à transmission (TEM)). Ainsi, les composites polymère/argile sont classés selon trois principales catégories :

- Lorsque la montmorillonite est dispersée sous forme d'agrégats ou, au mieux, sous forme de particules primaires non intercalées par le polymère, les composites sont dits conventionnels.
- Lorsque la montmorillonite est dispersée sous forme d'empilements de feuillets modérément intercalés par le polymère ( $d_{001} < 80 \text{Å}$ ), la structure est dite intercalée. L'intercalation est dite uniforme lorsque la distance interfoliaire est identique d'un tactoïde à l'autre. Elle est dite non uniforme lorsqu'il existe une distribution de distances interfoliaires. Dans les structures intercalées, il est fréquent d'observer un pic de réflexion du deuxième ordre correspondant au plan (002) : ce pic, assez prononcé en cas d'intercalation uniforme, devrait théoriquement apparaître à un angle de diffraction tel que  $d_{002} = \frac{1}{2} d_{001}$ .
- Lorsque les feuillets individuels sont dispersés à l'échelle nanométrique dans la matrice ( $d_{001} > 80 \text{Å}$ ), la structure est dite exfoliée. On distingue les structures exfoliées ordonnées, pour lesquelles les feuillets sont orientés selon une direction préférentielle, et les structures exfoliées désordonnées, pour lesquelles la dispersion des feuillets est isotrope.

Le Tableau 1.6 permet de corréler les diffractogrammes obtenus en WAXD à la structure des composites formés.

Entre ces trois principaux types de structures, il existe bien évidemment des états intermédiaires où plusieurs structures peuvent coexister. Comme nous le verrons dans le cadre de cette thèse par exemple, les nanocomposites à matrice polyéthylène présentent à la fois des agrégats micrométriques, des tactoïdes intercalés et des feuilletts exfoliés. De ce fait, il est important de caractériser la dispersion de l'argile aussi bien à l'échelle micrométrique qu'à l'échelle nanométrique. Or, dans la littérature, de nombreuses études se limitent encore à la description de la dispersion à l'échelle nanométrique.

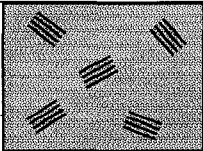
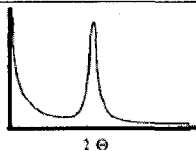
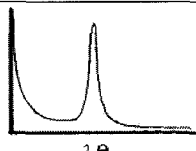
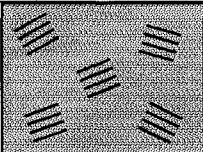
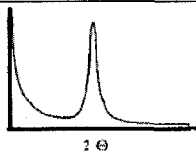
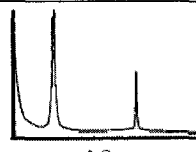
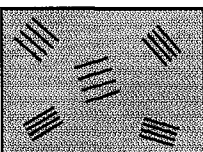
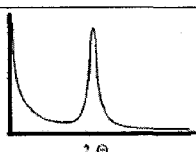
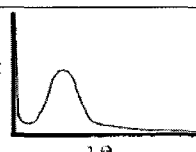
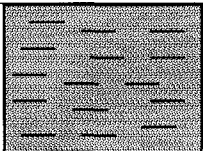
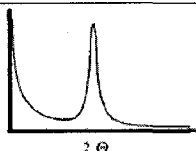
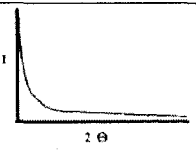
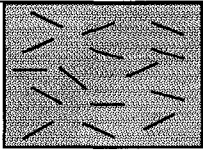
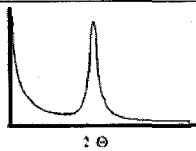
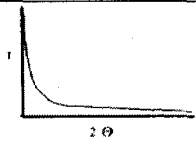
	Structure	Diffractogramme (faibles angles)	
		Argile	Polymère/argile
<b>Composite conventionnel</b>			
<b>Composite intercalé (uniforme)</b>			
<b>Composite intercalé (non uniforme)</b>			
<b>Composite exfolié (ordonné)</b>			
<b>Composite exfolié (désordonné)</b>			

Tableau 1.6. Relation entre la structure des nanocomposites et leurs diffractogrammes (adapté de R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997b).

## 1.2.2. Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Il existe trois principaux modes de préparation des nanocomposites : la polymérisation in situ, l'intercalation en solution et l'intercalation à l'état fondu. Ces techniques ayant été largement décrites dans la littérature, nous n'en ferons ici qu'un simple rappel.

### 1.2.2.1. Polymérisation in situ

Historiquement, les premiers nanocomposites polyamide 6/montmorillonite présentés par Toyota Central Research Laboratories ont été élaborés par polymérisation in situ. Ainsi qu'illustré à la Figure 1.16, le procédé consiste à gonfler l'argile naturelle (non modifiée) dans un monomère liquide polaire ou dans une solution de ce monomère. Les molécules polaires de monomère viennent s'adsorber à la surface de l'argile. Selon le système considéré, la polymérisation est alors initiée par action de la chaleur, par radiation, ou bien par diffusion d'un initiateur approprié. La force motrice de la polymérisation in situ dépend de la polarité des molécules de monomère. Le début de la polymérisation entraîne une diminution globale de la polarité des molécules présentes dans l'espace interfoliaire. L'équilibre thermodynamique est alors déplacé. Les molécules de monomères résiduelles sont alors attirées vers l'espace interfoliaire : ainsi, la croissance des chaînes a lieu dans l'espace interfoliaire. Ce procédé conduit généralement à des morphologies hautement intercalées ou exfoliées.

L'obtention de nanocomposites par polymérisation in situ a été utilisée pour de nombreuses matrices thermoplastiques polymérisées par étapes (polyamides, poly(méthyl méthacrylate), polyéthylène téréphtalate, etc.) ou par croissance des chaînes (polystyrène, polyéthylène, polycaprolactone, etc.) (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). Les matrices thermodurcissables (résines époxydes, résines phénoliques, etc.), qui font intervenir un précurseur liquide, sont également de bonnes candidates pour cette

technique. Suivant le degré d'affinité monomère/argile, l'argile utilisée peut être naturelle ou modifiée. Le principal inconvénient de cette technique réside dans le contrôle de la polymérisation, qui est complexifié par la présence des feuillets d'argile susceptibles de limiter la croissance des chaînes.

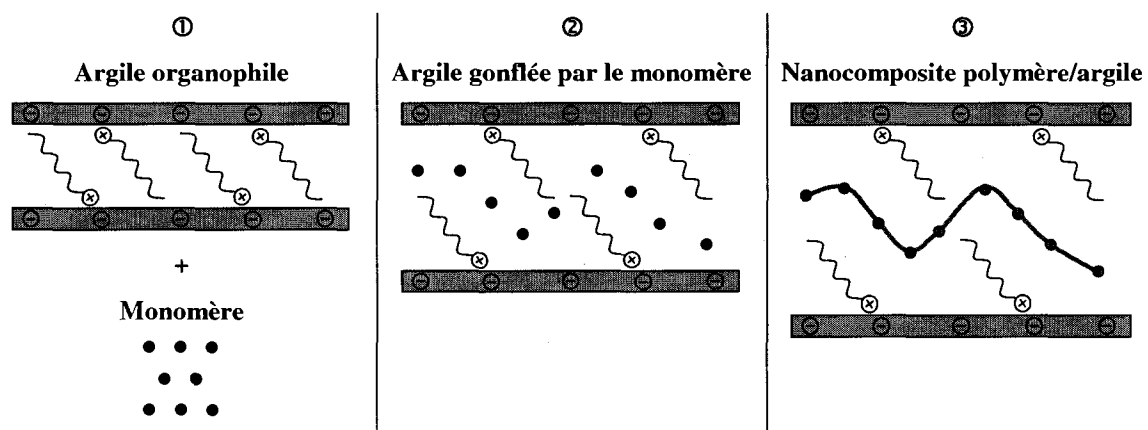


Figure 1.16. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par polymérisation in situ (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre).

#### 1.2.2.2. Intercalation en solution

Le procédé d'intercalation en solution est illustré à la Figure 1.17. L'argile est initialement dispersée dans un solvant du polymère considéré, formant une suspension colloïdale. Le polymère est ajouté à cette suspension. Les chaînes peuvent alors s'intercaler entre les feuillets. La force motrice de l'intercalation du polymère est le gain entropique apporté par la désorption des molécules de solvant, qui compense la diminution de l'entropie conformationnelle liée au confinement des chaînes de polymère (B.K.G. Theng, 1979). Le solvant est ensuite retiré, généralement par évaporation. Le procédé conduit à l'obtention de nanocomposites à haut degré d'intercalation ou exfoliés.

L'intercalation en solution a initialement été développée pour des polymères hydrosolubles (polyéthylène oxyde, acétate de polyvinyle, poly(vinylpyrrolidone), acide polyacrylique). Dans ce cas, l'intérêt principal résidait dans la possibilité d'utiliser directement une argile naturelle (non modifiée) facilement dispersable dans l'eau. Néanmoins, dans certains cas (polyéthylène oxyde, poly(vinylpyrrolidone)), une réaggrégation des feuillets a été observée, en raison de la forte interaction entre les macromolécules et le silicate. Des systèmes utilisant des solvants organiques ont également été étudiés (polycaprolactone/chloroforme, polyéthylène/xylène, etc.) (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des argiles modifiées. Il est alors possible d'obtenir des systèmes intercalés à partir de matrices faiblement polaires. Néanmoins, compte tenu de la quantité de solvant nécessaire, cette technique n'est pas applicable d'un point de vue industriel et environnemental.

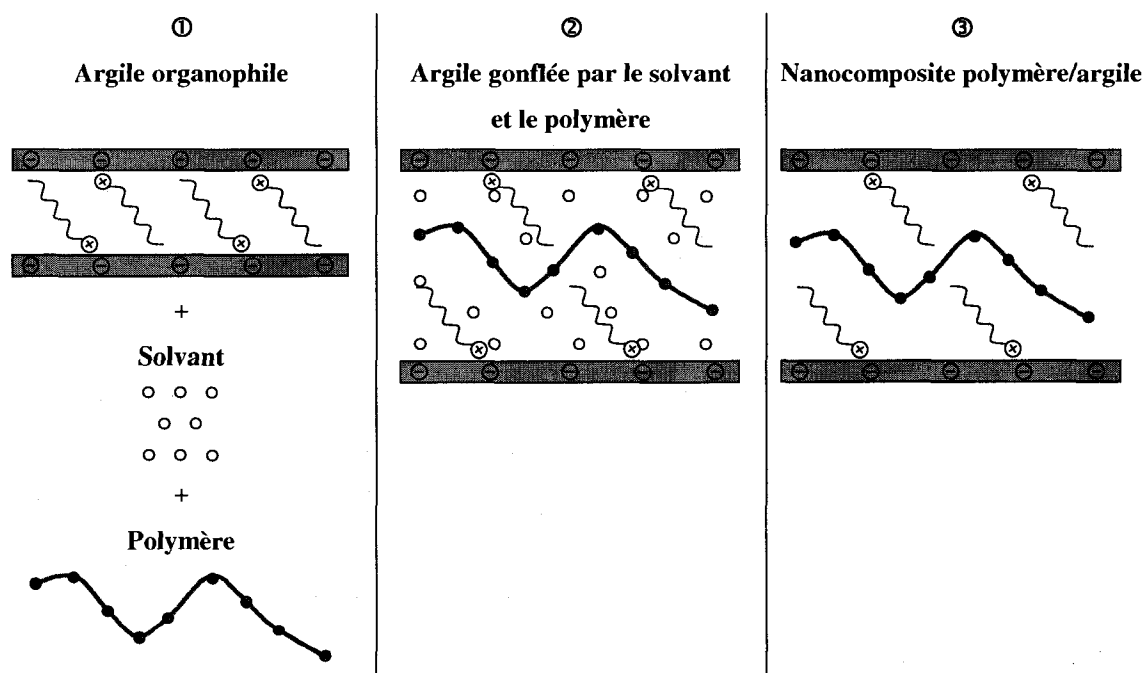


Figure 1.17. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par intercalation en solution (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre).



### 1.2.2.3. Intercalation à l'état fondu

Le procédé d'intercalation à l'état fondu est illustré à la Figure 1.18. Il implique le mélange statique ou sous cisaillement de l'argile (modifiée ou non) et du polymère au-dessus de son point de ramollissement. Si la mobilité des chaînes polymères est suffisante et si l'interaction polymère/argile est bonne, les chaînes de polymère peuvent alors s'intercaler entre les feuillets.

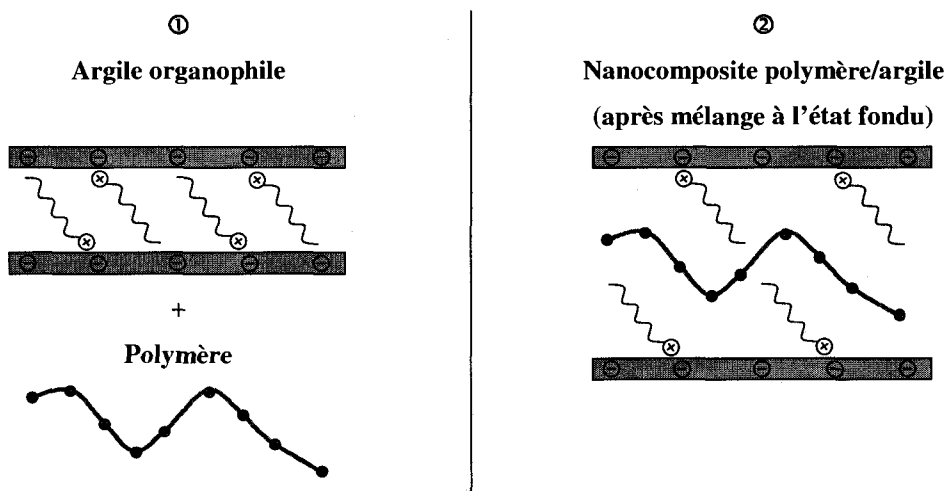


Figure 1.18. Représentation schématique de l'obtention de nanocomposites par intercalation à l'état fondu (adapté de J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre).

R.A. Vaia et E.P. Giannelis (1997a) ont montré que, thermodynamiquement, l'intercalation du polymère à l'état fondu entre les feuillets d'argile est régie par la variation d'énergie libre du système. Considérons tout d'abord la variation entropique. En raison du confinement des chaînes de polymère entre les feuillets d'argile, l'entropie du système diminue. Cette diminution est compensée par un gain en énergie conformationnelle de l'agent intercalant, résultant de l'éloignement des feuillets d'argile. Ainsi que l'illustre la Figure 1.19, la variation entropique du système est nulle au-dessous d'une distance interfoliaire critique. Au-delà de cette distance, la variation

entropique est négative, donc défavorable à l'intercalation. Comme la variation entropique est généralement faible, l'intercalation est plutôt régie par la variation enthalpique du système. L'enthalpie de mélange dépend des interactions polymère/agent intercalant, polymère/argile, et agent intercalant/argile. Les interactions polymère/agent intercalant ont lieu entre la chaîne de polymère et la partie aliphatique de l'agent intercalant : elles sont de type apolaire. Généralement, ces interactions sont moins favorables que les interactions initiales polymère/polymère et agent intercalant/intercalant. Ceci résulte en une enthalpie de mélange positive, donc défavorable à l'intercalation. Les interactions polymère/argile et agent intercalant/argile sont liées à la polarité de l'argile. Il est possible que le polymère ait plus d'affinité pour l'argile que l'agent intercalant, résultant en une contribution enthalpique négative favorable à l'intercalation. La variation d'énergie libre du système est donc fonction des interactions polymère/argile, ainsi qu'illustré à la Figure 1.20. Quatre cas peuvent se présenter :

- a) Les interactions polymère/argile sont similaires aux interactions agent intercalant/argile et la variation d'énergie libre est positive quel que soit l'espacement interfoliaire. Il n'y a donc pas de force motrice pour l'intercalation.
- b) La variation d'énergie libre est négative jusqu'à une distance interfoliaire critique et présente un minimum, indiquant que les états intercalés sont favorisés.
- c) La variation d'énergie libre est négative en tout temps et présente plusieurs minima. L'intercalation est donc favorisée. Un apport d'énergie externe (énergie mécanique, par exemple) peut permettre d'augmenter la distance de séparation des feuillets et d'aboutir à une séparation complète ou partielle des feuillets.
- d) La variation d'énergie libre est négative en tout temps et décroît avec la distance interfoliaire. L'intercalation et la séparation complète des feuillets sont donc favorables.

De plus, les résultats de R.A. Vaia et E.P. Giannelis (1997a) indiquent qu'il est non seulement nécessaire de favoriser les interactions polymère/argile, mais également de

minimiser les interactions défavorables entre l'agent intercalant et le polymère par contrôle de la densité et du type de cations organiques.

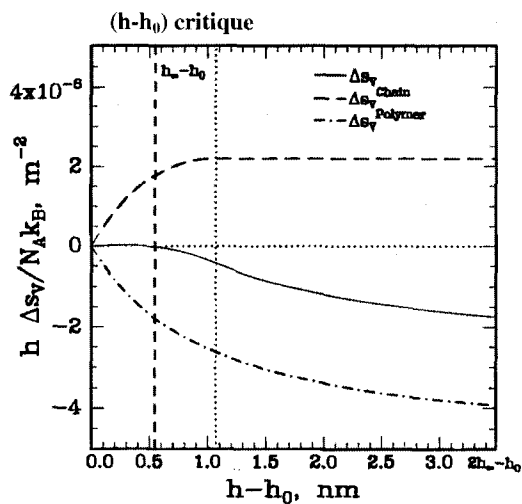


Figure 1.19. Évolution de l'entropie de mélange ( $\Delta S_v$ ) et des contributions respectives de l'agent intercalant ( $\Delta S_v^{\text{chain}}$ ) et du polymère ( $\Delta S_v^{\text{polymer}}$ ) en fonction de la distance de séparation des feuillets (R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997a).

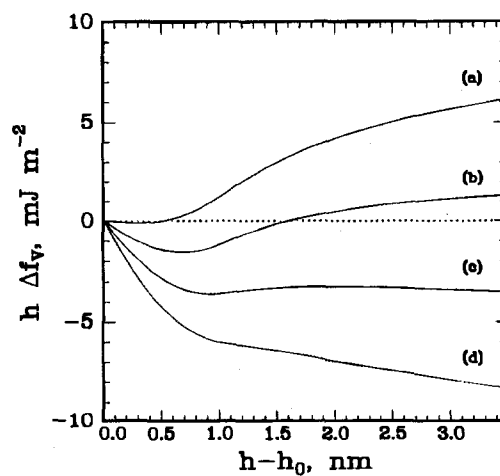


Figure 1.20. Évolution de l'énergie libre de mélange ( $\Delta f_v$ ) pour 4 situations correspondant à des niveaux d'interactions polymère/argile différents (R.A. Vaia et E.P. Giannelis, 1997a).

L'intercalation à l'état fondu présente plusieurs avantages. D'une part, elle n'affecte pas le procédé de polymérisation. D'autre part, son impact environnemental est mineur puisqu'elle ne fait intervenir aucun solvant. Enfin, elle est compatible avec la majorité des procédés de mise en œuvre des polymères, tels que l'extrusion ou l'injection. En contrepartie, son efficacité dépend du système étudié : une exfoliation partielle ou totale est observée dans le cas de matrices fortement polaires (polyamides, polyéthylène oxyde), mais pour les matrices peu polaires les morphologies obtenues sont le plus souvent de type intercalé (polystyrène, polyéthylène, polypropylène). Cependant, le polyéthylène étant un plastique de haute consommation fréquemment mis en œuvre par extrusion, c'est cette méthode que nous avons choisi de développer dans le cadre de ce travail de doctorat.

### 1.3. Élaboration des nanocomposites à matrices polyoléfines

Dans le cas de matrices apolaires ou faiblement polaires, la modification organophile de l'argile n'est généralement pas suffisante pour permettre l'exfoliation à l'état fondu. À titre d'exemple, K.H. Wang et al. (2001) ont préparé plusieurs composites LLDPE/montmorillonite modifiée au moyen d'ions diméthyl dioctadécyl ammonium pour une gamme de poids moléculaires  $M_w$  variant entre 15 000 et 180 000 g/mol. Les analyses WAXD et les observations directes de la morphologie par microscopie TEM montrent qu'une intercalation modérée a lieu, sans indication d'exfoliation. De plus, le degré d'intercalation est peu affecté par le poids moléculaire de la matrice polymère (Figure 1.21.). Ce résultat est opposé aux observations de T.D. Fornes et al. (2001) qui observent qu'une augmentation du poids moléculaire de la matrice favorise l'exfoliation dans les nanocomposites polyamide-6/montmorillonite.

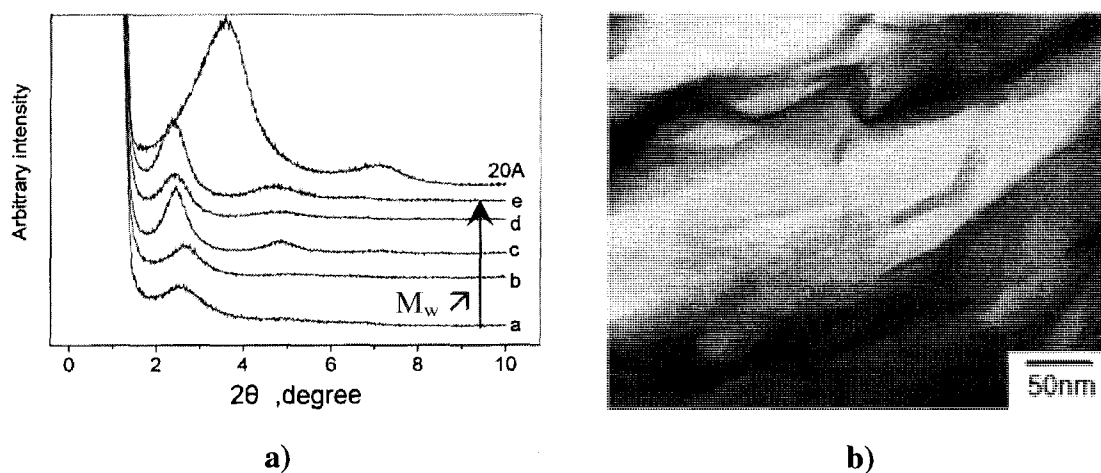


Figure 1.21. Influence du poids moléculaire de la matrice sur la dispersion dans des hybrides LLDPE/Cloisite 20A (5% wt.) : a) spectres WAXD [a- 15 000g/mol ; b- 53 000 g/mol; c- 103 000 g/mol; d- 129 000g/mol; e- 180 000 g/mol]; b) observation en microscopie TEM pour  $M_w=129\ 000\text{g/mol}$  (K.H. Wang et al., 2001).

L'obtention de nanocomposites à matrice polyoléfine hautement intercalés, partiellement exfoliés ou exfoliés nécessite donc l'utilisation de techniques particulières, dont la plus courante consiste à compatibiliser le système à l'aide de polyoléfines modifiées comportant des greffons polaires.

### **1.3.1. Compatibilisation à l'aide de polyoléfines greffées**

#### 1.3.1.1. Effet des caractéristiques du compatibilisant

##### a) Nature et taux de greffage du compatibilisant :

Historiquement, la première voie de compatibilisation des nanocomposites polyoléfine/montmorillonite a consisté à introduire dans le mélange une fraction de polyoléfines comportant des greffons polaires. M. Kato et al. (1997) ont étudié des nanocomposites de polypropylène fonctionnalisé et de montmorillonite modifiée par des ions octadécylammonium. Les fonctionnalités polaires sélectionnées étaient des greffons anhydride maléique (MAH) ou hydroxyle (OH). Les analyses WAXD montrent que la modification chimique de la matrice polypropylène permet d'agir sur la dispersion de l'argile (Tableau 1.7). L'utilisation d'une matrice comportant un taux de greffage faible ne produit pas de déplacement significatif du pic de diffraction : le composite obtenu est conventionnel et non intercalé. En revanche, pour un taux de greffage important, les auteurs observent une nette expansion de la distance interfoliaire, quelle que soit la nature du greffage. Cette étude montre donc que les caractéristiques du greffage de la matrice (et en particulier la concentration des greffons) conditionnent la structure du nanocomposite.

Matrice				
Nature	M <sub>w</sub> (g/mol)	Acidité/nombre OH (mg KOH/g)	Argile (%wt.)	d <sub>001</sub> (Å)
-	-	-	100	21
PP-g-MAH	30 000	52	50	38
PP-g-MAH	12 000	7	50	23
PP-g-OH	20 000	54	50	43

Tableau 1.7. Influence de la nature et du taux de greffage sur le degré d'intercalation de nanocomposites PP/montmorillonite (adapté de M. Kato et al., 1997).

K.H. Wang et al. (2001) ont analysé l'influence du taux de greffage de la matrice sur la dispersion dans des nanocomposites LLDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée. Ils ont montré qu'une exfoliation significative a lieu lorsque le taux de greffage est supérieur à 0.1%wt (Figure 1.22).

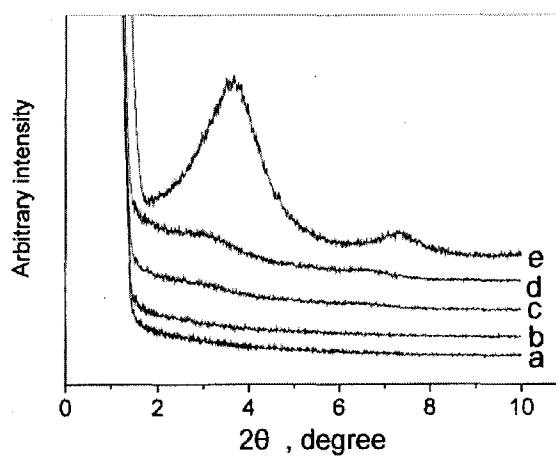


Figure 1.22. Influence du taux de greffage sur la dispersion dans les nanocomposites LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (5%wt.) [a- 0.29%wt.; b- 0.22%wt.; c- 0.11%wt.; d- 0.07%wt.; e- Cloisite 20A] (K.H. Wang et al., 2001).

À la suite des travaux de M. Kato et al. (1997), de nombreux auteurs ont utilisé des polyoléfines greffées anhydride maléique comme agents de compatibilisation. Cependant, le mécanisme de compatibilisation des systèmes polyoléfines/montmorillonite à l'aide de polyoléfines modifiées chimiquement demeure encore mal compris. Pour M. Kato et al. (1997), l'intercalation du polypropylène modifié au sein de la montmorillonite est initiée par les greffons polaires qui s'adsorbent sur la surface hydrophile de l'argile. Les segments hydrophobes de la chaîne polymère sont par la suite entraînés dans les galeries, ce qui conduit à une expansion de la distance interfoliaire (Figure 1.23). Dans le cas particulier de greffons anhydride maléique, M.-J. Dumont et al. (2006) proposent une réaction additionnelle entre l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles présents en surface des feuillets de montmorillonite, conduisant à la formation d'une liaison covalente carbonyle entre le feuillet et le compatibilisant (Figure 1.243). Néanmoins, leur hypothèse n'est supportée par aucune analyse chimique complémentaire. Finalement, L. Szazdi et al. (2005) ont montré par spectroscopie infra-rouge que les greffons anhydride maléique du polypropylène peuvent réagir avec le surfactant utilisé pour la modification organophile de la montmorillonite si le cation organique contient des atomes d'hydrogène labiles. Le spectre infra-rouge d'un mélange PP-g-MAH/chlorure d'hexadécyl ammonium comporte en effet des bandes d'absorption caractéristiques de liaisons amides qui n'apparaissent pas sur les spectres respectifs du PP-g-MAH et du chlorure d'hexadécyl ammonium, indiquant l'occurrence d'une réaction entre le PP-g-MAH et le surfactant (Figure 1.25)



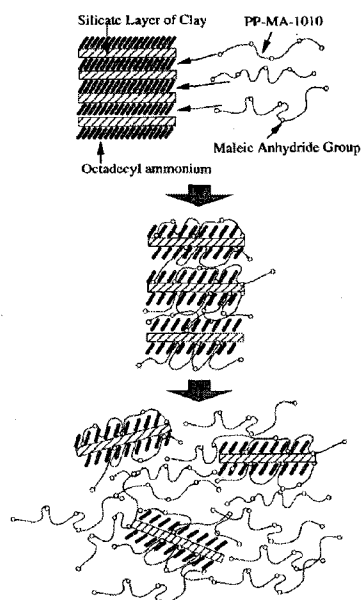


Figure 1.23. Représentation schématique du mécanisme d'intercalation du polypropylène greffé anhydride maléique au sein de la montmorillonite (M. Kato et al., 1997).

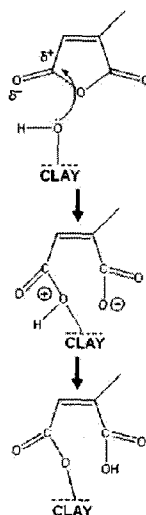


Figure 1.24. Mécanisme proposé pour la réaction du polypropylène greffé anhydride maléique avec la montmorillonite (M.-J. Dumont et al., 2006).

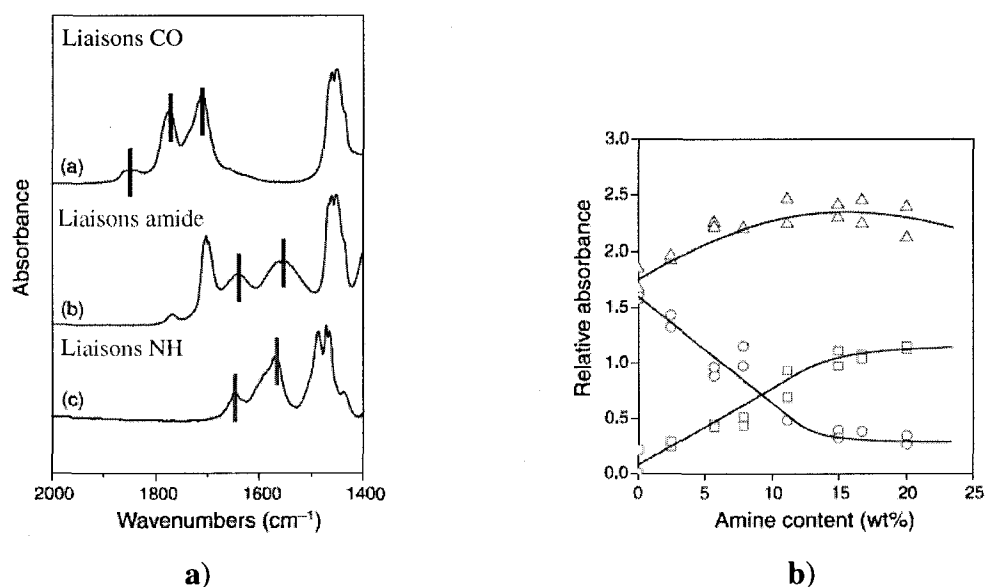


Figure 1.25. Mise en évidence d'une possible réaction entre les greffons anhydride maléique du polypropylène et le surfactant : a) spectres infra-rouge [a- PP-g-MAH; c- chlorure d'hexadécyl ammonium; b-PP-g-MAH/chlorure d'hexadécyl ammonium (20%wt.)]; b) analyse quantitative [(O) anhydride maléique; (□) amide; (Δ) carbonyle (adapté de L. Szazdi et al., 2005).

b) Poids moléculaire du compatibilisant :

N. Hasegawa et A. Usuki (2004) ont analysé l'influence du poids moléculaire de la matrice sur l'état de dispersion de l'argile dans des nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite modifiée au moyen d'ions octadécyl ammonium. Les analyses WAXD et les observations TEM montrent un bon niveau d'exfoliation et une dispersion homogène des plaquettes de montmorillonite pour les nanocomposites dont la matrice possède un poids moléculaire élevé, et ce indépendamment du taux de greffage. En revanche, des agrégats et une dispersion peu homogène sont observés dans le cas de matrices à bas poids moléculaire (<30 000g/mol) (Figure 1.265). N. Hasegawa et A. Usuki (2004) en concluent que la faible viscosité de ces matrices ne permet pas

d'exercer une contrainte de cisaillement suffisante pour séparer les feuillets de montmorillonite durant le mélange à l'état fondu. Ces résultats rejoignent l'étude effectuée par Y. Wang et al. (2004a, 2004b) dans le cas de systèmes PP/PP-g-MAH/montmorillonite modifiée au moyen d'ions octadécyl ammonium. Y. Wang et al. (2004a, 2004b) montrent en effet que les compatibilisants à haut poids moléculaire ( $>100\ 000\text{g/mol}$ ) et taux de greffage modéré ( $0.5\%\text{wt.}-1.0\%\text{wt.}$ ) permettent d'obtenir des structures semi-exfoliées, alors que les compatibilisants à faible poids moléculaire ( $<10\ 000\text{g/mol}$ ) conduisent à des structures agglomérées, et ce même pour des taux de greffage importants.

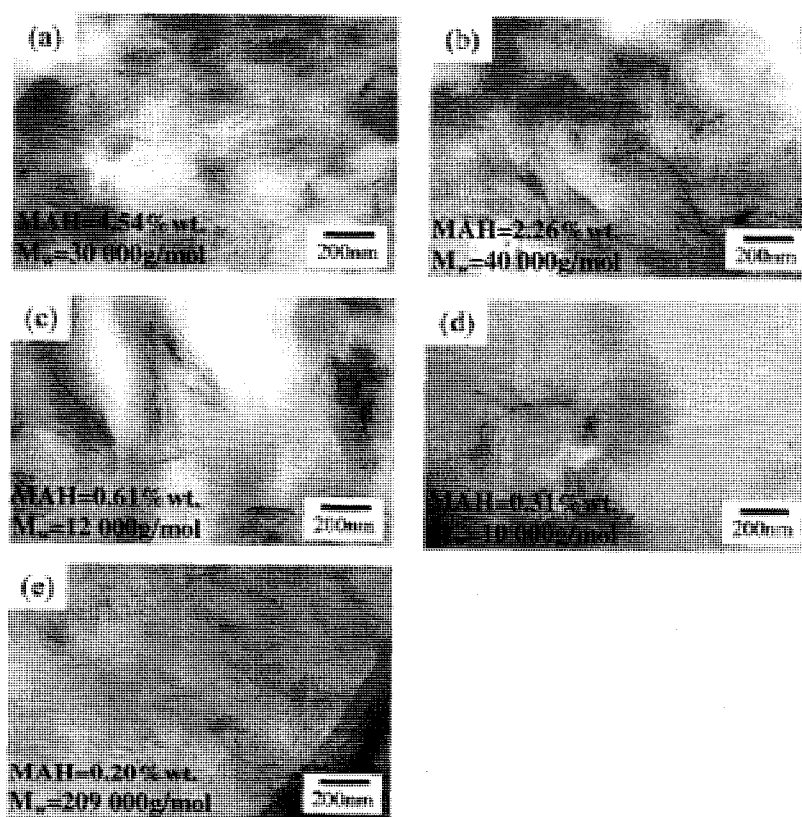


Figure 1.26. Influence du poids moléculaire sur la dispersion dans des nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite modifiée au moyen d'ions octadécyl ammonium (adapté de N. Hasegawa et A. Usuki, 2004).

Des tendances inverses ont été observées par F. Perrin-Sarazin et al. (2005), qui ont analysé des systèmes PP/PP-g-MAH/montmorillonite modifiée. Leurs travaux confirment qu'à l'échelle nanométrique, le degré d'intercalation et la densité de particules délaminées (tactoïdes composés de 3 feuillets ou moins) sont plus importants lorsque le poids moléculaire du compatibilisant est élevé. En revanche, les observations réalisées en microscopie SEM montrent que lorsque le poids moléculaire du compatibilisant est élevé, la micro-dispersion est peu uniforme et le nombre de micro-particules est important. Les auteurs concluent que les compatibilisants de faible poids moléculaire s'insèrent facilement dans les galeries interfoliaires en raison de leur mobilité. Ils peuvent donc uniformément intercaler l'argile. En contrepartie, le niveau d'intercalation demeure bas en raison de la faible longueur des chaînes. Dans le cas de compatibilisants à haut poids moléculaire, l'encombrement stérique rend la pénétration de l'espace interfoliaire difficile, conduisant à une intercalation non uniforme. Cependant, lorsque les chaînes parviennent à s'insérer dans les galeries, le niveau d'intercalation résultant est élevé (Figure 1.27).

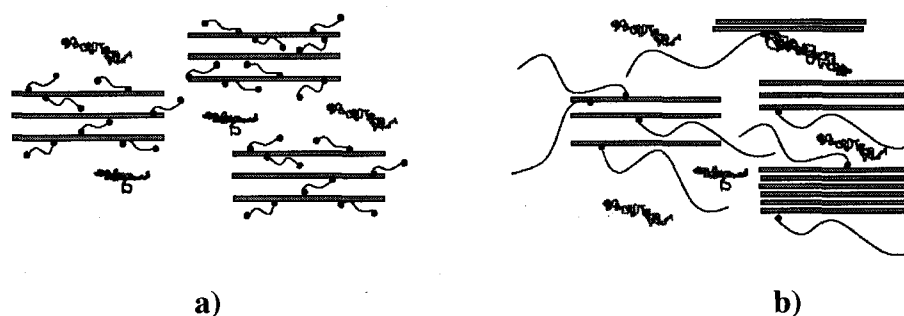


Figure 1.27. Effet du poids moléculaire du compatibilisant sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/montmorillonite : a) faible poids moléculaire; b) poids moléculaire élevé (adapté de F. Perrin-Sarazin et al., 2005).

Pour M. Bousmina (2006), l'exfoliation résulte d'une combinaison entre la diffusion du polymère dans l'espace interfoliaire, favorisée pour les faibles poids moléculaires, et des

contraintes mécaniques exercées sur les feuillets (phénomène de 'peeling' également évoqué par H.R. Dennis et al. (2001)), plus importantes pour les poids moléculaires élevés. M. Bousmina (2006) conclut que le poids moléculaire de la matrice devrait donc être modéré.

Mentionnons pour conclure que le poids moléculaire de l'agent de compatibilisation et la concentration de greffons polaires peuvent affecter sa miscibilité avec la matrice polyoléfine pure, et donc la dispersion de l'argile dans le polymère. De plus, la répartition des greffons polaires le long des chaînes de l'agent de compatibilisation (souvent inconnue) peut également influencer l'état final de dispersion.

c) Concentration du compatibilisant :

À la lecture de la section précédente, on pressent que les concentrations relatives du compatibilisant et de l'argile jouent un rôle capital sur l'état de dispersion. Y. Wang et al. (2004a) ont analysé l'influence du ratio compatibilisant : argile pour des nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite modifiée octadécyl ammonium. Dans le cadre de cette étude, le PP-g-MAH sélectionné a un poids moléculaire élevé (330 000g/mol) et un taux de greffage modéré (0.5%wt.). Les analyses WAXD montrent une disparition significative du pic de diffraction de l'argile à partir de ratios de l'ordre de 3 :1 (Figure 1.28). Ce résultat est en accord avec les travaux de M. Kato et al. (1997), qui obtiennent une exfoliation partielle des systèmes PP-g-MAH/montmorillonite à partir d'un ratio 2 :1, et une exfoliation complète à partir d'un ratio 3 :1.

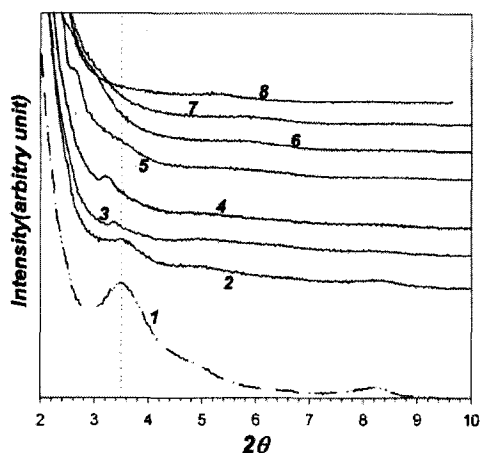


Figure 1.28. Effet du ratio compatibilisant : argile ( $\alpha$ ) sur la dispersion dans les nanocomposites PP-g-MAH/Nanomer I.30.P [1-Nanomer I.30P; 2-  $\alpha=1$ ; 3-  $\alpha=2$ ; 4-  $\alpha=3$ ; 5-  $\alpha=4$ ; 6-  $\alpha=6$ ; 7-  $\alpha=8$ ; 8-  $\alpha=10$ ] (adapté de Y. Wang et al., 2004a).

#### 1.3.1.2. Effet des conditions opératoires

##### a) Procédé de mise en œuvre : généralités

H.R. Dennis et al. (2001) ont étudié l'effet du procédé de mise en œuvre sur la dispersion de l'argile dans des nanocomposites PA-6/montmorillonite modifiée. Ils ont montré qu'une bonne dispersion ne peut être obtenue qu'en extrusion bi-vis, les configurations contra-rotatives interpénétrées conduisant aux structures les plus délaminées (Figure 1.29). De plus, selon H.R. Dennis et al. (2001), les meilleurs niveaux d'intercalation/exfoliation sont obtenus pour des cisaillements modérés. De la même manière, S. Tanoue et al. (2005) observent que les propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice PS mis en forme par extrusion bi-vis co-rotatives sont meilleures pour les cisaillements faibles que pour les cisaillements forts.

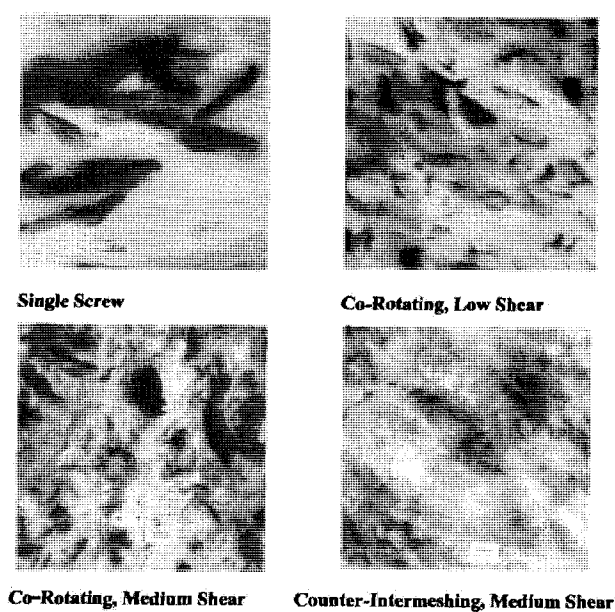


Figure 1.29. Influence du procédé de mise en forme sur la dispersion dans les nanocomposites PA-6/Cloisite 15A (H.R. Dennis et al., 2001).

Ainsi que mentionné précédemment, M. Bousmina (2006) considère que l'exfoliation résulte d'une combinaison entre la diffusion du polymère dans l'espace interfoliaire et les contraintes mécaniques exercées sur les feuillets. Il recommande de travailler dans des conditions de cisaillement modéré et d'allouer des temps de mélange importants, afin de favoriser les phénomènes diffusifs. Cette hypothèse est corroborée par les résultats expérimentaux de H.R. Dennis et al. (2001) et L. Zhu et M. Xanthos (2004) qui rapportent une augmentation des niveaux d'intercalation/exfoliation avec le temps de résidence, respectivement dans les cas de nanocomposites à matrices polyamide et polypropylène. Cependant, pour S. Tanoue et al. (2005), les temps de résidence trop longs favorisent la dégradation thermique de l'agent intercalant, entraînant une perte des propriétés mécaniques (Figure 1.30).

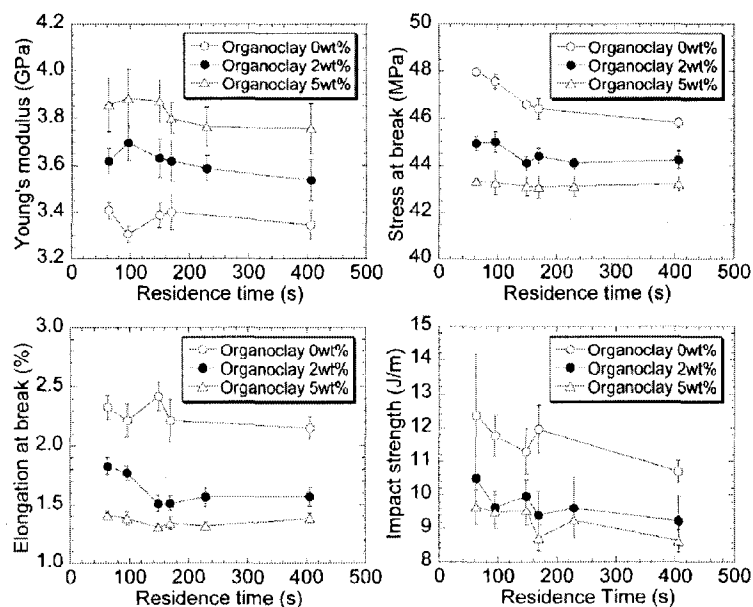


Figure 1.30. Influence du temps de résidence sur les propriétés mécaniques de nanocomposites PS/Cloisite 10A (S. Tanoue et al., 2005).

Finalement, W. Lertwilmonun et B. Vergnes (2006) ont analysé l'effet du débit ( $Q$ ) et de la vitesse de rotation des vis ( $N$ ) sur la dispersion de l'argile dans des nanocomposites PP/PP-g-MAH/montmorillonite modifiée au moyen d'ions diméthyl dicotadécyl ammonium. Les nanocomposites sont préparés par mélange direct des composants à l'alimentation principale d'une extrudeuse bi-vis co-rotative. W. Lertwilmonun et B. Vergnes (2006) montrent que le niveau d'intercalation/exfoliation, mis en évidence par microscopie TEM et par mesure de la contrainte seuil à l'état fondu<sup>3</sup>, est d'autant plus important que le ratio  $Q/N$  est faible (Figure 1.31). Un bon niveau de dispersion à l'échelle nanométrique impliquerait donc de travailler à faible débit et à vitesse de rotation des vis élevées. Les auteurs concluent que le niveau de délamination des

<sup>3</sup> Selon W. Lertwilmonun et B. Vergnes (2006), la contrainte seuil à l'état fondu est caractéristique de l'état de dispersion de l'argile dans le nanocomposite, une contrainte seuil élevée traduisant un niveau d'exfoliation élevé.



feuillet est étroitement lié à la déformation totale imposée au fluide, qui est proportionnelle au ratio  $Q/N$ .

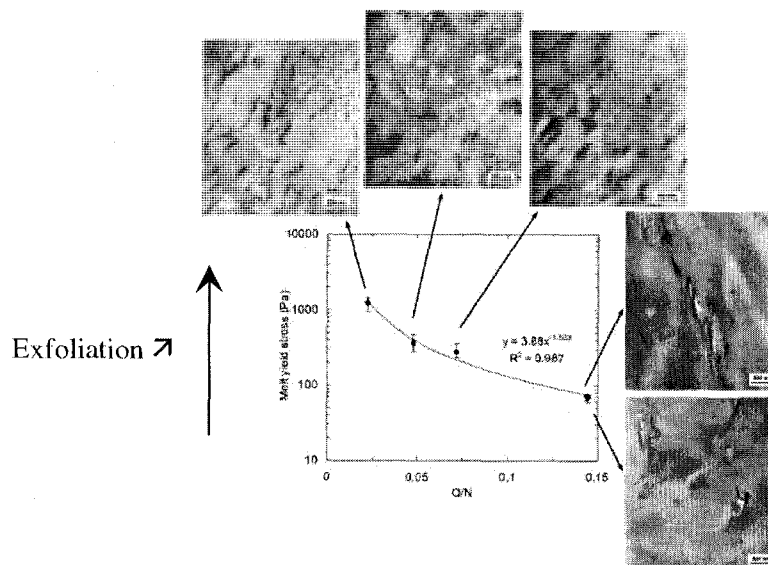


Figure 1.31. Influence du ratio  $Q/N$  sur la dispersion de l'argile dans des nanocomposites PP/PP-g-MAH/Cloisite 15A (80/15/5 %wt.) (W. Lertwilmonun et B. Vergnes, 2006).

#### b) Influence de la séquence d'extrusion :

Classiquement, la préparation de nanocomposites à matrice polyoléfine est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, un mélange maître compatibilisant/montmorillonite est préparé. Ce mélange maître est ensuite dilué avec la polyoléfine de base afin d'atteindre la concentration d'argile désirée. L'un des défis industriels actuels consiste à obtenir une bonne dispersion de l'argile en n'effectuant qu'une seule étape d'extrusion. Cette expérience a été tentée par Y. Wang et al. (2004b), qui ont étudié l'influence de la séquence de remplissage en extrudeuse bi-vis co-rotative sur la qualité de la dispersion de mélanges PP/PP-g-MAH/montmorillonite modifiée octadécyl ammonium. Trois séquences ont été testées :

- Séquence 1 : alimentation en PP au niveau de la trémie; addition subséquente d'un mélange de granules de PP-g-MAH et de montmorillonite organophile.
- Séquence 2 : alimentation d'un mélange de granules de PP-g-MAH et montmorillonite organophile au niveau de la trémie; addition subséquente du PP.
- Séquence 3 (référence) : alimentation d'un mélange de granules de PP et de granules d'un mélange maître PP-g-MAH/montmorillonite organophile au niveau de la trémie.

La structure des nanocomposites obtenus a été déterminée en couplant les analyses WAXD aux observations TEM. Les résultats montrent que la séquence 2 conduit à une qualité de dispersion supérieure à celle de la séquence 1 (Figures 1.32 et 1.33). Y. Wang et al. (2004b) expliquent ce résultat par l'augmentation du temps de contact entre le compatibilisant et la montmorillonite, favorisant le mouillage des plaquettes d'argile par le compatibilisant. La qualité de la dispersion obtenue avec la séquence 2 est comparable à celle obtenue avec la séquence 3 classiquement utilisée.

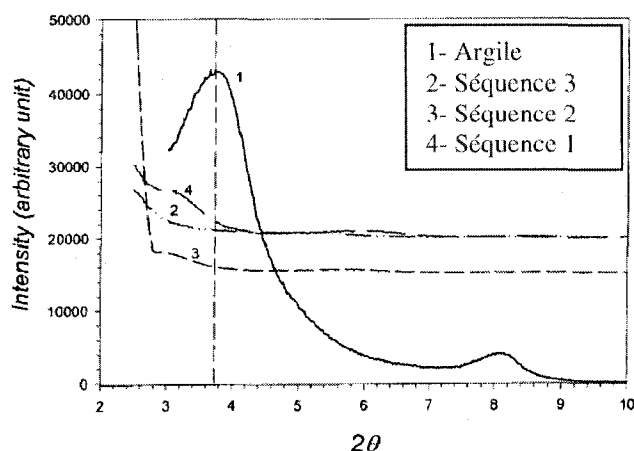


Figure 1.32. Influence de la séquence d'extrusion sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/Nanomer I30P (80/15/5 %wt.) (Y. Wang, 2004b).

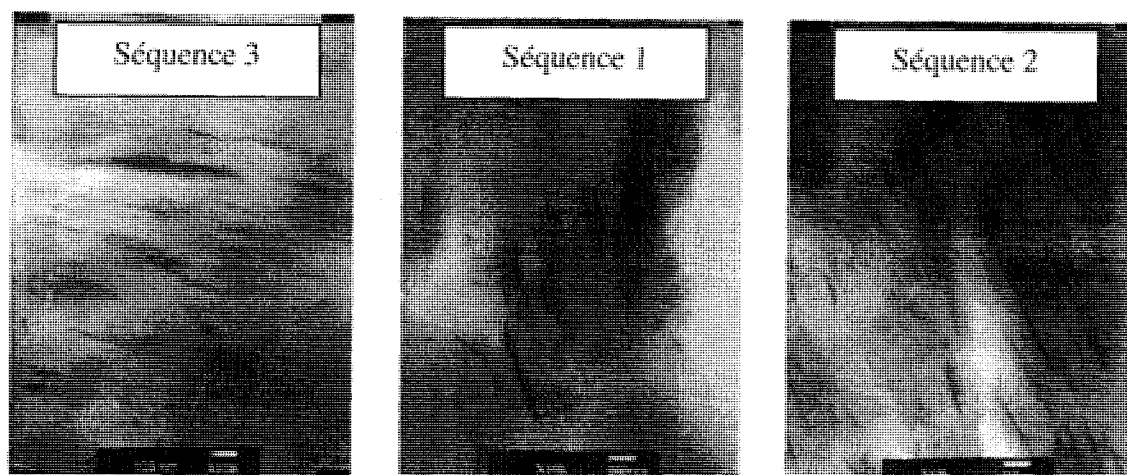


Figure 1.33. Influence de la séquence d'extrusion sur la dispersion dans les nanocomposites PP/PP-g-MAH/Nanomer I30P (80/15/5 %wt.) (adapté de Y. Wang, 2004b).

### 1.3.2. Autres voies de compatibilisation

Les techniques de compatibilisation des systèmes polyoléfine/montmorillonite à l'aide de polyoléfines greffées sont actuellement les plus attractives, compte tenu de la large gamme de polyoléfines greffées disponibles commercialement et de la simplicité du procédé. Cependant, ces techniques ne dispensent pas de l'utilisation d'argiles organophiles.

Z.M. Wang et al. (2003) ont montré qu'il était possible d'obtenir l'exfoliation complète d'une montmorillonite naturelle dans un polypropylène comportant des terminaisons ammonium (PP-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Les auteurs ont mélangé physiquement l'argile et le polymère à l'état solide, et le nanocomposite a ensuite été obtenu par intercalation statique à l'état fondu. Le spectre WAXD résultant ne montre aucun pic de diffraction de l'argile (Figure 1.34). Le nanocomposite PP-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/montmorillonite a ensuite été mélangé à l'état fondu

avec un homopolymère PP dans un ratio 1:1. De la même manière, aucun pic de réflexion n'est observé en XRD pour ce mélange. Les observations en microscopie TEM révèlent une exfoliation partielle des feuillets de montmorillonite (Figure 1.35). Cette approche est extrêmement intéressante puisqu'elle implique l'utilisation d'argile naturelle non modifiée. Ceci permet non seulement d'éliminer les coûts liés au surfactant et au procédé d'échange cationique, mais aussi de contourner la problématique de la dégradation thermique des argiles organophiles lors de la mise en œuvre. La principale difficulté réside cependant dans la fonctionnalisation des fins de chaînes, qui nécessite une modification du procédé de polymérisation (Y. Dong et al., 2002).

En conclusion, il est possible d'envisager d'autres voies de compatibilisation à l'état fondu que la compatibilisation classique au moyen de polyoléfines greffées. Cependant, ces techniques sont marginales, et leur complexité ne garantit pas un gain économique. De ce fait, dans le cadre de ce travail de doctorat, nous avons choisi de compatibiliser nos systèmes au moyen de polyoléfines greffées.

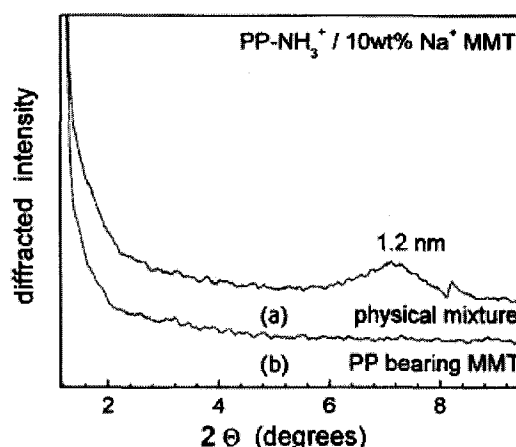


Figure 1.34. Diffractogrammes obtenus pour : a) un mélange physique PP-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/Cloisite Na<sup>+</sup> (10%wt.); b) un nanocomposite PP-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/Cloisite Na<sup>+</sup> (10%wt.) obtenu après intercalation statique à l'état fondu (Z.M. Wang et al., 2003).

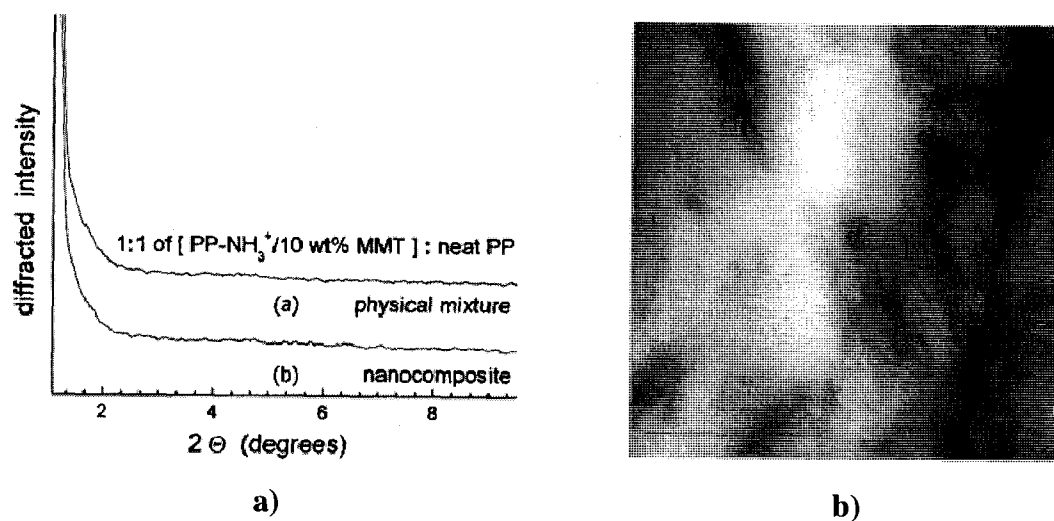


Figure 1.35. Caractérisation de nanocomposites PP/[PP-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>/Cloisite Na<sup>+</sup> (10%wt.)] (ratio 1:1): a) diffractogrammes; b) observation du nanocomposite en microscopie TEM (Z.M. Wang et al., 2003).

## **1.4. Nanocomposites polyoléfine/montmorillonite : propriétés**

L'objectif de ce paragraphe consiste à présenter succinctement les propriétés des nanocomposites polyoléfine/montmorillonite. Le comportement thermique, les propriétés mécaniques, la perméabilité aux gaz et les propriétés optiques de ces matériaux seront traités. Nous nous concentrerons principalement sur les nanocomposites à matrice polyéthylène, mais nous aborderons également le cas d'autres types de matrices.

### **1.4.1. Propriétés thermiques**

#### **1.4.1.1. Cristallisation**

Plusieurs propriétés macroscopiques des polymères semi-cristallins, dont notamment les propriétés mécaniques et les propriétés barrières, sont étroitement liées à la structure cristalline et au taux de cristallinité. Cependant, les travaux concernant l'influence de la montmorillonite sur la cristallisation des polymères sont contradictoires. Théoriquement, la présence de nanoparticules dispersées à l'échelle nanométrique devrait favoriser une nucléation hétérogène, conduisant à une augmentation de la vitesse de cristallisation, à une diminution de la température de cristallisation, et possiblement à une diminution de la taille des cristaux. En pratique, les résultats obtenus semblent dépendre de la nature de la matrice et de l'argile, de la concentration de l'argile et de l'état de dispersion de l'argile.

T.G. Gopakumar et al. (2002) ont étudié l'effet de la concentration et de la dispersion de la montmorillonite pour des nanocomposites intercalés HDPE/montmorillonite modifiée et des nanocomposites exfoliés HDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée. Dans les deux cas, ils rapportent une augmentation de la température de cristallisation avec la

concentration d'argile, et concluent que l'argile joue le rôle d'un agent nucléant. Ils observent de plus une diminution significative du taux de cristallinité avec la concentration d'argile, et expliquent ce phénomène par une diminution de la mobilité des chaînes liée à la présence de l'argile. Des résultats similaires en termes d'évolution de la température de cristallisation et du taux de cristallinité sont observés par K.H. Wang et al. (2002) pour des nanocomposites exfoliés LLDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée. De la même manière, G. Liang et al. (2004) rapportent une diminution de la cristallinité avec la concentration d'argile pour des nanocomposites semi-exfoliés HDPE/PE-g-MAH/montmorillonite modifiée. En revanche, dans le cas de nanocomposites intercalés LLDPE/montmorillonite modifiée, R.W. Truss et A.C. Lee (2003) n'enregistrent aucune variation significative de la température de cristallisation ou du taux de cristallinité. Des résultats similaires sont rapportés par J. Morawiec et al. (2005) pour des nanocomposites intercalés LDPE/montmorillonite modifiée et des nanocomposites semi-exfoliés LDPE/LDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée.

En ce qui concerne les matrices PP, les données varient également. W. Xu et al. (2001) et A. Pozsgay et al. (2002) ont rapporté une augmentation de la température de cristallisation avec la concentration de montmorillonite pour des systèmes PP/montmorillonite modifiée. M. Modesti et al. (2006) enregistrent non seulement une augmentation significative de la température de cristallisation, mais aussi une augmentation du taux de cristallinité pour des nanocomposites intercalés PP/montmorillonite modifiée. En revanche, ils n'observent que peu de variations par rapport à la matrice dans le cas de nanocomposites exfoliés PP-g-MAH/montmorillonite modifiée. F. Perrin-Sarazin et al. (2005) rapportent une augmentation de la température de cristallisation et une diminution du taux de cristallinité pour des nanocomposites intercalés PP/montmorillonite modifiée. Dans le cas de nanocomposites semi-exfoliés PP/PP-g-MAH/montmorillonite modifiée, la température de cristallisation décroît par rapport à la matrice PP. Les auteurs attribuent ce phénomène particulier à des interactions spécifiques entre les chaînes greffées -MAH et l'argile, entravant le

processus normal de cristallisation en limitant la mobilité des chaînes. Pour tous les systèmes considérés, F. Perrin-Sarazin et al. (2005) observent une diminution du degré de cristallinité et une diminution de la taille moyenne des sphérolites par rapport à la matrice PP (Figure 1.36). C. Deshmane et al. (2007) rapportent également une diminution drastique de la taille des sphérolites pour des nanocomposites intercalés PP/montmorillonite modifiée ayant subi une cristallisation isotherme (Figure 1.37).

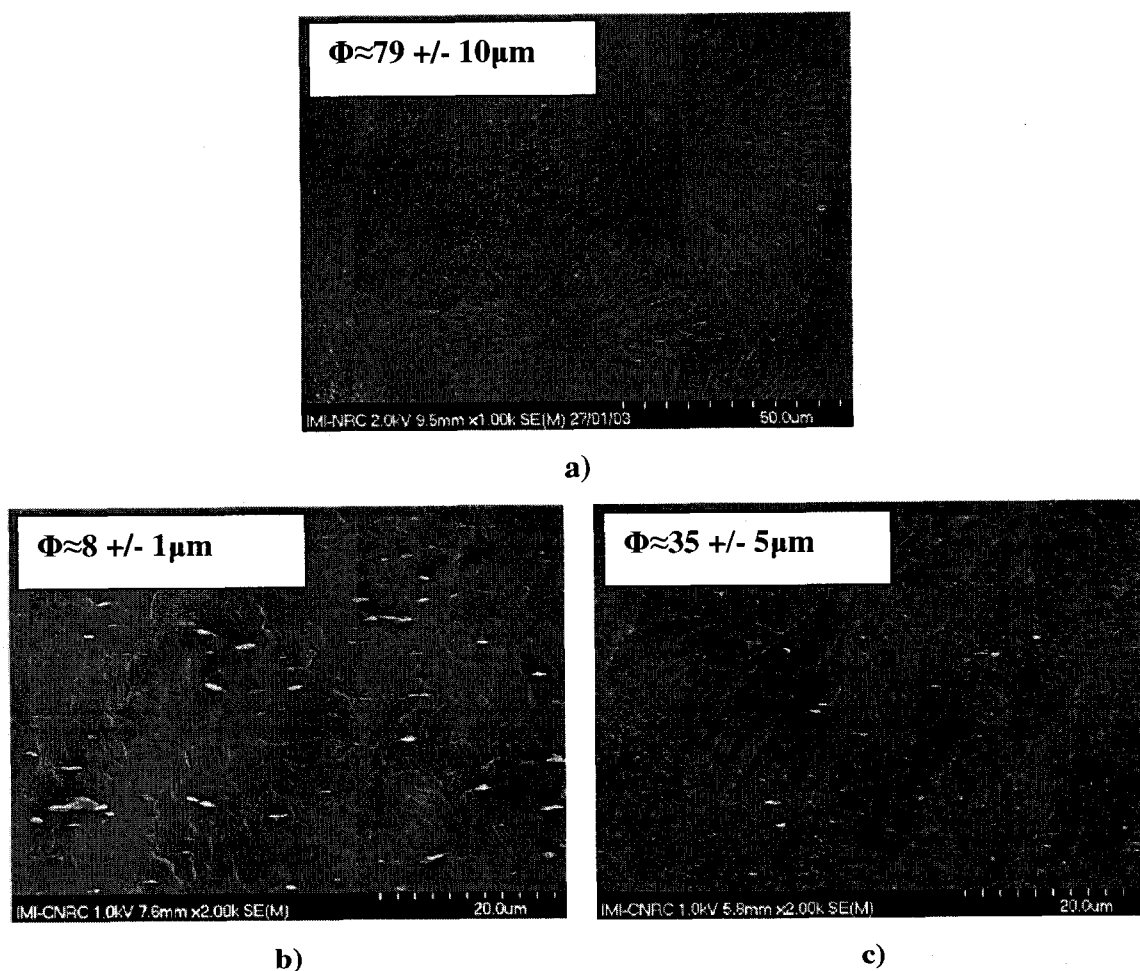


Figure 1.36. Observation de sphérolites en microscopie SEM : a) PP; b) PP/Cloisite 15A; c) PP/PP-g-MAH/Cloisite 15A (adapté de F. Perrin-Sarazin et al., 2005).



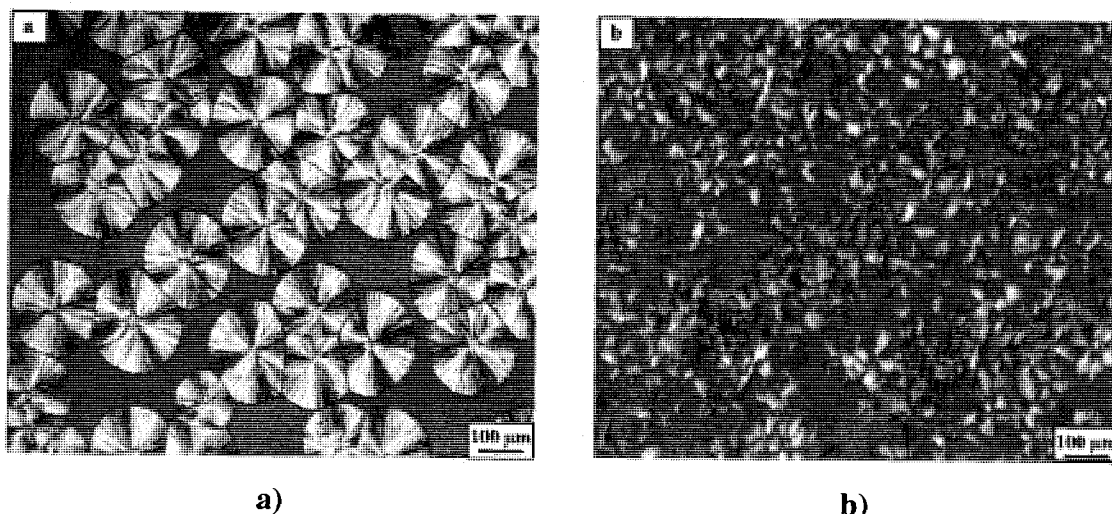


Figure 1.37. Observation en microscopie optique de sphérolites obtenues après cristallisation isotherme à 150°C : a) PP; b) PP/Nanomer I44.P (4%wt.) (adapté de C. Deshmane et al., 2007).

À titre indicatif, mentionnons aussi que pour des systèmes plus polaires, tels que les nanocomposites polyamide/montmorillonite modifiée (E. Devaux et al., 2002; B. Mu et al., 2007) et polyéthylène téréphtalate/montmorillonite (C.F. Ou et al., 2003; C.I.W. Calcagno et al., 2007), les études montrent généralement une augmentation de la température de cristallisation avec la concentration d'argile, et ce quel que soit l'état de dispersion de l'argile (microcomposite ou nanocomposite).

#### 1.4.1.2. Stabilité thermique et propriétés de retard au feu

De nombreux auteurs ont rapporté une augmentation de la stabilité thermique et une amélioration de la résistance au feu pour les polymères chargés de montmorillonite. Ces propriétés particulières sont généralement attribuées à : i) la formation d'une couche de silicates en surface du matériau, isolant le polymère de la source de chaleur et freinant le transport de masse des espèces dégradées (M. Alexandre et P. Dubois, 2000; S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003), et ii) en atmosphère oxydante, l'effet barrière résultant de la

dispersion des silicates à l'échelle nanométrique, freinant la diffusion des espèces oxydantes à l'intérieur du matériau (J. Morawiec et al., 2005).

En pratique, la stabilité thermique des nanocomposites à matrice polymère est généralement évaluée par TGA sous atmosphère inerte ou oxydante. M. Modesti et al. (2006) ont analysé la décomposition thermique de nanocomposites intercalés PP/montmorillonite modifiée et de nanocomposites exfoliés PP-g-MAH/montmorillonite modifiée sous atmosphère inerte (azote) et sous atmosphère oxydante (air). Pour les deux types de systèmes, la stabilité thermique augmente avec la concentration d'argile. De plus, l'amélioration de stabilité thermique est nettement plus prononcée en atmosphère oxydante qu'en atmosphère inerte. Dans l'air, et pour une concentration de 5%wt., la température pour une perte de masse de 20%wt. ( $T_{d20\%}$ ) augmente de 30°C par rapport à la matrice pour les nanocomposites non compatibilisés, et de 60°C pour les nanocomposites compatibilisés. Les auteurs ont également tenté d'évaluer l'effet du degré d'intercalation/exfoliation sur la stabilité thermique des nanocomposites produits en variant les conditions de mise en œuvre. Cependant, ils n'observent aucune différence significative. Pour des nanocomposites intercalés LDPE/montmorillonite modifiée et des nanocomposites semi-exfoliés LDPE/LDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée, J. Morawiec et al. (2005) rapportent également une augmentation de la stabilité thermique en atmosphère oxydante. En revanche, en atmosphère inerte, la décomposition thermique des nanocomposites demeure très proche de celle de la matrice (Figure 1.38).

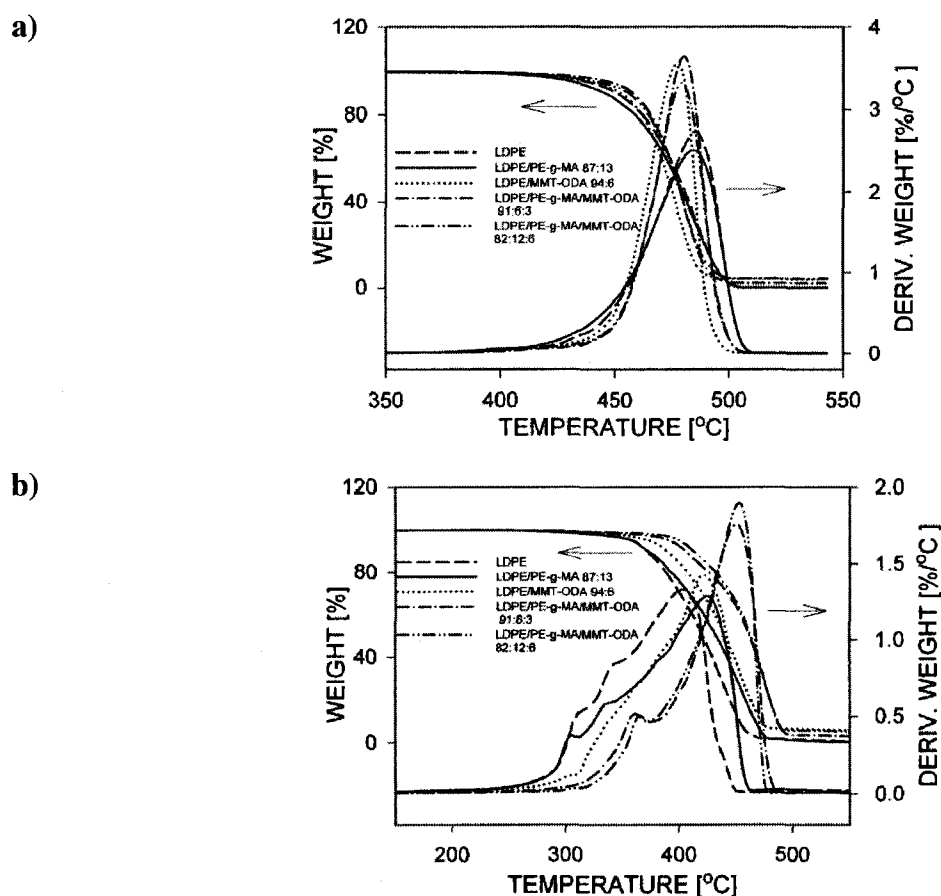


Figure 1.38. Influence de l'argile sur la stabilité thermique de nanocomposites LDPE/Nanomer I30.P et LDPE/LDPE-g-MAH/Nanomer I30.P: a) atmosphère inerte; b) atmosphère oxydante (adapté de J. Morawiec et al., 2005).

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'utilisation des polymères pour de nombreuses applications, dont notamment le domaine de la construction. Or, l'addition d'ignifugeants entraîne un surcoût significatif des matériaux et est de plus soumise à des réglementations environnementales sévères. Pour cette raison, de nombreux programmes de recherche portant sur les propriétés de retard au feu des nanocomposites d'argile ont été initiés au cours des dernières années. Les propriétés de retard au feu des polymères sont généralement estimées en calorimétrie cône. Les paramètres mesurés sont le temps d'ignition, le taux de chaleur libérée (HRR : *heat*

*release rate*), le taux maximum de chaleur libérée (PHRR : *peak of heat release rate*), la chaleur de combustion et la production de monoxyde de carbone et de fumées. La procédure est standardisée par la norme ASTM E1354. M. Bhartolmai et B. Schartel (2004) ont analysé le comportement au feu de nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite modifiée élaborés à partir de plusieurs argiles commerciales. Leurs travaux en calorimétrie cône montrent que le taux de chaleur libérée lors de la combustion diminue lorsque la concentration d'argile augmente et lorsque le niveau d'exfoliation augmente. En revanche, la chaleur totale de combustion des nanocomposites demeure comparable à celle de la matrice. La Figure 1.39 illustre la performance de nanocomposites exfoliés PP-g-MAH/Cloisite 20A (5%wt.) par rapport à la matrice PP-g-MAH en termes de risques d'incendie. Le comportement d'un matériau présentant des propriétés de retard au feu optimales est illustré par le triangle. Le graphique montre clairement que, si l'incorporation de montmorillonite réduit significativement le risque de déclenchement d'un incendie, elle ne diminue pas la quantité de chaleur dégagée par la combustion. De plus, la réduction du taux de chaleur libérée n'est significative que dans le cas de flux de chaleur externe élevés.

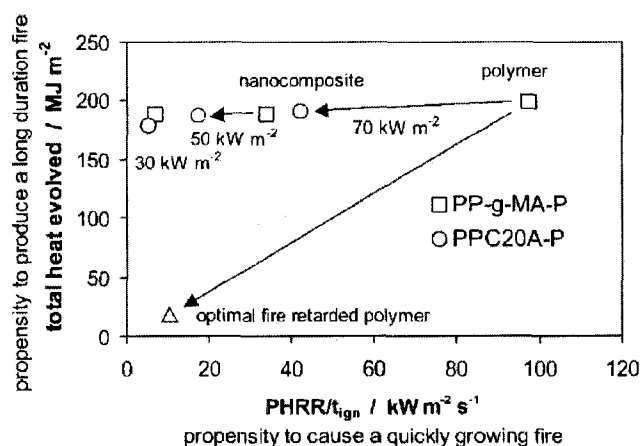


Figure 1.39. Évolution de la chaleur totale de combustion en fonction du ratio entre le taux maximum de chaleur libérée (PHRR) et le temps d'ignition ( $t_{ign}$ ) (M. Bhartolmai et B. Schartel, 2004).

Des tendances similaires en termes de taux de chaleur libérée et de chaleur totale de combustion sont rapportées par J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre (2007) pour différents types de nanocomposites (Tableau 1.8). Ces résultats montrent également que l'incorporation de nanoparticules d'argile peut conduire à une légère élévation de la quantité de monoxyde de carbone libérée lors de la combustion.

Propriétés au feu des nanocomposites : résultats obtenus au cône calorimètre (flux de chaleur : 35 kW/m <sup>2</sup> ) (1)							
Nanocomposite	Taux de résidu (%)	HRR maximal (kW/m <sup>2</sup> )	HRR moyenne (kW/m <sup>2</sup> )	H <sub>c</sub> moyenne (MJ/kg)	Chaleur totale libérée (MJ/m <sup>2</sup> )	SEA moyenne (m <sup>2</sup> /kg)	Taux moyen de CO libéré (kg/kg)
<b>Polyamide 6 pur</b>	1,0	1 011	603	27	413	197	0,01
Polyamide 6 – 2 % argile exfoliée	3,0	686	390	27	406	271	0,01
Polyamide 6 – 5 % argile exfoliée	5,7	378	304	27	397	296	0,02
<b>Polystyrène pur</b>	0	1 118	703	29	102	1 464	0,09
Polystyrène – 3 % argile non miscible	3,2	1 080	715	29	96	1 836	0,09
Polystyrène – 3 % argile intercalée	3,7	567	444	27	89	1 727	0,08
<b>Polypropylène greffé anhydride maléique pur</b>	0	2 028	861	38	219	756	0,04
Polypropylène greffé anhydride maléique + 5 % argile intercalée	8,0	922	651	37	179	994	0,05

(1) HRR : taux de chaleur libéré (Heat Rate Released).  
H<sub>c</sub> : chaleur de combustion.  
SEA : aire d'extinction des fumées (Specific extinction area).

Tableau 1.8. Propriétés de retard au feu de différents nanocomposites (J-M. Gloaguen et J-M. Lefebvre, 2007).

M. Bhartolmai et B. Scharrel (2004) ont également analysé l'influence de la montmorillonite sur l'indice d'oxygène limite (IOL). L'IOL correspond au pourcentage minimum d'oxygène dans une atmosphère O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> nécessaire pour entretenir une combustion soutenue du matériau. La procédure est standardisée par la norme ASTM D618. M. Bhartolmai et B. Scharrel (2004) montrent que l'IOL des nanocomposites PP-g-MAH/montmorillonite (5%wt.) est identique à celui de la matrice PP-g-MAH (~18%). De plus, contrairement à la matrice PP-g-MAH, les nanocomposites ne sont pas auto-extinguibles. Les auteurs attribuent ce comportement à la forte viscosité des nanocomposites, empêchant la formation de gouttelettes susceptibles d'éteindre la flamme lors de la combustion. Ils concluent de plus qu'à faibles concentrations d'argile

modifiée (<4%wt.), la couche de silicates formée en surface du matériau lors de la combustion n'offre pas une protection suffisante pour résorber la flamme. Les travaux de M. Bhartolmai et B. Schartel (2004) mettent donc en évidence les lacunes liées à l'utilisation potentielle de nanoparticules d'argile comme retardateurs de feu.

B.N. Jang et C.A. Wilkie (2005) ont montré que les propriétés de retard au feu des nanocomposites à matrice polymère dépendent également du mécanisme de dégradation de la matrice en présence d'argile. Puisque la combustion des nanocomposites polymère/argile conduit à la formation d'une couche protectrice de silicates, les produits issus de la dégradation de la matrice restent confinés dans le matériau et peuvent éventuellement subir des réactions secondaires retardant la dégradation. Le Tableau 1.9 illustre l'influence du mécanisme de dégradation du polymère sur la réduction du taux de chaleur libérée lors de la combustion. Les améliorations les plus importantes sont observées lorsque le mécanisme de dégradation normal du polymère est significativement perturbé par la présence de l'argile. C'est le cas des matrices polyamides, pour lesquels les mécanismes de dégradation résultant de réactions intermoléculaires deviennent prépondérants en présence d'argile. Dans le cas où le mécanisme de dégradation de la matrice est radicalaire, la stabilité des radicaux formés conditionne les propriétés de retard au feu. Les radicaux les plus stables sont davantage susceptibles de participer à des réactions secondaires, telles que l'hydrogénation, le transfert, la dismutation, la recombinaison, ou la scission, capables de retarder le processus de dégradation. C'est le cas par exemple du polystyrène, qui conduit à la formation de radicaux libres très stables par opposition au polypropylène ou au polyéthylène.

Polymère	Mécanisme de dégradation	Mécanisme de dégradation en présence d'argile	Réduction du PHRR
PA-6	✓ Intra-aminolyse/acidolyse	✓ Inter-aminolyse/acidolyse	50%-70%
	✓ Scission aléatoire	✓ Scission aléatoire	
PS, HIPS	✓ Scission $\beta$ (radicaux très stables)	✓ Recombinaison ✓ Scission aléatoire	40%-70%
SAN, ABS	✓ Scission $\beta$ (radicaux très stables)	✓ Recombinaison ✓ Scission aléatoire	20%-50%
PP	✓ Scission $\beta$ ✓ Dismutation	✓ Scission aléatoire	20%-50%
PE	✓ Dismutation	✓ Abstraction d'hydrogène	20%-40%
PMMA	✓ Scission $\beta$	<b>Pas de changement.</b>	10%-30%
PAN	✓ Cyclisation ✓ Scission aléatoire	<b>Pas de changement.</b>	<10%

Tableau 1.9. Influence du mécanisme de dégradation de la matrice sur la réduction de la vitesse de dégagement de chaleur (adapté de B.N. Jang et C.A. Wilkie., 2005).

## 1.4.2. Propriétés mécaniques

### 1.4.2.1. Généralités

L'incorporation de charges minérales dans une matrice polymère vise notamment à renforcer les propriétés intrinsèques du polymère, c'est-à-dire à augmenter les propriétés mécaniques. Selon N.G. McCrum, C.P. Buckley et C.B. Bucknall (1988), un bon renfort devrait posséder les caractéristiques suivantes :

- i) Sa rigidité et sa résistance devraient être supérieures à celle de la matrice;
- ii) Sa taille, sa forme et ses caractéristiques de surface devraient favoriser un bon couplage mécanique avec la matrice;
- iii) Sa présence ne devrait pas altérer les qualités intrinsèques de la matrice.

Considérons tout d'abord le critère i). Le module des argiles lamellaires est difficile à estimer, en raison notamment de la faible taille des particules et de leur réactivité. La littérature recense plusieurs méthodes visant à déterminer le module élastique des argiles lamellaires. Nous récapitulons ici quelques valeurs expérimentales et théoriques obtenues dans le cas particulier des phyllosilicates 2 :1. T. Vanorio et al. (2003) ont effectué des mesures acoustiques sur des échantillons massifs pressés à froid : ils rapportent un module élastique de 14GPa pour la montmorillonite. Cette valeur est plus faible que celle estimée au moyen de mesures de compressibilité par A.R. Pawley et al. (2002), qui rapportent un module de 37GPa pour la pyrophyllite naturelle. Z. Wang et al. (2001) ont tenté de remonter au module élastique de la montmorillonite à partir du module élastique d'un composite époxy/montmorillonite : ils concluent à une valeur de 51GPa. Néanmoins, cette mesure est peu précise car la délamination incomplète de l'argile est difficile à prendre en compte. En considérant que le module élastique des aluminosilicates est généralement proportionnel à leur densité, B. Chen et J.R.G. Evans (2006) estiment le module élastique de smectites de densité  $2600\text{kg/m}^3$  et de distance basale  $9.8\text{\AA}$  à 203GPa. R.D. Piner et al. (2003) ont tenté de mesurer directement les propriétés des feuillets individuels par microscopie à force atomique (AFM). Ils constatent malheureusement que la présence d'impuretés à la surface des feuillets entâche les mesures d'une incertitude élevée. En utilisant la diffusion de Brillouin, L.E. McNeil et M. Grimsditch (1993) et M.T. Vaughan et S. Guggenhei (1986) rapportent des modules élastiques respectifs de 178GPa et 180GPa pour la muscovite. Finalement, O.L. Manevitch and G.C. Rutledge (2004) ont calculé le module élastique des feuillets individuels à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Pour un feuillet de montmorillonite d'épaisseur 0.615nm, ils obtiennent une valeur de 400GPa. Ainsi, les valeurs expérimentales et théoriques tirées de la littérature pour le module élastique des phyllosilicates 2 :1 varient sur une plage de 14GPa à 400GPa<sup>4</sup>! Sachant que le module

---

<sup>4</sup> À titre indicatif, il est possible de trouver une liste des valeurs de module élastique utilisées dans la littérature pour différentes argiles dans les travaux de B. Chen et J.R.G. Evans (2006).



des matériaux polymères est de l'ordre de 0.5GPa à 3GPa pour les résines thermoplastiques et de 1GPa à 6GPa pour les résines thermodurcissables, la montmorillonite peut donc être considérée comme un renfort mécanique potentiel. Néanmoins, la forte incertitude sur le module élastique des feuillets individuels incite à penser que la performance des composites polymère/montmorillonite pourrait être inférieure aux attentes initiales.

Considérons maintenant le critère ii). Un paramètre souvent utilisé pour caractériser l'efficacité d'un rapport est le rapport entre sa surface et son volume. De manière générale, plus l'interface matrice/renfort est grande, plus le renfort est efficace. Dans le cas de renforts cylindriques, le rapport surface/volume est d'autant plus élevé lorsque le facteur de forme longueur/diamètre est grand, soit dans les cas de fibres longues ou de plaquettes minces. En raison de son facteur de forme élevé (~280), la montmorillonite est donc un renfort intéressant (L.A. Utracki et al., 2007). En revanche, la faible affinité entre la surface de la montmorillonite naturelle et les matrices polymères, généralement peu polaires, compromet l'adhésion interfaciale, indispensable pour transférer efficacement les contraintes au renfort et obtenir un bon couplage mécanique. De plus, l'insertion d'un agent intercalant organique dans l'espace interfoliaire, utilisée pour pallier à ce problème, pourrait avoir des conséquences au niveau du critère iii), puisque la décomposition thermique de l'agent intercalant durant la mise en œuvre est susceptible d'altérer l'intégrité de la matrice.

#### 1.4.2.2. Modèles théoriques

Plusieurs modèles théoriques ont été développés afin de modéliser le comportement mécaniques des composites à charges discontinues. Nous limiterons la revue des modèles utilisés au modèle de Halpin-Tsai, dont une revue détaillée est présentée par J.C. Halpin et J.L. Kardos (1976), et au modèle de D.A. Brune et J. Bicerano (2002).

Le modèle de Halpin-Tsaï exprime le module élastique du composite ( $E_c$ ) en fonction du module élastique de la matrice ( $E_m$ ), du module élastique des renforts ( $E_f$ ), de la fraction volumique des renforts ( $\Phi_f$ ), et d'un paramètre dépendant de la géométrie des renforts et de leur orientation ( $\zeta$ ):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Avec:

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

Pour des renforts lamellaires, et lorsque le composite est testé dans la direction d'alignement des renforts,  $\zeta$  est directement liée à la longueur ( $L_{MMT}$ ) et à l'épaisseur ( $t_{MMT}$ ) des renforts:

$$\zeta = 2 \frac{L_{MMT}}{t_{MMT}} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

Si le modèle de Halpin-Tsaï tient compte de l'aspect de forme des renforts et de leur orientation, la particule considérée comme renfort est le feuillet de montmorillonite : ainsi, le modèle ne tient pas compte de l'exfoliation incomplète (Figure 1.40-a)).

D.A. Brune et J. Bicerano (2002) ont proposé de rendre compte de la structure particulière des nanocomposites polymère/silicates lamellaires en intégrant le niveau d'intercalation et d'exfoliation au modèle classique de Halpin-Tsaï. Dans ce cas, les particules considérées comme renforts ne sont plus les feuillets individuels de montmorillonite, mais des particules dites effectives. Une particule effective peut être considérée comme un tactoïde de longueur  $L$  et d'épaisseur  $t$ , constitué de  $N$  feuillets séparés par une distance interfoliaire  $s$  (Figure 1.40-b)). Le module du composite s'exprime en fonction de la fraction volumique des particules effectives ( $\Phi_p$ ):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_p}{1 - \eta \phi_p} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Avec:

$$\phi_p = \phi_f \left[ 1 + \left( 1 - \frac{1}{\hat{N}} \right) \frac{s}{t_{MMT}} \right] \quad (\text{Eq. 1.5})$$

$$\eta = \frac{E_p / E_m - 1}{E_p / E_m + \zeta} \quad (\text{Eq. 1.6})$$

$$\zeta = 2 \frac{L}{\hat{N}t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \quad (\text{Eq. 1.7})$$

$E_p$  est le module élastique d'une particule effective évalué à partir de la loi des mélanges. Il prend en compte la fraction de polymère insérée dans l'espace interfoliaire:

$$E_p = E_f \left( \frac{\hat{N}t_{MMT}}{\hat{N}t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \right) + E_m \left( \frac{(\hat{N} - 1)s}{\hat{N}t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \right) \quad (\text{Eq. 1.8})$$

La quantité  $\hat{N}$  correspond au nombre de feuillets par tactoïde ( $N$ ) corrigé de manière à introduire une limite supérieure pour le rapport  $s/t$ :

$$\hat{N} = N + (1 - N) \frac{s}{t_{MMT}} \frac{\phi_f}{1 - \phi_f} \quad (\text{Eq. 1.9})$$

Ainsi, lorsque les feuillets sont totalement exfoliés dans la matrice, le modèle de D.A. Brune et J. Bicerano (2002) est équivalent au modèle de Halpin-Tsai.

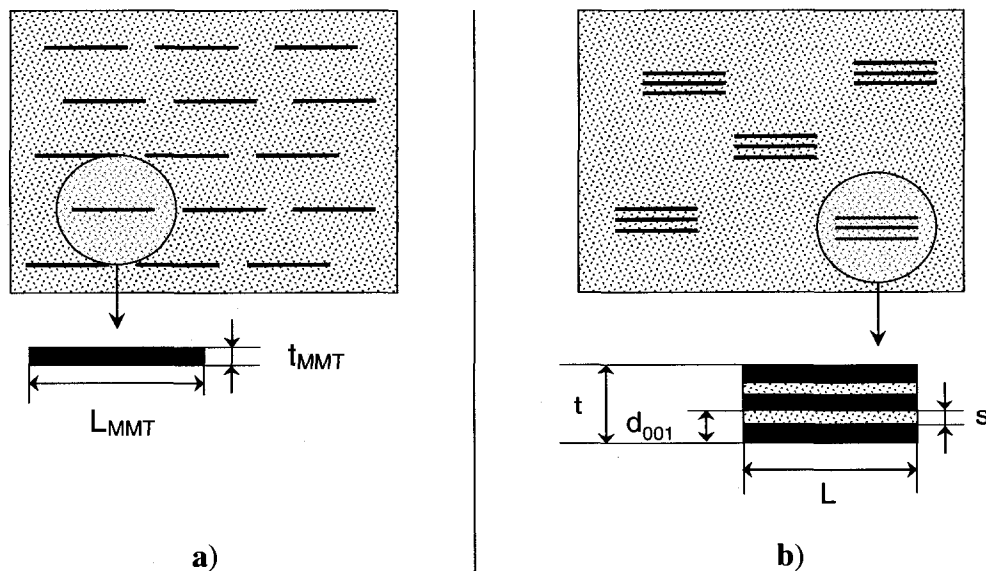


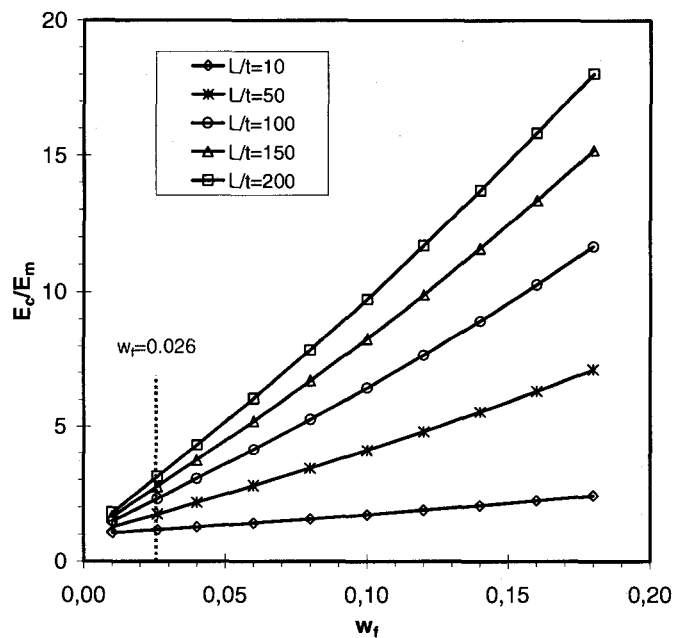
Figure 1.40. Représentation schématique du nanocomposite pour les modèles de : a) Halpin-Tsai; b) Brune et Bicerano (2002).

La Figure 1.41 représente l'évolution du module relatif  $E_c/E_m$  en fonction de la fraction massique d'argile non modifiée pour différents aspects de forme des particules selon les modèles de Halpin-Tsai et de D.A. Brune et J. Bicerano (2002). Les données utilisées pour les calculs sont données au Tableau 1.10. Les résultats pour une concentration de Cloisite 20A de 4%wt., équivalent à un pourcentage massique d'argile non modifiée de 2.6%wt., sont également représentés. Pour une exfoliation complète des feuillets (modèle de Halpin-Tsai), l'augmentation maximale de module pour un facteur de forme des particules de 200 devrait être de l'ordre de 320%.

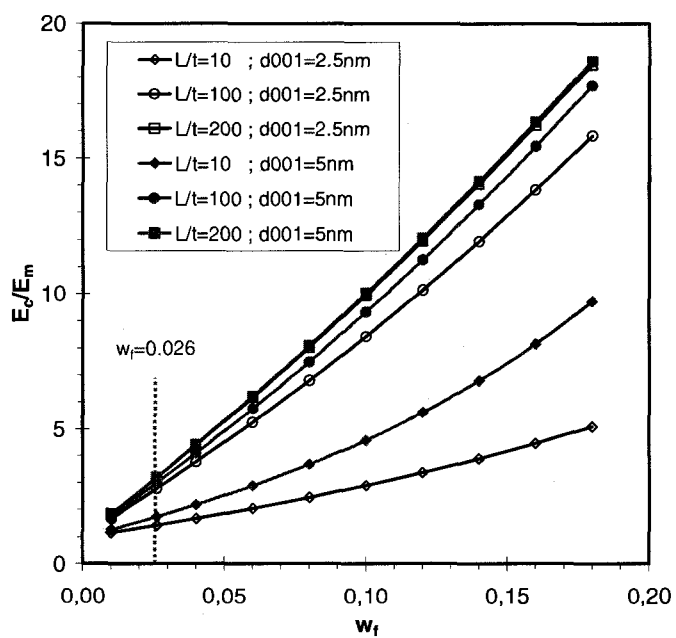
Paramètres	Halpin-Tsai	D.A. Brune et J. Bicerano (2002)
$\rho_f$	2860kg/m <sup>3</sup>	
$\rho_m$	920kg/m <sup>3</sup> <sup>a</sup>	
$E_f$	170GPa	
$E_m$	262MPa <sup>a</sup>	
$t_{MMT}$	9.4Å	
$d_{001}$	-	2.5nm, 5nm
$t$	9.4Å	20nm, 2nm, 1nm
$L/t$	10, 50, 100, 150, 200	10, 100, 200

<sup>a</sup> Valeurs expérimentales pour le polyéthylène utilisé dans le cadre de ce doctorat (Chapitre 7).

Tableau 1.10. Paramètres utilisés pour le calcul théorique du module relatif à l'aide des modèles de Halpin-Tsai et D.A. Brune et J. Bicerano (2002).



a)



b)

Figure 1.41. Évolution du module relatif en fonction de la concentration massique d'argile et du facteur de forme des particules : a) modèle de Halpin-Tsai; b) modèle de D.A. Brune et J. Bicerano (2002) pour différents états d'intercalation.

### 1.4.2.3. Résultats expérimentaux

Pour les nanocomposites polyoléfine/montmorillonite, la littérature rapporte surtout des propriétés mécaniques évaluées en tension uniaxiale. De manière générale, les auteurs rapportent une augmentation marquée du module, une augmentation modérée de la contrainte seuil, et une diminution de l'élongation à la rupture par rapport à la matrice. L'étude la plus complète est certainement celle réalisée par S. Hotta et D.R. Paul (2004), qui ont analysé la dispersion de l'argile et les propriétés mécaniques en tension de nanocomposites LLDPE/montmorillonite et LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite pour deux types d'agents intercalants (diméthyl dioctadécyl ammonium et triméthyl octadécyl ammonium) et différents ratios compatibilisant/montmorillonite. Leurs résultats montrent que seul l'agent intercalant diméthyl dioctadécyl ammonium permet d'obtenir une exfoliation partielle des feuillets en présence de compatibilisant, l'agent intercalant triméthyl octadécyl ammonium conduisant à la formation de microcomposites<sup>5</sup>. Les nanocomposites élaborés présentent une augmentation nette du module en tension et de la contrainte seuil par rapport à la matrice de référence. L'amélioration est d'autant plus importante que le niveau d'exfoliation augmente. Les auteurs observent également que l'addition de LLDPE-g-MAH ne permet d'améliorer substantiellement les propriétés mécaniques que pour des concentrations de montmorillonite (contenu inorganique) supérieures à 2.5%wt. (Figure 1.42). Pour des concentrations d'argile supérieures à 2.5%wt., il existe une zone de concentrations de LLDPE-g-MAH (5%wt. - 20%wt. du contenu polymérique total) permettant d'obtenir des propriétés mécaniques optimales (Figure 1.43).

Outre une augmentation du module et de la contrainte seuil en tension, M. Zhang et U. Sundararaj (2006) ont rapporté une diminution de l'élongation à la rupture pour des

---

<sup>5</sup> Ce résultat est contraire au cas des nanocomposites polyamide-6/montmorillonite, pour lesquels la dispersion et les propriétés mécaniques sont maximales lorsque l'agent intercalant contient une seule chaîne alkyle longue (T.D. Fornes et al., 2004).

nanocomposites LLDPE/montmorillonite, et une augmentation de l'élongation à la rupture pour des nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite contenant 2 à 5%wt. d'argile modifiée. Ils attribuent ce comportement à un possible renforcement de l'interface polymère/argile en présence du compatibilisant LLDPE-g-MAH.

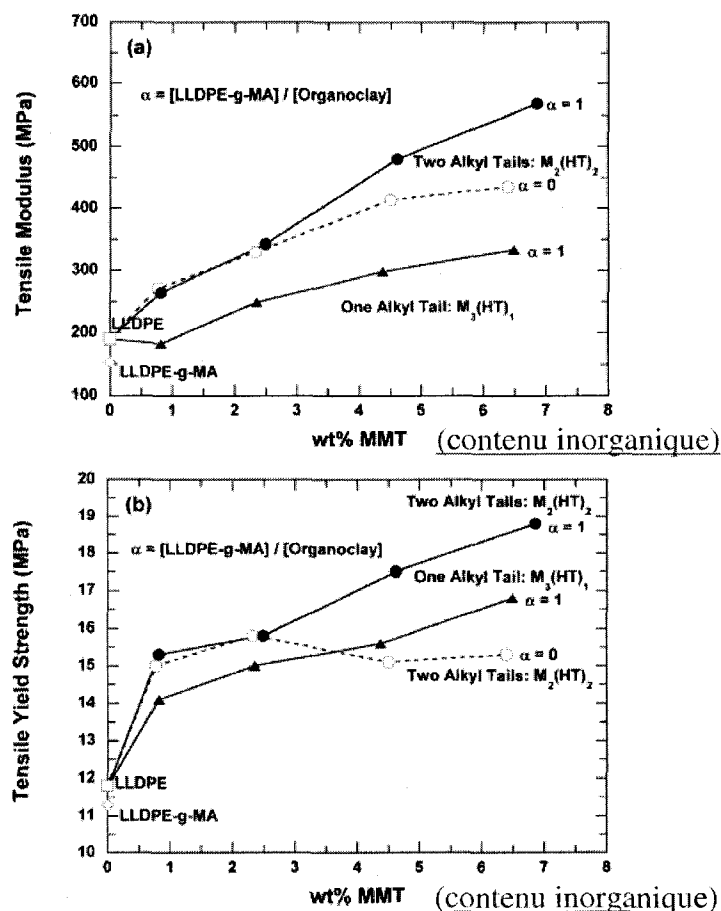


Figure 1.42. Influence de la concentration de montmorillonite, du type d'agent intercalant ( $M_2(HT)_2$ = diméthyl dioctadécyl ammonium;  $M_3(HT)_1$ = triméthyl octadécyl ammonium), et du ratio compatibilisant/montmorillonite modifiée ( $\alpha$ ) sur les propriétés mécaniques de nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite (adapté de S. Hotta et D.R. Paul, 2004).

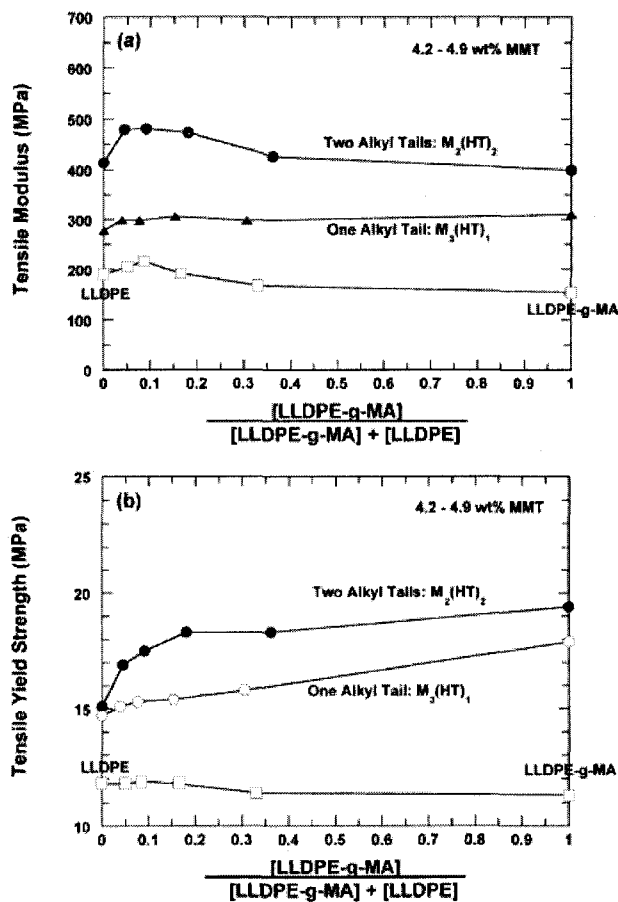


Figure 1.43. Influence de la proportion de compatibilisant sur les propriétés mécaniques de nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite (S. Hotta et D.R. Paul, 2004).

À titre récapitulatif, l'Annexe A1.2 dresse une liste des propriétés en tension uniaxiale (module, contrainte seuil et élongation à la rupture) de certains nanocomposites répertoriés dans la littérature ayant des matrices HDPE, LLDPE, LDPE ou PP, compatibilisés ou non au moyen de polyoléfinés greffés.



### 1.4.3. Perméabilité

#### 1.4.3.1. Modèles théoriques

Les nanocomposites polymère/montmorillonite exfoliés présentent des propriétés barrières intéressantes, liées à l'augmentation de la tortuosité du chemin de diffusion. L.E. Nielsen (1967) a développé un modèle permettant de calculer la perméabilité de polymères chargés. Dans le cas de particules imperméables rectangulaires de dimension latérale  $L$  et d'épaisseur  $W$ , alignées perpendiculairement au flux de perméant, la perméabilité du composite ( $P_c$ ) est donnée par :

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{L}{2W} \phi_f} \quad (\text{Eq. 1.10})$$

Où  $P_m$  est la perméabilité de la matrice et  $\phi_f$  est la fraction volumique de particules.

Plus récemment, R.K. Bharadwaj (2001) a étendu ce modèle afin de prendre en compte l'orientation préférentielle des particules dans la matrice. Dans ce cas, la perméabilité du composite s'exprime par :

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{L}{2W} \phi_f \frac{2}{3} \left( S + \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Eq. 1.11})$$

Où  $S$  définit l'orientation des particules :  $S=0$  pour une distribution isotrope,  $S=-1/2$  lorsque les particules sont alignées dans la direction du flux de perméant et  $S=1$  lorsque les particules sont alignées perpendiculairement au flux de perméant (dans ce dernier cas, le modèle devient équivalent à celui de Nielsen). R.K. Bharadwaj (2001) a appliqué ce modèle au cas particulier de nanocomposites polymère/argile. Dans ce cas, les particules considérées sont des tactoïdes de longueur  $L$  et d'épaisseur  $W$ . Une faible valeur de  $W$  équivaut à un faible nombre de feuillets par tactoïde, et donc à un bon état de délamination. Ainsi que le montre la Figure 1.44, outre la concentration d'argile, les propriétés barrières sont intimement liées au facteur de forme des particules et à l'orientation des feuillets.

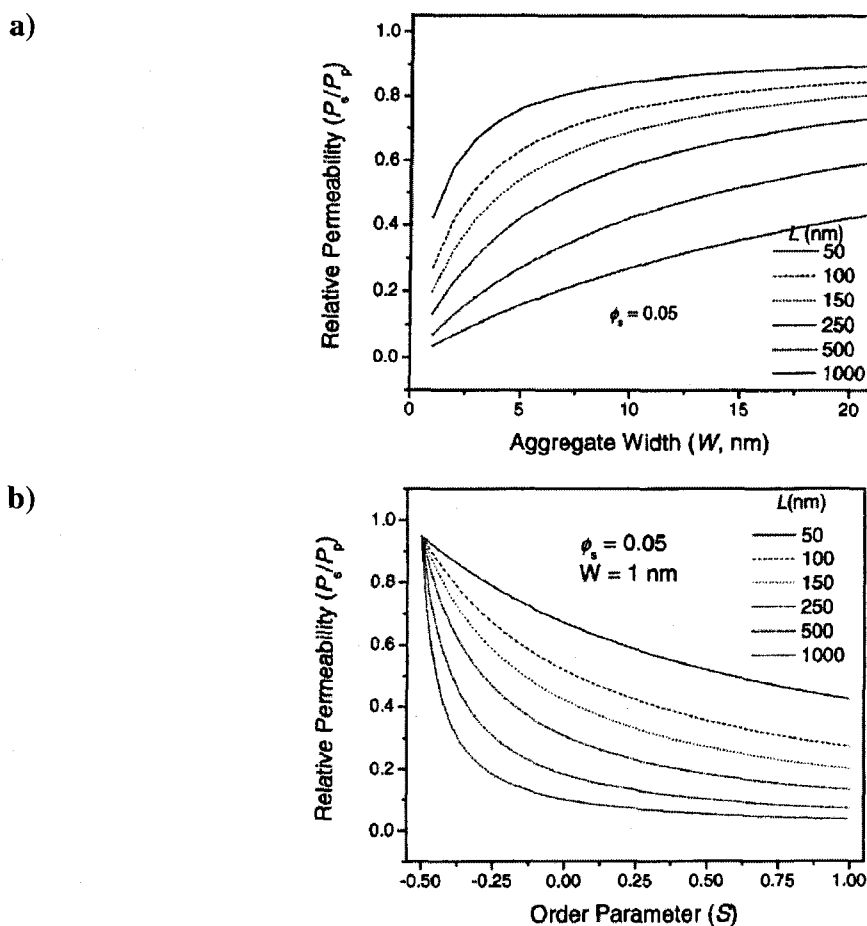


Figure 1.44. Perméabilité relative de nanocomposites polymère/argile en fonction de: a) l'état de délamination de l'argile; b) l'orientation des particules (R.K. Bharadwaj, 2001).

#### 1.4.3.2. Résultats expérimentaux

Les études expérimentales concernant la perméabilité des nanocomposites à matrices polyéthylène restent peu nombreuses. De manière générale, l'introduction de montmorillonite permet de diminuer la perméabilité du polyéthylène. Quelques exceptions sont cependant rapportées dans le cas de systèmes à matrice HDPE (Y. Zhong et al., 2007; E. Picard et al., 2007; S.K. Swain et A.I. Isayev, 2007), pour lesquels la perméabilité des nanocomposites augmente par rapport à la matrice. Pour des

systèmes LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A, les meilleurs résultats ont été rapportés par S. Hotta et D.R. Paul (2004) avec des perméabilités relatives de 0.65 et 0.58 pour des concentrations respectives de Cloisite 20A de 4.6%wt. et 6.9%wt. Mentionnons également qu'à partir des mesures de perméabilité, plusieurs auteurs tentent de remonter au facteur de forme des particules d'argile en utilisant le modèle de L.E. Nielsen (1967) ou le modèle de R.K. Bharadwaj (2001). S. Hotta et D.R. Paul (2004) ont confronté les valeurs de facteur de forme calculées à partir du modèle de L.E. Nielsen (1967) avec les valeurs expérimentales obtenues par analyse semi-quantitative de photographies TEM. Ils rapportent que le modèle de L.E. Nielsen (1967) sous-estime le facteur de forme des particules.

À titre indicatif, l'Annexe A1.3 récapitule la perméabilité à l'oxygène de certaines formulations polyéthylène/montmorillonite recensées dans la littérature.

#### **1.4.4. Propriétés optiques**

Les propriétés optiques sont déterminantes pour certaines applications requérant des qualités esthétiques, telle que le domaine de l'emballage. Le degré de transparence et la couleur des polymères, en particulier, sont alors cruciaux. K.H. Wang et al. (2003) ont étudié le degré d'opacité de films exfoliés LLDPE-g-MAH/montmorillonite modifiée et LLDPE-g-MAH/silice produits par soufflage de gaine. La Figure 1.45 montre que les nanocomposites de montmorillonite conservent leur transparence même à fort taux de chargement, contrairement aux composites conventionnels de silice. En effet, lorsque la montmorillonite est exfoliée, la dimension des feuilletts individuels est de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière visible. Ce n'est pas le cas pour les particules microniques de silice qui constituent des corps diffractants pour la lumière. Les propriétés optiques des nanocomposites sont donc étroitement liées à l'état de dispersion de l'argile.

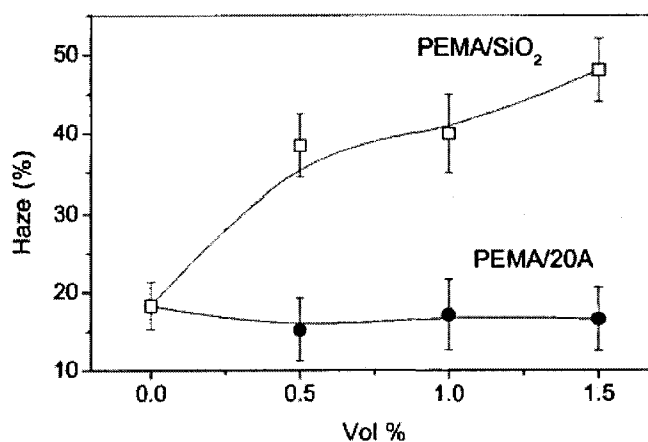


Figure 1.45. Degré d'opacité de films LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A et LLDPE-g-MAH/silice (K.H. Wang et al., 2003).

Une autre propriété importante pour le secteur de l'emballage est la couleur : afin d'attirer le consommateur, les films produits doivent impérativement être incolores. Or, un brunissement des composites est généralement observé lors de la mise en forme. Selon de nombreux auteurs, cette décoloration résulte de la dégradation thermique des ions ammonium utilisés pour modifier la montmorillonite. Dans le cas de nanocomposites à matrices polyamide-6, T.D. Fornes et al. (2003) ont photographié les échantillons obtenus pour différents taux de charge. Les résultats, illustrés à la Figure 1.46, montrent clairement le brunissement des nanocomposites. P.J. Yoon et al. (2003) ont montré que le niveau de décoloration dépend également du type d'agents intercalants, la présence d'insaturations ou de groupements hydroxyles sur les cations ammonium résultant en une décoloration plus sévère. Un effet similaire peut être observé dans le cas de composites à matrice polyoléfine. Cette altération de couleur est inesthétique et par conséquent difficilement acceptable pour le secteur de l'emballage.

Nylon 6 – (HE) <sub>2</sub> M <sub>1</sub> R <sub>1</sub> Nanocomposite	% MMT	L*	Photograph of ASTM Tensile Bar <sup>(a)</sup>
LMW – virgin	0.0	54.0	
LMW – extruded	0.0	56.8	
LMW	1.6	51.6	
LMW	3.2	45.2	
LMW	4.2	41.8	
LMW	6.4	39.0	
MMW – virgin	0.0	57.4	
MMW – extruded	0.0	56.9	
MMW	1.4	50.7	
MMW	3.1	43.0	
MMW	4.7	39.5	
MMW	7.1	33.5	
HMW – virgin	0.0	53.6	
HMW – extruded	0.0	54.2	
HMW	1.6	46.9	
HMW	3.2	41.7	
HMW	4.6	39.1	
HMW	7.2	33.0	

(a) Photographs were taken on 3.18 mm thick specimens.

Figure 1.46. Effet du taux d'argile sur la décoloration de nanocomposites PA-6/montmorillonite modifiée au moyen d'ions dihydroxyéthyl méthyl octadécyl ammonium en fonction (T.D. Fornes et al., 2003).

## 1.5. Conclusions

La littérature concernant l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites polymère/montmorillonite est prolifique. La liste des sujets abordés dans le cadre de cette revue de littérature est loin d'être exhaustive, mais se concentre sur les points qui seront abordés dans ce travail de doctorat.

Les procédés de modification organophile des argiles ont fait l'objet de plusieurs publications. La structure chimique de l'agent intercalant conditionne l'aptitude de l'argile à être intercalée et exfoliée. La stabilité thermique de l'agent intercalant semble

également être un facteur clé pour l'élaboration de nanocomposites. Cependant, les montmorillonites organophiles commerciales demeurent préparées à partir de sels d'ammonium quaternaires, dont la stabilité thermique est limitée.

Dans le domaine particulier des nanocomposites à matrices polyoléfines, l'obtention de structures délaminées est ardue, en raison du caractère apolaire des matrices utilisées. La voie de préparation classique réside dans l'incorporation d'une polyoléfine comportant des groupements polaires, capable d'agir comme agent de compatibilisation. Les travaux de M. Kato et al. (1997) ont propulsé les polyoléfines greffées anhydride maléique au rang d'agent compatibilisant de prédilection. Cependant, l'effet des propriétés de l'agent compatibilisant (nature et concentration des groupements polaires, poids moléculaire) sur la dispersion de l'argile est encore mal compris. De ce fait, les propriétés des nanocomposites polyoléfine/montmorillonite sont encore loin de répondre aux attentes des industriels.

Cette revue de littérature nous a permis de brosser un portrait général de la recherche dans le domaine des nanocomposites polyoléfine/montmorillonite. Les principaux problèmes associés au développement de ces matériaux ont été soulevés, et les solutions actuellement utilisées ont été exposées. Cette revue de littérature servira de fondement à ce travail de doctorat.

## **CHAPITRE 2**

### **OBJECTIFS ET ORGANISATION GÉNÉRALE DU DOCUMENT**

Ce document est divisé en 8 chapitres, incluant la revue de littérature (Chapitre 1) et le présent chapitre (Chapitre 2), destiné à expliquer les objectifs de ce travail de recherche et l'organisation générale du document.

#### **2.1. Objectifs**

L'objectif principal de ce travail de doctorat, tel que défini dans la proposition de recherche initiale, consiste à développer des films nanocomposites polyéthylène/montmorillonite et polyéthylène téréphtalate/montmorillonite pour application à l'emballage industriel, et si possible à l'emballage alimentaire. Les nanocomposites seront préparés par intercalation à l'état fondu, procédé actuellement le plus compatible avec les critères économiques de l'industrie et les contraintes environnementales. Un agent compatibilisant de type polyéthylène fonctionnalisé sera utilisé pour permettre une bonne dispersion de l'argile. Les nanocomposites préparés devront présenter une amélioration significative des propriétés barrière par rapport à la matrice. Les propriétés mécaniques devront être augmentées ou conservées. Les films devront si possible présenter de bonnes propriétés optiques d'un point de vue de leur couleur et de leur transparence.

Afin de rencontrer ces objectifs, il nous paraissait essentiel d'effectuer une recherche de fond sur deux aspects de la réalisation des nanocomposites : i) la structure chimique et la stabilité thermique des agents intercalants utilisés dans la montmorillonite et, ii) l'effet des caractéristiques des agents compatibilisants sur la qualité de la dispersion et les propriétés des nanocomposites obtenus.

Les objectifs spécifiques de ce travail de doctorat ont donc consisté à :

- Développer des argiles organophiles à haute stabilité thermique à partir de surfactants cationiques commerciaux ou de synthèse; évaluer l'effet de la structure chimique de l'agent intercalant et de sa stabilité thermique sur la qualité de la dispersion et les propriétés de nanocomposites à matrice polymère.
- Comprendre les relations entre les caractéristiques de l'agent compatibilisant (nature et concentration des fonctions polaires, poids moléculaire, propriétés de surface) sur la qualité de la dispersion de la montmorillonite; formuler les nanocomposites de façon à optimiser la dispersion.
- Comprendre les relations entre la qualité de la dispersion, la qualité de l'interface polymère/argile et les propriétés macroscopiques telles que les propriétés mécaniques et barrières.

## 2.2. Organisation générale du document

Les Chapitres 3 et 4 rassemblent des travaux préliminaires portant respectivement sur :

- Le développement de montmorillonites organophiles à haute stabilité thermique,
- La sélection des matériaux (matrice et agents compatibilisants) pour les systèmes polyéthylène/montmorillonite.

Ces chapitres abordent des aspects expérimentaux généraux qui ne sont pas intégrés au corps des articles, mais qu'il nous apparaissait important de présenter afin de clarifier la démarche suivie dans le cadre de ce projet de doctorat.

Le Chapitre 5 s'intitule : Thermal decomposition of various alkyl onium organoclays: effect on polyethylene terephthalate nanocomposites properties. Il s'agit d'un article qui a été soumis à la revue *Polymer Degradation and Stability* (accepté avec révisions). Dans une première partie, cet article traite des mécanismes de décomposition thermique de



certaines des montmorillonites organophiles à haute stabilité thermique élaborées et présentées au Chapitre 3. Une analyse des produits de dégradation volatiles émis pendant la décomposition thermique des argiles est présentée. Selon nous, cette étude est d'une importance capitale. En effet, les produits issus de la décomposition thermique de l'agent intercalant peuvent être libérés dans la matrice polymère, affectant non seulement les propriétés des nanocomposites obtenus mais aussi, éventuellement, leur niveau de toxicité. Bien que ce thème soit crucial pour les applications visant le secteur alimentaire, il est rarement abordé dans les travaux de recherche actuels qui mettent davantage l'emphase sur les propriétés macroscopiques des nanocomposites préparés. Dans une seconde partie, l'impact de la décomposition thermique de l'agent intercalant sur la qualité de la dispersion dans les nanocomposites à matrice polyéthylène téréphtalate est abordé.

Le Chapitre 6 s'intitule: Effect of intercalating agents on clay dispersion and thermal properties in polyethylene/montmorillonite nanocomposites. Il s'agit d'un article qui a été soumis à la revue *Polymer Engineering and Science* (accepté avec révisions). Cet article traite de l'influence des caractéristiques structurelles et thermiques des montmorillonites organophiles sur leur aptitude à être dispersées aux échelles micro- et nanométriques dans une matrice LLDPE, et sur les propriétés thermiques des nanocomposites résultants (cristallisation et stabilité thermique). Il est notamment montré que la stabilité thermique des nanocomposites LLDPE/montmorillonite est davantage liée à la qualité de la dispersion de l'argile qu'à la stabilité thermique intrinsèque des argiles organophiles utilisées.

Le Chapitre 7 s'intitule : Effect of clay dispersion on the properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites. Il s'agit d'un article qui a été soumis à la revue *Polymer Engineering and Science*. Cet article aborde l'influence des caractéristiques du compatibilisant LLDPE-g-MAH (poids moléculaire et taux de fonctionnalisation) sur la dispersion de l'argile aux échelles micro- et nanométriques

dans une matrice LLDPE. Les propriétés mécaniques et les propriétés barrières à l'oxygène des nanocomposites obtenus sont alors analysées à la lumière des niveaux d'intercalation/exfoliation et de la qualité de l'interface compatibilisant/argile.

Enfin, le Chapitre 8 propose une synthèse des résultats obtenus lors de ce travail de doctorat. Les principaux aspects de la formulation des nanocomposites à matrice polyéthylène sont discutés. Des perspectives d'investigations futures sont également présentées.

**CHAPITRE 3**  
**TRAVAUX PRÉLIMINAIRES, PARTIE I :**  
**ÉLABORATION DE MONTMORILLONITES ORGANOPHILES**  
**À HAUTE STABILITÉ THERMIQUE**

### **3.1. Introduction**

La première phase de ce travail de doctorat, conformément aux objectifs fixés, vise à développer des montmorillonites organophiles présentant une stabilité thermique supérieure à celle des argiles commerciales. En nous appuyant sur la revue de littérature, nous avons choisi de traiter les montmorillonites en utilisant un procédé d'organophilisation par échange cationique. Dans un premier temps, plusieurs surfactants cationiques ont été sélectionnés. Ils ont ensuite été utilisés pour traiter une montmorillonite sodique selon un protocole optimisé en laboratoire.

### **3.2. Surfactants cationiques**

#### **3.2.1. Surfactants cationiques**

Plusieurs surfactants cationiques susceptibles de présenter une stabilité thermique supérieure à celle des ions ammonium ont été sélectionnés en fonction de la nature de leur groupe cationique : les composés azotés cycliques, connus pour avoir une stabilité thermique supérieure à celle des composés azotés simples, ainsi que les composés phosphorés, ont été privilégiés. La liste des surfactants choisis est donnée au Tableau 3.1. Le bromure d'hexadécyl pyridinium et le bromure de tributyl hexadécyl phosphonium ont été achetés chez Sigma Aldrich. Les autres surfactants ont été synthétisés en laboratoire.

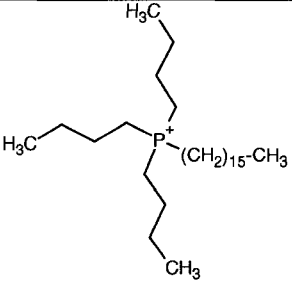
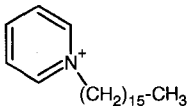
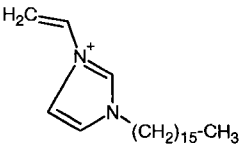
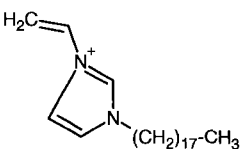
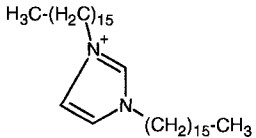
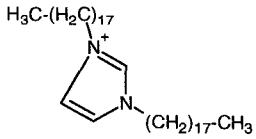
Surfactant	Cation	Anion	Abréviation
Bromure de tributyl hexadécyl phosphonium		Br <sup>-</sup>	3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr
Bromure d'hexadécyl pyridinium		Br <sup>-</sup>	C <sub>16</sub> PyBr
Bromure de 1-vinyl hexadécyl imidazolium		Br <sup>-</sup>	VC <sub>16</sub> ImBr
Bromure de 1-vinyl octadécyl imidazolium		Br <sup>-</sup>	VC <sub>18</sub> ImBr
Bromure de dihexadécyl imidazolium		Br <sup>-</sup>	2C <sub>16</sub> ImBr
Bromure de dioctadécyl imidazolium		Br <sup>-</sup>	2C <sub>18</sub> ImBr

Tableau 3.1. Liste des surfactants cationiques utilisés.

### 3.2.2. Synthèse des bromures d'imidazolium

#### 3.2.2.1. Synthèse des bromures de 1-vinyl imidazolium

##### a) Synthèse :

Les bromures de 1-vinyl hexadécyl imidazolium ( $VC_{16}ImBr$ ) et 1-vinyl octadécyl imidazolium ( $VC_{18}ImBr$ ) ont été synthétisés en laboratoire selon le protocole décrit par F.A. Bottino et al. (2003). Pour la synthèse, les composés suivants ont été achetés chez Sigma Aldrich : 1-vinyl imidazole, bromo-hexadécane, bromo-octadécane et acétate d'éthyle. Tous ces produits ont été utilisés sans purification préalable.

Le 1-vinyl imidazole (0.06375 moles), le bromo-alcane (0.06694 moles) et l'acétate d'éthyle (15mL) ont été introduits dans un Erlenmeyer et mélangés pendant 12h à température ambiante. Le mélange a ensuite été porté à 55°C pendant 24h. Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère inerte (azote). Un refroidissement à température ambiante a conduit à la formation d'un précipité blanc de bromure de 1-vinyl alkyl imidazolium. Le solide résultant a été filtré et lavé avec de l'acétate d'éthyle (5 x 100mL) afin d'enlever les composés non réagis, puis séché sous vide pendant 24h à 45°C.

##### b) Caractérisation :

Les résultats détaillés des analyses menées afin de caractériser les produits de synthèse obtenus sont donnés en Annexe A2 :

- La composition chimique des produits de synthèse a été évaluée par analyse élémentaire au moyen d'un appareil Fisons Instruments SPA (modèle EA1108) de l'Université de Montréal. Les résultats montrent une bonne adéquation entre la composition théorique et la composition réelle des produits de synthèse.

- La structure chimique des produits de synthèse a été analysée en  $^1\text{H}$  RMN au moyen d'un appareil Bruker AV500 500MHz de l'Université de Montréal. Le solvant utilisé pour les analyses était le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Une bonne adéquation est observée entre la structure théorique des composés attendus et celle des produits de synthèse. Le spectre du composé de synthèse  $\text{VC}_{18}\text{ImBr}$  ayant cependant révélé la présence de traces (<6%) de bromo-octadécane résiduel (triplet à 3.5ppm), ce produit a subi un lavage supplémentaire à l'acétate d'éthyle avant d'être utilisé.
- Les produits de synthèse obtenus ont également été analysés au moyen d'un spectromètre de masse afin de confirmer la présence des cations attendus. L'appareil utilisé était un Waters Micromass ZQ electrospray (mode : ion positif) de l'École Polytechnique de Montréal. Le solvant utilisé était l'éthanol. Les résultats confirment l'obtention des cations attendus en proportions majoritaires (>74%mol.).

En conclusions, les analyses confirment l'obtention de surfactants cationiques  $\text{VC}_{16}\text{ImBr}$  et  $\text{VC}_{18}\text{ImBr}$ .

### 3.2.2.2. Synthèse des bromures de dialkyl imidazolium

#### a) Synthèse :

Les bromures de dihexadécyl et de dioctadécyl imidazolium ( $2\text{C}_{16}\text{ImBr}$  et  $2\text{C}_{18}\text{ImBr}$ ) ont été synthétisés en laboratoire sur la base d'un protocole décrit par Z.M. Wang et al. (2003) initialement destiné à la synthèse d'iodure de dihexadécyl imidazolium. Pour la synthèse, les composés suivants ont été achetés chez Sigma Aldrich : imidazole, bromo-hexadécane, bromo-octadécane, tétrahydrofurane (THF) et hexane. Tous ces produits ont été utilisés sans purification préalable.

Deux méthodes de préparation ont été utilisées :

- Méthode 1 (Z.M. Wang et al., 2003) :

L'imidazole (0.025 moles), le bromo-alcane (3 x 0.025 moles) et le tétrahydrofurane (150mL) ont été introduits dans une fiole à fond rond de 250mL munie d'un condenseur. Le mélange a été chauffé à 65°C-75°C dans un bain d'huile thermostaté et maintenu sous agitation pendant un temps de réaction de 48h. Le solvant a été enlevé par distillation. Le solide résultant a été recristallisé dans l'hexane, filtré, lavé avec de l'hexane (4 x 60mL) afin d'enlever les composés non réagis avant d'être séché sous vide pendant 24h à 40°C.

- Méthode 2:

L'imidazole (0.025 moles), le bromo-alcane (3 x 0.025 moles) et le tétrahydrofurane (150mL) ont été introduits dans une fiole à fond rond de 250mL munie d'un condenseur. Le mélange a été chauffé à reflux au moyen d'un chauffe-ballon pendant 48h, 72h ou 96h. Le solvant a été enlevé par évaporation sous la hotte. Le solide résultant a été lavé avec de larges quantités d'hexane afin d'enlever les composés non réagis puis séché sous vide pendant 12h à 40°C. Le composé obtenu a de nouveau été lavé avec de l'hexane (4 x 50mL) puis séché sous vide pendant 24h à 40°C.

b) Caractérisation :

La spectrométrie de masse et la  $^1\text{H}$  RMN ont montré qu'aucune des méthodes de préparation utilisées ne permet d'atteindre une réaction complète. Les deux méthodes proposées conduisent en effet à la formation d'un mélange de composés monoalkylés (majoritaires) et de composés dialkylés (minoritaires).

Les résultats détaillés des analyses effectuées sont donnés en Annexe A2 :

- La méthode 1 permet d'atteindre un taux de composés dialkylés de 12%mol. pour les produits de synthèse  $2\text{C}_{16}\text{ImBr}$  et  $2\text{C}_{18}\text{ImBr}$ .

- La méthode 2 permet d'atteindre des conversions plus importantes : après 96h de réaction, il a en effet été possible d'atteindre un taux de composés dialkylés de 57%mol. pour le produit de synthèse  $2C_{16}ImBr$  et de 36%mol. pour le produit de synthèse  $2C_{18}ImBr$ .

### 3.2.3. Propriétés thermiques des surfactants cationiques

*Note : Certains résultats présentés dans cette section sont également intégrés dans le Chapitre 5 (Article 1). Il s'agit des résultats correspondant aux surfactants  $C_{16}PyBr$ ,  $3C_4C_{16}PBr$  et  $2C_{18}ImBr$ .*

La stabilité thermique ainsi que le point de fusion des différents surfactants utilisés ont été caractérisés au moyen d'un appareil TGA/SDTA 851<sup>e</sup> de Mettler Toledo. Les tests ont été effectués sous atmosphère inerte (argon haute pureté) entre 25°C et 700°C à 10°C/min. Le Tableau 3.2 récapitule les valeurs de température de fusion ( $T_m$ ), les températures de dégradation à 10% et 50% de perte de masse ( $Td_{10\%}$ ,  $Td_{50\%}$ ) et la température au taux de décomposition maximal ( $Td_{max}$ ). Les courbes représentant le taux de perte de masse en fonction de la température (DTG) et le signal d'analyse thermique différentielle (SDTA) sont donnés à la Figure 3.1.

Les résultats montrent que, sur la base des valeurs de  $Td_{10\%}$ , tous les surfactants testés présentent une stabilité thermique supérieure à 220°C :

- Le surfactant  $3C_4C_{16}PBr$  est le plus stable thermiquement. Sa décomposition thermique a lieu en deux évènements distincts ayant lieu autour de 220°C et 390°C. La majorité de la dégradation se produit lors du deuxième évènement.
- Les surfactants  $2C_{16}ImBr$  et  $2C_{18}ImBr$  se décomposent en une étape unique, respectivement autour de 330°C et 340°C.
- Les surfactants  $VC_{16}ImBr$  et  $VC_{18}ImBr$  se décomposent en deux étapes distinctes autour de 285°C et 330°C. Dans les deux cas, l'analyse SDTA montre l'occurrence



d'une réaction exothermique au-delà de 450°C. La nature de cette réaction n'a pas été identifiée.

- Le surfactant C<sub>16</sub>PyBr est le moins stable thermiquement. Il se décompose en une étape unique autour de 250°C.

Ces analyses permettent donc de valider le potentiel d'utilisation des surfactants cationiques sélectionnés pour l'élaboration de montmorillonites organophiles à haute stabilité thermique.

<b>Surfactant</b>	<b>T<sub>m</sub></b> (°C)	<b>Td<sub>10%</sub></b> (°C)	<b>Td<sub>50%</sub></b> (°C)	<b>Td<sub>max</sub></b> (°C)
3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr	62	350	383	220, 390
C <sub>16</sub> PyBr	72	227	247	250
VC <sub>16</sub> ImBr	71	251	299	285, 330
VC <sub>18</sub> ImBr	75	247	300	285, 330
2C <sub>16</sub> ImBr	64	267	314	330
2C <sub>18</sub> ImBr	69	280	319	340

Tableau 3.2. Propriétés thermiques des surfactants utilisés.

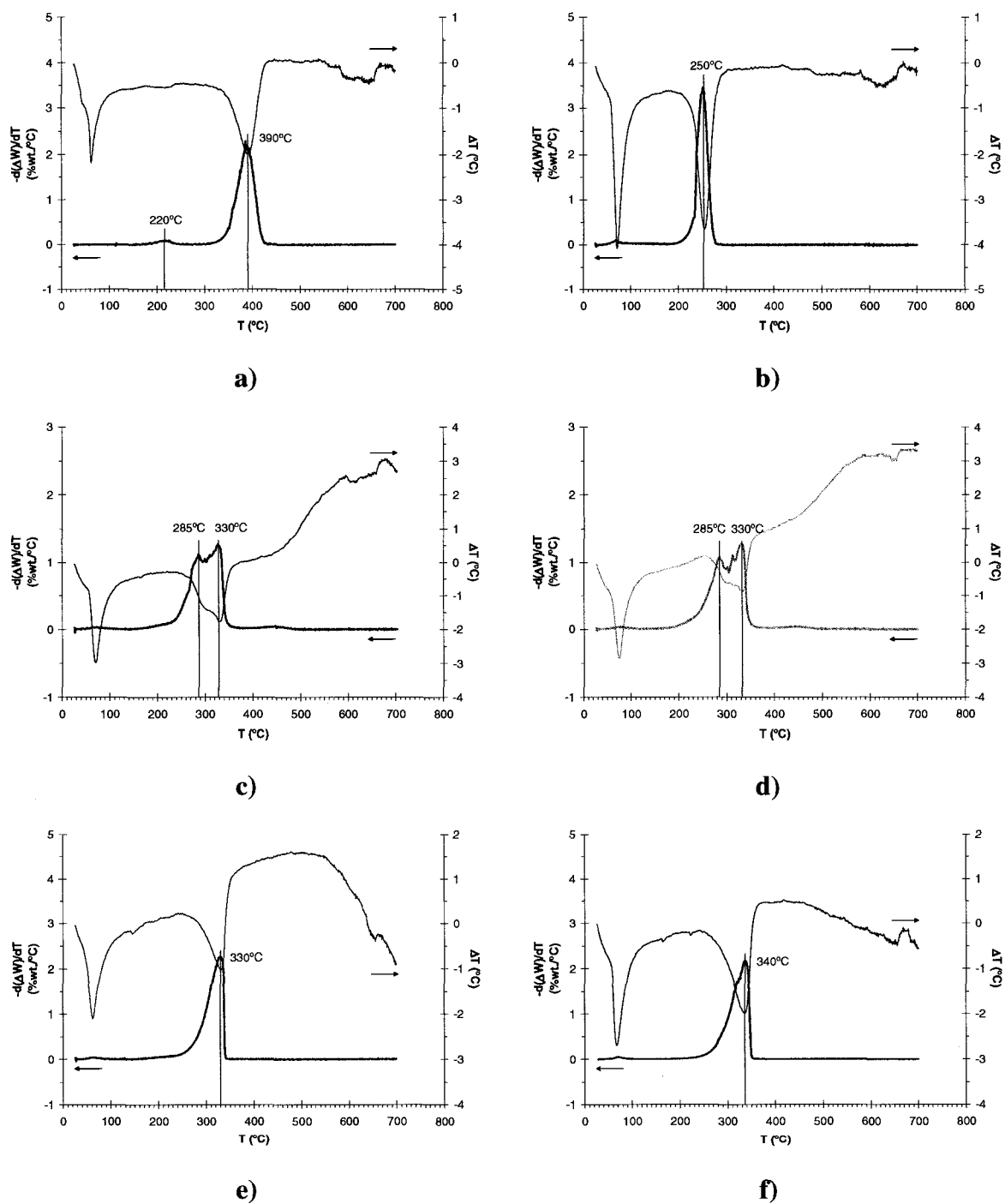


Figure 3.1. Courbes DTG et SDTA des différents surfactants utilisés: a) 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr; b) C<sub>16</sub>PyBr; c) VC<sub>16</sub>ImBr; d) VC<sub>18</sub>ImBr; e) 2C<sub>16</sub>ImBr; f) 2C<sub>18</sub>ImBr (argon, 10°C/min).

### 3.3. Montmorillonites organophiles

À partir des surfactants cationiques présentés précédemment, plusieurs montmorillonites organophiles ont été élaborées par échange cationique. L'argile de base utilisée est une montmorillonite sodique naturelle, la Cloisite Na<sup>+</sup> (Southern Clay Products). Selon les fiches techniques du fournisseur, sa capacité d'échange cationique est de 92.6meq/100g et sa distance basale est de 9.6Å.

#### 3.3.1. Protocole d'échange cationique

Dans un premier temps, le protocole d'échange cationique a été optimisé de façon à analyser l'influence des principaux paramètres opératoires sur les propriétés des argiles obtenus. Les effets de la nature du milieu réactionnel, du temps de réaction, du type d'agitation et du type de rinçage ont été évalués. Pour ce faire, 5 protocoles ont été testés en utilisant les surfactants C<sub>16</sub>PyBr, 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr, VC<sub>16</sub>ImBr et VC<sub>18</sub>ImBr :

- Protocoles 01, 02 et 03 :

- 1) Le surfactant cationique est solubilisé dans 150 mL de solvant. Une quantité équivalente à 1-CEC<sub>Cloisite Na<sup>+</sup></sub> est utilisée. Le solvant est un mélange eau déionisée/éthanol (50 :50) (protocole 01) ou l'eau déionisée (protocoles 02 et 03).
- 2) La montmorillonite est mise en suspension dans 350 mL de solvant. Le solvant est un mélange eau déionisée/éthanol (50 :50) (protocole 01) ou l'eau déionisée (protocoles 02 et 03). La suspension est soumise à une agitation par ultra-sons pendant 5 minutes puis est maintenue à 70°C<sup>6</sup> sous agitation mécanique (agitateur magnétique) pendant 3h.
- 3) Après 3 heures, la solution de sel d'onium est versée progressivement à la suspension de montmorillonite. Le mélange est soumis à une agitation par

---

<sup>6</sup> Cette température a été choisie sur la base des travaux de L. Le Pluart (2002).

ultra-sons pendant 5 minutes puis est maintenu à 70°C sous agitation mécanique (agitateur magnétique) pendant 3h.

- 4) Après 3 heures, la montmorillonite organophile est filtrée puis rincée avec 1L de solvant. Le solvant est un mélange eau déionisée/éthanol (50 :50) (protocoles 01 et 03) ou l'eau déionisée (protocole 02).
- 5) La montmorillonite organophile est ensuite séchée sous vide à 60°C pendant environ 12h. Elle est ensuite réduite en une poudre fine au moyen d'un pilon et d'un mortier, puis séchée à nouveau sous vide à 60°C pendant environ 24h.

- Protocole 04 :

Le protocole 04 est identique au protocole 01, mais aucune agitation par ultra-sons n'est effectuée à l'étape 3.

- Protocole 05 :

Le protocole 05 est identique au protocole 01, mais la durée d'agitation mécanique du mélange à l'étape 4 est réduite à 0.5h.

La description complète des protocoles d'échange cationique utilisés est donnée au Tableau 3.3. Les montmorillonites organophiles préparées sont dénotées selon la nomenclature suivante : "nom du surfactant-MMT\_numéro du protocole\_numéro de lot". Ainsi, l'argile C<sub>16</sub>PyBr-MMT\_02\_01 correspond au premier lot de fabrication d'une montmorillonite modifiée selon le protocole 02 au moyen d'un agent intercalant hexadécyl pyridinium.

La stabilité thermique des montmorillonites organophiles obtenues a été évaluée par TGA entre 25°C et 900°C à 10°C/minute sous atmosphère inerte (argon haute pureté). La distance basale a été mesurée au moyen d'un diffractomètre haute résolution Bruker D8 Discover en utilisant une radiation CuK<sub>α</sub>. Les spectres ont été acquis entre 0.8° et 12°, en utilisant un incrément de 0.015° et un temps d'acquisition de 2s/point.

Si l'on considère par exemple les montmorillonites modifiées au moyen du surfactant  $C_{16}PyBr$ , les résultats montrent que :

- Les protocoles utilisés sont reproductibles (Figure 3.2).
- L'utilisation d'un solvant eau/éthanol (50 :50) pour la réaction et pour le rinçage réduit légèrement la dégradation entre 200°C et 300°C (Figure 3.3-a). La distance interfoliaire n'étant pas affectée (Figure 3.3-b), il s'agit donc d'une conséquence directe de l'élimination du surfactant excédentaire non lié ioniquement aux feuillets.
- L'utilisation d'ultra-sons aux étapes 2 et 3 n'améliore pas les caractéristiques thermiques et structurelles de l'argile (Figure 3.4).
- Le temps de réaction n'affecte pas les caractéristiques de l'argile. L'échange cationique est rapide (< 30 minutes) et complet (Figure 3.5).

Des observations similaires ont été faites pour les montmorillonites modifiées au moyen des surfactants  $3C_4C_{16}PBr$ ,  $VC_{16}ImBr$  et  $VC_{18}ImBr$ .

Au vu de ces conclusions, nous avons donc opté pour une réalisation systématique des modifications organophiles dans les conditions suivantes :

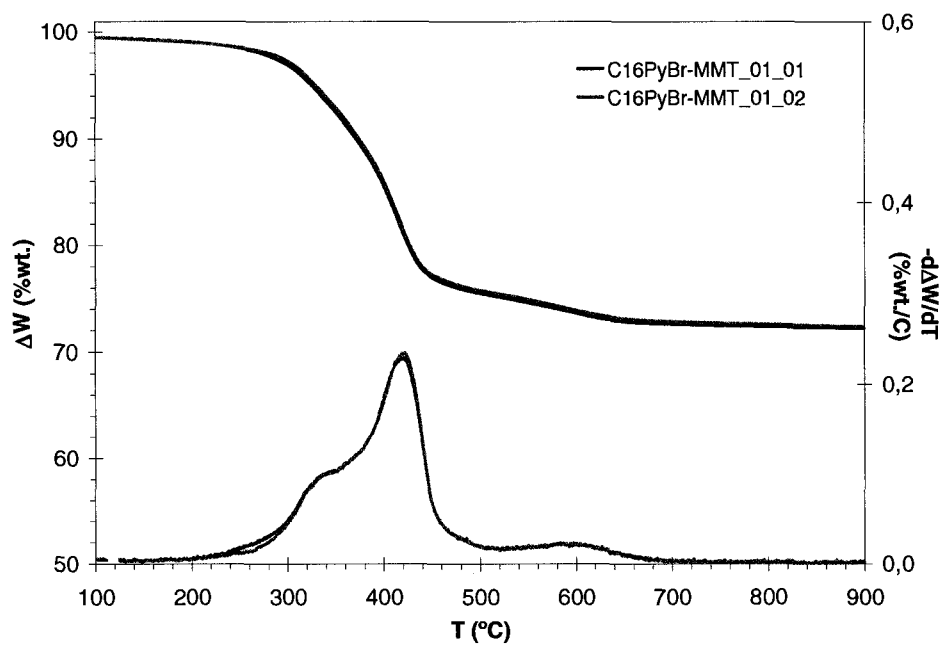
- Mélange réactionnel : eau/éthanol (50 :50),
- Température de réaction : 70°C,
- Temps de réaction : 3h,
- Rinçage : eau/éthanol (50 :50),
- Aucune agitation par ultra-sons.

Le protocole correspondant est dénoté 01\*. Il est à noter que par la suite, d'autres protocoles (protocoles 06, 08 et 09) ont été développés de manière à répondre à des besoins spécifiques. Néanmoins, nous ne les présenterons pas dans le cadre de ce travail.

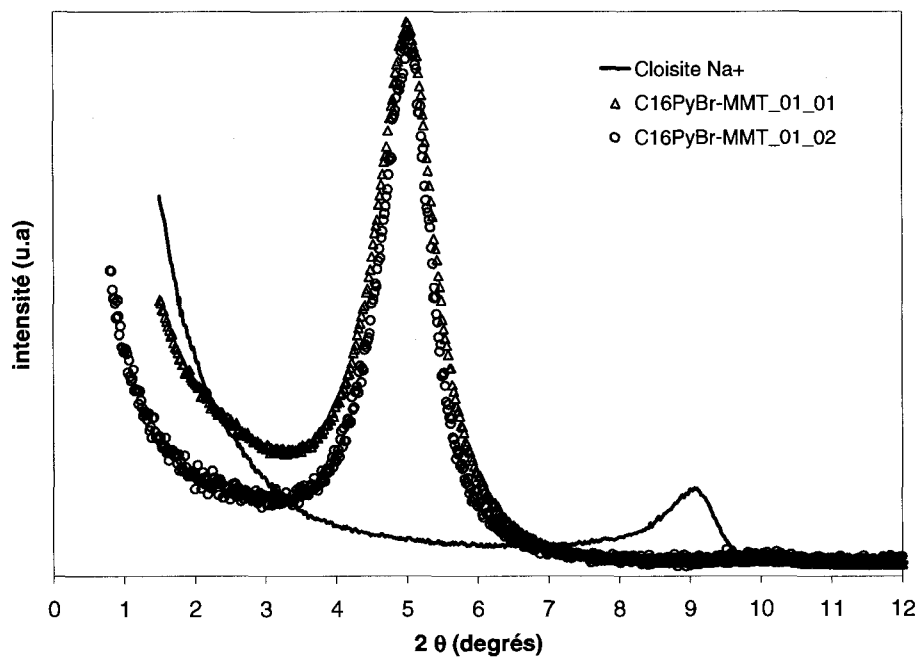
Protocole d'échange cationique									
	01	02	03	04	05	01*	06	08 <sup>a</sup>	09
<b>Concentration d'intercalant</b> (CEC <sub>Clôisite Na+</sub> )	1	1	1	1	1	1	2	2	1.25
<b>Agitation par ultra-sons</b> à l'étape 2	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Non	Non	Non	Non
<b>Solvant réaction</b>	Eau /Éthanol	Eau	Eau	Eau	Eau /Éthanol	Eau /Éthanol	Eau /Éthanol	Eau	Eau /Éthanol
<b>Temps de réaction</b> (h)	3	3	3	3	0.5	3	3	3	3
<b>Agitation par ultra-sons</b> à l'étape 3	Oui	Oui	Oui	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
<b>Solvant de rinçage</b>	Eau /Éthanol	eau	Eau	Eau	Eau /Éthanol	Eau /Éthanol	Eau /Éthanol	Eau	Eau /Éthanol

<sup>a</sup> Le protocole 08 a été utilisé pour la modification de montmorillonite à l'aide d'un surfactant cationique de type acétate de bis(hydroxyethyl) 2-hydroxyhexadecyl sulfonium (les travaux correspondants ne sont pas présentés dans cette thèse). Dans ce cas particulier, le cation comporte des groupements de type hydroxyl. Il est donc impératif d'utiliser l'eau comme solvant de réaction et solvant de rinçage afin de permettre une filtration de l'argile dans un délai raisonnable.

Tableau 3.3. Description des protocoles d'échanges cationiques utilisés.

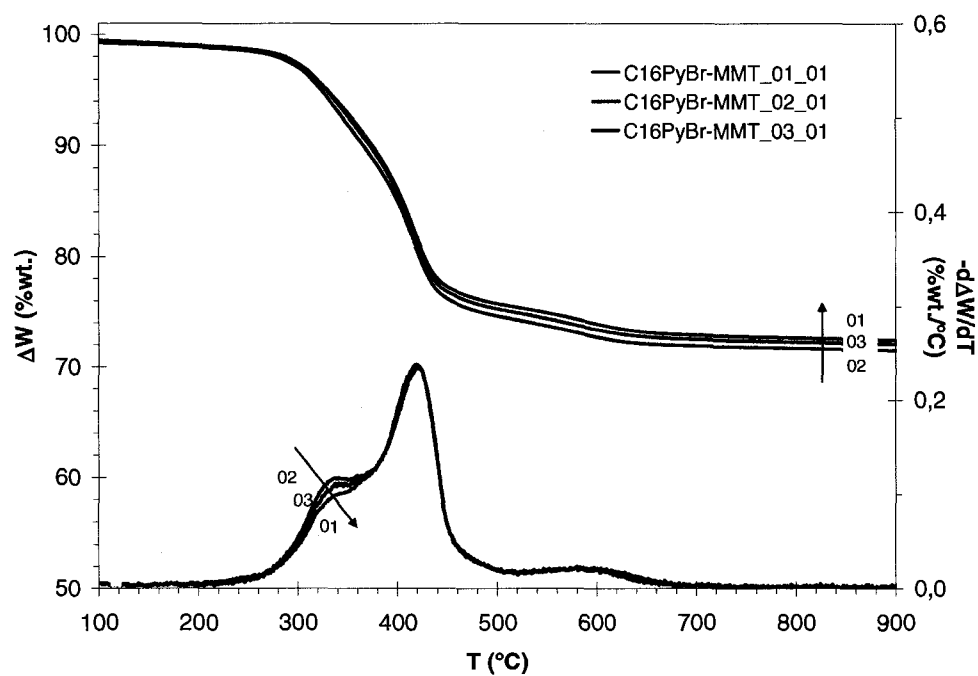


a)

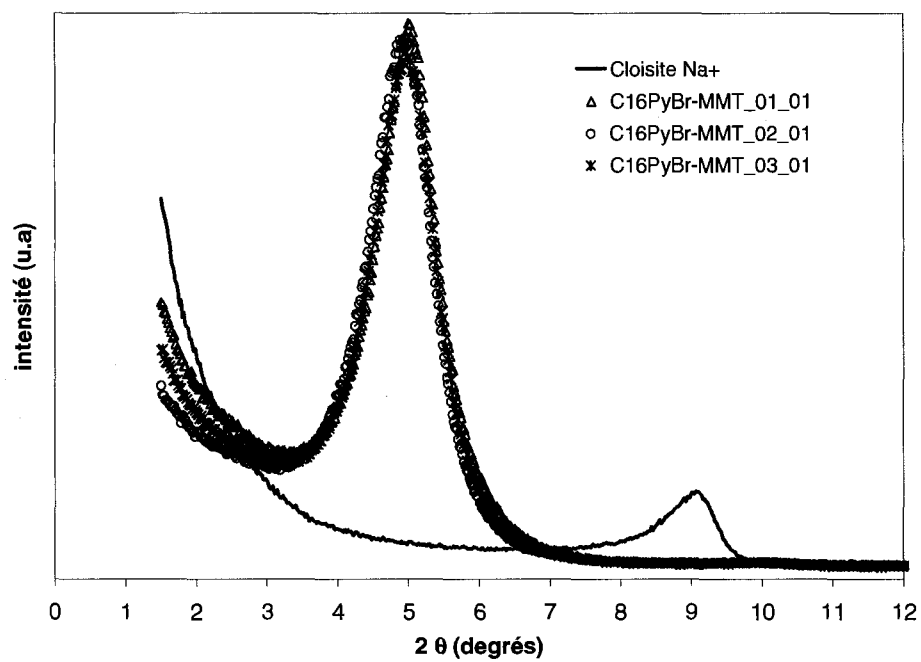


b)

Figure 3.2. Évaluation de la reproductibilité des protocoles d'échange cationique : a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire.



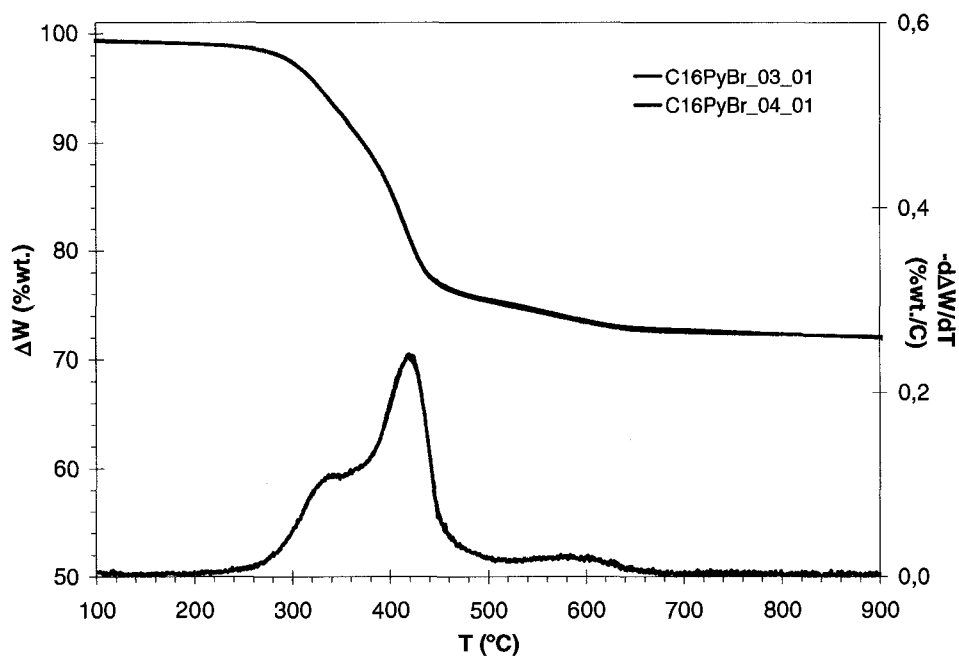
a)



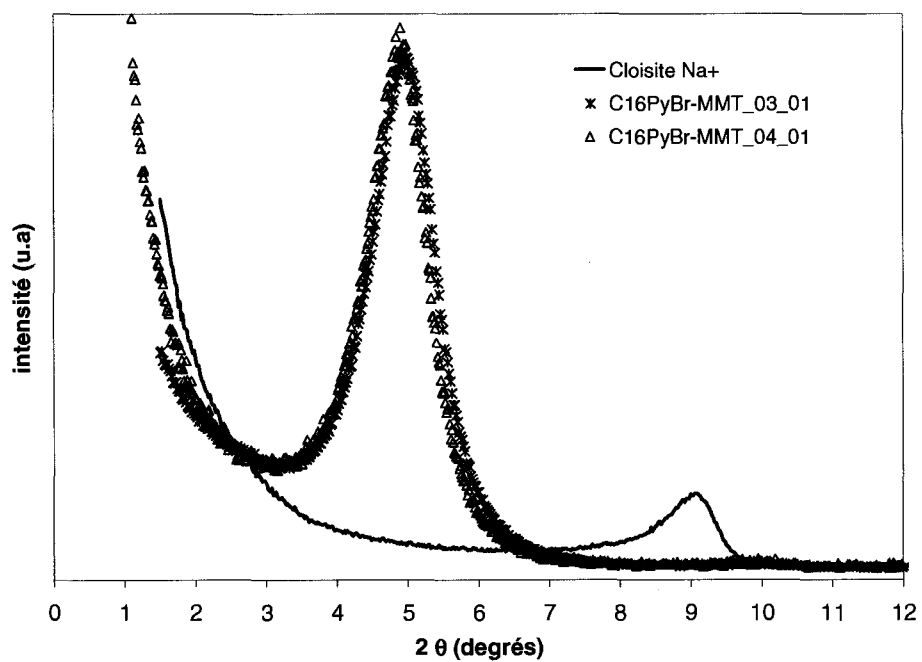
b)

Figure 3.3. Influence du type de milieu réactionnel et du type de rinçage : a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire.



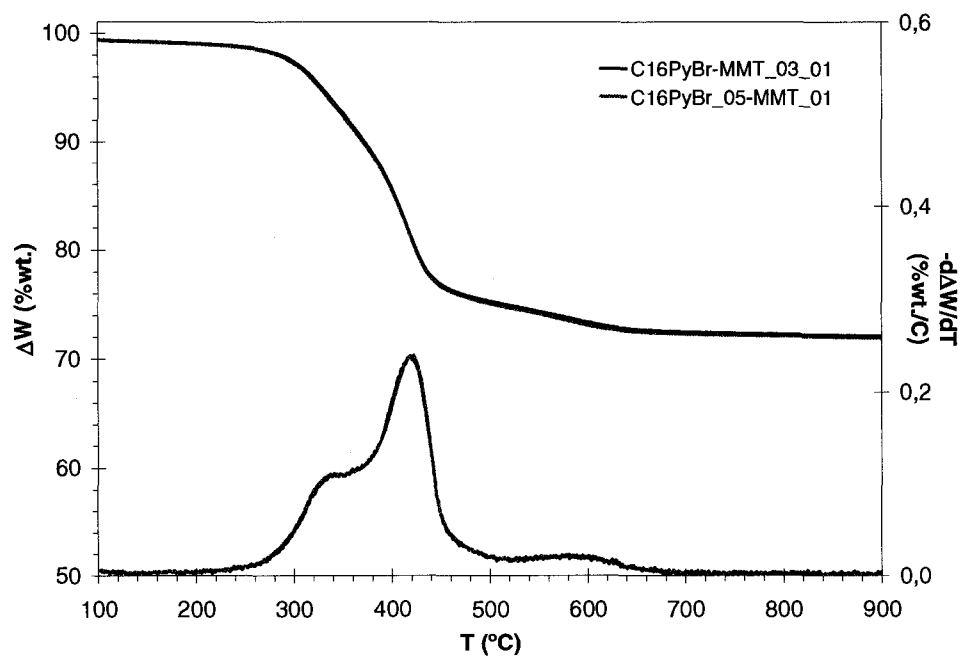


a)

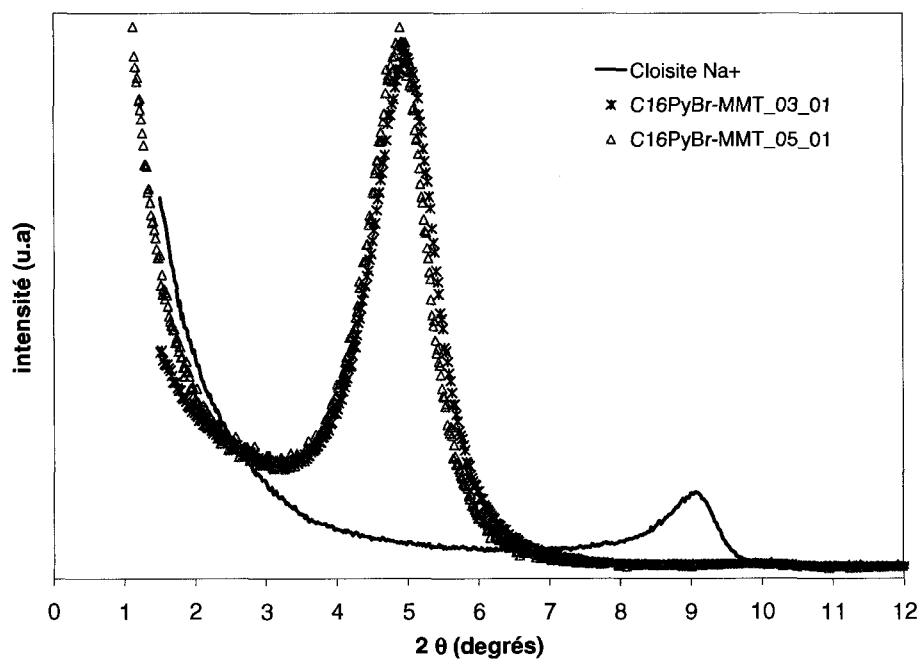


b)

Figure 3.4. Influence des ultrasons: a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire.



a)



b)

Figure 3.5. Influence du temps de réaction: a) stabilité thermique; b) distance interfoliaire.

### 3.3.2. Propriétés thermiques des montmorillonites organophiles

*Note : Certains résultats présentés dans cette section sont également intégrés dans le Chapitre 5 (Article 1) et le Chapitre 6 (Article 2).*

La stabilité thermique et la distance basale des différentes argiles élaborées selon le protocole 01\* ont été déterminées et comparées à celles de la Cloisite 20A (montmorillonite organophile modifiée au moyen de chlorure de diméthyl dioctadécyl amine, Southern Clay Products), et de la Cloisite 20A purifiée<sup>7</sup>. Les courbes de TGA et les diffractogrammes sont donnés aux Figures 3.6 et 3.7. Les résultats sont récapitulés au Tableau 3.4.

Toutes les montmorillonites organophiles élaborées présentent une stabilité thermique supérieure à celle de la Cloisite 20A. L'utilisation des agents intercalants sélectionnés permet de repousser les valeurs de  $T_{d5\%}$  de +20°C (VC<sub>16</sub>ImBr-MMT, VC<sub>18</sub>ImBr-MMT) à +70°C (3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT). L'utilisation d'une procédure de purification pour la Cloisite 20A ne semble pas, a priori, retarder la dégradation. Ce résultat sera néanmoins discuté au Chapitre 5.

Du point de vue de la distance interfoliaire, les argiles modifiées au moyen d'agents intercalants comportant une seule chaîne alkyle longue (C<sub>16</sub>PyBr-MMT, VC<sub>16</sub>ImBr-MMT et VC<sub>18</sub>ImBr-MMT) présentent des distances basales comprises entre 17 et 18Å. L'argile 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, dont l'intercalant possède une chaîne hexadécyle et trois chaînes butyles, a une distance basale de 22Å. Finalement, les argiles modifiées au moyen de surfactants comportant deux chaînes alkyles longues (Cloisite 20A, 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT et 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT) présentent des distances basales de l'ordre de 25Å. La

---

<sup>7</sup> La procédure de purification consiste en un lavage à l'aide d'une solution d'1L d'eau et d'éthanol (50 :50) dans le but d'éliminer les anions halogénures résiduels.

distance interfoliaire de l'argile est donc directement liée à l'encombrement stérique de l'intercalant.

En conclusion, les agents intercalants sélectionnés ont permis d'élaborer des montmorillonites organophiles présentant des stabilités thermiques nettement supérieures à celles des argiles commerciales équivalentes avec, dans certains cas, des distances interfoliaires comparables ( $2C_{16}ImBr$ -MMT,  $2C_{18}ImBr$ -MMT).

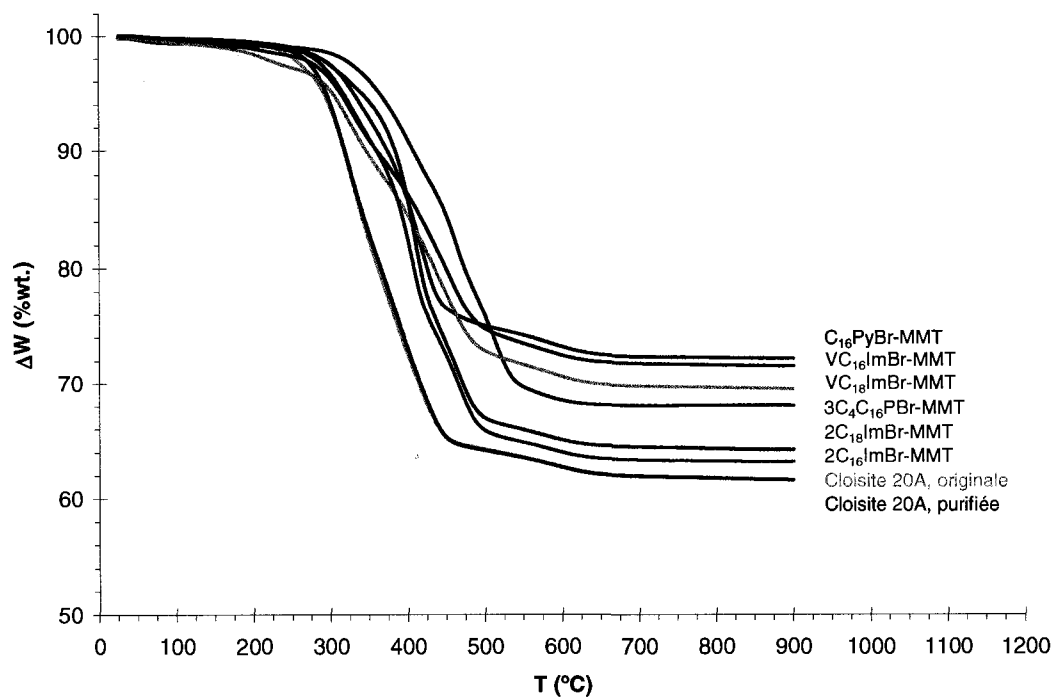


Figure 3.6. Courbes TGA des montmorillonites organophiles élaborées.

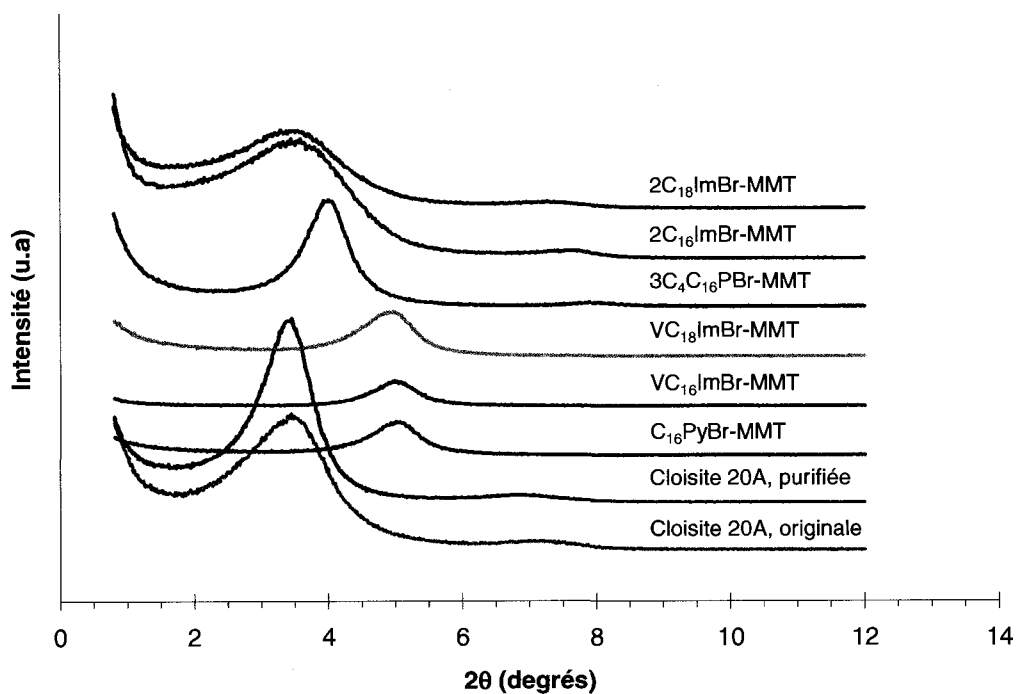


Figure 3.7. Diffractogrammes des montmorillonites organophiles élaborées.

TGA (argon, 10°C/min)

Argile	Td <sub>5%</sub> (°C)	Td <sub>10%</sub> (°C)	Résidu à 900°C (%wt.)	Taux d'agent intercalant <sup>a</sup> (%wt.)	Degré de modification <sup>a</sup> (CEC <sub>CloisiteNa+</sub> )	d <sub>001</sub> (Å)
Cloisite Na <sup>+</sup>	609	-	92.3	-	-	9.7
Cloisite 20A, originale	291	317	61.6	33.7	1.0	25.7
Cloisite 20A, purifiée	295	318	61.6	33.7	1.0	25.9
3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	364	408	67.3	27.1	0.9	21.9
C <sub>16</sub> PyBr-MMT	325	371	72.2	21.8	1.0	17.5
VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	317	365	70.8	23.3	1.0	17.6
VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	310	353	69.5	24.7	1.0	18.1
2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	310	353	62.2	32.5	1.0	24.9
2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	338	382	62.8	32.0	0.9	25.2

<sup>a</sup> Le degré de modification est calculé à partir du résidu à 900°C et prend en compte la perte de masse entre 500°C et 900°C résultant de la déhydroxylation du réseau d'aluminosilicates.

Tableau 3.4. Propriétés thermiques et physiques des montmorillonites organophiles élaborées.

**CHAPITRE 4**  
**TRAVAUX PRÉLIMINAIRES, PARTIE II :**  
**NANOCOMPOSITES POLYÉTHYLÈNE / MONTMORILLONITE:**  
**SÉLECTION DES MATÉRIAUX**

## **4.1. Introduction**

La seconde partie de ce travail de recherche a consisté à choisir un système de polymères adéquat. La matrice a été sélectionnée en fonction du type d'application visé parmi une large gamme de polyéthylènes commerciaux. De même, l'efficacité de différents polyéthylènes fonctionnalisés commerciaux a été évaluée dans le cadre de la compatibilisation de systèmes polyéthylène/argile.

## **4.2. Matériaux**

### **4.2.1. Matrice**

L'application visée étant l'emballage alimentaire, nous avons sélectionné pour notre étude une matrice polyéthylène basse densité linéaire (LLDPE) de type copolymère éthylène-octène approuvée par la Food and Drug Administration (FDA) et par Santé Canada pour les applications de contact alimentaire. La résine sélectionnée est commercialisée par Nova Chemicals sous l'appellation Sclair FP120A. Ce grade, destiné à la production de films, ne contient aucun additif à l'exception d'un stabilisant thermique. Ses propriétés sont résumées au Tableau 4.1.

### **4.2.2. Compatibilisants**

Les six compatibilisants testés dans le cadre de cette étude sont des polyéthylènes modifiés comportant des fonctionnalités glycidyl méthacrylate (GMA) ou anhydride

maléique (MAH). Les propriétés de ces résines sont consignées au Tableau 4.2. Parmi la gamme des compatibilisants commerciaux disponibles, ces résines ont été sélectionnées en fonction de leur poids moléculaire (évalué en termes d'indice de fluidité) et de leur taux de fonctionnalisation. Conformément aux informations apportées par la revue de littérature, nous avons choisi d'utiliser des résines de poids moléculaire intermédiaire, ayant un taux de fonctionnalisation supérieur à 0.1%wt. Plusieurs des résines sélectionnées sont industriellement utilisées comme scellants dans les emballages multicouches. Cependant, puisqu'elles n'entrent pas en principe en contact direct avec les aliments, aucune d'elles n'a à ce jour été évaluée par la FDA ni par Santé Canada pour ce type d'application, selon les informations données par les différents fournisseurs.



Résine	Type	MFI @ 190°C (g/10min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Nova Chemicals Sclair FP120A	LLDPE (E/O)	1.0	0.920	103300	3.33

Tableau 4.1. Propriétés de la matrice utilisée (données du fournisseur).

Résine	Type	MFI @ 190°C (g/10min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Greffage / Comonomère (% wt.)
Arkema Lotader AX8840	E-co-GMA	5.25	0.940	8.01
Pluss Polymers Optim GE-340	LLDPE-g-GMA	4.0	0.936	1.5
Arkema Orevac 18302N	LLDPE-g-MAH	1.4	0.912	0.2-2.0 [0.8 +/- 0.1] <sup>a</sup>
Polyram Bondyram 4001	LLDPE-g-MAH	4.0	0.930	0.9-1.03
Polyram Bondyram 4001A	LLDPE-g-MAH	0.3	Non communiqué.	0.83
Pluss Polymers Optim E-121	LLDPE-g-MAH	0.5	0.925	>1.0
Pluss Polymers Optim E-142	LLDPE-g-MAH	6.0	0.925	>1.0
Pluss Polymers Optim E-143	LLDPE-g-MAH	6.0	0.925	>0.5

<sup>a</sup> Déterminé par titration dans nos laboratoires.

Tableau 4.2. Propriétés des compatibilisants sélectionnés (données du fournisseur).

### **4.3. Caractérisation des matériaux utilisés**

#### **4.3.1. Caractérisation thermique**

La caractérisation thermique des résines a été effectuée par C. Vallot (2005). Les températures de fusion ( $T_m$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ), ainsi que le taux de cristallinité ( $\chi$ ), ont été déterminés à l'aide d'un appareil DSC Perkin Elmer Pyris 1 en utilisant le programme de températures suivant :

- Rampe de températures : 50°C - 160°C à 10°C/min
- Pallier de 5min à 160°C
- Rampe de températures : 160°C - 50°C à 10°C/min (évaluation de  $T_c$ )
- Rampe de températures : 50°C - 160°C à 10°C/min (évaluation de  $T_m$  et de  $\chi$ )

Les résultats obtenus sont donnés au Tableau 4.3.

Résine	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	χ (%)
Nova Chemicals, Sclair FP120A	107.3	120.1	22.4 +/- 0.6
Arkema Lotader AX8840	91.3	104.6	18 +/- 2
Pluss Polymers Optim GE340	114.0	127.5	37 +/- 3
Arkema Orevac 18302N	114.3	124.3	15.9 +/- 0.5
Polyram Bondyram 4001	110.6	123.4	26 +/- 2
Polyram Bondyram 4001A	108.8	121.2	18.5 +/- 0.1
Pluss Polymers Optim E121	95.2	105.9	16.9 +/- 0.7
Pluss Polymers Optim E142	96.3	109.6	18.2 +/- 0.5
Pluss Polymers Optim E143	96.8	109.2	18 +/- 3

Tableau 4.3. Propriétés thermiques des résines utilisées.

#### 4.3.2. Caractérisation rhéologique

La caractérisation rhéologique des résines a été effectuée par C. Vallot (2005) et A. Causier (2006) à l'aide d'un rhéomètre CSM Bohlin (plaques parallèles 25mm). Les mesures ont été effectuées à 160°C et 200°C sous atmosphère inerte (azote). L'évaluation de la stabilité thermique est présentée en Annexe A3 : les résultats

montrent que toutes les résines sont thermiquement stables, à l'exception des grades Pluss Polymer Optim E121, Optim E142 et Optim E143, pour lesquels une variation drastique des fonctions rhéologiques est observée dans le temps, et ce même lorsqu'un stabilisant thermique est ajouté. Ces trois grades n'ont donc pas été caractérisés en rhéologie. Les balayages en contrainte utilisés afin de déterminer la zone linéaire sont également présentés en Annexe A3. Les courbes de viscosité complexe à 160°C et 200°C sont données à la Figure 4.1.

À l'aide des courbes de viscosité complexe, nous avons tenté de remonter au poids moléculaire des différents polymères testés. Dans un premier temps, la viscosité au plateau ( $\eta_0$ ) a été estimée à partir des courbes obtenues à 200°C en utilisant un modèle de Carreau :

$$\eta = \eta_0 \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{\frac{n-1}{a}} \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Avec :

$\eta_0$  : viscosité limite ( $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ )

$\lambda$  : constante de temps

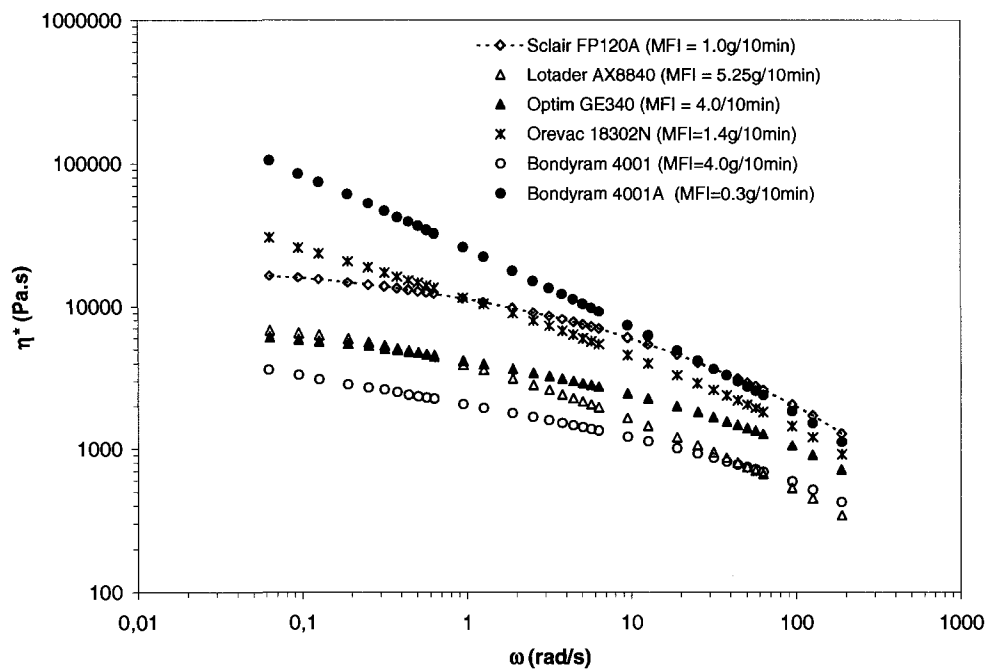
$a$  : exposant

$n$  : indice de pseudo-plasticité

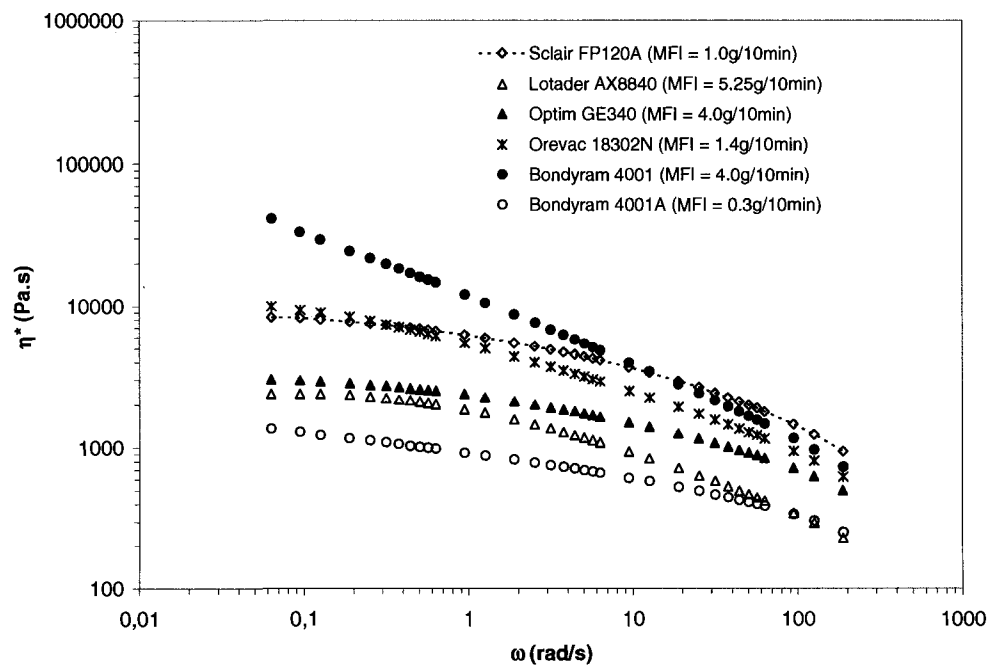
Au-dessus du poids moléculaire critique, le poids moléculaire est lié à la viscosité au plateau par la relation :

$$\eta_0 = K.M_w^{3.4} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Le paramètre K a été évalué en utilisant les données de poids moléculaire fournies par Nova Chemicals pour la résine Sclair FP120A. Sa valeur a été estimée à  $8.79.10^{-14}$  (Pa.s)/(g.mol<sup>-1</sup>)<sup>3.4</sup>. Les poids moléculaires estimés pour les différents polymères utilisés sont donnés au Tableau 4.4.



a)



b)

Figure 4.1. Courbes de viscosité complexe des résines utilisées : a) 160°C; b) 200°C.

Résine	$\eta_0$ (Pa.s)	$n$	$\lambda$ (s)	$a$	$M_w$ (g/mol)
Nova Chemicals Sclair FP120A	9820	0.33	0.077	0.43	<b>103300<sup>a</sup></b>
Arkema Lotader AX8840	2680	0.40	0.296	0.62	$\approx 70000$
Pluss Polymers Optim GE340	3600	0.45	0.073	0.39	$\approx 77000$
Arkema Orevac 18302N	19100	0.38	0.621	0.31	$\approx 125000$
Polyram Bondyram 4001	2560	0.55	0.051	0.20	$\approx 70000$
Polyram Bondyram 4001A	$> 100000^b$	0.31	-	-	$> 200000^b$

<sup>a</sup> Donnée du fournisseur.

<sup>b</sup> Le comportement du fluide Bondyram 40010A est de type loi de puissance sur toute la plage de mesures. Aucun plateau ne peut être observé : il n'est donc pas possible d'évaluer  $\eta_0$ .

Tableau 4.4. Estimation du poids moléculaire des résines utilisées.

À partir des mesures effectuées en rhéologie, il est donc possible d'évaluer le poids moléculaire des résines utilisées. Cependant, les valeurs déterminées ne constituent qu'une estimation et ne doivent en aucun cas être considérées comme exactes. En effet, le comportement rhéologique fortement rhéo-fluidifiant de ces résines entraîne une erreur conséquente sur le calcul de  $\eta_0$ . De plus, l'équation 4.2 n'est strictement valable que dans le cas de polymères de même nature et possédant des chaînes linéaires : le calcul s'affranchit donc compte de la présence de greffons polaires et de l'existence probable de branchements.

## 4.4. Sélection des meilleurs compatibilisants

### 4.4.1. Efficacité des compatibilisants : sélection préliminaire

Afin d'évaluer l'efficacité des différents compatibilisants, des mélanges binaires compatibilisant/Cloisite 20A<sup>8</sup> (96/4 %wt.) et des mélanges ternaires Sclair FP120A/compatibilisant/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) ont été préparés à petite échelle par compoundage direct dans un mélangeur interne Brabender (volume de la chambre : 30cm<sup>3</sup>; facteur de remplissage : 0.7). Dans un premier temps, la température de mélange a été fixée à 160°C, le temps de mélange à 20 minutes, et la vitesse de rotation des vis à 40 ou 80 tours/minute. Les mélanges préparés ont ensuite été pressés à 160°C sous forme de pastilles rondes (diamètre : 38mm) afin d'être analysés par WAXD.

Les diffractogrammes obtenus pour les mélanges binaires compatibilisant/Cloisite 20A sont présentés à la Figure 4.2. Ils mettent en évidence les points suivants :

- Les matrices comportant des greffons ou des comonomères de type –GMA (Lotader AX8840 et Optim GE340) conduisent à des structures de type intercalées, caractérisées par la présence d'un pic de diffraction bien défini, déplacé vers les faibles angles par rapport au pic de diffraction de l'argile.
- Pour les matrices comportant des greffons de type –MAH, le pic de diffraction est atténué (Bondyram 4001, Optim E121) ou absent (Orevac 18302N, Bondyram 4001A, Optim E142, Optim E143). L'exfoliation est donc partielle ou totale, suivant la matrice considérée.

Compte tenu de ces résultats, l'obtention d'une structure au moins partiellement exfoliée dans les mélanges ternaires ne semble possible qu'avec les compatibilisants fonctionnalisés –MAH.

---

<sup>8</sup> La Cloisite 20A utilisée dans le cadre de cette campagne d'essais a été purifiée préalablement au moyen d'un lavage eau/éthanol afin d'enlever les anions halogénures résiduels.

Les diffractogrammes obtenus pour les mélanges ternaires Sclair FP120A/compatibilisant/Cloisite 20A sont présentés à la Figure 4.3. Ils montrent que :

- L'addition d'un compatibilisant comportant des greffons ou des comonomères de type –GMA (Lotader AX8840 et Optim GE340) conduit à la formation de structures intercalées. Dans le cas du compatibilisant Lotader AX8840 notamment, le pic de diffraction est étroit et intense, caractérisant un haut degré d'ordre.
- L'addition d'un compatibilisant comportant des greffons de type –MAH conduit le plus fréquemment à la formation de structures intercalées (Bondyram 4001, Bondyram 4001A, Optim E121, Optim E142, Optim E143). Néanmoins, dans le cas du compatibilisant Orevac 18302N, l'atténuation importante de l'intensité du pic de diffraction laisse supposer une exfoliation au moins partielle des feuillets.

Les résultats complets de WAXD, en termes de distance basale, sont donnés au Tableau 4.5. Ils montrent de plus que, de manière générale, une augmentation de la vitesse de mélange induit un léger déplacement de la position du pic de diffraction vers les faibles angles (amélioration du degré d'intercalation). Cependant, l'effet observé n'est pas drastique.

Sur la base des résultats de WAXD, seul le compatibilisant Orevac 18302N semble donc permettre une exfoliation partielle des feuillets.



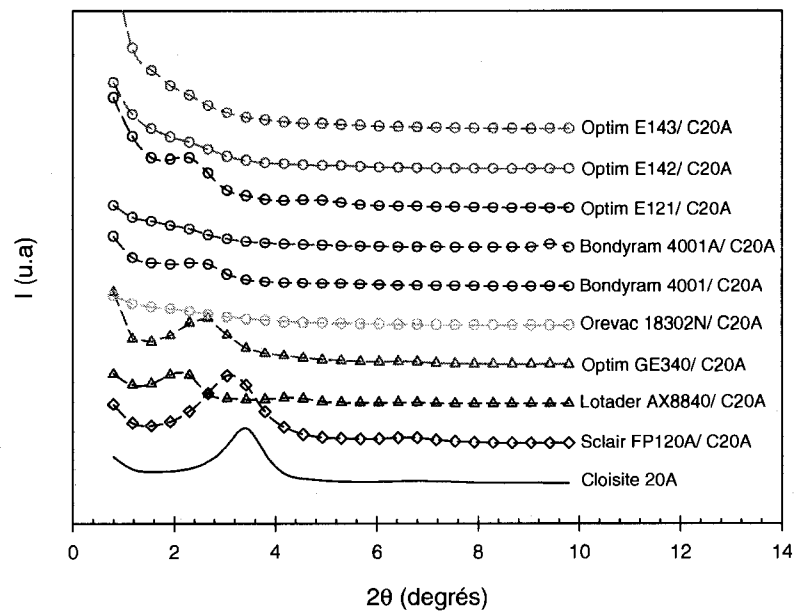


Figure 4.2. Diffractogrammes obtenus pour les mélanges binaires polymère/Cloisite 20A (96/4%wt.) préparés à 40 tours/minute.

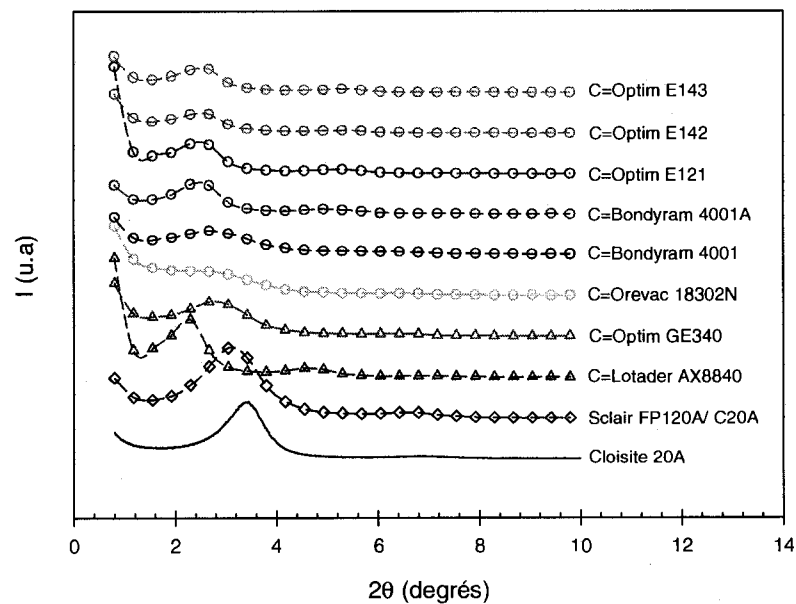


Figure 4.3. Diffractogrammes obtenus pour les mélanges ternaires Sclair FP120A/compatibilisant (C) / Cloisite 20A (84/12/4%wt.) préparés à 160°C, 40 trs/min, 20min.

Matrice (%wt.)	Compatibilisant (%wt.)	Argile (%wt.)	N (trs/min)	d <sub>001</sub> (Å)	Type
Sclair FP120A (96)	-	Cloisite 20A (4)	40	28.2	I
			80	28.8	I
-	Lotader AX8840 (96)	Cloisite 20A (4)	40	41.0	I
			80	42.2	I
-	Optim GE340 (96)	Cloisite 20A (4)	40	34.5	I
			80	34.9	I
-	Orevac 18302N (96)	Cloisite 20A (4)	40	-	E
			80	-	E
-	Bondyram 4001 (96)	Cloisite 20A (4)	40	34.9	PE
			80	35.4	PE
-	Bondyram 4001A (96)	Cloisite 20A (4)	40	-	E
			80	-	E
-	Optim E121 (96)	Cloisite 20A (4)	40	38.1	PE
			80	39.4	PE
-	Optim E142 (96)	Cloisite 20A (4)	40	-	E
			80	-	E
-	Optim E143 (96)	Cloisite 20A (4)	40	-	E
			80	-	E
Sclair FP120A (84)	Lotader AX8840 (12)	Cloisite 20A (4)	40	38.6	I
			80	38.6	I
Sclair FP120A (84)	Optim GE340 (12)	Cloisite 20A (4)	40	31.0	I
			80	31.9	I
Sclair FP120A (84)	Orevac 18302N (12)	Cloisite 20A (4)	40	33.0	PE
			80	33.0	PE
Sclair FP120A (84)	Bondyram 4001 (12)	Cloisite 20A (4)	40	32.4	I
			80	33.7	I
Sclair FP120A (84)	Bondyram 4001A (12)	Cloisite 20A (4)	40	35.4	I
			80	36.5	I
Sclair FP120A (84)	Optim E121 (12)	Cloisite 20A (4)	40	35.4	I
			80	34.5	I
Sclair FP120A (84)	Optim E142 (12)	Cloisite 20A (4)	40	34.7	I
			80	35.2	I
Sclair FP120A (84)	Optim E143 (12)	Cloisite 20A (4)	40	34.9	I
			80	34.7	I

Tableau 4.5. Résultats complets de WAXD pour les nanocomposites préparés à 160°C pendant 20min (I = intercalé ; PE= partiellement exfolié ; E=exfolié).

Les nanocomposites ont été observés en microscopie électronique à balayage au moyen d'un microscope à effet tunnel (FEG-SEM) Hitachi S4700 opéré sous une tension de 2kV. La procédure de préparation des échantillons est détaillée en Annexe A4. Les principaux résultats sont les suivants :

- L'observation de la formulation de référence Sclair FP120A/Cloisite 20A (Figure 4.4) met en évidence la présence de nombreuses porosités micrométriques résultant de l'arrachement des particules d'argiles lors du polissage. Ces porosités ont une taille comprise entre 1 et 8 $\mu$ m et présentent une forme allongée, probablement liée à une orientation lors de la mise en forme ou du moulage.
- L'addition d'un compatibilisant comportant des greffons ou des comonomères de type –GMA permet de diminuer drastiquement la densité et la taille des porosités. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 1 à 5  $\mu$ m (Figure 4.5). Il est également possible d'observer des particules d'argile non arrachées, ce qui traduit une meilleure adhésion entre la phase polymère et l'argile.
- L'addition d'un compatibilisant comportant des greffons de type –MAH entraîne une diminution encore plus notable de la densité et de la taille des agglomérats. Pour toutes les formulations concernées, la taille moyenne des particules d'argile est comprise entre 1 et 3 $\mu$ m (Figure 4.6). Dans ce cas, les particules non arrachées (donc assez fortement liées à la matrice) sont plus nombreuses que les porosités.

L'utilisation d'un mélangeur interne pour la préparation des nanocomposites ne permettant pas une dispersion et une distribution optimales des charges, des agrégats de taille supérieure ont bien entendu été observés dans les mélanges. Néanmoins, les photos présentées aux Figures 4.4 à 4.6 ont été sélectionnées de manière à être représentatives des échantillons observés.

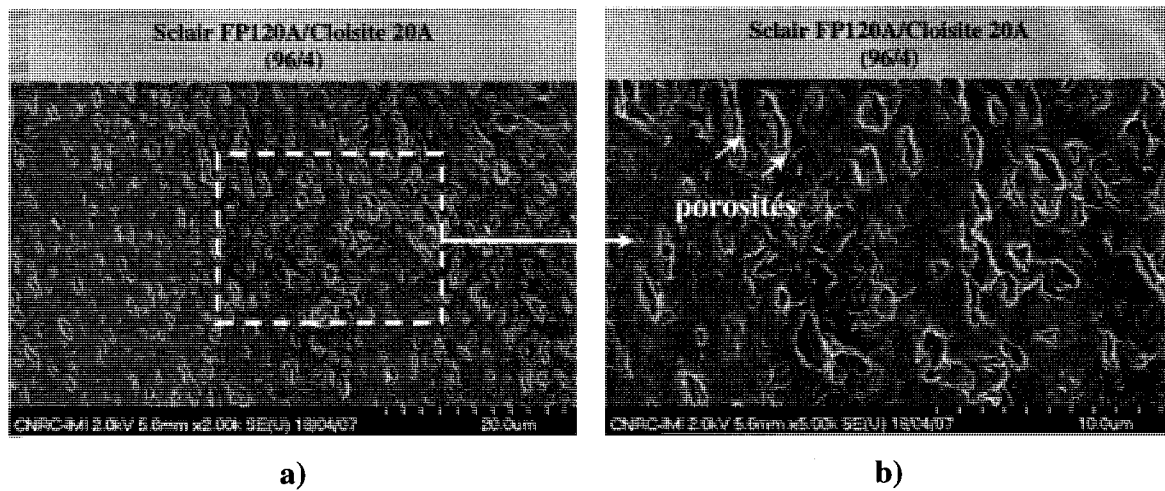


Figure 4.4. Photographies FEG-SEM du nanocomposite Sclair FP120A/Cloisite 20A préparé à 160°C, 40trs/min, 20min : a) faible grossissement (x2k); b) grossissement intermédiaire (x5k).

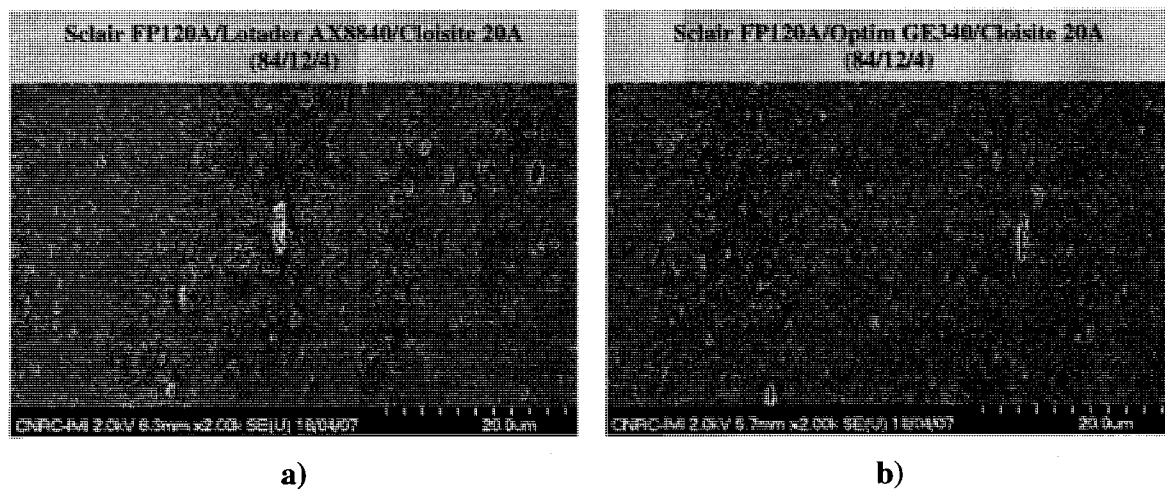


Figure 4.5. Photographies FEG-SEM des nanocomposites préparés à 160°C, 40trs/min, 20min (x2k).

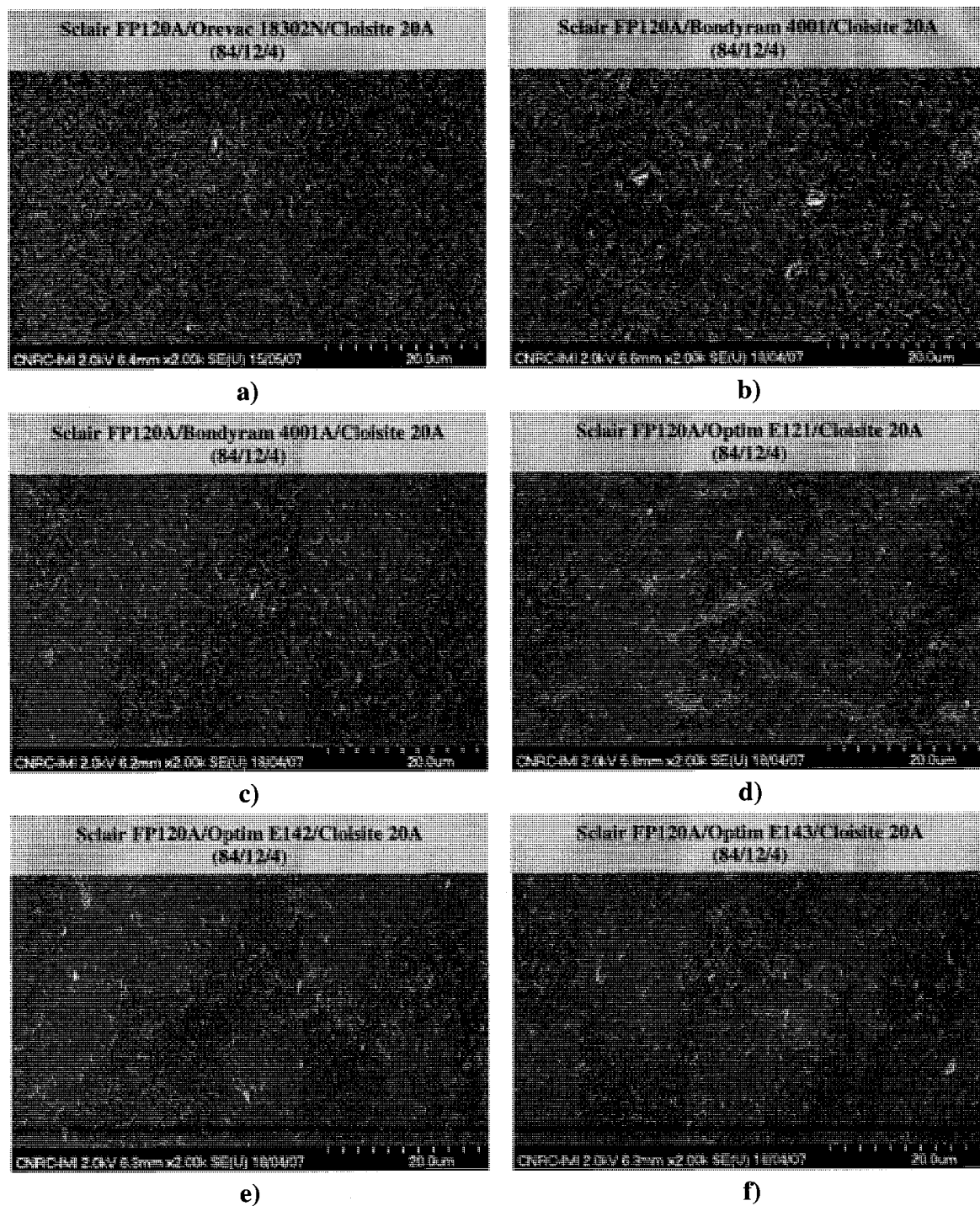


Figure 4.6. Photographies FEG-SEM des nanocomposites préparés à 160°C, 40tr/min, 20min (x2k).

Au vu des résultats de WAXD et de microscopie SEM, nous avons choisi de limiter notre étude aux agents de compatibilisation de type LLDPE-g-MAH, qui semblent permettre l'obtention d'une dispersion de charges plus fine que les agents comportant des fonctionnalités -GMA. De plus, la caractérisation rhéologique des différents compatibilisants ayant montré que les résines commercialisées par Pluss Polymers sont thermiquement instables, nous avons choisi de ne retenir pour une étude approfondie que les résines Orevac 18302N, Bondyram 4001 et Bondyram 4001A.

#### **4.4.2. Influence des paramètres opératoires**

Nous avons vu précédemment que la vitesse de mélange affecte peu la dispersion de l'argile dans le polymère. Qu'en est-il cependant des autres paramètres opératoires, tels que la température ou le temps de mélange?

##### **4.4.2.1. Température de mélange**

L'influence de la température de mélange a été analysée pour des mélanges Sclair FP120A/Orevac 18302 N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.). Le temps de mélange a été fixé à 20 minutes. Trois températures ont été testées : 160, 180 et 200°C<sup>9</sup>. Les diffractogrammes correspondants sont donnés à la Figure 4.7. Les résultats, en termes de distance basale, sont donnés au Tableau 4.6. Ils montrent que le pic de diffraction est déplacé vers les grands angles et est d'autant plus défini que la température de mélange augmente : une augmentation de la température semble donc défavorable à l'intercalation/exfoliation.

---

<sup>9</sup> Lors du moulage par compression, la température a été fixée à 160°C pour tous les échantillons de manière à observer uniquement l'effet de la température de mélange dans le Brabender.

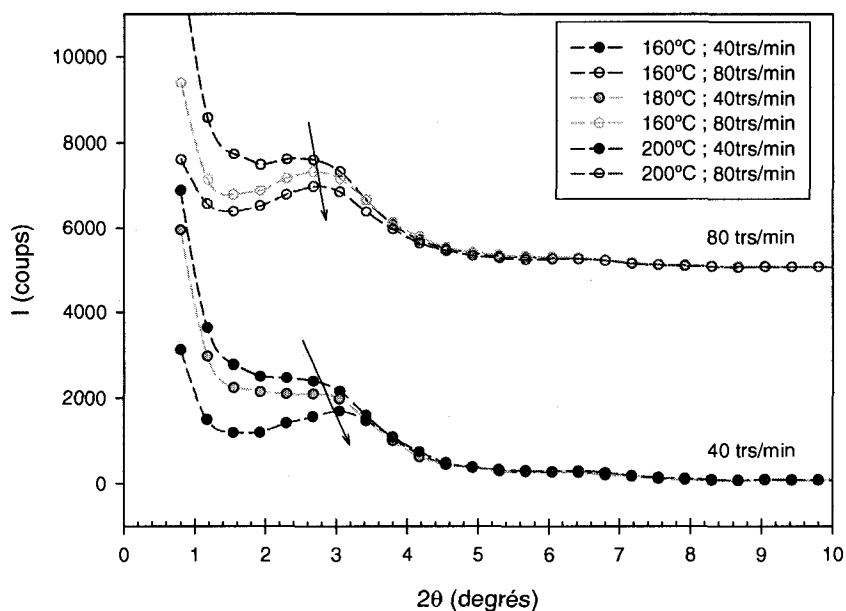


Figure 4.7. Influence de la température de mélange sur les nanocomposites Sclair FP120A / Orevac 18302N / Cloisite 20A (84/12/4 %wt.).

T (°C)	t (min)	N (trs/min)	$d_{001}$ (Å)	Type
160	20	40	33.0	PE
		80	33.0	PE
180	20	40	32.1	PE
		80	32.3	I
200	20	40	28.8	I
		80	31.9	I

Tableau 4.6. Influence de la température de mélange sur les nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) (I = intercalé; PE= partiellement exfolié; E=exfolié).

La Figure 4.8 montre l'évolution de la microdispersion en fonction de la température de mélange : la densité de particules micrométriques semble plus importante à 200°C qu'à 160°C.

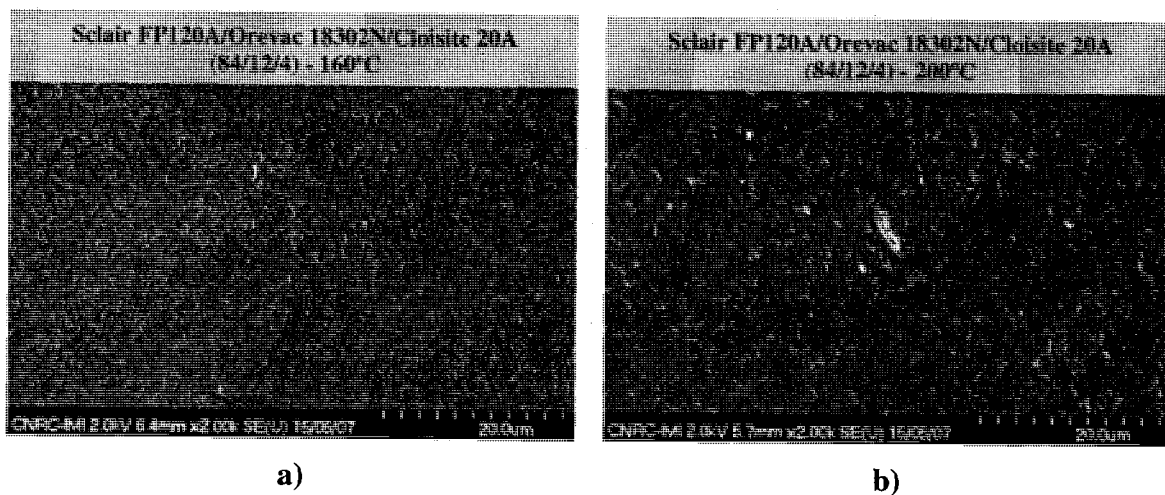


Figure 4.8. Photographies FEG-SEM des nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A préparés à : a) 160°C ; b) 200°C (x2k).

Sur la base des résultats de microscopie SEM et de WAXD, une augmentation de la température de mélange semble donc nuire à la qualité de la micro- et de la nanodispersion. Ceci pourrait être dû : i) à une diminution de la contrainte de cisaillement, liée à une diminution de la viscosité de la matrice à haute température, ou ii) à une diminution de l'affinité polymère/argile, liée à une dégradation de l'agent intercalant à haute température.



#### 4.4.2.2. Temps de mélange

L'influence du temps de mélange a été analysée pour des mélanges Sclair FP120A/Orevac 18302 N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) préparés à 160°C et 180°C à 40 trs/min. Le temps de mélange a été fixé à 5, 10, 15 ou 20 minutes.

Les résultats de WAXD, consignés au Tableau 4.7, ne montrent pas d'évolution significative de la position de pic de diffraction en fonction du temps.

<b>T (°C)</b>	<b>N (trs/min)</b>	<b>t (min)</b>	<b>d<sub>001</sub> (Å)</b>	<b>Type</b>
160	40	5	28.1	PE
		10	28.1	PE
		15	28.1	PE
		20	30.1	PE
180	40	5	27.8	PE
		10	29.4	PE
		15	28.8	PE
		20	28.4	PE

Tableau 4.7. Influence du temps de mélange sur les nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (84/12/4 %wt.) (I = intercalé; PE= partiellement exfolié; E=exfolié).

Les observations effectuées en microscopie SEM (Figure 4.9) montrent de plus que la microdispersion varie peu en fonction du temps : l'état de microdispersion final est atteint au bout de 5 min de mélange.

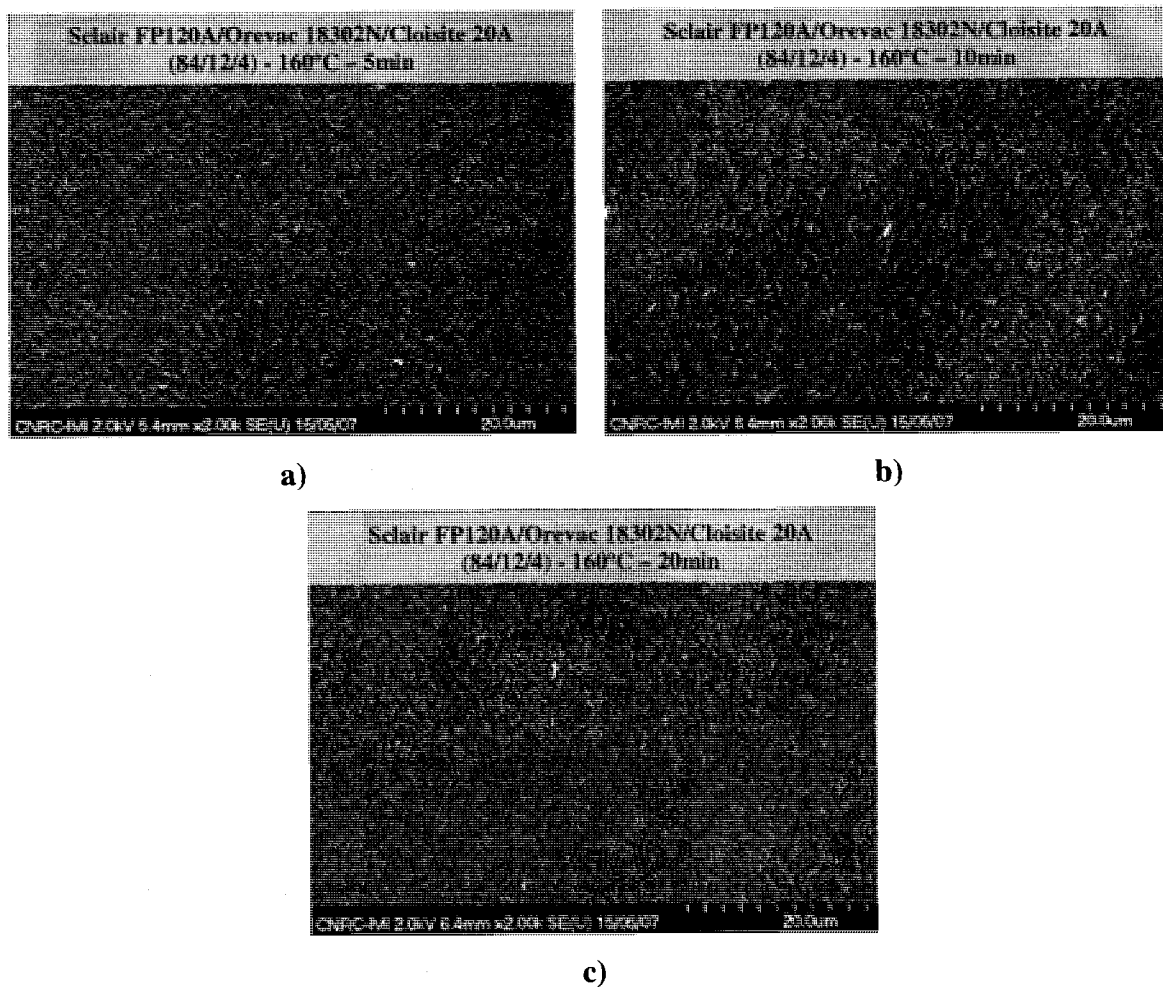


Figure 4.8. Photographies FEG-SEM des nanocomposites Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A mélangés pendant : a) 5min ; b) 10min ; c) 20min (x2k).

Sur la base des résultats de microscopie SEM et de WAXD, le temps de mélange ne semble affecter significativement ni la nanodispersion ni la microdispersion. Des temps de mise en œuvre courts (de l'ordre de quelques minutes) peuvent donc être utilisés pour la préparation de ce type de nanocomposites.

### 4.4.3. Influence de la concentration de compatibilisant

La revue de littérature montre que la concentration de compatibilisant est un paramètre clé dans l'élaboration de nanocomposites polyoléfine/montmorillonite. Dans le cadre de travail préliminaire, l'influence du ratio R compatibilisant/argile a été analysée pour des mélanges Sclair FP120A/Orevac 18302 N/Cloisite 20A, Sclair FP120A/Bondyram 4001/Cloisite 20A et Sclair FP120A/Bondyram 4001A/Cloisite 20A préparés pendant 20min à 40 trs/minute et 160°C. Le taux d'argile a été maintenu constant à 4%wt., et le ratio R a été varié entre 1 et 10.

Les diffractogrammes des nanocomposites résultants sont donnés respectivement aux Figures 4.9, 4.10 et 4.11 :

- Dans le cas du compatibilisant Orevac 18302N, les premiers signes d'exfoliation partielle (atténuation significative de l'intensité du pic de diffraction) apparaissent dès R=2. Les diffractogrammes correspondant aux ratios R=3, 4, 5 présentent peu de différences et sont caractéristiques de structures partiellement exfoliées. Pour R=10, le pic de diffraction est absent : la structure est donc exfoliée.
- Dans le cas du compatibilisant Bondyram 4001, l'atténuation du pic de diffraction est observable à partir de R=2, mais elle ne devient véritablement significative qu'à partir de R=4. Il est à noter que même pour un ratio R=10, un pic résiduel subsiste : l'exfoliation n'est donc que partielle. Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus précédemment pour les mélanges binaires Bondyram 4001/Cloisite 20A (96/4%wt.), qui n'étaient que partiellement exfoliés.
- Finalement, dans le cas du compatibilisant Bondyram 4001A, l'atténuation du pic de diffraction ne devient significative qu'à partir de R=5. De la même manière que pour le compatibilisant Bondyram 4001, l'exfoliation n'est que partielle même pour un ratio R=10.

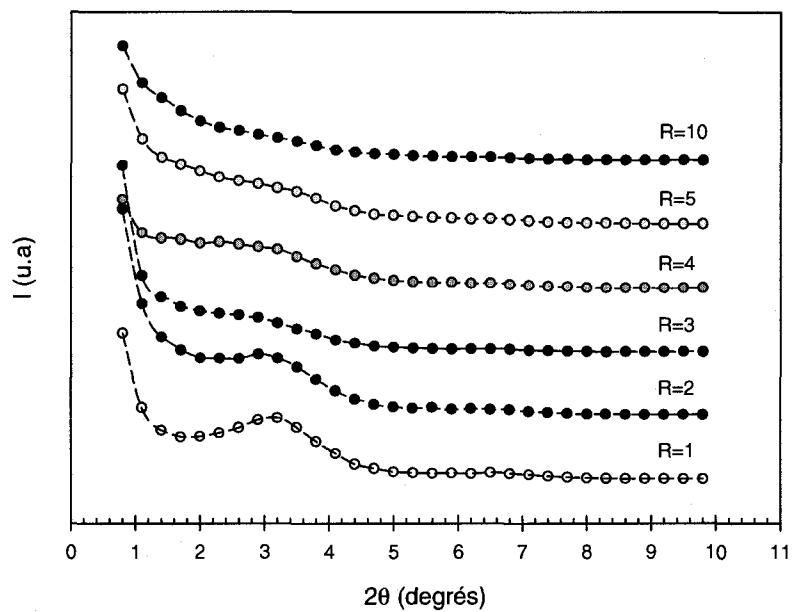


Figure 4.9. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Orevac18302N/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R.

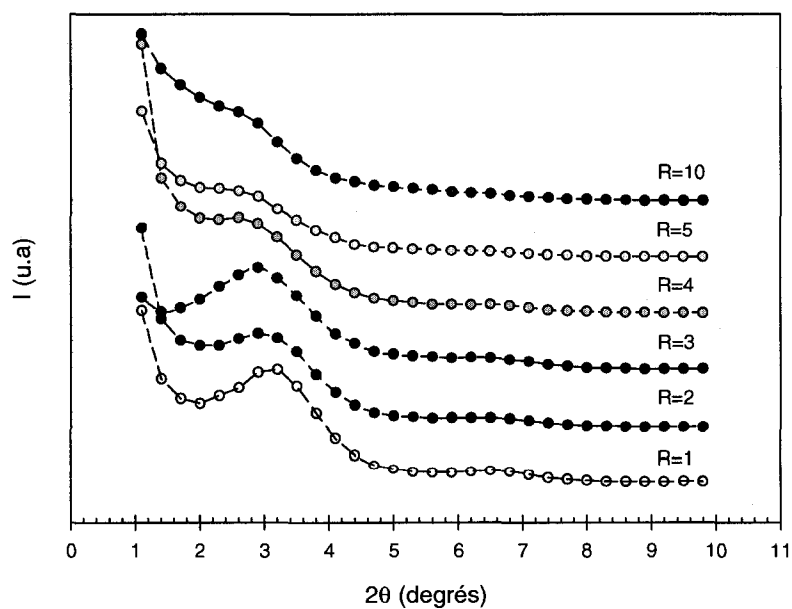


Figure 4.10. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R.

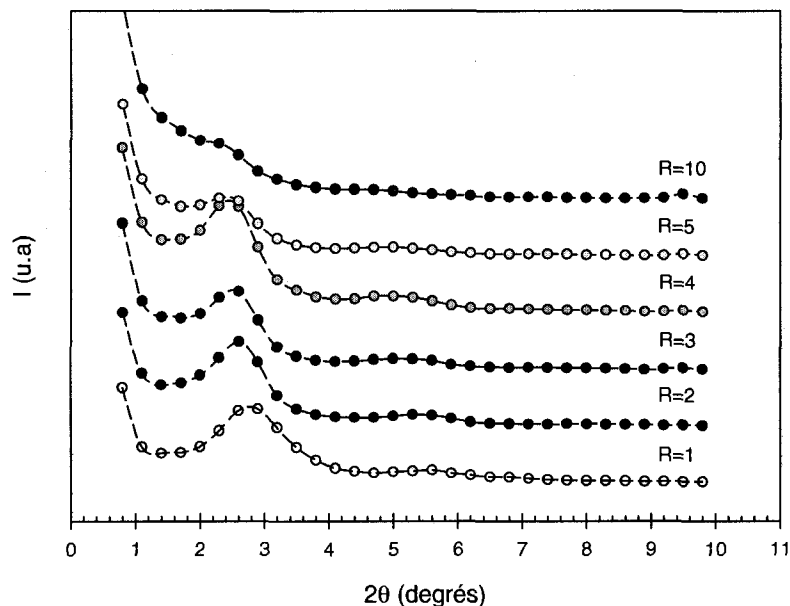


Figure 4.11. Évolution des diffractogrammes des mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001A/Cloisite 20A (4%wt.) en fonction du ratio R.

L'influence du ratio R sur la microdispersion a été évaluée par microscopie électronique à balayage (Figure 4.12, 4.13 et 4.14) :

- Dans le cas du compatibilisant Orevac 18302N, une microdispersion fine est obtenue pour un ratio aussi faible que R=1. La microdispersion semble peu varier avec la concentration de compatibilisant. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$ .
- Dans le cas du compatibilisant Bondyram 4001, une densité importante de micro-porosités est observée pour R=1. Ces porosités résultent probablement de l'arrachement de particules d'argile lors du polissage, traduisant un faible niveau d'interaction polymère/argile. À partir de R=2, la densité de ces porosités diminue drastiquement. Finalement, à partir de R=5, les porosités disparaissent, laissant place à une microdispersion fine caractérisée essentiellement par la présence de micro-particules de taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Au-delà de R=5, la microdispersion semble peu varier avec la concentration de compatibilisant.

- Dans le cas du compatibilisant Bondyram 4001A, une faible densité de micro-agglomérats est observée dès  $R=1$  : le nombre et la taille de ces agglomérats demeurent à peu près constants jusqu'à  $R=5$ . À partir de  $R=5$ , le nombre agglomérats semble diminuer. En revanche, leur taille n'est pas affectée et demeure de l'ordre de  $2\mu\text{m}$ .

Au vu des résultats de WAXD et de microscopie SEM, et compte tenu des informations données par la revue de littérature, nous avons choisi d'utiliser un ratio compatibilisant/argile de 3 : 1 pour l'élaboration de nos nanocomposites. Ce ratio semble adéquat pour les compatibilisants Orevac 18302N et Bondyram 4001A. En revanche, il pourrait être insuffisant dans le cas du compatibilisant Bondyram 4001. Il s'agit donc d'un compromis visant à atteindre un équilibre entre la qualité de la dispersion, les propriétés mécaniques et thermiques (souvent affectées par la présence du compatibilisant) et le prix de revient.

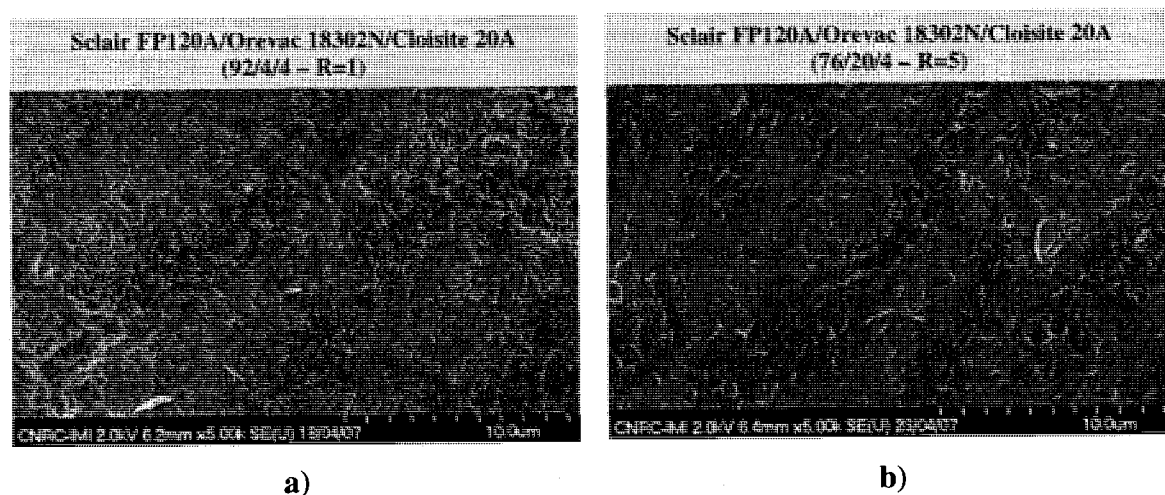


Figure 4.12. Influence du ratio R compatibilisant/argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Orevac 18302N/Cloisite 20A (4%wt.) (x5k).

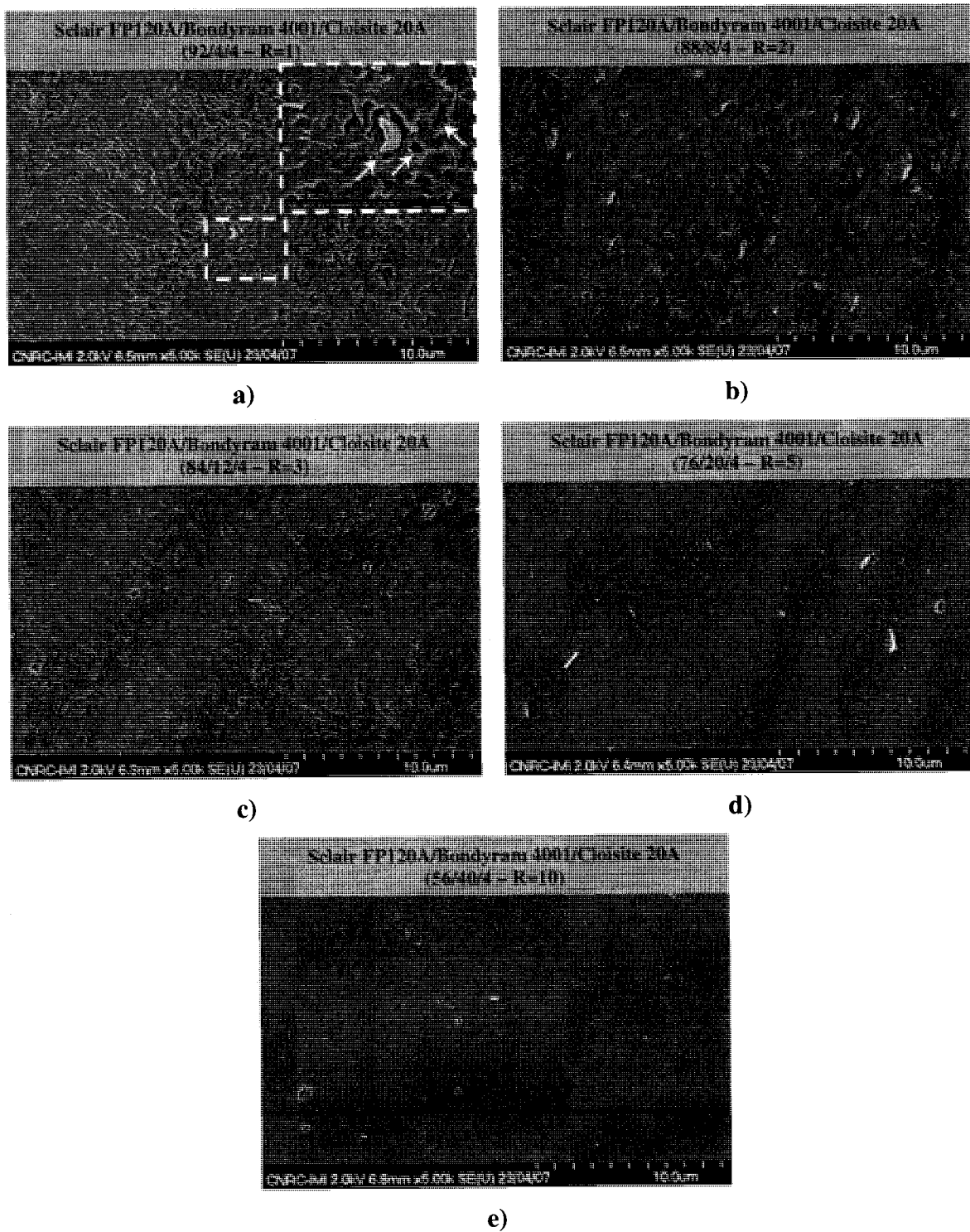


Figure 4.13. Influence du ratio R compatibilisant/argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001/Cloisite 20A (4%wt.) (x5k).

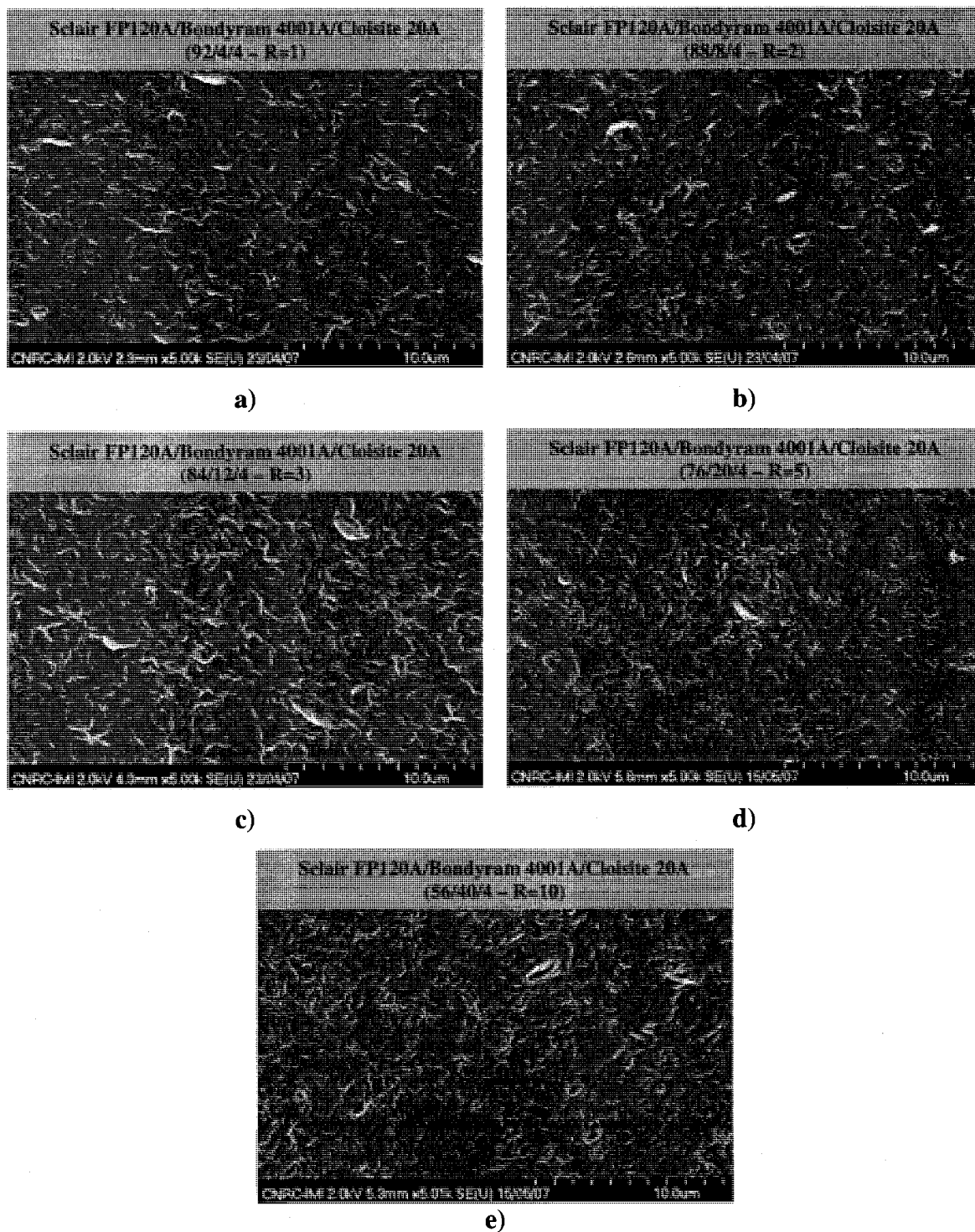


Figure 4.14. Influence du ratio R compatibilisant :argile sur la microdispersion dans les mélanges Sclair FP120A/Bondyram 4001A/Cloisite 20A (4% wt.) (x5k).



## 4.5. Conclusions

Ces travaux préliminaires ont permis de sélectionner 3 agents de compatibilisation de type LLDPE-g-MAH permettant d'améliorer la dispersion de l'argile dans les matrices LLDPE aux niveaux micrométriques et nanométriques : l'Orevac 18302N (Arkema), ainsi que le Bondyram 4001 et le Bondyram 4001A (Polyram). Il s'agissait d'un travail d'ingénierie, certes, mais qui était essentiel avant de débiter des travaux de recherche plus approfondis.

À ce stade, nous nous sommes bien sûr interrogés sur les relations entre les caractéristiques du compatibilisant LLDPE-g-MAH (poids moléculaire et taux de fonctionnalisation) et la qualité de la dispersion de l'argile. Cependant, il était difficile de répondre avec certitude à cette question compte tenu du fait que : i) aucune observation n'avait été faite en microscopie électronique à transmission, et ii) certains matériaux pouvaient avoir été dégradés lors de la mise en œuvre (la série Optim fournie par Pluss Polymers s'étant révélée thermiquement instable). Nous avons donc choisi de différer notre réponse jusqu'à l'obtention de résultats additionnels (Chapitre 7).

**CHAPITRE 5****ARTICLE 1****THERMAL DECOMPOSITION OF VARIOUS ALKYL ONIUM ORGANOCCLAYS:  
EFFECT ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE NANOCOMPOSITES PROPERTIES**Karen Stoeffler<sup>\*</sup>, Pierre G. Lafleur<sup>\*†</sup>, Johanne Denault<sup>\*\*</sup>.<sup>\*</sup> École Polytechnique de Montréal.

C.P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3A7, Canada.

<sup>\*\*</sup> Institut des Matériaux Industriels.

75, boul. de Mortagne, Boucherville (Québec), J4B 6Y4, Canada

**5.1. Abstract**

The thermal stability of organically modified layered silicates is determinant for processing polymer nanocomposites and is believed to play a key role on their properties. In this work, alkyl phosphonium, alkyl pyridinium and dialkyl imidazolium surfactants were used as intercalating agents for the preparation of highly thermally stable organophilic montmorillonites. The thermal decomposition of the surfactants and of their organoclays was studied by combined thermogravimetric analysis (TGA) and mass spectroscopy (MS), which allowed the identification of specific volatile compounds issued from the degradation. In order to investigate the influence of the thermal decomposition of the intercalating agent during processing, the various organoclays were incorporated in a polyethylene terephthalate (PET) matrix. The color of the nanocomposites was significantly affected by the thermal decomposition of the intercalating agent. In the case of the alkyl pyridinium modified clay, the degradation of the intercalating agent during processing was found to alter the clay dispersion. Finally, the crystallization was analyzed by differential scanning analysis (DSC) and polarized optical microscopy (POM): it was demonstrated that the kinetics of nucleation and

---

<sup>†</sup> Corresponding author. Paper submitted to *Polymer Degradation and Stability*.

growth is not only affected by the dispersion state of the clay, but also depends on the clay/polymer interface properties, and therefore on the nature of the intercalating agent.

## 5.2. Introduction

Inorganic particles, such as calcium carbonate, mica or talc, have been widely used for the development of reinforced polymer composites. Layered silicates have attracted considerable interest since nanometric scale dispersion was obtained in polyamide/clay systems (T. Kurauchi et al., 1991). Compared to conventional polymer microcomposites, fully delaminated structures, so-called exfoliated, can lead to remarkable properties at low filler loadings (1-15%wt.) resulting in material valorization at moderate cost. Clay exfoliation in polymer matrixes can provide fire retardancy, abrasion resistance, gas barrier properties and, to some extent, improved mechanical properties.

Montmorillonite is a natural clay, with an aspect ratio higher than 100, frequently used as a nanometric filler for polymer nanocomposites. Montmorillonite is a 2:1 layered silicate: a single montmorillonite platelet is constituted by an aluminum octahedral sheet comprised between two silicon tetrahedral sheets. Isomorphous substitutions in the octahedral sheet result in a charge deficit that can be compensated by the intercalation of various hydrated cations in the interlayer spacing. Due to its high polarity, montmorillonite delamination in polymeric matrixes is problematic. Microcomposites or intercalated structures, rather than exfoliated structures, are often obtained especially in non polar polymers (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). For this reason, the preparation of polymer nanocomposites generally necessitates a modification of the clay in order to render it more organophilic. Such modification can be achieved by exchanging the interlayer compensator cations with organic cations having one or more long alkyl chains. Intercalation of organic cations in the intergallery does not only change the surface properties from hydrophilic to hydrophobic, but also expands the

interlayer spacing, thus decreasing the interactions between adjacent layers and facilitating the subsequent penetration of the polymer between the clay platelets.

Tetra-alkyl ammonium based cationic surfactants have been traditionally employed for the organophilic modification of montmorillonite. However, the thermal degradation of tetra-alkyl ammonium modified montmorillonites has been reported to start at temperatures as low as 155°C (W. Xie et al., 2001), which corresponds to the processing temperature range of several industrial thermoplastics. Even though tetra-alkyl ammonium intercalating agents have been successfully used as surface treatments for the processing of polymer nanocomposites in the range of 180°C-200°C, their decomposition is thought to alter the full potential of the material by affecting the clay/polymer interface. Indeed, R.K. Shah and D.R. Paul (2006) have shown that organoclay degradation upon compounding can limit the extent of intercalation and/or exfoliation in polyethylene/clay nanocomposites. In order to overcome this limitation, R.D. Davis et al. (2004) have shown that the thermal stability of dimethyl dioctadecyl ammonium modified montmorillonites could be significantly increased by applying improved purification procedures involving Soxhlet extraction with ethanol and tetrahydrofuran to remove halogen impurities. Various highly thermally stable cationic surfactants, such as alkyl pyridinium (K. Stoeffler et al., 2005, 2006, 2007), N.H. Kim et al., 2006), alkyl quinolinium (G.W. Chigwada et C.A. Wilkie, 2006), alkyl phosphonium (M.H. Kim et al., 2004; K. Stoeffler et al., 2005, 2006, 2007; M.R. Kamal et J.U. Calderon, 2006; H.A. Patel et al., 2007), alkyl stibonium (D. Wang et C.A. Wilkie, 2003) or alkyl imidazolium salts (C.H. Davis et al., 2002; F.A. Bottino et al., 2003; Z.M. Wang et al., 2003; K. Stoeffler et al., 2005, 2006, 2007), have been proposed as alternative routes to tetra-alkyl ammonium modifiers. The organoclays based on those surfactants generally present a higher thermal stability than conventional ammonium modified clays, and are believed to be good candidates for preparing nanocomposites using polymeric matrices requiring high processing temperatures, such as polyethylene terephthalate or polyimides.

The scope of this work consists in studying the thermal decomposition of various intercalating agents, and its effect on polymer nanocomposites properties. To achieve this goal, three highly thermally stable cationic surfactants based on phosphonium, pyridinium and imidazolium salts were used to prepare organophilic montmorillonites. The thermal stability of the materials was evaluated, and the volatile compounds issued from the thermal degradation were identified. The results were compared to those of Cloisite 20A, a commercial tetra-alkyl ammonium modified montmorillonite. The various organoclays were incorporated in a polyethylene terephthalate (PET) matrix. The visual appearance and the clay dispersion in the nanocomposites obtained were analyzed regarding the thermal decomposition of the intercalating agent. In addition, the kinetics of crystallization of the various nanocomposites were analyzed.

## **5.3. Materials**

### **5.3.1. Surfactants and organoclays**

Three cationic surfactants were used to prepare the organoclays. Tributyl hexadecyl phosphonium bromide ( $3C_4C_{16}PBr$ ) and hexadecyl pyridinium bromide ( $C_{16}PyBr$ ) were purchased from Sigma Aldrich and were used without purification. Dioctadecyl imidazolium bromide ( $2C_{18}ImBr$ ) was synthesized in our laboratory based on a process initially designed by Z.M. Wang et al. (2003) for the synthesis of imidazolium iodides and adapted for imidazolium bromides according a procedure described elsewhere (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*).

For the organophilic modification, sodium montmorillonite (Cloisite  $Na^+$ ) was purchased from Southern Clay Products. According to the supplier, this natural clay has a cationic exchange capacity (CEC) of 92.6meq/100g. The cationic exchange procedure employed to prepare the organoclays is described elsewhere (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*). In all cases, the amount of onium salt was adjusted to obtain a degree of modification equivalent to ~100% of the CEC of

Cloisite Na<sup>+</sup>, meaning that all cationic sites are occupied without excess of organic modifier. The organoclays prepared from the three selected surfactants are labelled 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, C<sub>16</sub>PyBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT. A dimethyl dihydrogenated tallow ammonium modified montmorillonite (Cloisite 20A; ~65% C<sub>18</sub>; ~30% C<sub>16</sub>; ~5% C<sub>14</sub>) was purchased from Southern Clay Products and was used as a reference. According to the supplier, this organoclay has a CEC of 95meq/100g, which means that all cationic sites are occupied without excess of organic modifier. In this work, Cloisite 20A was used either as received or purified. The purification procedure, which is described elsewhere (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*), consisted in eliminating the residual chloride anions present in Cloisite 20A. The chemical structures of the various intercalating agents used are presented in Table 5.1.

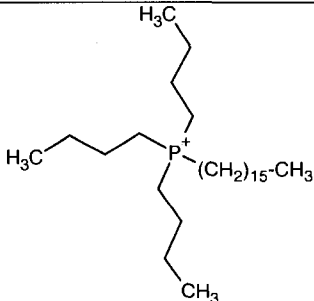
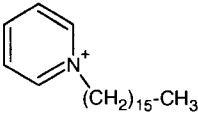
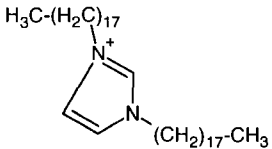
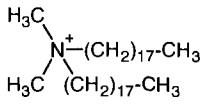
Surfactant	Abbreviation	Cation	Anion
Tributyl hexadecyl phosphonium bromide	3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr		Br <sup>-</sup>
Hexadecyl pyridinium bromide	C <sub>16</sub> PyBr		Br <sup>-</sup>
1,3-dioctadecyl imidazolium bromide	2C <sub>18</sub> ImBr		Br <sup>-</sup>
Dimethyl dioctadecyl ammonium chloride (Cloisite 20A)	2C <sub>1</sub> 2C <sub>18</sub> NBr		Cl <sup>-</sup>

Table 5.1. Chemical structures of the various surfactants.

### 5.3.2. PET nanocomposites

In order to evaluate the effect of the thermal decomposition of the intercalating agent during processing, polymer/organoclay nanocomposites were prepared. The matrix used was a polyethylene terephthalate supplied by Du Pont (PET, Selar PT 7086, extrusion grade). This resin does not contain any nucleating agent and is a food contact acceptable grade according to the Food and Drug Administration (FDA) regulations.

## **5.4. Experimental**

### **5.4.1. Surfactants and organoclays**

The thermal stability of the surfactants and organoclays was investigated by thermogravimetric analysis on a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e apparatus. All experiments were carried out under argon atmosphere (high purity). Prior to experiments, the organoclays were dried under vacuum at 60°C during 24h to remove absorbed moisture. The loss of weight was recorded at 10°C/minute between 25°C and 700°C for the surfactants, and between 25°C and 900°C for the organoclays. In order to analyze the by-products issued from the degradation of the intercalating agent, the TGA was coupled to a Pfeiffer Thermostar GSD 300-T mass spectrometer by means of a heated capillary transfer line. The system was operated at  $2.10^{-6}$  mbar. Evolved gases were ionized at 70eV. MS experiments were carried out in the range of 1 to 300 atomic mass units (amu). The National Institute of Standards and Technology (NIST) database was used for the interpretation of the mass spectra.

### **5.4.2. PET nanocomposites**

#### **5.4.2.1. Processing**

Prior to processing, PET was vacuum dried at 130°C during 12h. Meanwhile, the organoclay was vacuum dried at 60°C during 12h. PET/organoclay blends were compounded in a Brabender internal mixer ( $V=30\text{cm}^3$ , filling factor=0.65) at 280°C and 50RPM during 10 minutes under nitrogen atmosphere. The inorganic content in the blends was set to 1.7%wt. The rheological behavior of PET at 280°C was analyzed through oscillatory rheometry, and the power law index,  $n$ , was found to be equal to 0.45 (H. Ghasemi, unpublished results). Taking into account the rheological parameters of the matrix and the geometry of the internal mixer, the shear rate under the conditions used was approximately  $25\text{s}^{-1}$  (M. Bousmina et al., 1999). For characterization, the samples produced were compression molded at 280°C during 10 min under nitrogen atmosphere.



Then, the mold was quickly transferred to a cold press maintained at 25°C using a water-cooling system and the samples were quenched for 5 minutes.

#### 5.4.2.2. Clay dispersion

The basal distance in the organoclays and in the PET/organoclay nanocomposites was determined using a Bruker D8 Discover high resolution X-ray diffractometer operating at 40kV and 40mA with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418\text{\AA}$ ). The samples consisted of rectangular specimen ( $25 \times 12 \times 2 \text{ mm}^3$ ) obtained by compression molding according to the procedure described previously. The spectra were recorded between  $0.8^\circ$  and  $10^\circ$ , using a step increment of  $0.015^\circ$  and an acquisition time of 2s/point.

Clay dispersion and distribution were observed by transmission electron microscopy (TEM) and optical microscopy (OM). TEM observations were done using a JEOL JEM 2100F microscope operating at 200kV. Ultramicrotomed sections (50-60nm) used for the observations were cut in the core of the compression molded rectangular specimen. OM in transmission mode was conducted with a Leica microscope on thin samples cut in the core of the compression molded rectangular specimen and molten at 280°C under nitrogen atmosphere.

#### 5.4.2.3. Thermal properties

The thermal stability of the nanocomposites was investigated using a Mettler Toledo TGA/SDTA 851e between 30°C and 700°C at 10°C/min in air atmosphere (breathable quality).

Dynamic crystallization of the PET nanocomposites was analyzed using a TA Instruments Q1000 differential scanning calorimeter (DSC) in a helium environment. A temperature and enthalpy calibration was performed using indium prior to utilization. A

known mass (~10mg) of material cut in the core of the rectangular compression molded specimen was introduced in an aluminum pan and was submitted to the following temperature program: i) isothermal step (5min/50°C); ii) heating ramp (50°C-300°C; +20°C/min); iii) isothermal step (5min/300°C); iv) cooling ramp (300°C-50°C; -20°C/min) ; v) isothermal step (1min/50°C); vi) heating ramp (50°C-300°C; +20°C/min). The dynamic crystallization temperature ( $T_c$ ) was recorded during step iv). The melting temperature ( $T_m$ ) was recorded during step vi). The crystal content was calculated from the enthalpy of melting  $\Delta H_m$  according to the following equation:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{f * \Delta H_m^0} \quad (\text{Eq. 5.1})$$

Where  $f$  is the theoretical PET weight fraction in the blend and  $\Delta H_m^0$  (J/g) is the enthalpy of melting of 100% crystalline polyethylene terephthalate (26150 J/mol, i.e. 136.2 J/g) (M. Fontanille et Y. Gnanou., 2002).

DSC isothermal crystallization tests were performed at 225°C under helium atmosphere. The following temperature program was used: i) isothermal step (5min/50°C); ii) heating ramp (50°C-300°C; +20°C/min); iii) isothermal step (5min/300°C); iv) cooling ramp (300°C-225°C; -100°C/min) ; v) isothermal step (60min/225°C); vi) heating ramp (225°C-300°C; +20°C/min). The crystal content after isothermal crystallization was calculated from the enthalpy of melting measured in step vi).

In order to gain a better understanding of the effect of clay on crystallization kinetics, the nucleation and growth of the crystallites in PET and its nanocomposites was directly observed by polarized light microscopy (POM) using a Leica microscope and a numerical camera. The sample consisted of a thin film cut in the core of the rectangular compression molded specimen. This sample was molten at 280°C during 5 min in a Mettler Toledo FP82HT hotstage under nitrogen atmosphere. After this treatment, no birefringent entity could be visualized by POM. Subsequently, the sample was quenched to 225°C.

## 5.5. Results and discussion

### 5.5.1. Thermal decomposition of the surfactants and organoclays

#### 5.5.1.1. General aspects

The thermal stability of the surfactants was evaluated in terms of the temperatures at 10%wt. and 50%wt. degradation ( $T_{d10\%}$ ,  $T_{d50\%}$ ). The first derivative of the TGA curve (DTG) and the differential thermal analysis signal (SDTA) are given in Figure 5.1. The SDTA signal allows the estimation of the melting temperature of the surfactant ( $T_m$ ). The results are summarized in Table 2. The cationic surfactants show the following order of thermal stability:  $C_{16}PyBr < 2C_{18}ImBr < 3C_4C_{16}PBr$ . Based on the DTG signals,  $C_{16}PyBr$  and  $2C_{18}ImBr$  both experience a single step decomposition, respectively around 250°C and 340°C. On the contrary,  $3C_4C_{16}PBr$  shows two degradation steps around 220°C and 390°C, most part of the degradation (~95%wt.) occurring in the second stage. According to the TGA curves (not shown here), all surfactants are completely degraded at 700°C.

Surfactant	$T_m$ (°C)	$T_{d10\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	Main decomposition events
$3C_4C_{16}PBr$	62	350	383	220°C, 390°C
$C_{16}PyBr$	71	227	247	250°C
$2C_{18}ImBr$	67	280	319	340°C

Table 5.2. Thermal properties of the various surfactants (argon, 10°C/min).

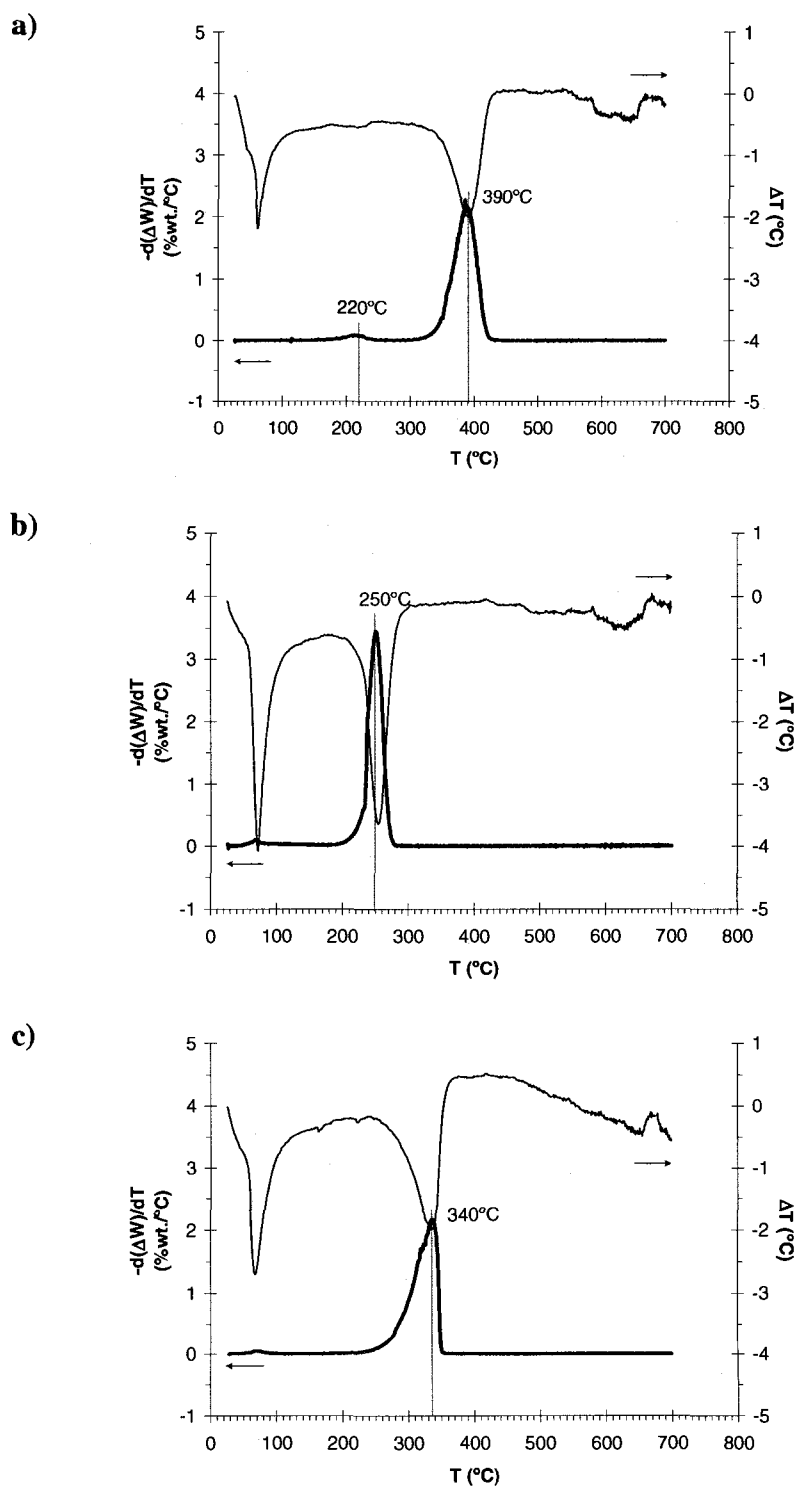
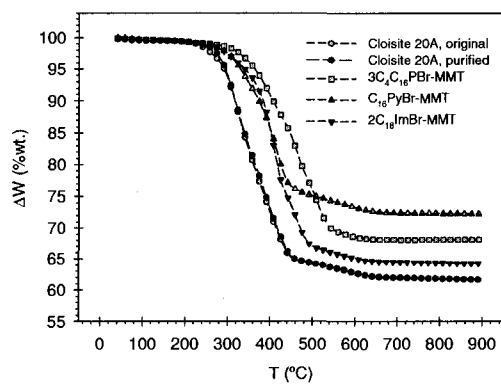


Figure 5.1. DTG and SDTA curves of the surfactants: a) 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr; b) C<sub>16</sub>PyBr; c) 2C<sub>18</sub>ImBr (argon, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

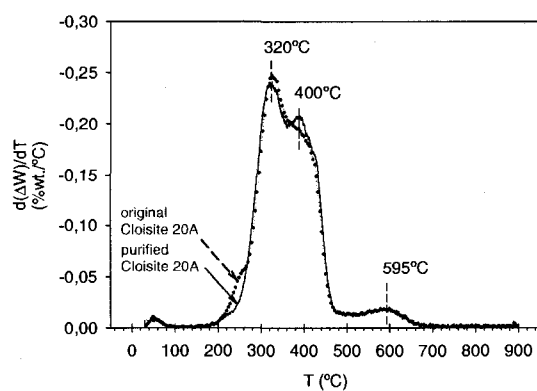
Certain properties of the various organoclays used in this study have already been described elsewhere (K. Stoeffler et al., 2006, 2007, article submitted to *Polymer Engineering and Science*). However, to facilitate the comprehension, it is necessary to summarize them in the present article. The basal spacings measured for the organoclays are given in Table 5.3. Cloisite Na<sup>+</sup> presents the lowest basal spacing (9.7Å). C<sub>16</sub>PyBr-MMT, which is intercalated with a mono-alkyl onium cation, has a basal spacing of 17.5Å. The presence of three butyl groups in addition to the long alkyl chain in 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT increases the basal spacing to 21.9Å. Finally, montmorillonites intercalated with onium cations having 2 long alkyl chains (original Cloisite 20A, purified Cloisite 20A and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT) show the largest gallery expansion, with respective basal spacings of 25.7Å, 25.9Å and 25.2Å. It should be noticed that the purification procedure used for Cloisite 20A does not significantly affect the basal spacing value.

The TGA and DTG curves of the organoclays are shown in Figure 5.2. In this case, the thermal stability was evaluated in terms of the temperatures at 5%wt. and 10%wt. degradation (Td<sub>5%</sub>, Td<sub>10%</sub>). The corresponding results are summarized in Table 5.3. For all organoclays, the effective degree of modification, as determined from the weight fraction of intercalating agent, is comprised between 80% and 100% of the CEC of Cloisite Na<sup>+</sup>. This result is in agreement with the cationic exchange procedure applied. As expected, C<sub>16</sub>PyBr-MMT, 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT and 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT present a higher thermal stability than the original and purified Cloisite 20A, with respective enhancements in Td<sub>5%</sub> of +34°C, +58°C and +73°C compared to the original Cloisite 20A. The original and purified Cloisite 20A exhibit very similar thermal behaviors, with two decomposition events occurring around 320°C and 400°C (both associated with the decomposition of the organic cation), and one decomposition event occurring around 595°C (dehydroxylation of the silicate lattice (W. Xie et al., 2001)). However, the DTG signal of original Cloisite 20A reveals an additional loss of weight between 200°C and 260°C which is not observed on the purified sample. This specificity will be discussed in

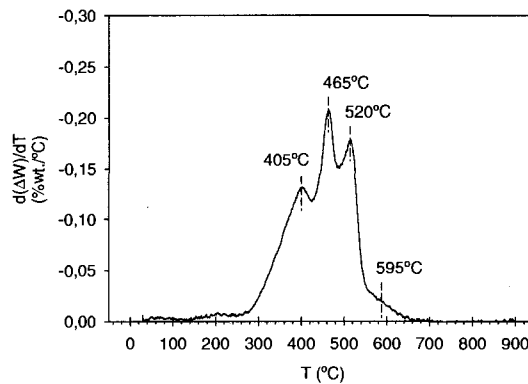
section 5.5.1.2. Finally, the DTG curves show that, when intercalated between the silicate layers, the organic cation exhibits more decomposition stages than in the pure surfactant. For example, C<sub>16</sub>PyBr-MMT shows two discrete events occurring at 335°C and 415°C; 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT presents three discrete events, located at 320°C, 420°C and 470°C; finally, 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT shows three discrete events at 405°C, 465°C and 520°C. The increased number of decomposition events for the organic cation in the organoclay is believed to be associated with the occurrence of secondary reactions due to the confinement of the degradation products within the clay layers (W. Xie et al., 2001).



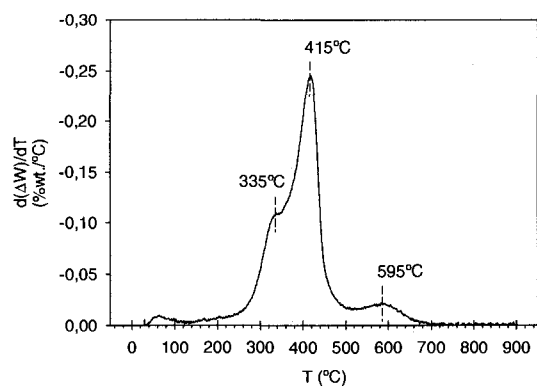
a)



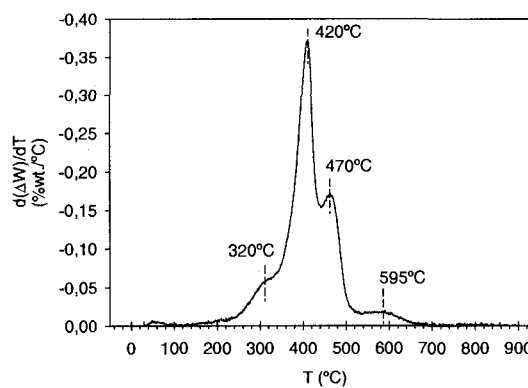
b-1)



b-2)



b-3)



b-4)

Figure 5.2. Thermal decomposition of the various organoclays: a) TGA curves; b) DTG curves: b-1) Cloisite 20A; b-2)  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT; b-3)  $C_{16}PyBr$ -MMT; b-4)  $2C_{18}ImBr$ -MMT (argon,  $10^\circ C/min$ ).

Clay type	$d_{001}^a$ (Å)	$Td_{5\%}^b$ (°C)	$Td_{10\%}^b$ (°C)	Residue at 900°C <sup>c</sup> (% wt.)	Intercalating agent fraction <sup>d</sup> (% wt.)	Degree of modification <sup>e</sup> (CEC <sub>Cloisite Na+</sub> )
Cloisite Na <sup>+</sup>	9.7	609	-	92.3	-	-
Cloisite 20A, original	25.7	291	317	61.6	33.3 +/- 0.5	1.02 +/- 0.05
Cloisite 20A, purified	25.9	295	318	61.6	33.3 +/- 0.5	1.02 +/- 0.05
3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	21.9	364	408	67.3	27.1 +/- 0.3	0.94 +/- 0.04
C <sub>16</sub> PyBr-MMT	17.5	325	371	72.2	21.8 +/- 0.3	0.99 +/- 0.04
2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	25.2	349	386	63.9	30.8 +/- 0.4	0.84 +/- 0.04

<sup>a</sup> Uncertainty: 0.5Å.

<sup>b</sup> Uncertainty: 1.2°C.

<sup>c</sup> Uncertainty: 0.5%wt.

<sup>d</sup> The intercalant fraction (X) is determined from the residue at 900°C (Y), taking into account the loss of structural water above 500°C as observed in natural Cloisite Na<sup>+</sup>:  $X (\% \text{wt.}) = 100 - [Y (\% \text{wt.}) / 92.3 * 100]$ .

<sup>e</sup> The degree of modification was calculated as a function of the molecular weight of the cationic intercalant, assuming an initial CEC of Cloisite Na<sup>+</sup> equal to 92.6meq/100g (i.e. 92.6E-3mol/100g for a monovalent cation).

Table 5.3. Properties of the various organoclay (thermal properties are determined in argon at 10°C/min).



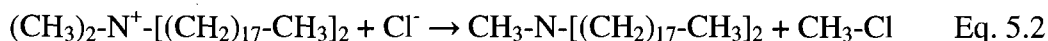
### 5.5.1.2. Evolved gases analysis

#### a) Cloisite 20A:

Much attention has been paid to the non oxidative thermal degradation of quaternary ammonium surfactants and their organoclays (W. Xie et al., 2001; R.D. Davis et al., 2004; H.R.C. Ouriques et al., 2004; Y. Xi et al., 2005). The decomposition of ammonium salts is known to proceed either by a nucleophilic substitution reaction or by  $\beta$ -elimination reaction (also referred to as Hoffman elimination). Nucleophilic substitution involves the attack of the halide on the quaternary ammonium, leading to the formation of an alkyl halide and of a tertiary amine. Hoffman elimination occurs in presence of a basic anion which extracts a hydrogen atom from a  $\beta$ -carbon of the quaternary ammonium, leading to the formation of an alkene and of a tertiary amine. While nucleophilic substitution is more likely to occur in the pure surfactant, Hoffman elimination reaction is favored in the modified montmorillonite (in absence of residual halides) due to the presence of basic hydroxyl groups at the edges of the silicate layers (W. Xie et al., 2001; R.D. Davis et al., 2004).

The MS data obtained for original and purified Cloisite 20A are respectively reported in Tables 5.4 and 5.5. A partial spectrum of the substances evolved for original Cloisite 20A is given in Figure 5.3. During the thermal decomposition of Cloisite 20A (original and purified), alkenes and alkanes ( $C_4$ - $C_7$ ) were detected between 320°C and 510°C. In addition, species of  $m/e$  equal to 50 amu and 52 amu were detected in the original Cloisite 20A between 200°C and 280°C, coinciding with the shoulder observed between 200°C and 260°C on the DTG signal of original Cloisite 20A. Those species were not observed for purified Cloisite 20A. Since original Cloisite 20A contains a certain amount of residual chloride anions, the species detected at 50 and 52 amu might be related to the formation of methyl chloride ( $m/e=50$  ( $^{35}\text{ClCH}_3$ ),  $52$  ( $^{37}\text{ClCH}_3$ ) amu). This hypothesis is supported by the intensity ratio of the peaks ( $I_{52}/I_{50}\approx 0.35$ ), which is close to the theoretical value expected for methyl chloride according to the NIST database

(( $I_{52}/I_{50}$ )<sub>th.</sub>=0.31). Therefore, in original Cloisite 20A, part of the decomposition takes place according to the following nucleophilic substitution scheme:



The high molecular weight of methyl dioctadecyl amine ( $M=536\text{g/mol}$ ) certainly prevents its vaporization. Therefore, alkenes and alkanes observed above  $320^\circ\text{C}$  might result from the subsequent thermal cleavage of methyl dioctadecyl amine in the TGA chamber. In the case of purified Cloisite 20A, as a consequence of the removal of chloride anions, the decomposition of the organic cation should proceed via the Hoffman elimination process.

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
50	$\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$	Methyl chloride	$200^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$
51	-	-	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
52	$\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$	Methyl chloride	$200^\circ\text{C} - 280^\circ\text{C}$
55	$\text{C}_4\text{H}_7$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
56	$\text{C}_4\text{H}_8$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
57	$\text{C}_4\text{H}_9$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
65	$\text{C}_5\text{H}_5$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
67	-	-	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
69	$\text{C}_5\text{H}_9$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
70	$\text{C}_5\text{H}_{10}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
71	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
77	-	-	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
81	-	-	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
83	$\text{C}_6\text{H}_{11}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
84	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
91	$\text{C}_7\text{H}_7$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
95	-	-	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
97	$\text{C}_7\text{H}_{13}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$
98	$\text{C}_7\text{H}_{14}$	Hydrocarbon	$320^\circ\text{C} - 510^\circ\text{C}$

Table 5.4. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of original Cloisite 20A (argon,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
51	-	-	320°C - 510°C
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
58	-	-	320°C - 510°C
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
67	-	-	320°C - 510°C
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
77	-	-	320°C - 510°C
79	-	-	320°C - 510°C
81	-	-	320°C - 510°C
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Hydrocarbon -	320°C - 510°C
84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
95	-	-	320°C - 510°C
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C
98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hydrocarbon	320°C - 510°C

Table 5.5. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of purified Cloisite 20A (argon, 10°C/min).

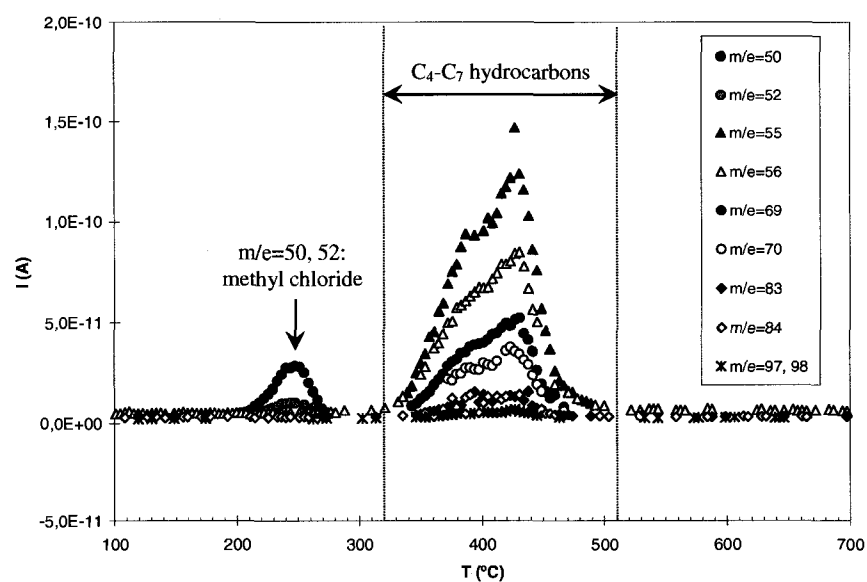
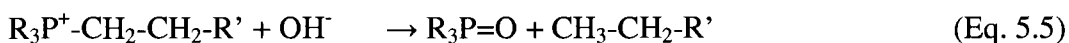
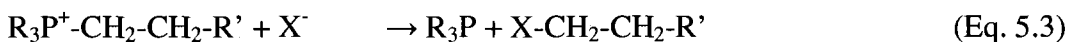


Figure 5.3. Main evolution products observed in mass spectroscopy for original Cloisite 20A (argon, 10°C/min).

b) 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT:

The thermal decomposition of tetra-alkyl phosphonium salts proceeds according to four types of reactions (R.F. Hudson, 1965; W. Xie et al., 2002): (i) nucleophilic substitution at the  $\alpha$ -carbon ( $S_N(C)$ ); (ii)  $\beta$ -elimination; (iii) nucleophilic substitution at the phosphorus atom ( $S_N(P)$ ); (iv)  $\alpha$ -elimination.  $S_N(C)$  nucleophilic substitution involves the attack of the halide on the  $\alpha$ -carbon, leading to the formation of an alkyl halide and a tertiary phosphine (equation 5.3).  $\beta$ -elimination occurs in presence of a basic anion ( $B^-$ ) which extracts a hydrogen atom from a  $\beta$ -carbon of the quaternary phosphonium, leading to the formation of an alkene, a tertiary phosphine and an acid (equation 5.4).  $S_N(P)$  nucleophilic substitution occurs in presence of a hydroxyl group which attacks the phosphorus atom, leading to the formation of a tertiary phosphine oxide and an alkane (equation 5.5). Finally,  $\alpha$ -elimination occurs in presence of a strong base which extracts hydrogen from the  $\alpha$ -carbon, leading to the formation of an unsaturated quaternary phosphine and an acid (equation 5.6). Those reactions are schematized below:



W. Xie et al. (2002) analyzed the thermal decomposition of tributyl octadecyl phosphonium bromide during pyrolysis by gas chromatography (GC) and mass spectroscopy (MS). They reported the detection of tributyl phosphine, 1-bromoalkanes and alkenes. This result indicates that the  $S_N(C)$  and  $\beta$ -elimination mechanisms are favored for the pure surfactant. In the case of purified tributyl octadecyl phosphonium modified montmorillonite, tributyl phosphine, alkenes, tributyl phosphine oxide, and alkanes were detected, indicating the occurrence of  $S_N(P)$  and  $\beta$ -elimination mechanisms.

The MS data obtained for the thermal decomposition of  $3C_4C_{16}PBr$  are shown in Table 5.6.  $C_4$  alkenes ( $m/e=55$  ( $C_4H_7^+$ ) amu) were detected between  $300^\circ C$  and  $470^\circ C$ , while longer alkenes ( $m/e=69$  ( $C_5H_9^+$ ),  $83$  ( $C_6H_{11}^+$ ),  $97$  ( $C_7H_{13}^+$ ) amu) were not detected before  $370^\circ C$ . According to the thermal decompositions reactions previously proposed, such a result is consistent with  $S_N(C)$  and  $\beta$ -elimination mechanisms. Both mechanisms generate tributyl phosphine ( $M=202g/mol$ ; boiling point:  $240^\circ C$ ), in addition to bromohexadecane ( $M=305g/mol$ ; boiling point:  $336^\circ C$ ) for the  $S_N(C)$  reaction and to hexadecene ( $M=224g/mol$ ; boiling point:  $274^\circ C$ ) for the  $\beta$ -elimination reaction. Due to the low energy of the C-P bond ( $264$  kJ/mol, Handbook of Chemistry & Physics), volatile tributyl phosphine can easily be fragmented in the MS source to produce  $C_4$  hydrocarbons. Hydrocarbons detected above  $370^\circ C$  ( $C_5$ - $C_7$ ) can either result from the fragmentation in the MS source of volatile bromohexadecane or hexadecene, or they can be produced by the thermal cleavage of those molecules in the TGA chamber.

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
50	-	-	$300^\circ C - 470^\circ C$
53	-	-	$300^\circ C - 470^\circ C$
55	$C_4H_7$	Tributylphosphine	$300^\circ C - 470^\circ C$
56	$C_4H_8$	Tributylphosphine	$300^\circ C - 470^\circ C$
57	$C_4H_9$	Tributylphosphine	$300^\circ C - 470^\circ C$
69	$C_5H_9$	Hydrocarbon	$370^\circ C - 440^\circ C$
83	$C_6H_{11}$	Hydrocarbon	$370^\circ C - 440^\circ C$
97	$C_7H_{13}$	Hydrocarbon	$370^\circ C - 440^\circ C$

Table 5.6. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of  $3C_4C_{16}PBr$  (argon,  $10^\circ C/min$ ).

The MS data obtained for  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT are reported in Table 7. A partial spectrum of the substances evolved for  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT is given in Figure 5.4.  $C_4$  alkenes ( $m/e=55$  amu) were detected from  $260^\circ C$  to  $590^\circ C$ . Longer hydrocarbons ( $C_5$ - $C_7$ ) were detected later, between  $390^\circ C$  and  $550^\circ C$ . Taking into account the absence of bromide

anions, those results are compatible with the  $\beta$ -elimination and  $S_N(P)$  mechanisms (equations 3 and 4). The first mechanism generates tributyl phosphine and hexadecane. The second mechanism generates tributyl phosphine oxide ( $M=218\text{g/mol}$ ; boiling point:  $150^\circ\text{C}$ ) and hexadecane ( $M=226\text{g/mol}$ ; boiling point:  $287^\circ\text{C}$ ). Above  $260^\circ\text{C}$ , volatile tributyl phosphine and tributyl phosphine oxide can be fragmented in the MS source to produce  $C_4$  hydrocarbons. This hypothesis is supported by the detection of additional species at  $m/e=62$  amu, which might correspond to dimethyl phosphine. Hydrocarbons ( $C_5$ - $C_7$ ) detected above  $390^\circ\text{C}$  can either result from the fragmentation of volatile hexadecene and hexadecane in the MS source, or they can be produced by the thermal cleavage of those molecules in the TGA chamber. Even though it is not possible to identify with certainty the mechanism involved in the thermal decomposition of  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT, it necessarily proceeds via a different pathway than pure  $3C_4C_{16}PBr$ , since the measured degradation temperature is lower than for the pure surfactant.

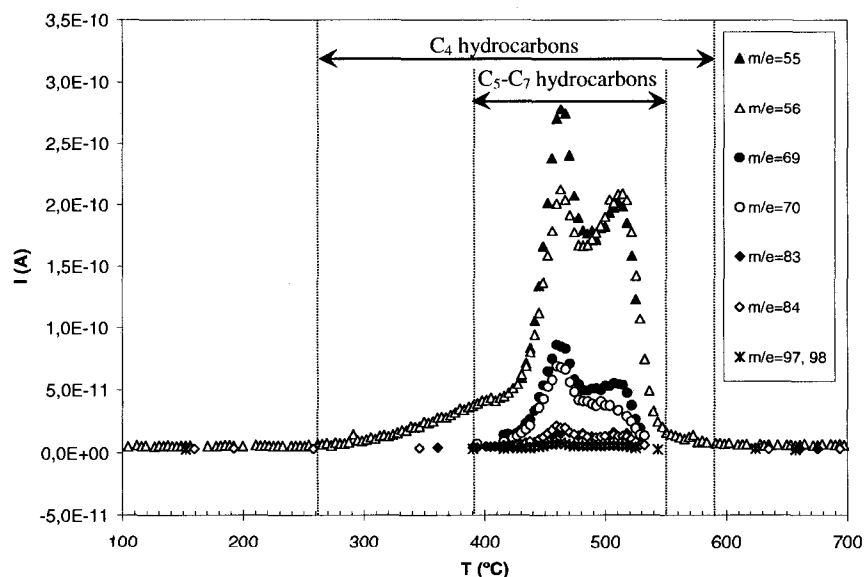


Figure 5.4. Main evolution products observed in mass spectroscopy for  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT (argon,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
50	-	-	390°C - 550°C
51	-	-	390°C - 550°C
53	-	-	390°C - 550°C
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon or tributylphosphine or tributyl phosphine oxide	390°C - 550°C
<b>56</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>Tributylphosphine or tributyl phosphine oxide</b>	<b>260°C - 550°C</b>
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon or tributylphosphine or tributyl phosphine oxide	390°C - 550°C
62	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> P	Tributylphosphine or tributyl phosphine oxide	390°C - 550°C
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
67	-	-	390°C - 550°C
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
71	-	-	390°C - 550°C
77	-	-	390°C - 550°C
81	-	-	390°C - 550°C
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
95	-	-	390°C - 550°C
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C
98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hydrocarbon	390°C - 550°C

Table 5.7. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT (argon, 10°C/min).

c) C<sub>16</sub>PyBr-MMT:

Alkyl pyridinium salts have been reported to decompose via Hoffman elimination, similarly as quaternary alkyl ammonium salts (L. Moens et al., 2003). The MS data obtained for the thermal decomposition of C<sub>16</sub>PyBr are displayed in Table 5.8. Pyridine

( $m/e=79$  ( $C_5H_5N^+$ ),  $52$  ( $C_4H_4^+$ ) amu) was clearly detected from  $180^\circ\text{C}$  to  $410^\circ\text{C}$ . Alkenes ( $m/e=55, 69, 83, 97$  amu) and alkanes ( $m/e=57$  amu) were detected between  $260^\circ\text{C}$  and  $410^\circ\text{C}$ . Those results are consistent with the following elimination process:



According to equation 3, the thermal decomposition of  $C_{16}\text{PyBr}$  would lead to the formation of pyridine ( $M=79\text{g/mol}$ ; boiling point:  $115^\circ\text{C}$ ) and hexadecene. The high boiling point of hexadecene certainly prevents its immediate vaporization: therefore, hydrocarbons ( $C_4$ - $C_7$ ) are not detected before  $260^\circ\text{C}$ . Again, the origin of those hydrocarbons cannot be formally assessed: they can either result from the fragmentation of volatile hexadecene in the MS source, or they can result from its thermal cleavage in the TGA chamber.

Mass detected ( $m/e$ )	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
<b>52</b>	<b><math>C_4H_4</math></b>	<b>Pyridine</b>	<b><math>180^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}</math></b>
55	$C_4H_7$	Hydrocarbon	$260^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$
57	$C_4H_9$	Hydrocarbon	$260^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$
<b>64</b>	-	-	<b><math>180^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}</math></b>
69	$C_5H_9$	Hydrocarbon	$260^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$
<b>75</b>	-	-	<b><math>180^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}</math></b>
<b>79</b>	<b><math>C_5H_5N</math></b>	<b>Pyridine</b>	<b><math>180^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}</math></b>
83	$C_6H_{11}$	Hydrocarbon	$260^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$
97	$C_7H_{13}$	Hydrocarbon	$260^\circ\text{C} - 410^\circ\text{C}$

Table 5.8. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of  $C_{16}\text{PyBr}$  (argon,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

The MS data obtained for  $C_{16}\text{PyBr}$ -MMT are presented in Table 5.9. A partial spectrum of the substances evolved for  $C_{16}\text{PyBr}$ -MMT is given in Figure 5.5. Evolution products specifically associated to the pyridinium ring ( $m/e=79, 52$  amu) were detected from  $220^\circ\text{C}$  to  $500^\circ\text{C}$ . From  $310^\circ\text{C}$  to  $510^\circ\text{C}$ , the major part of the organic substances evolved



concerned alkenes and alkanes (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>). Those results indicate that the decomposition of the hexadecyl pyridinium cation, when intercalated within the silicate layers, occurs via a Hoffman elimination reaction, in the same manner as for the pure C<sub>16</sub>PyBr surfactant.

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	Pyridine	220°C - 500°C
53	-	-	360°C - 500°C
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
63	-	-	360°C - 500°C
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Hydrocarbon	360°C - 500°C
67	-	-	360°C - 500°C
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
79	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Pyridine	220°C - 500°C
81	-	-	360°C - 500°C
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	360°C - 500°C
95	-	-	360°C - 500°C
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C
98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hydrocarbon	310°C - 510°C

Table 5.9. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of C<sub>16</sub>PyBr-MMT (argon, 10°C/min).

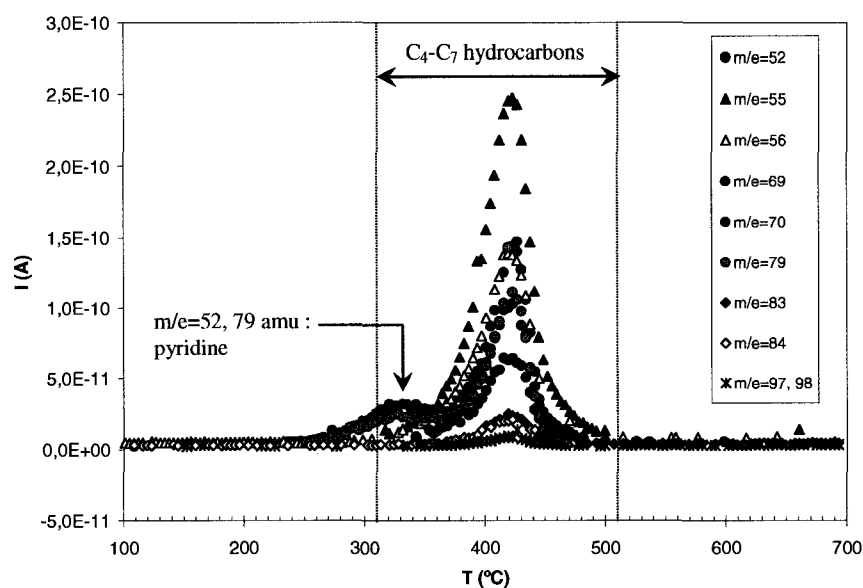


Figure 5.5. Main evolution products observed in mass spectroscopy for  $C_{16}PyBr$ -MMT (argon,  $10^{\circ}C/min$ ).

d)  $2C_{18}ImBr$ -MMT:

In comparison with ammonium and pyridinium salts, the thermal decomposition of alkyl imidazolium salts is difficult to predict, due to the presence of two nitrogen atoms. B.K.M. Chan et al. (1977) have systematically studied the thermolysis of 1,3-disubstituted imidazolium iodides. Quantitative analysis of the decomposition products has shown the presence of alkyl imidazoles and alkyl halides, indicating that the degradation mainly proceeds via a nucleophilic substitution reaction. The rate of cleavage for the N-C bonds was found to be dependant on the nature of the substituents. However, the thermolysis experiments were performed isothermally in the range of  $220^{\circ}C - 260^{\circ}C$ : thus, no indication is provided about the onset of detection of the by-products.

The MS data obtained for the thermal decomposition of  $2C_{18}ImBr$  are presented in Table 5.10. Alkenes and alkanes ( $C_4-C_7$ ) were detected between  $300^{\circ}C$  and  $450^{\circ}C$ . No

imidazolium or alkyl halide derivative could be formally identified in the range of masses investigated. Therefore, those results are not sufficient to corroborate the nucleophilic substitution mechanism proposed by B.K.M. Chan et al. (1977) and to ascertain the decomposition pathway.

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	300°C - 450°C
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	300°C - 450°C
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	300°C - 450°C
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Hydrocarbon	300°C - 450°C
95	-	-	300°C - 450°C
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	Hydrocarbon	300°C - 450°C

Table 5.10. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 2C<sub>18</sub>ImBr (argon, 10°C/min).

The MS data obtained for 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT are presented in Table 5.11. A partial spectrum of the substances evolved for 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT is given in Figure 5.6. The major part of the organic substances released concerned alkenes and alkanes (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>), which were detected between 340°C and 520°C. Again, no imidazolium derivative could be identified.

Mass detected (m/e)	Fragment (probable)	Parent molecule (probable)	Temperature range
51	-	-	340°C - 520°C
53	-	-	340°C - 520°C
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
63	-	-	340°C - 520°C
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
67	-	-	340°C - 520°C
69	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
77	-	-	340°C - 520°C
79	-	-	340°C - 520°C
81	-	-	340°C - 520°C
83	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
84	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
95	-	-	340°C - 520°C
97	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C
98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	Hydrocarbon	340°C - 520°C

Table 5.11. MS analysis of specific products released upon thermal decomposition of 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT (argon, 10°C/min).

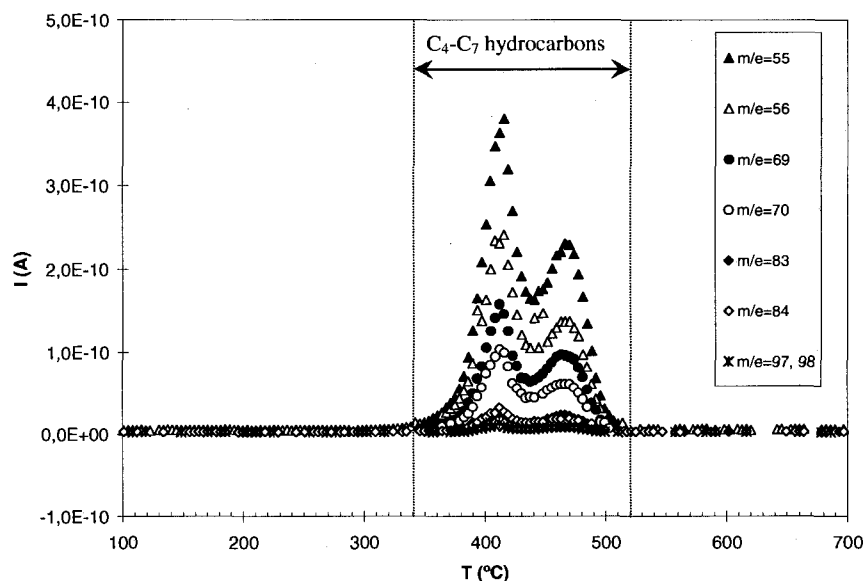


Figure 5.6. Main evolution products observed in mass spectroscopy for  $2C_{18}ImBr$ -MMT (argon,  $10^{\circ}C/min$ ).

e) Additional remarks:

In certain cases, the detection of the decomposition by-products by MS was found to occur later than the decomposition events observed by TGA. This might be due to the particular configuration of the TG-MS equipment. As a matter of fact, the volatile compounds generated in the TGA chamber are transported to the MS via a long heated capillary (length:  $\sim 1m$ ) before being ionized. This can delay the detection of the evolved gases and explain the discrepancies observed in certain cases between the decomposition temperature ranges determined by TGA and by MS.

For all organoclays, the number of species detected by TGA-MS during the degradation of the intercalating agent was higher than for the corresponding surfactants. In addition to the specific groups issued from the degradation of the cationic head and to short hydrocarbons ( $C_4$ - $C_7$ ) issued from the alkyl chains, various products were observed. Species of  $m/e$  equal to 91 and 65 amu, which were detected in all experiments, may

correspond to fragments of the tropylium cation ( $C_7H_7^+$ ,  $m/e=91$  amu): the tropylium cation can be fragmented to form a neutral acetylene molecule ( $C_2H_2$ ), thus generating a peak at  $m/e=65$  amu. Species of  $m/e$  equal to 67, 81 and 95 amu could correspond to linear or cyclic hydrocarbons with multiple unsaturations. The variety of evolution products detected during the thermal decomposition of the organoclays is in agreement with the increased number of decomposition events observed on the TGA thermograms, and is certainly associated with the confinement of the intercalating agent within the silicate layers: high molecular weight compounds issued from primary decomposition mechanisms might be trapped between the clay platelets and undergo secondary reactions, such as chain scission, oxidation, dehydrogenation or cyclization (W. Xie et al., 2001).

### 5.5.2. PET/organoclay nanocomposites

As previously mentioned, the PET nanocomposites were prepared at 280°C. Based on the  $Td_{5\%}$  temperatures measured by TGA, thermal decomposition of the intercalating agent under the processing conditions used might occur with original Cloisite 20A ( $Td_{5\%} = 291^\circ\text{C}$ ) and purified Cloisite 20A ( $Td_{5\%} = 295^\circ\text{C}$ ), for which the  $Td_{5\%}$  temperatures are close to 280°C. In addition, despite the fact that  $C_{16}PyBr$ -MMT and  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT exhibit  $Td_{5\%}$  temperatures respectively equal to 325°C and 364°C, it was shown by TGA-MS that the thermal degradation of the intercalating agent begins well earlier, with volatile decomposition compounds respectively detected around 250°C and 260°C. From the TGA and TGA-MS results, the only organoclay which is not concerned by the thermal decomposition of the intercalating agent at 280°C is  $2C_{18}ImBr$ -MMT.

#### 5.5.2.1. Visual appearance

Table 5.12 shows the visual appearance of the PET/organoclay nanocomposites produced. After quenching at 25°C from the molten state, PET and its nanocomposites,

at the exception of the PET/Cloisite Na<sup>+</sup>, are transparent, indicating an amorphous state. The PET/Cloisite Na<sup>+</sup> is opaque, indicating a semi-crystalline morphology possibly resulting from a higher crystallization rate. Compared to the pure PET matrix, the nanocomposites prepared from Cloisite 20A (original and purified), 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT present a yellowish/brownish color. No major difference is observed between the formulations based on original Cloisite 20A and purified Cloisite 20A, indicating that the release of chloromethane from original Cloisite 20A does not affect the color of the nanocomposite. Similarly, the release of tributylphosphine and/or tributylphosphine oxide from 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT does not seem to alter significantly the final color, although the corresponding nanocomposite is slightly darker. On the contrary, the PET/C<sub>16</sub>PyBr-MMT is dark brown, indicating that the release of pyridine from C<sub>16</sub>PyBr-MMT above 250°C has a significant impact on the visual appearance of the nanocomposite.








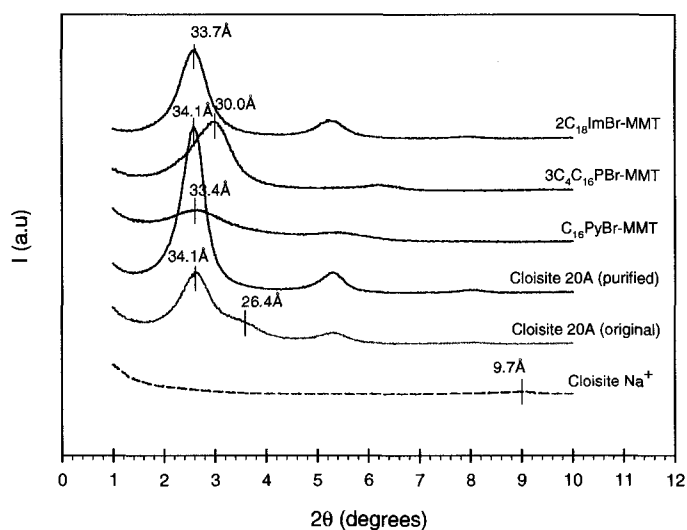
Formulation	Color	Aspect
PET		Transparent
PET/Cloisite Na <sup>+</sup>		Opaque
PET/Cloisite 20A, original		Transparent
PET/Cloisite 20A, purified		Transparent
PET/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT		Transparent
PET/C <sub>16</sub> PyBr-MMT		Transparent
PET/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT		Transparent

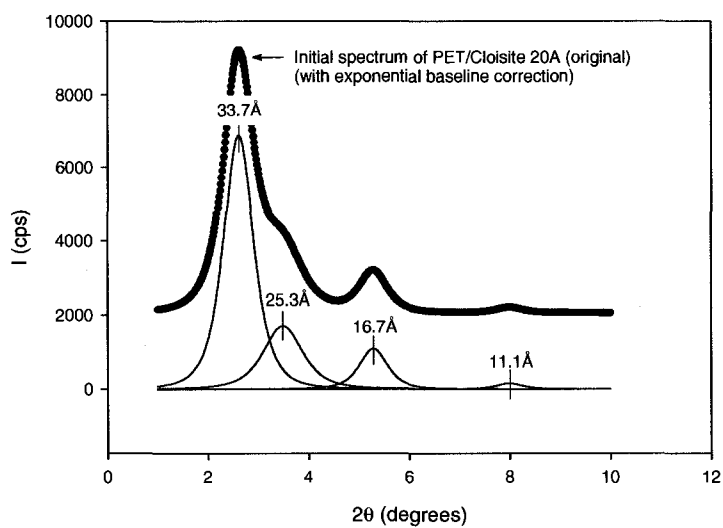
Table 5.12. Visual appearance of the PET/organoclay molded nanocomposites.

## 5.5.2.2. Clay dispersion

XRD diffractograms obtained for the various PET/organoclay formulations are reported in Figure 5.7-a). Corresponding OM and TEM photographs are given in Figures 5.8 to 5.14.



a)



b)

Figure 5.7. XRD: a) spectra of the various PET/organoclay composites; b) deconvolution of the PET/Cloisite 20A (original) spectrum.



Recently, C.I.W. Calcagno et al. (2007) have reported the preparation of exfoliated PET/Cloisite Na<sup>+</sup> nanocomposites processed by twin-screw extrusion. Their conclusions about the nanostructure were essentially based on the absence of any diffraction peak in XRD, and on high magnification TEM micrographs revealing a low density of clay particles that the authors attributed to a full exfoliated structure. However, Cloisite Na<sup>+</sup> naturally presents a very weak diffraction peak associated with a strong collapse of the clay platelets (R. Waché, 2004). The intensity of this peak is still attenuated when the clay is incorporated in a polymer matrix. Then, in our opinion, the absence of diffraction peak in XRD is not sufficient to conclude to an exfoliated structure. Furthermore, in the case of polymer/clay microcomposites, TEM samples often exhibit a low density of clay particles due to the fact that clay is dispersed in the form of aggregates distributed at the micrometric scale. In the present work, the XRD diffractogram of PET/Cloisite Na<sup>+</sup> composite was found to show a weak peak located around 9.7Å. As expected, observations by optical microscopy show the presence of numerous micro-aggregates, indicating a conventional microcomposite structure. This structure is supported by the additional observation of non intercalated sub-micro and micro-particles by TEM (Figure 5.8).

The XRD spectra of PET/Cloisite 20A (original and purified) nanocomposites both present a diffraction peak located at 34.1Å, followed by another weak peak at 16.5Å which might be attributed to the d<sub>002</sub> reflexion. In the case of purified Cloisite 20A, the main peak is narrow and intense, indicating a high degree of coherence possibly resulting from uniform intercalation. The corresponding OM and TEM photographs are shown in Figure 5.9. At the micrometric scale, the density of micro-aggregates is small. At the nanometric scale, TEM micrographs confirm that the nanocomposite is essentially composed of evenly distributed tactoids made of 4 – 15 layers. The average basal spacing, evaluated from a semi-quantitative TEM image analysis on ~ 20 clay tactoids, is 28 +/- 2Å. This value is slightly lower than the basal spacing obtained from XRD, probably due to the low number of particles considered. In the case of original

Cloisite 20A, the main diffraction peak is broader and presents an additional shoulder at 26.4Å, which might correspond to organoclay stacks non intercalated by the polymer. To confirm this hypothesis, a deconvolution of the XRD spectrum was performed using Galactic GRAMS/AI™ software (Thermo Electron Corp.). The original XRD signal was treated using an exponential baseline subtraction. Peak fitting was performed using a Pearson VII function. The results, shown in Figure 5.7-b), confirm that the position of the shoulder observed on the original XRD diagram is in the order of 25.3Å, which is close to the basal spacing of the organoclay. TEM photographs at low magnification show that the PET/Cloisite 20A (original) nanocomposite is composed of tactoids made of 4 – 15 layers (average basal spacing: 25 +/- 1Å), coexisting with several sub-micro aggregates (Figure 5.10). The comparison of the clay dispersion for PET/Cloisite 20A (purified) and PET/Cloisite 20A (original) samples tends to show that the purification procedure enhances the delamination of the organoclay and prevents the formation of sub-micro aggregates. However, it cannot be ascertained that the differences observed in clay dispersion are linked to the thermal decomposition of the intercalating agent, and more particularly, to the release of chloromethane in the case of original Cloisite 20A. Other factors should be considered: for example, the purification procedure, which is a solution process, could contribute to the redistribution of the intercalating agent in the cationic sites available on the clay, promoting a more uniform expansion of the organoclay galleries and subsequently, a more uniform intercalation by the polymeric matrix. This hypothesis is supported by the XRD diffractograms of the corresponding organoclays: although the purification procedure does not significantly affect the interlayer spacing, the full width of the peak at half maximum (FWMH) is significantly reduced for purified Cloisite 20A, confirming the redistribution of the intercalating agent (Figure 5.11).

The XRD diffractogram of the PET/C<sub>16</sub>PyBr-MMT formulation presents a weak and broad diffraction peak located at 33.4Å, possibly indicating an intercalated or a partially exfoliated structure. However, detailed observations of the PET/C<sub>16</sub>PyBr-MMT

composite reveal that the clay particles are unevenly delaminated in the matrix: a high density of micro-aggregates, easily observable by OM, coexists with a moderate density of nanometric tactoids made of 4 – 10 layers (Figure 5.12). Semi-quantitative TEM image analysis shows that the tactoids are unevenly intercalated: the basal spacings measured vary between 12Å and 28Å (average basal spacing: 21 +/- 7Å), as illustrated in Figure 5.12. This wide distribution of basal spacings is in agreement with the breadth of the (001) peak observed by XRD. According to us, the major reason for the poor dispersion of C<sub>16</sub>PyBr-MMT at the micrometric scale is probably the low initial interlayer spacing of this organoclay (17.5Å): the mono-alkylated intercalating agent does not sufficiently expand the intergallery to significantly reduce the interactions between the individual clay platelets, rendering the delamination of the organoclay aggregates via mechanical shearing difficult (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*). In addition, the decomposition of the hexadecyl pyridinium cation during compounding might also impede the dispersion process by altering the interlayer spacing of the organoclay. As a consequence of the Hoffman elimination reaction, which involves the release of the cationic pyridinium rings, the long hexadecyl chains are no longer tethered to the clay surface. During compounding, the free alkyl chains might therefore diffuse in the intergallery and eventually be extracted from the interlayer spacing, as proposed by R.K. Shah and D.R. Paul (2006), leading to a collapse of the clay platelets as observed by TEM.

The XRD diffractogram of the PET/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT formulation presents an intense peak located at 30.0Å, followed by a weak peak at 14.0Å probably associated to the d<sub>002</sub> reflexion. The corresponding OM and TEM photographs are shown in Figure 5.13. At the micrometric scale, the photographs show the presence of a few residual micro-aggregates. At the nanometric scale, the structure is essentially composed of well distributed tactoids made of 3 – 10 platelets, and of single delaminated clay layers. The average basal spacing in the tactoids, as evaluated from TEM photographs, is 24 +/- 3Å, meaning that in spite of a good distribution and delamination of the organoclay tactoids,

the galleries have hardly been intercalated by the polymeric matrix. However, the acceptable dispersion state obtained seems to indicate that the release of tributyl phosphine and/or tributyl phosphine oxide from the intercalating agent does not impede the dispersion process. This could be explained by the low concentration of the decomposition products in the range of temperatures considered, or by the high steric hindrance of the tributyl phosphine and tributyl phosphine oxide molecules, which might prevent them from migrating out of the interlayer spacing.

Finally, the XRD diffractogram of the PET/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT formulation presents an intense peak located at 33.7Å, followed by a weak peak at 16.6Å probably associated to the d<sub>002</sub> reflexion. At the micrometric scale, the density of micro-aggregates is low. At the nanometric scale, the TEM photographs show that the nanocomposite is mainly composed of evenly distributed tactoids made of 4 – 15 layers (Figure 5.14). The average basal spacing, as evaluated from TEM photographs, is 28 +/- 1Å. It should be noted that the dispersion states obtained for the PET/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT and for the PET/Cloisite 20A (purified) nanocomposites are very similar, which was expected since both organoclays exhibit comparable basal distances.

In conclusions, the best clay dispersions at the micrometric and nanometric scales were obtained using organoclays having a high basal spacing combined with a high thermal stability (purified Cloisite 20A and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT). At the micrometric scale, the dispersion should mainly result from the reduction of the aggregates size obtained through classical break-up and erosion (peeling) mechanisms. Therefore, strong attractive forces between individual layers might be responsible for the poor micro-dispersion obtained using clays having a low basal spacing (Cloisite Na<sup>+</sup>, C<sub>16</sub>PyBr-MMT). At the nanometric scale, the dispersion should be essentially governed by peeling effects (again controlled by attractive forces between individual layers) and by polymer intercalation. Intercalation is associated with the ability of the polymer chains to diffuse in the interlayer spacing, and therefore depends on the basal spacing of the

clay (eventually affected the thermal decomposition of the intercalating agent), on the specific interactions between the various components (polymer/intercalating agent, polymer/clay) and on the conformation of the intercalating agent in the interlayer spacing. It is not fully understood why 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT leads to a low extent of polymer intercalation in spite of a good distribution and delamination of the organoclay particles. However, this phenomenon seems to indicate that, for this specific organoclay, peeling mechanism occurs in the absence of significant intercalation.

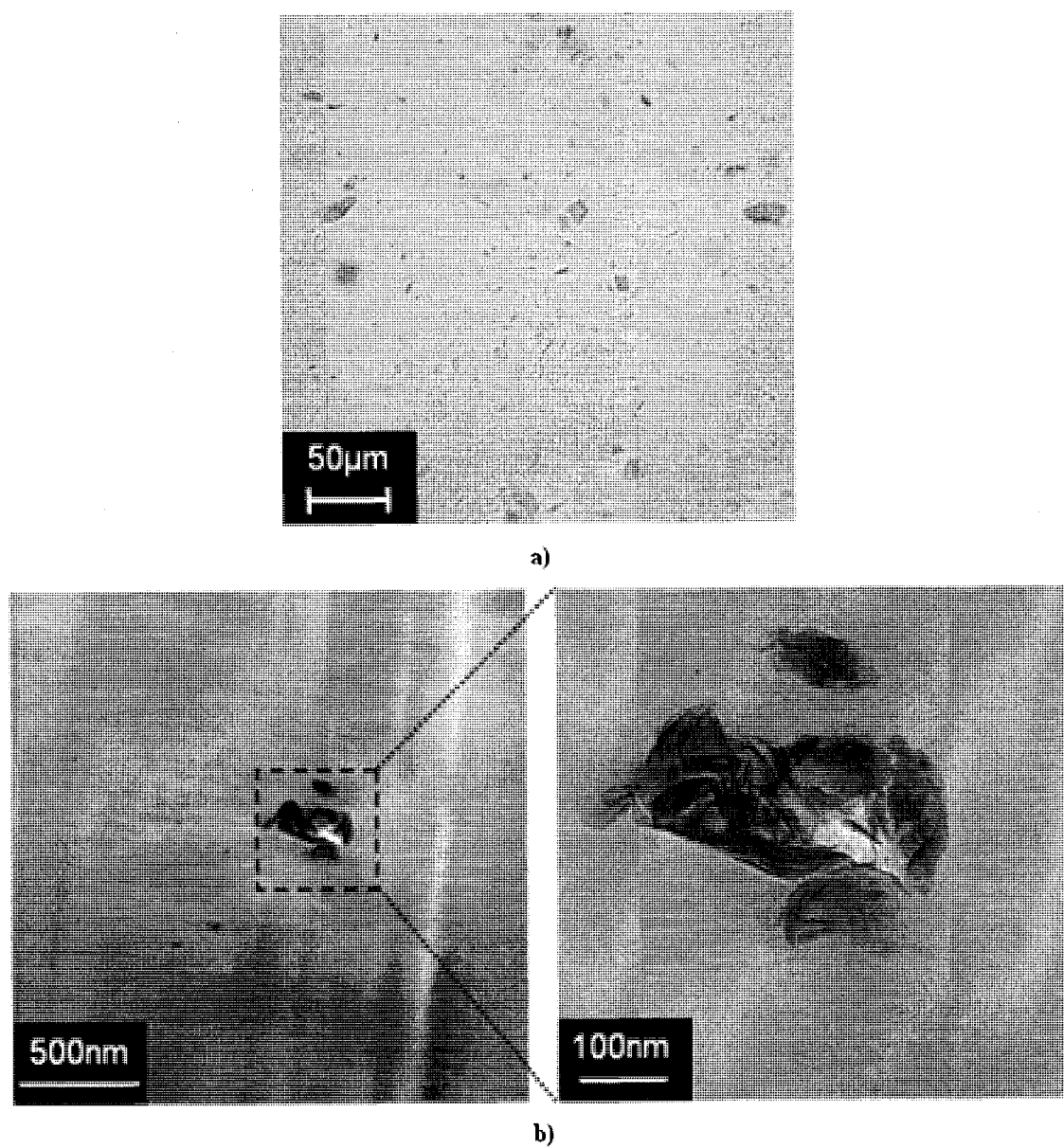


Figure 5.8. Observation of the PET/Cloisite Na<sup>+</sup> composite: a) optical microscopy; b) TEM.

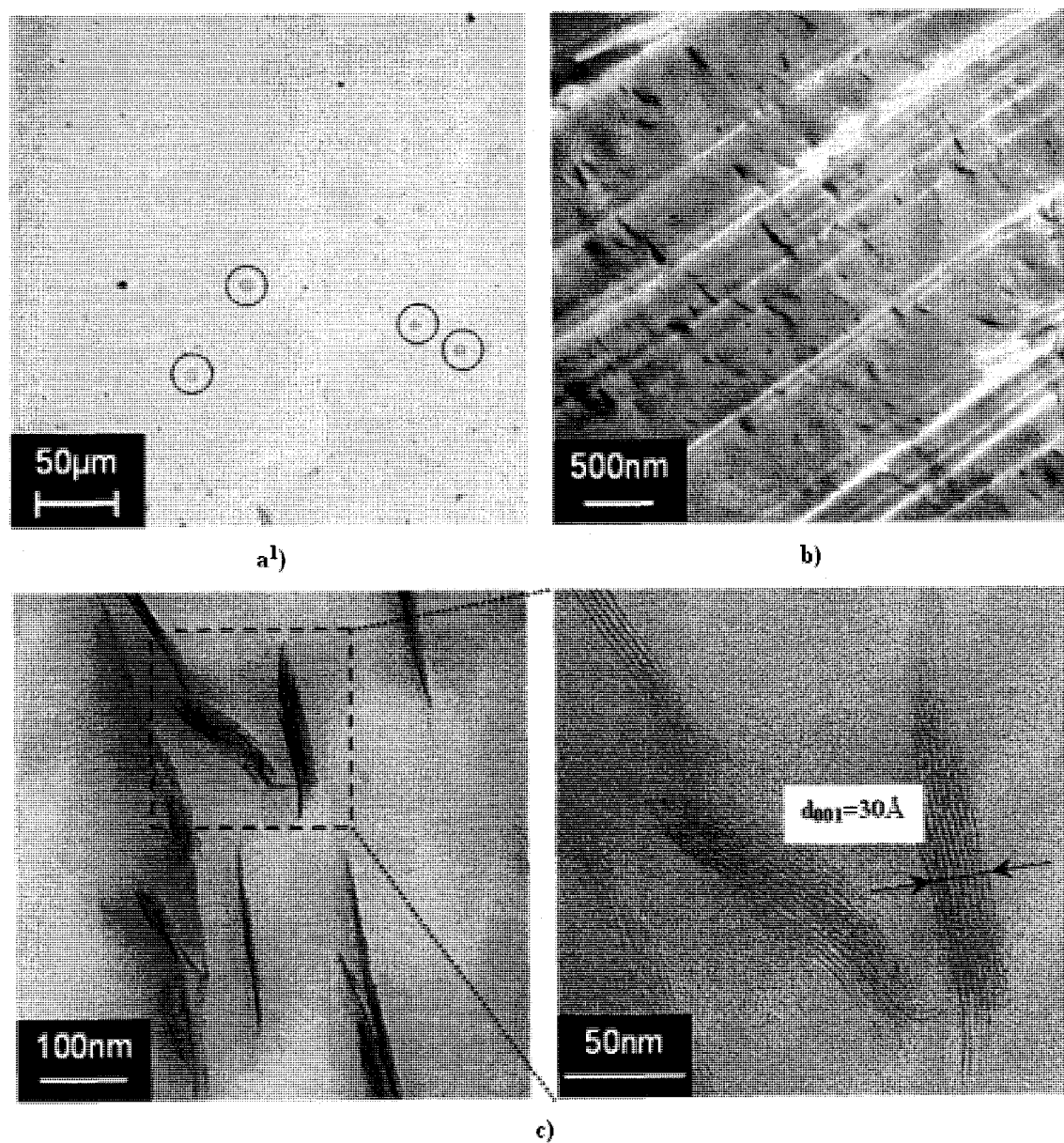


Figure 5.9. Micrographs of PET/Cloisite 20A (purified) nanocomposites: a) optical microscopy; b) TEM: intermediate magnification; c) TEM: details of the intercalated tactoids.

<sup>1</sup> Circled objects correspond to dust on the inner lens of the optical microscope; they should not be taken into account for the evaluation of micro-dispersion.

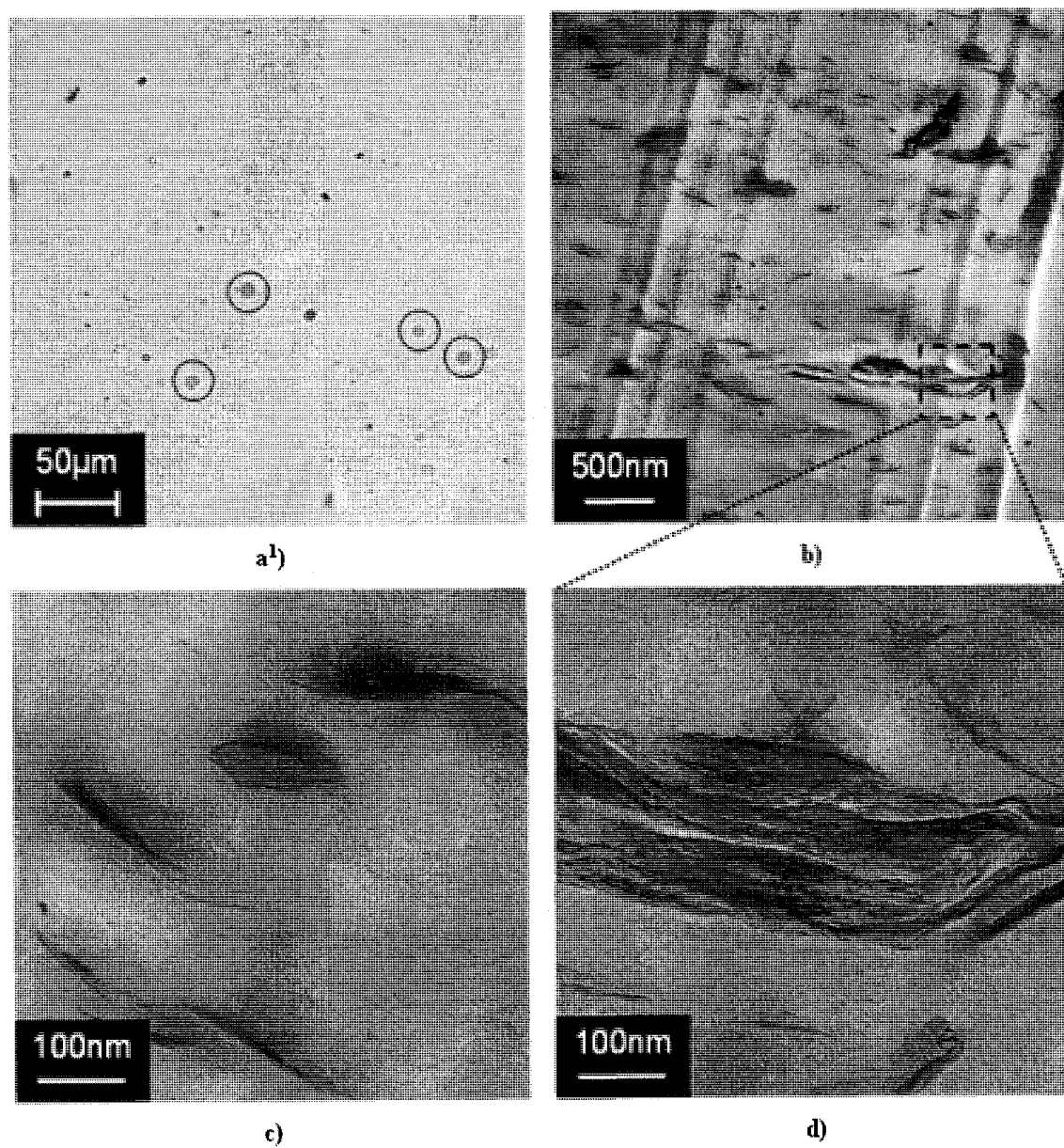


Figure 5.10. Micrographs of PET/Cloisite 20A (original) nanocomposites: a) optical microscopy; b) TEM: intermediate magnification; c) TEM: details of the intercalated tactoids; d) TEM: details of a sub-micro aggregate.

<sup>1</sup> Circled objects correspond to dust on the inner lens of the optical microscope; they should not be taken into account for the evaluation of micro-dispersion.



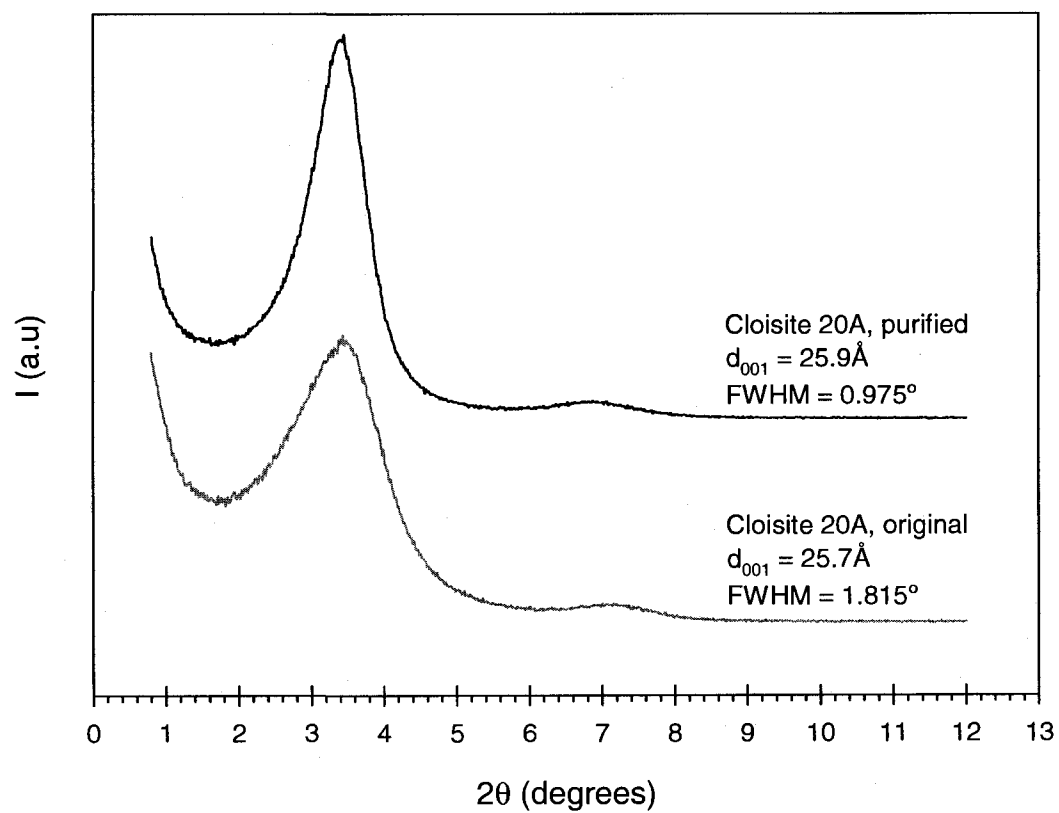


Figure 5.11. Influence of the purification procedure on the XRD spectrum of Cloisite 20A.

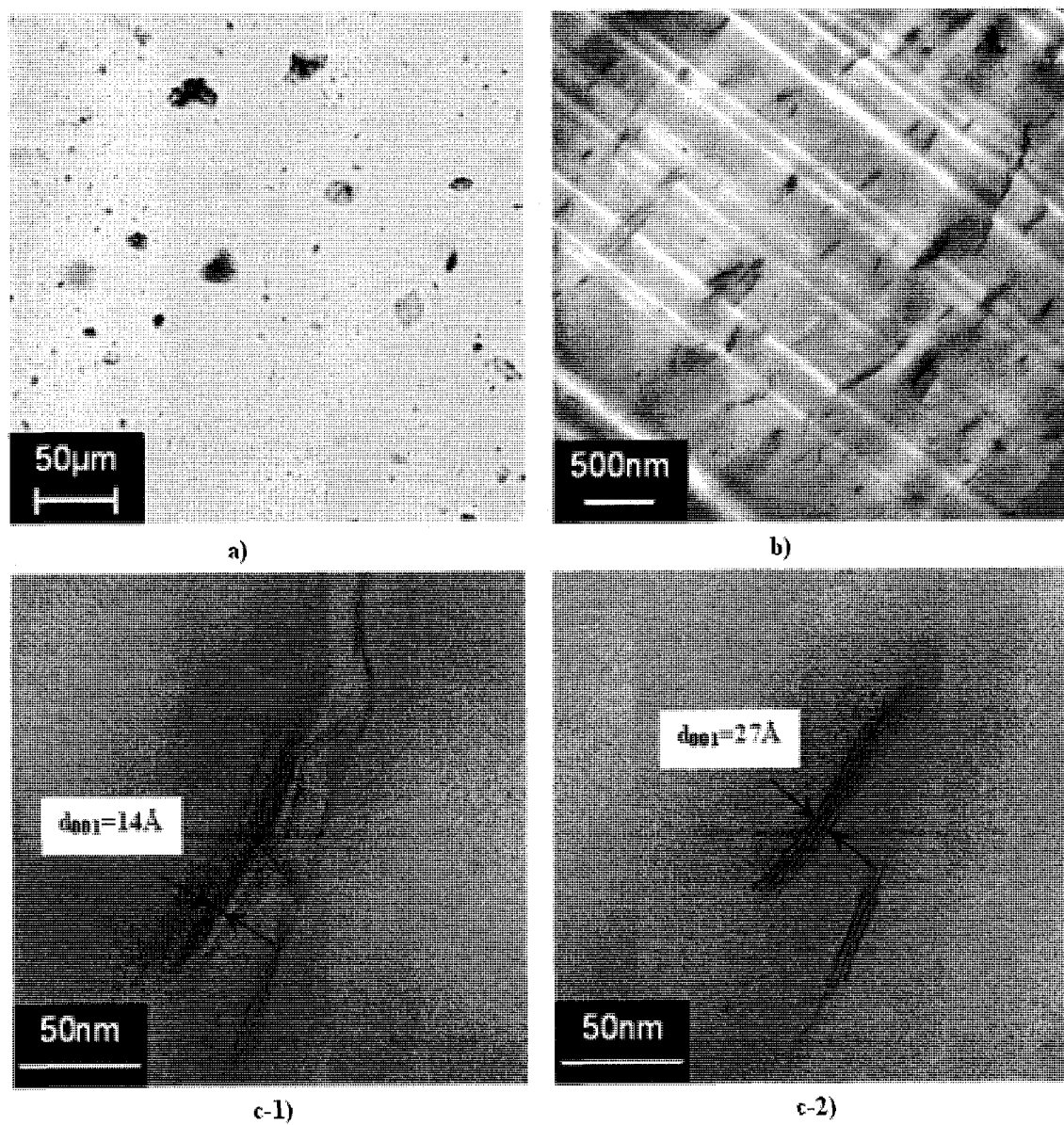


Figure 5.12. Micrographs of the PET/C<sub>16</sub>PyBr-MMT composite: a) optical microscopy; b) TEM: overview of an intercalated region; c) TEM: details of unevenly intercalated tactoids

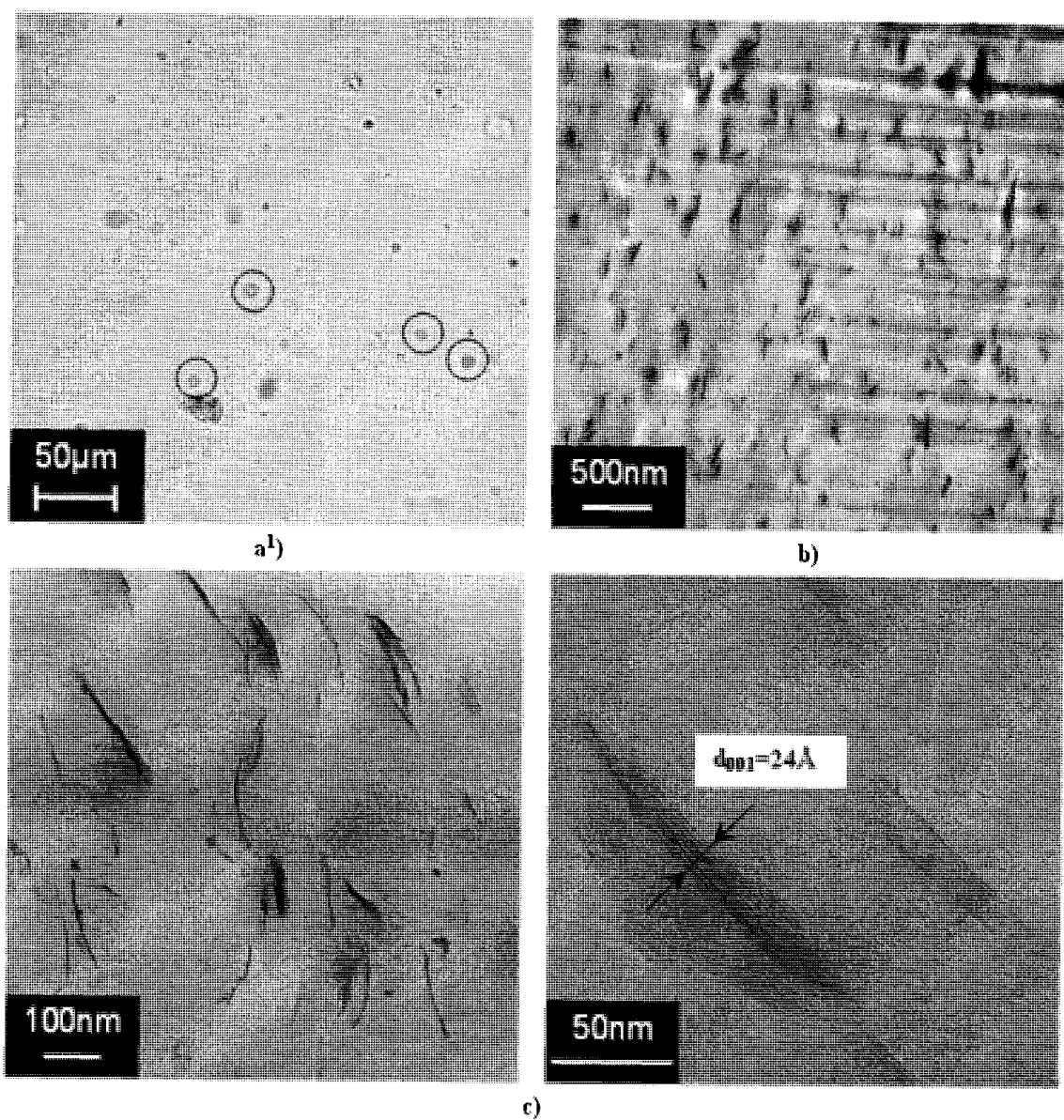


Figure 5.13. Micrographs of PET/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT nanocomposites: a) optical microscopy; b) TEM: intermediate magnification; c) TEM: details of the intercalated tactoids.

<sup>1</sup> Circled objects correspond to dust on the inner lens of the optical microscope; they should not be taken into account for the evaluation of micro-dispersion.

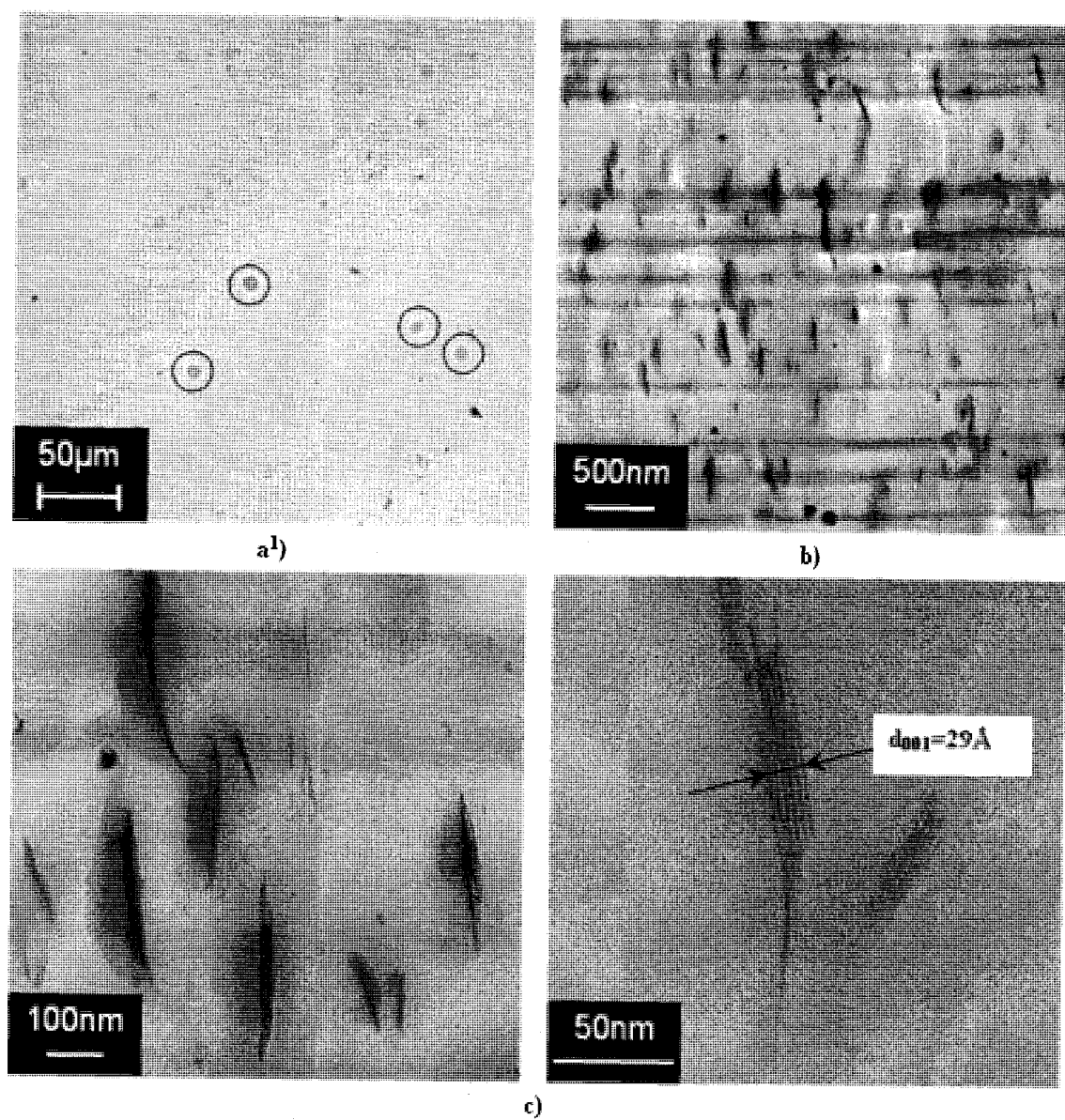


Figure 5.14. Micrographs of PET/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT nanocomposites: a) optical microscopy; b) TEM: intermediate magnification; c) TEM: details of the intercalated tactoids.

### 5.5.2.3. Thermal stability

The thermal stability of pure PET and the PET/organoclay composites was evaluated under air atmosphere. The results are given in Table 5.13. Contrary to nanocomposites based on polyethylene or polypropylene, for which an increase in thermal stability has been reported in oxidative atmosphere even at low clay concentrations (M. Alexandre et P. Dubois, 2000; M. Bhartolmai et B. ScharTEL, 2004; J. Morawiec et al., 2005; M. Modesti et al., 2006; K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*), the PET/organoclay composites prepared hereby do not present any significant variations in  $T_{d10\%}$  and  $T_{d50\%}$  compared to the PET matrix. The improved thermal stability of polymer nanocomposites in oxidative atmosphere is generally attributed to: (i) the creation of a tortuous path, resulting from the clay dispersion and slowing the diffusion of the oxidizing substances in the material (J. Morawiec et al., 2005), and (ii) the formation a carbonaceous-silicate char insulating the material and slowing the release of the decomposition products (M. Alexandre et P. Dubois, 2000; M. Modesti et al., 2006). The increase in thermal stability depends not only on the clay content but also on the quality of the clay dispersion, exfoliated structures leading to better enhancements than intercalated structures or conventional microcomposites (M. Bhartolmai et B. ScharTEL, 2004; K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*). Then, the poor improvements in thermal stability of the PET/organoclay nanocomposites prepared probably arise from the low inorganic content used, conjugated to the obtention of intercalated structures rather than exfoliated structures. It should also be noted that the nanocomposites based on Cloisite 20A (original and purified) show a decrease in  $T_{d5\%}$  of  $\sim 4^{\circ}\text{C}$  compared to pure PET. This could be an indication of the degradation of the tetra-alkyl ammonium intercalating agent during processing.

Clay type	Td <sub>10%</sub> <sup>a</sup> (°C)	Td <sub>50%</sub> <sup>a</sup> (°C)	Inorganic content <sup>b</sup> (%wt.)
-	387	420	-
Cloisite Na <sup>+</sup>	388	421	1.7
Cloisite 20A, original	383	420	1.5
Cloisite 20A, purified	383	420	1.6
3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	388	424	1.5
C <sub>16</sub> PyBr-MMT	387	420	1.6
2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	387	421	1.5

<sup>a</sup> Uncertainty : 1.2°C.

<sup>b</sup> Uncertainty : 0.2%wt.

Table 5.13. Thermal stability of the PET/organoclay composites (air atmosphere, 10°C/min).

#### 5.5.2.4. Crystallization

The influence of the intercalating agent on the crystallization properties of the PET/organoclay samples was investigated by DSC. The crystalline and melting temperatures ( $T_c$  and  $T_m$ ), as well as the initial crystal content of the molded samples and the crystal content after annealing and dynamic crystallization, were estimated. All results are summarized in Table 5.14. Dynamic crystallization curves are given in Figure 5.15. The analysis of the first heating curves confirms that all molded specimen have low crystal contents (9% - 12%), at the exception of the Cloisite Na<sup>+</sup> based formulation which presents a crystal content of 23%. Those results are consistent with the visual appearance of the samples, which were all transparent at the exception of the PET/Cloisite Na<sup>+</sup> microcomposite. All samples have comparable melting temperatures (249°C-250°C), indicating that the addition of clay does not affect the melting process. Compared to pure PET, the dynamic crystallization temperature increases by ~5°C and

$\sim 3^\circ\text{C}$  by the addition of Cloisite  $\text{Na}^+$  and original Cloisite 20A, remains identical in the case of purified Cloisite 20A and  $\text{C}_{16}\text{PyBr}$ -MMT, and is retarded by  $\sim 3^\circ\text{C}$  for  $3\text{C}_4\text{C}_{16}\text{PBr}$ -MMT and  $2\text{C}_{18}\text{ImBr}$ -MMT. Despite those differences in dynamic crystallization rates, the crystal contents calculated after dynamic crystallization are comparable for all formulations, ranging from 31% to 33%.

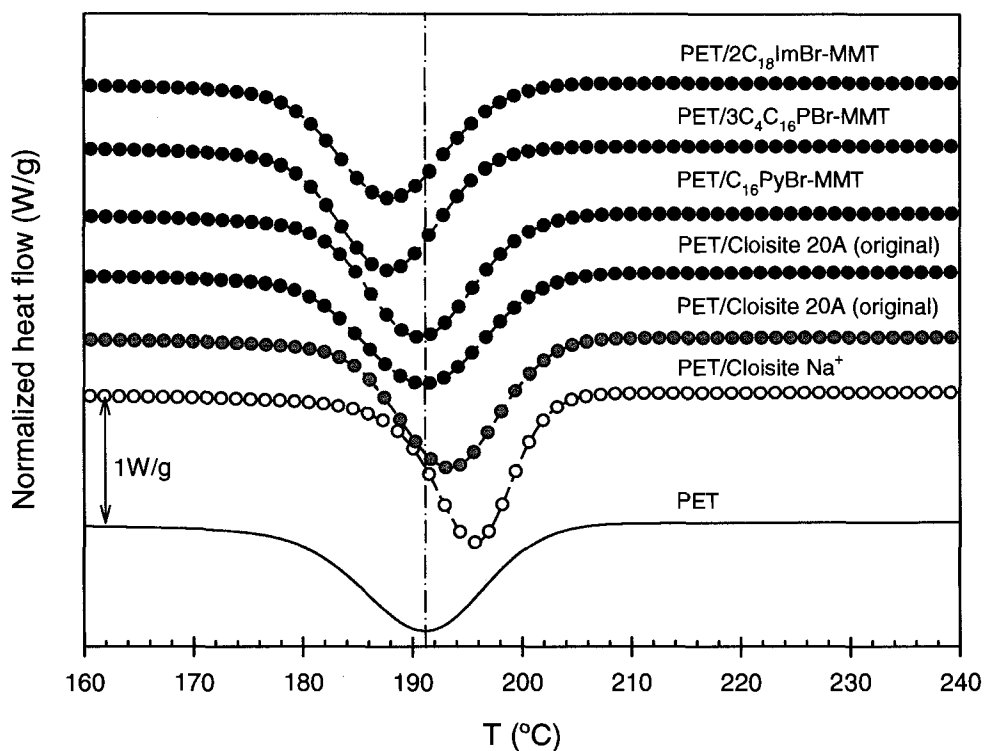


Figure 5.15. Cooling thermograms of the PET/organoclay composites ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

	First heating		Cooling		Second heating	
	$T_m^a$ (°C)	$\chi^b$ (% wt.)	$T_c$ (onset) <sup>a</sup> (°C)	$T_c^a$ (°C)	$T_m^a$ (°C)	$\chi^c$ (% wt.)
PET	249	9	202	191	250	32
PET/Cloisite Na <sup>+</sup>	250	23	202	196	250	32
PET/Cloisite 20A (original)	250	12	202	193	250	32
PET/Cloisite 20A (purified)	249	10	202	191	249	33
PET/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	249	12	201	191	249	33
PET/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	249	10	197	188	249	31
PET/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	249	10	198	188	250	32

<sup>a</sup> Uncertainty : 1.2°C.

<sup>b</sup> Initial crystal content of the molded sample. Uncertainty: 1.5%.

<sup>c</sup> Crystal content after dynamic crystallization. Uncertainty: 1.5%.

Table 5.14. Thermal properties of the molded PET/organoclay composites (20°C/min).



Isothermal crystallization tests were performed at 225°C for the pure PET and its composites based on Cloisite Na<sup>+</sup>, purified Cloisite 20A, 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT and 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT. The variation of crystallinity with time is shown in Figure 5.16. Table 5.15 summarizes the isothermal crystallization times necessary to complete 5%, 50% and 95% of the crystallization process ( $t_{0.05}$ ,  $t_{0.5}$  and  $t_{0.95}$ ), together with the melting temperature and crystal content measured at the end of isothermal crystallization. The results confirm that the PET/Cloisite Na<sup>+</sup> microcomposite exhibits the highest crystallization rate. The intercalated formulation based on purified Cloisite 20A presents a very similar crystallization behavior as pure PET. Finally, the crystallization is significantly retarded for the intercalated formulations based on 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT and 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT. Although the crystallization rates of the various formulations are very different, the crystal content at the end of the isothermal crystallization process remains comprised between 30% and 32%, again suggesting that in this range of filler concentration, the addition of clay does not significantly affect the overall crystal content.

	$t_{0.05}$ (min)	$t_{0.5}$ (min)	$t_{0.95}$ (min)	$T_m^a$ (°C)	$\chi^b$ (%wt.)
PET	6.2	12.3	32.9	252	32
PET/Cloisite Na <sup>+</sup>	5.0	8.9	26.4	252	32
PET/Cloisite 20A (purified)	6.8	12.9	32.6	251	29
PET/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	9.0	17.1	33.7	251	29
PET/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	10.2	19.8	38.5	250	30

<sup>a</sup> Uncertainty : 1.2°C.

<sup>b</sup> Crystal content after isothermal crystallization at 225°C. Uncertainty: 1.5%.

Table 5.15. Analysis of the isothermal crystallization of the PET nanocomposites at 225°C.

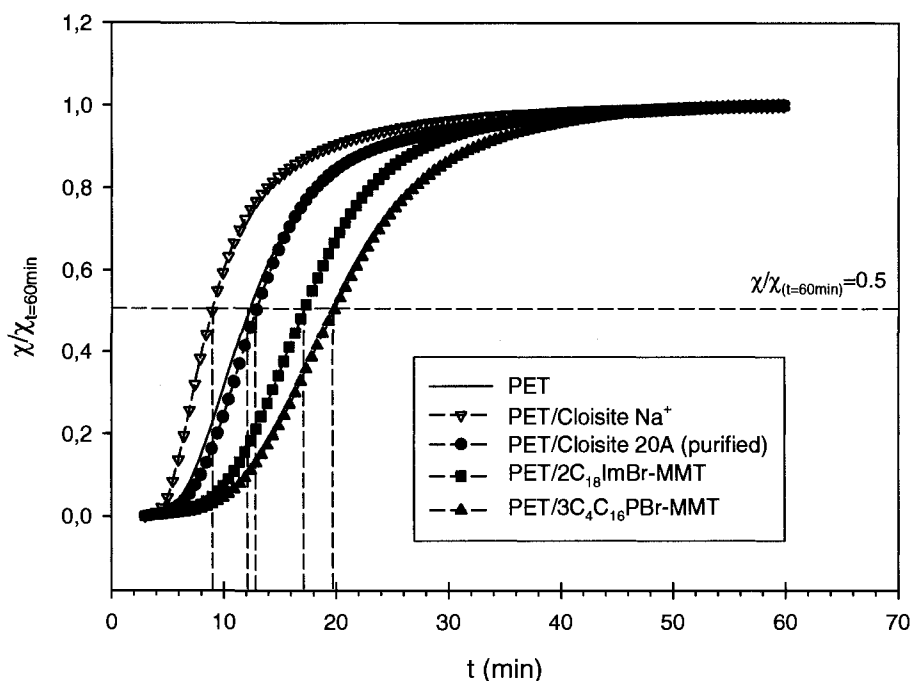


Figure 5.16. Isothermal crystallization of the PET nanocomposites at 225°C.

In order to gain a better understanding of the effect of clay on crystallization kinetics, the nucleation and growth of the spherulites was directly observed under polarized light. The photographs obtained for PET, PET/Cloisite Na<sup>+</sup>, PET/Cloisite 20A (purified) and PET/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT are respectively presented in Figures 5.17 to 5.20. Compared to pure PET, the crystalline nuclei appear faster in the PET/Cloisite Na<sup>+</sup> microcomposite: the first birefringent entities are observed after ~1 of min isothermal crystallization. In addition, the spherulites formed after 10 min are smaller than for pure PET. In the PET/Cloisite 20A (purified) intercalated nanocomposite, the apparition of the crystalline nuclei occurs after ~2-3 min of isothermal crystallization, similarly as for pure PET sample. However, the spherulitic structure formed after 10 min is finer. Finally, in the PET/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT intercalated nanocomposite, the first crystalline nuclei are observed after ~4 min. The growth of the spherulites proceeds slowly, which is consistent with the evolution of the relative crystal content shown in Figure 5.16. In this case, the spherulites formed after 10 min are larger than in pure PET.

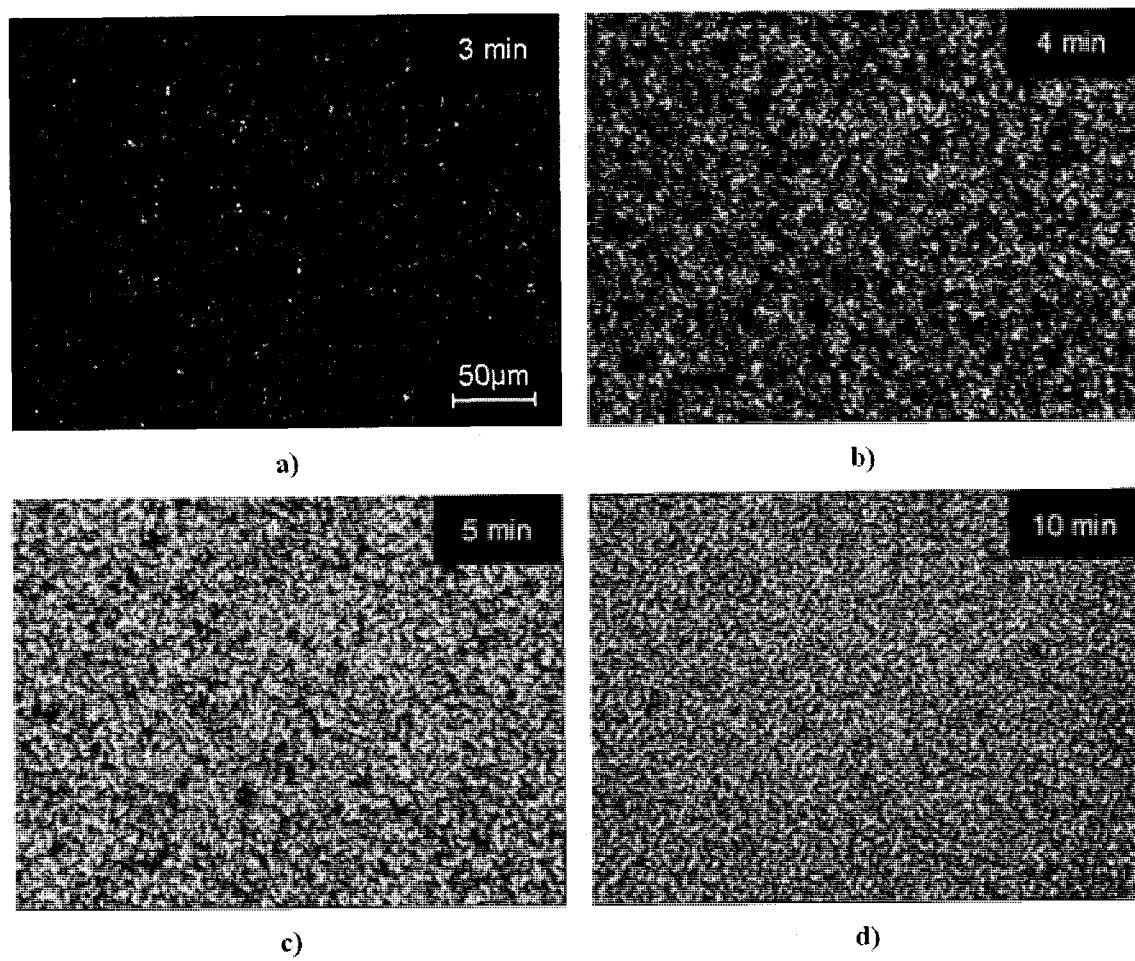


Figure 5.17. Isothermal crystallization of PET at 225°C.

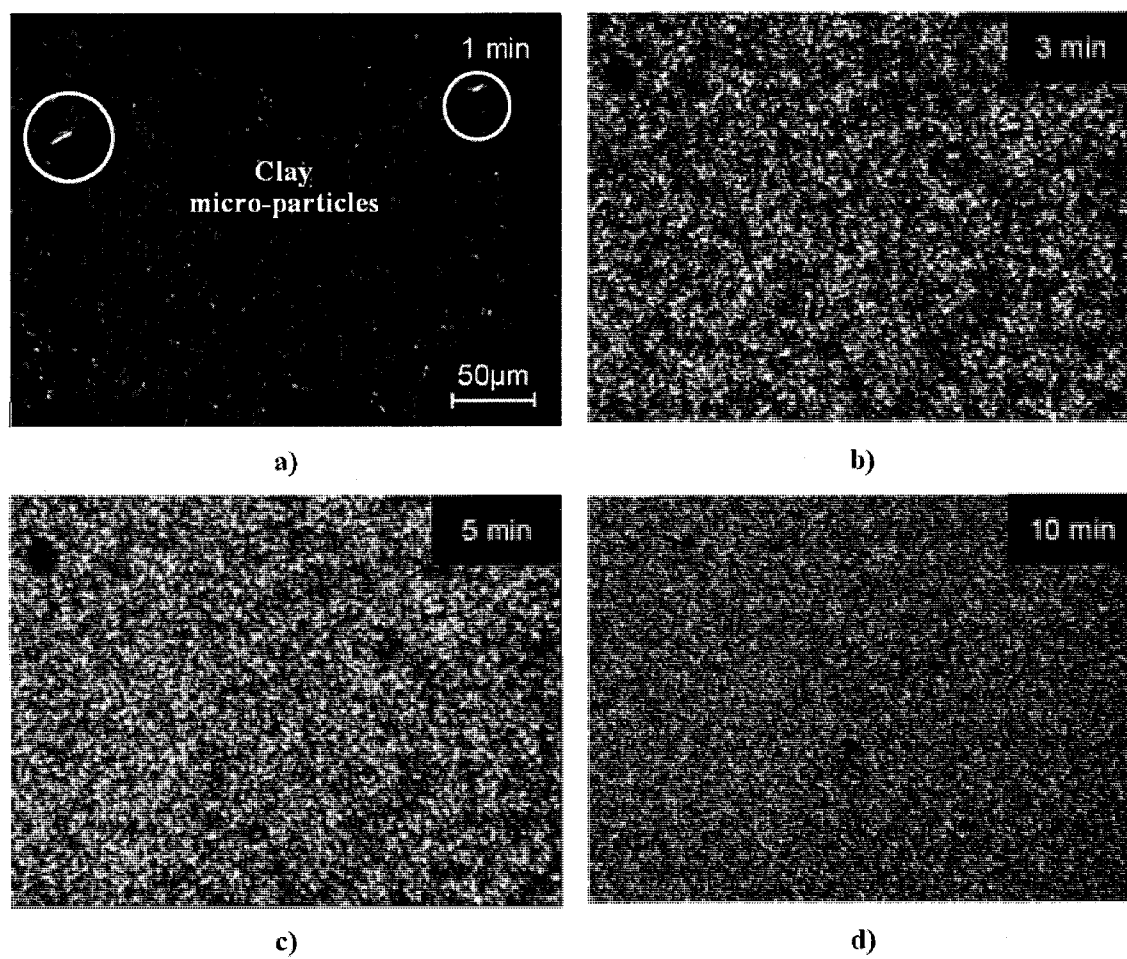


Figure 5.18. Isothermal crystallization of PET/Cloisite Na<sup>+</sup> at 225°C.

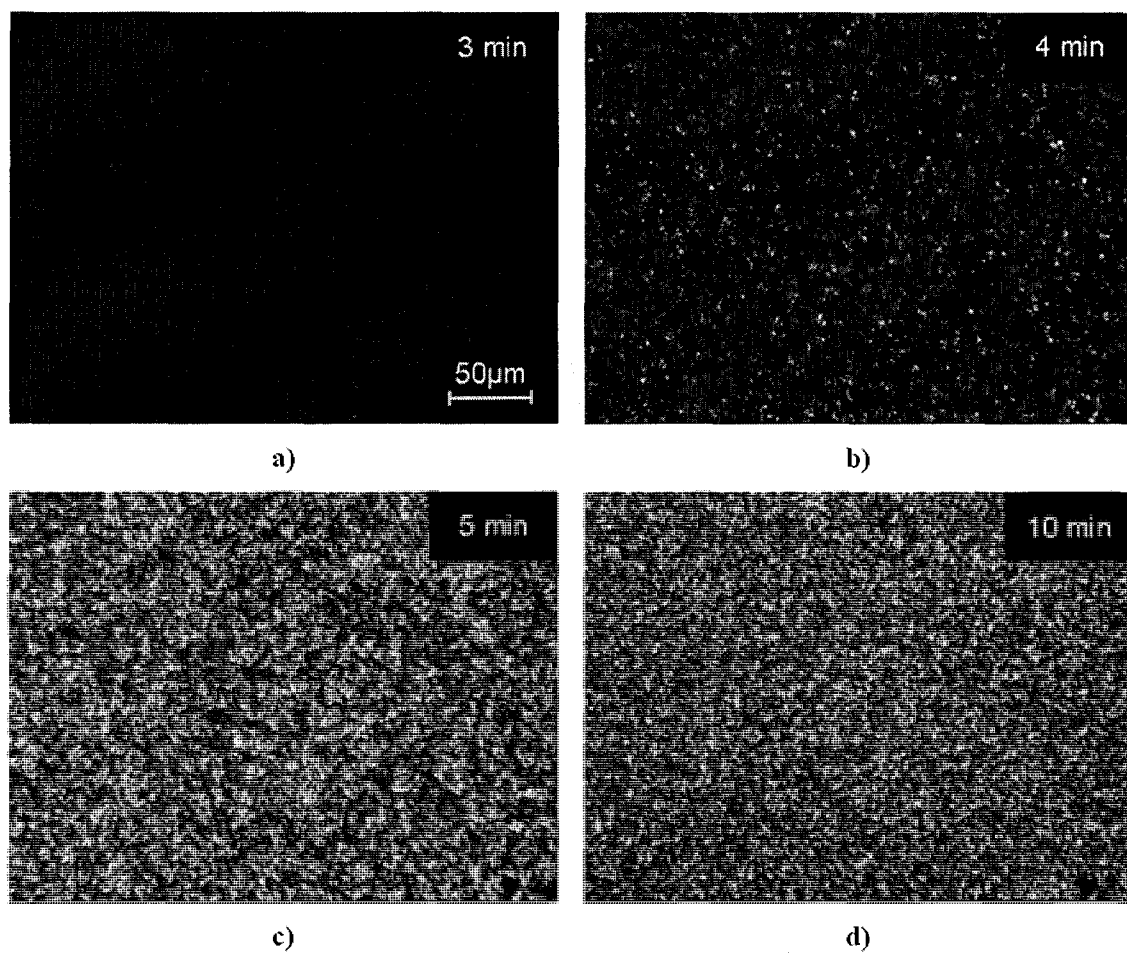


Figure 5.19. Isothermal crystallization of PET/Cloisite 20A (purified) at 225°C.

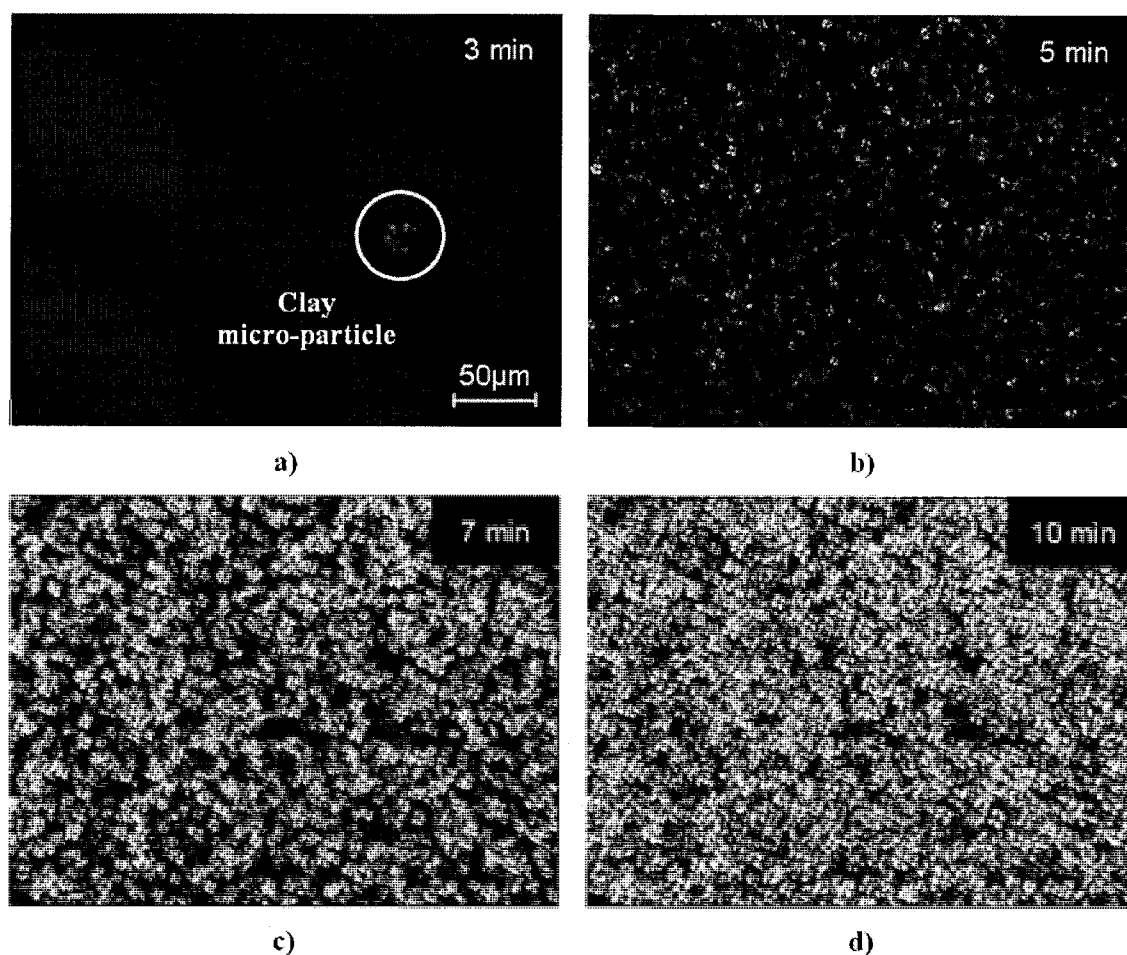


Figure 5.20. Isothermal crystallization of PET/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT at 225°C.

In polymer/montmorillonite nanocomposites, a strong nucleating effect of the clay is generally expected, due to the dispersion of the clay at the nanometric scale, providing a large interfacial area susceptible to promote heterogeneous crystallization. C.I.W. Calcagno et al. (2007) recently reported an increase in non isothermal crystallization rate for PET/Cloisite Na<sup>+</sup> composites, and attributed it to the exfoliation state of the clay layers. In this study, a nucleating effect was also observed for PET/Cloisite Na<sup>+</sup>, but this formulation was clearly demonstrated to be a conventional microcomposite. Therefore, clay dispersion at the nanometric level cannot be the only factor influencing the crystallization in polymer/montmorillonite composites. The results obtained hereby

suggest that the clay/polymer interface properties also affect crystalline structure formation. In the case of Cloisite Na<sup>+</sup>, due to the absence of organomodifier, the raw clay surface is directly in contact with the polymer bulk, which might render it more efficient in initiating heterogeneous nucleation. In the case of organoclays, the intercalating agent nature might influence the crystallization kinetics by affecting the clay dispersion level and the organoclay/polymer interface properties. This is illustrated by the different behaviors of PET intercalated nanocomposites based on purified Cloisite 20A, 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT and 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, which present comparable clay dispersion levels but different crystallization rates. In addition, the thermal decomposition of the intercalating agent might also play a role on the crystallization process, although it is difficult to quantify it.

## 5.6. Conclusions

In this work, organoclays modified with tetra-alkyl phosphonium, alkyl pyridinium and dialkyl imidazolium surfactants were prepared and compared to a commercial organoclay, Cloisite 20A. From TGA experiments, all organoclays presented a thermal stability higher than 290°C in inert atmosphere, based on the Td<sub>5%</sub> temperature. However, detailed analysis of the gases evolved upon thermal decomposition showed that in certain cases, volatile degradation compounds could be detected well before the onset of thermal decomposition estimated by TGA. For example, original Cloisite 20A was found to release chloromethane in the range of 200°C-280°C; alkyl pyridinium modified clays were found to release volatile pyridine above 250°C; tetra-alkyl phosphonium modified clays were found to release volatile tributyl phosphine and/or tributyl phosphine oxide above 250°C. Such informations can be of considerable interest regarding the selection of an organoclay as a function of the processing temperature, or for targeted applications such as food packaging, where the migration of chemical compounds released upon thermal decomposition is a crucial issue.

The various organoclays were incorporated in a PET matrix. The color of the nanocomposites was significantly affected by the thermal decomposition of the intercalating agents. In addition, in the case of the alkyl pyridinium modified clay, the degradation of the intercalating agent during processing might alter the clay dispersion through expulsion of the long alkyl chains from the interlayer spacing, resulting in a collapse of the clay platelets. Finally, the crystallization was analyzed by DSC and POM: it was shown that the kinetics of nucleation and growth is not only affected by the dispersion state of the clay, but also depends on the clay/polymer interface properties, and therefore on the nature of the intercalating agent.

## **5.7. Acknowledgments**

This work has been supported by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada). The authors are grateful to Alexandre Causier (École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, ENSICAEN) who performed part of the TGA-MS experiments, and to Nathalie Bar (École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Caen, ENSICAEN) for useful discussions on mass spectroscopy.



**CHAPITRE 6****ARTICLE 2****EFFECT OF INTERCALATING AGENTS ON CLAY DISPERSION AND THERMAL PROPERTIES IN POLYETHYLENE / MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES**Karen Stoeffler\*, Pierre G. Lafleur<sup>†</sup>, Johanne Denault\*\*

\* École Polytechnique de Montréal.

C.P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3A7, Canada.

\*\* Institut des Matériaux Industriels.

75, boul. de Mortagne, Boucherville (Québec), J4B 6Y4, Canada

**6.1. Abstract**

Alkyl pyridinium, 1-vinyl alkyl imidazolium, 1,3-dialkyl imidazolium and tetraalkyl phosphonium bromides were successfully used as intercalants for the preparation of highly thermally stable organophilic montmorillonites. Nanocomposites of linear low density polyethylene (LLDPE) and linear low density polyethylene grafted with maleic anhydride (LLDPE/LLDPE-g-MAH) were prepared from those organoclays. The micro- and nano- dispersions were analyzed through X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM): intercalation and/or partial exfoliation were found to occur only for formulations based on organoclays having an initial basal distance higher than 20Å, suggesting the existence of a critical interfoliar distance for the delamination of silicate layers in a non interacting polymer matrix. The properties of the nanocomposites were analyzed through differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and oscillatory rheometry. The dynamic crystallization of LLDPE was not significantly affected by the presence of clay. TGA in oxidative atmosphere proved to be very sensitive to the dispersion state of the organoclay: the thermal stability was drastically

---

<sup>†</sup> Corresponding author. Paper submitted to *Polymer Engineering and Science*.

enhanced for intercalated and partially exfoliated formulations. However, the inherent thermal stability of the organoclay did not appear to influence significantly the overall thermal stability of the composite in the range of temperatures investigated (160°C-230°C). Linear viscoelastic measurements revealed a moderate increase in zero shear viscosity and storage modulus for compatibilized formulations.

## 6.2. Introduction

Layered silicate based polymer nanocomposites have attracted considerable interest since nanometric scale dispersion was obtained in polyamide/clay composites (T. Kurauchi et al., 1991). Compared to conventional polymer composites, such structure, so-called exfoliated, can lead to remarkable properties, resulting in material valorization at moderate cost (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). Most frequently, montmorillonite, a natural clay with an aspect ratio higher than 100, is used as reinforcement for polymer nanocomposites preparation. However, due to its high polarity, montmorillonite dispersion in polymeric matrixes remains problematic. Conventional microcomposites and intercalated structures rather than exfoliated structures are often observed, especially in non polar polymers (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). For this reason, the preparation of polymer nanocomposites generally implies an organophilic modification of the clay in order to reduce the interactions between the clay platelets. This modification can easily be achieved by exchanging sodium interlayer cations with organic cationic intercalating agents.

The choice of the intercalating agent is first controlled by the nature of the polymer matrix. For polyolefin matrixes, alkyl onium salts are generally selected. Because of their commercial availability, alkyl ammonium modified montmorillonites are the most commonly employed clays for polymer nanocomposites preparation. However, the degradation of alkyl ammonium intercalants is initiated at temperatures lower than 200°C (W. Xie et al., 2001), which corresponds to the processing temperature range of

several industrial thermoplastics. Even though alkyl ammonium intercalating agents have been successfully used as surface treatments for the preparation of polymer/clay nanocomposites processed between 180°C-200°C, their decomposition during the compounding operations is thought to alter the full potential of polymer nanocomposites: R.K. Shah et D.R. Paul (2006) recently showed that organoclay degradation during compounding could limit the extent of intercalation and/or exfoliation in polyethylene/clay nanocomposites, hence impacting the mechanical properties of the corresponding composites. Despite this consideration, little effort has been made to enhance the thermal stability of the modified clays. Certain authors have shown that the thermal stability of commercial quaternary alkyl ammonium modified clays could be increased by applying improved purification procedures to remove halogen impurities (R.D. Davis et al., 2004). Other authors have considered the use of alkyl phosphonium (M.H. Kim et al., 2004), alkyl stibonium (D. Wang et C.A. Wilkie, 2003) or alkyl imidazolium (Z.M. Wang et al., 2003; F.A. Bottino et al., 2003; N.H. Kim et al., 2006) modified clays for the preparation of nanocomposites based on higher processing temperatures resins, such as polyamides, polystyrene or polyethylene terephthalate. However, the authors rarely compare the performance of the organoclays synthesized with commercial ammonium modified montmorillonites presenting similar structural characteristics. In addition, no study has been made to compare directly the efficiency of the various emerging intercalating agents. In this work, we therefore propose an investigation of the properties of hexadecyl pyridinium, 1-vinyl hexadecyl imidazolium, 1-vinyl octadecyl imidazolium, dihexadecyl imidazolium, dioctadecyl imidazolium and tributyl hexadecyl phosphonium modified montmorillonites and of their linear low density polyethylene nanocomposites. The objective consists in investigating the effect of the intercalating agent characteristics on the clay dispersion in a non polar matrix and on the thermal properties of the resulting nanocomposites.

### 6.3. Onium salts

The chemical structures of the various onium salts used as intercalants are illustrated in Table 6.1. Hexadecyl pyridinium bromide and tributyl hexadecyl phosphonium bromide were purchased from Sigma Aldrich and were used without further purification.

1-vinyl hexadecyl imidazolium bromide ( $\text{VC}_{16}\text{Im Br}$ ) and 1-vinyl octadecyl imidazolium bromide ( $\text{VC}_{18}\text{Im Br}$ ) were synthesized in our laboratory according to the process described by F.A. Bottino et al. (2003) and K. Stoeffler et al. (2005), and were characterized through  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy and mass spectroscopy.  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker AV500 500MHz spectrometer, using deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent. The chemical shifts and integrated intensities, given elsewhere (K. Stoeffler et al., 2005), were coherent with the theoretical chemical structures. MS spectra were obtained on a Waters Micromass ZQ electrospray ionization (ESI) mass spectrometer (positive ion mode) using ethanol as a solvent. Since the electrospray ionization is a soft process, the fragments concerned essentially high molecular weight compounds. Then, in this particular case, ESI-MS could be considered as semi-quantitative. The relative intensities of the major fragments were used to estimate the purity of the synthesis products: in their corresponding synthesis compounds,  $\text{VC}_{16}\text{Im}^+$  ( $m/z = 319.5$  amu) and  $\text{VC}_{18}\text{Im}^+$  ( $m/z = 347.6$  amu) were detected in molar fractions respectively equal to  $74 \pm 2$  % and  $87 \pm 2$  % (the uncertainty is established on the basis of 3 measurements).

Dihexadecyl imidazolium bromide ( $2\text{C}_{16}\text{Im Br}$ ) and dioctadecyl imidazolium bromide ( $2\text{C}_{18}\text{Im Br}$ ) were synthesized based on a process described by Z.M. Wang et al. (2003) initially designed for the synthesis of dihexadecyl imidazolium iodide. Imidazole, bromo-hexadecane, bromo-octadecane, tetrahydrofuran and hexane were purchased from Sigma Aldrich. All products were used without further purification. Imidazole (0.015 moles), bromo-alcane (0.045 moles) and tetrahydrofuran (150mL) were

introduced in a round bottom flask. The mixture was heated to reflux and was allowed to react for 48h. After removal of the solvent, a white precipitate was formed. This solid was filtered off, washed with hexane to remove unreacted compounds, and dried in a vacuum oven at room temperature for 24h.  $^1\text{H}$  NMR spectra in DMSO led to the detection of the following chemical shifts ( $\delta$ ):

- $^1\text{H}$  NMR,  $2\text{C}_{16}\text{Im Br}$  synthesis product, (DMSO),  $\delta$  (ppm): 9.10 (m, 1H, N-CH-N), 7.75 (m, 1H, Ar), 7.63 (d, 1H, Ar), 4.18 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.81 (pent, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 30H, CH<sub>2</sub>(13)), 0.86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).
- $^1\text{H}$  NMR,  $2\text{C}_{18}\text{Im Br}$  synthesis products (DMSO),  $\delta$  (ppm): 9.10 (m, 1H, N-CH-N), 7.75 (m, 1H, Ar), 7.62 (d, 1H, Ar), 4.18 (t, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1.81 (pent, 2H, N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.25 (m, 33H, CH<sub>2</sub>(15)), 0.86 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

Quantitative analysis of the  $^1\text{H}$  NMR spectra indicates that both synthesis products are mixtures of monoalkylated (major component) and dialkylated species (minor component). In their corresponding synthesis compounds,  $2\text{C}_{16}\text{ImBr}$  and  $2\text{C}_{18}\text{ImBr}$  were detected in molar fractions equal to 14% and 10%. The synthesis products were also analyzed by ESI-MS. The semi-quantitative analysis of the MS spectra indicates that the molar fraction of  $2\text{C}_{16}\text{Im}^+$  ( $m/z = 517.9$  amu) and  $2\text{C}_{18}\text{Im}^+$  ( $m/z = 574.1$  amu) in their respective synthesis compounds are equal to  $12 \pm 1$  % (again, the uncertainty is established on the basis of 3 measurements). This value is in good agreement with the  $^1\text{H}$  NMR results.

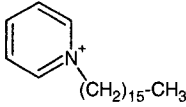
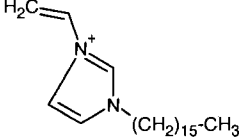
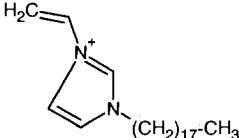
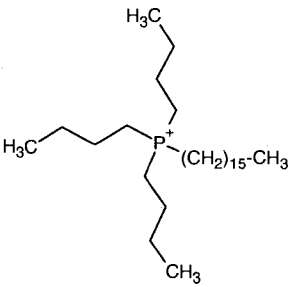
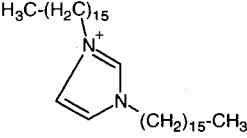
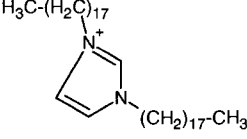
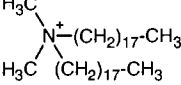
	Cation	Anion	Abbreviation
a)		Br <sup>-</sup>	C <sub>16</sub> PyBr
b)		Br <sup>-</sup>	VC <sub>16</sub> ImBr
c)		Br <sup>-</sup>	VC <sub>18</sub> ImBr
d)		Br <sup>-</sup>	3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr
e)		Br <sup>-</sup>	2C <sub>16</sub> ImBr
f)		Br <sup>-</sup>	2C <sub>18</sub> ImBr
g)		Cl <sup>-</sup>	-

Table 6.1. Chemical structures of the surfactants used: a) hexadecyl pyridinium bromide; b) 1-vinyl hexadecyl imidazolium bromide; c) 1-vinyl octadecyl imidazolium bromide; d) tributyl hexadecyl phosphonium bromide; e) dihexadecyl imidazolium bromide; f) dioctadecyl imidazolium bromide; g) dimethyl dioctadecyl ammonium chloride (Cloisite 20A).

## 6.4. Organophilic montmorillonites

### 6.4.1. Organophilic modification

Sodium montmorillonite (Cloisite Na<sup>+</sup>) was purchased from Southern Clay Products. According to the material data sheets, the cationic exchange capacity (CEC) of this clay is equal to 92.6meq/100g and the basal distance reported is 9.6Å.

In a typical cationic exchange procedure, a suspension of Cloisite Na<sup>+</sup> (5 g) in 350 mL water/ethanol (1:1) was heated to 70°C under vigorous stirring for 3h. The onium salt was dissolved in 150 mL water/ethanol (1:1) and added to the suspension. In all cases, the amount of onium salt was adjusted to obtain a degree of modification equivalent to 100% of the cationic exchange capacity of Cloisite Na<sup>+</sup>. The mixture was maintained at 70°C under stirring for 3h. The modified montmorillonite was then paper-filtered and washed with 1L water/ethanol (1:1) at 70°C, so that no residual halogen could be detected by the addition of AgNO<sub>3</sub> (0.2N). The filtered cake was dried in a vacuum oven at 45°C for 12h, before being grinded with mortar and pestle. The powder obtained was vacuum dried at 45°C for 12h, and stored in a vacuum desiccator. In addition, prior to each experiment (clay characterization or nanocomposites preparation), the clay was dried overnight at 45°C to ensure the removal of absorbed moisture.

A dimethyl dihydrogenated tallow modified montmorillonite (Cloisite 20A) was purchased from Southern Clay Products to be used as a reference for the study. According to the material data sheets, the cationic exchange capacity of this clay is equal to 95meq/100g and the basal distance is 24.2Å. For the preparation of certain nanocomposites, Cloisite 20A was purified by successive washings with a water/ethanol (1:1) mixture at 70°C until no chloride anions could be detected by the addition of AgNO<sub>3</sub> (0.2N). The filtered cake was dried in a vacuum oven at 45°C for 12h and grinded with mortar and pestle. The powder obtained was vacuum dried at 45°C for 12h, and stored in a vacuum desiccator.

#### 6.4.2. Physical and thermal characterization

The basal distance of the modified clays was determined with a Bruker D8 Discover high resolution X-ray diffractometer operating at 40kV and 40mA with  $\text{CuK}_\alpha$  radiation. The spectra were obtained between  $0.8^\circ$  and  $10^\circ$ , using a step increment of  $0.015^\circ$  and an acquisition time of 1.5s/point (Figure 6.1). The thermal stability was investigated by thermogravimetric analysis on a Mettler Toledo TGA/SDTA851e apparatus. The loss of weight was recorded between  $25^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  at  $10^\circ\text{C}/\text{minute}$  under argon (high purity) atmosphere.

The physical and thermal properties of the organophilic montmorillonites are given in Table 6.2. Montmorillonites modified with mono-alkyl onium intercalants ( $\text{C}_{16}\text{PyBr-MMT}$ ,  $\text{VC}_{16}\text{ImBr-MMT}$ ,  $\text{VC}_{18}\text{ImBr-MMT}$ ) were found to have a basal distance comprised between  $17\text{\AA}$  and  $19\text{\AA}$ . The presence of three butyl pendant groups in addition to the hexadecyl chain in  $3\text{C}_{14}\text{C}_{16}\text{PBr-MMT}$  increases the basal distance to  $22\text{\AA}$ . Finally, montmorillonites modified with dialkyl onium intercalants (Cloisite 20A,  $2\text{C}_{16}\text{ImBr-MMT}$ ,  $2\text{C}_{18}\text{ImBr-MMT}$ ) show a mean basal distance comprised between  $24\text{\AA}$  and  $26\text{\AA}$ . In the case of  $2\text{C}_{16}\text{ImBr-MMT}$  and  $2\text{C}_{18}\text{ImBr-MMT}$ , it should be noted that despite the predominance of mono-alkyl imidazolium cations in the synthesis compound used for the cationic exchange procedure, both organoclays present a basal spacing value consistent with the presence of dialkyl onium intercalating agents. This was not the case for Z.M. Wang et al. (2003), who obtained a basal distance of  $16\text{\AA}$  for their dihexadecyl imidazolium modified Cloisite  $\text{Na}^+$ , more consistent with a mono-alkyl imidazolium intercalated clay.

All the organoclays prepared exhibit a higher thermal stability than Cloisite 20A. The order of thermal stability in inert atmosphere, based on the temperature at 5%wt. degradation ( $\text{Td}_{5\%}$ ), is the following: original Cloisite 20A < purified Cloisite 20A ( $+4^\circ\text{C}$ ) <  $\text{VC}_{18}\text{ImBr-MMT}$  ( $+19^\circ\text{C}$ ) <  $2\text{C}_{16}\text{ImBr-MMT}$  ( $+25^\circ\text{C}$ ),  $\text{VC}_{16}\text{ImBr-MMT}$



(+26°C) < C<sub>16</sub>PyBr-MMT (+34°C) < 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT (+58°C) < 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT (+73°C). The variation in thermal stability observed between 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT might be associated with the relative amounts of dialkyl onium to mono-alkyl onium cations actually incorporated in the clay, or with the length of the alkyl chains on the intercalating agent. However, from W.H. Awad et al. (2004) data, the length of the alkyl chain in 1,3- dialkyl imidazolium modified clays does not have a significant influence on the thermal decomposition temperature in the range of 16 to 20 carbons.

TGA, argon atmosphere (10°C/min)

Clay	Td <sub>5</sub> % (°C)	Td <sub>10</sub> % (°C)	Char at 900°C (%wt.)	Intercalant fraction <sup>a</sup> (%wt.)	Degree of modification* (CEC <sub>Cloisite Na+</sub> )	d <sub>001</sub> (Å)
Cloisite Na <sup>+</sup>	609	-	92.3	-	-	9.7
Cloisite 20A, original	291	317	61.6	33.7	1.0	25.7
Cloisite 20A, purified	295	318	61.6	33.7	1.0	25.9
C <sub>16</sub> PyBr-MMT	325	371	72.2	21.8	1.0	17.5
VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	317	365	70.8	23.3	1.0	17.6
VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	310	353	69.5	24.7	1.0	18.1
3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	364	408	67.3	27.1	0.9	21.9
2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	310	353	62.2	32.5	1.0	24.9
2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	338	382	62.8	32.0	0.9	25.2

<sup>a</sup> The intercalant fraction (X) is determined from the char at 900°C (Y), taking into account the loss of structural water above 500°C as observed in natural Cloisite Na<sup>+</sup>: X (%wt.) = 100 - [Y (%wt.) / 92.3 \* 100].

Table 6.2. Physical and thermal properties of the organophilic montmorillonites.

## 6.5. Nanocomposites

### 6.5.1. Processing

A linear low density polyethylene (LLDPE, Sclair FP120-A) with a melt index of 1.0 g/10min was provided by Nova Chemicals to be used as the matrix. A linear low density polyethylene grafted maleic anhydride (LLDPE-g-MAH, Orevac 18302N) with a melt index of 1.4g/10min and a maleic anhydride content of 0.2-2.0%wt. was supplied by Arkema to be used as a compatibilizer. The concentration of organoclay was set to 2%wt., which corresponds to inorganic contents ranging from 1.33%wt. for dialkylated intercalating agents to 1.56%wt. for mono-alkylated intercalating agents. Those amounts are slightly higher than the theoretical concentration of 1.1%wt. calculated by L.A. Utracki (2006), below which the single platelets are able to rotate freely, rendering a full exfoliation feasible. Blends of LLDPE/organoclay (98/2 %wt.) and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay (92/6/2 %wt.) were prepared in a Thermo-Haake MiniLab micro-compounder equipped with counter-rotating screws and a recirculation loop. All components were fed simultaneously in the extruder. The recirculation time in the extruder was set to 5 minutes. In a first time, the process was carried out at 160°C under nitrogen atmosphere, in order to avoid any degradation of the intercalating agents. Then, the sample was purged and extruded through a circular die. Reference samples of pure LLDPE and LLDPE/LLDPE-g-MAH (93.9/6.1 %wt.) were produced according to the same procedure. For XRD and rheology characterization, the samples were granulated and compression molded at 160°C.

### 6.5.2. Clay dispersion

Clay dispersion was analyzed carefully using XRD and electron microscopy (SEM and TEM). The basal distance of LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites was determined by XRD, as shown in Figure 6.1. Compared to the pure organoclays, no significant shift of the  $d_{001}$  reflexion peak was observed for LLDPE/C<sub>16</sub>PyBr-MMT, LLDPE/VC<sub>16</sub>ImBr-MMT, LLDPE/VC<sub>18</sub>ImBr-MMT and LLDPE/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT composites. This result indicates that these blends are conventional microcomposites. On the contrary, LLDPE/Cloisite 20A (original and purified), LLDPE/2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and LLDPE/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT nanocomposites were found to be intercalated, with  $d_{001}$  values respectively equal to 33.0Å, 32.5Å, 31.8Å and 34.0Å. Formulations based on 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT present a second reflexion peak at higher  $2\theta$  (19.9Å), probably resulting from the presence of a certain amount of mono-alkyl imidazolium intercalating agents in the clay. XRD spectra of LLDPE/LLDPE-g-MAH/C<sub>16</sub>PyBr-MMT, LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC<sub>16</sub>ImBr-MMT and LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC<sub>18</sub>ImBr-MMT composites did not present any change compared to the uncompatibilized formulations, again indicating a microcomposite structure. However, a significant attenuation of the  $d_{001}$  peak intensity was observed in LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (original and purified), LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT nanocomposites, possibly indicating a partial exfoliation of the clay.

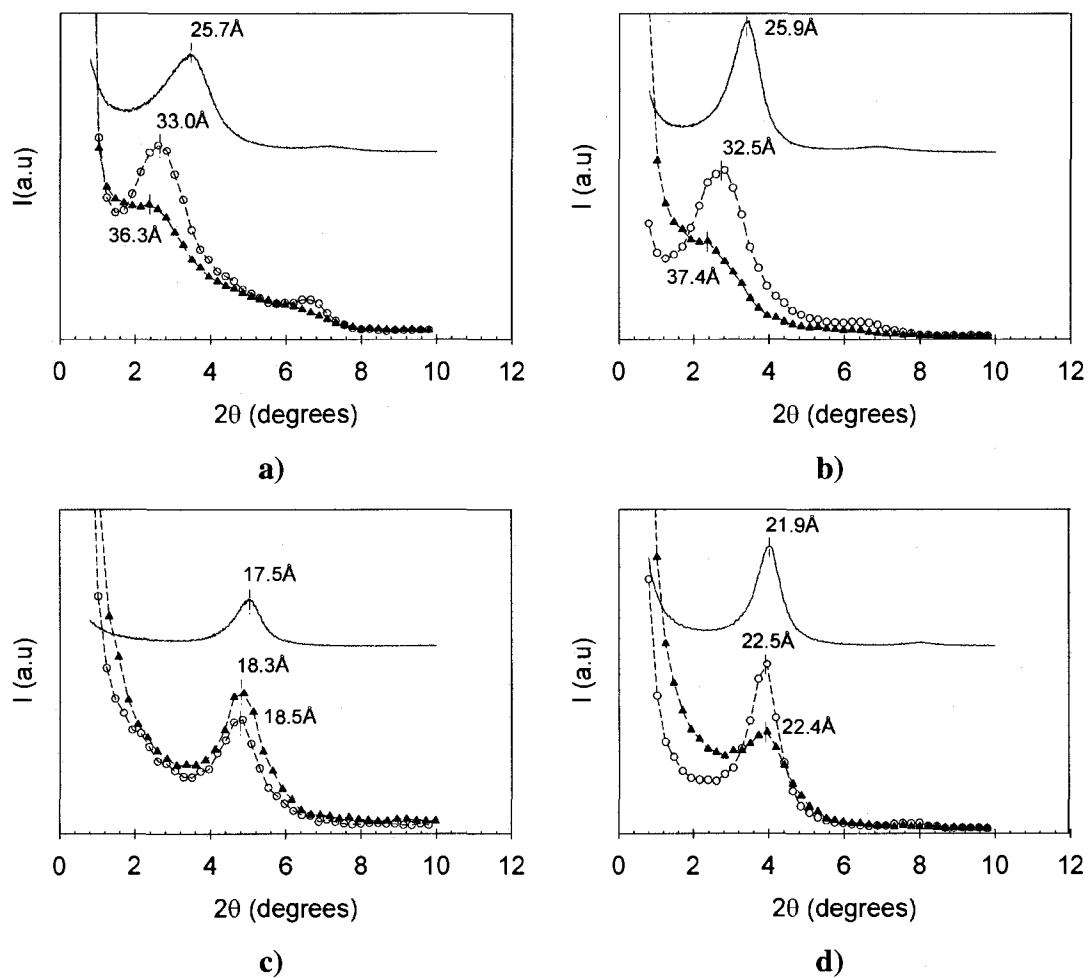


Figure 6.1. X-ray diffractograms of the various organophilic montmorillonites (lines) and of their LLDPE (open circles) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (filled triangles) nanocomposites based on: a) Cloisite 20A (original); b) Cloisite 20A (purified); c)  $C_{16}Py-Br-MMT$ ; d)  $3C_4C_{16}PBr-MMT$ ; e)  $VC_{16}ImBr-MMT$ ; f)  $VC_{18}ImBr-MMT$ ; g)  $2C_{16}ImBr-MMT$ ; h)  $2C_{18}ImBr-MMT$ .

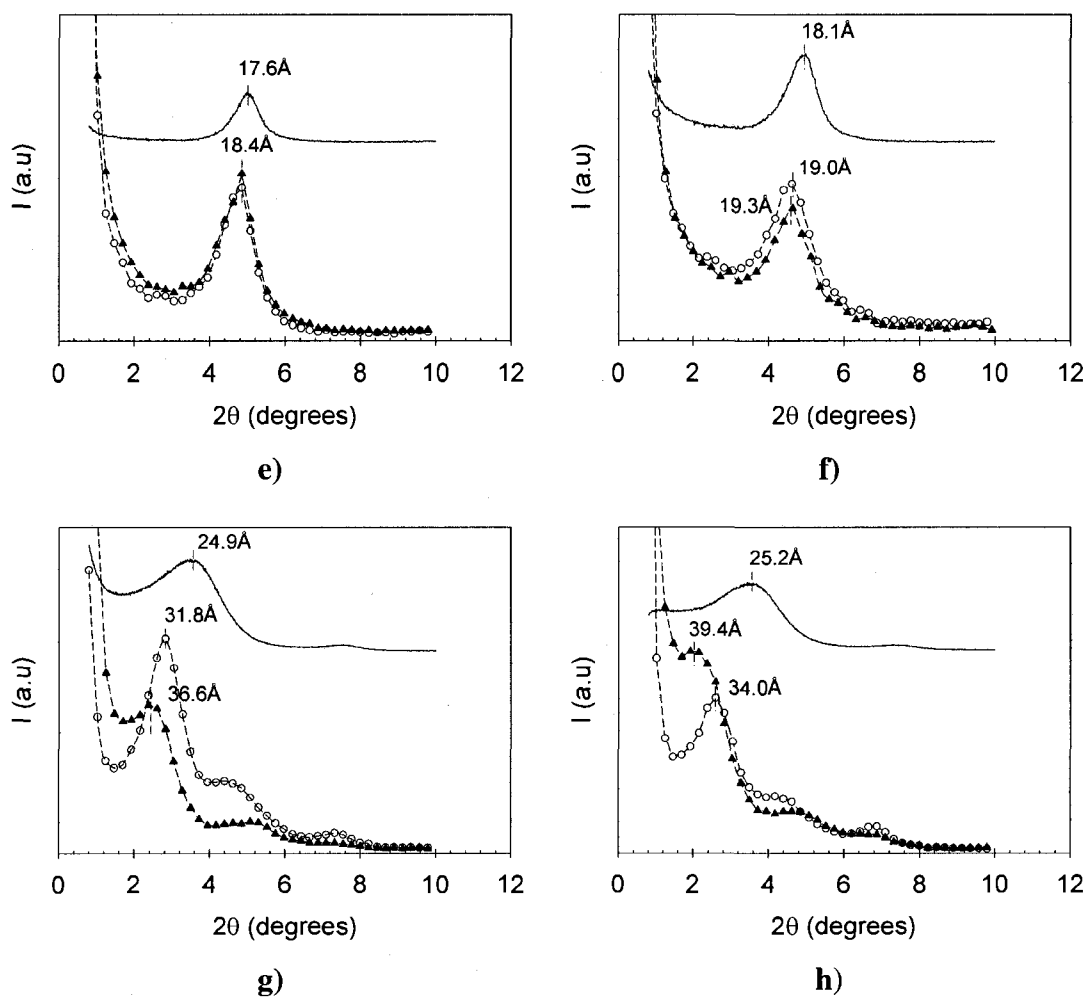


Figure 6.1 (continued). X-ray diffractograms of the various organophilic montmorillonites (lines) and of their LLDPE (open circles) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (filled triangles) nanocomposites based on: a) Cloisite 20A (original); b) Cloisite 20A (purified); c) C<sub>16</sub>Py-Br-MMT; d) 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT; e) VC<sub>16</sub>ImBr-MMT; f) VC<sub>18</sub>ImBr-MMT; g) 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT; h) 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT.

FEG-SEM was employed to obtain a detailed estimation of the micro-dispersion, which is rarely studied in the field of nanocomposites although the presence of micro-aggregates is well known. FEG-SEM characterization was performed on polished and chemically etched samples cross-sections using a Hitachi S4700 microscope operating at

2kV (prior to observation, the samples were coated with a vapour platinum deposit). Fine polishing instead of conventional cryo-microtomy was chosen since it allows the observation of larger areas. However, during polishing, some clay particles can be extracted if their adhesion with the matrix is low, creating porosities. Chemical etching, which facilitates the observation of the clay particles in the matrix, was done using a solution of 0.7%vol. potassium permanganate in a 2:1 mixture of sulphuric and orthophosphoric acids following the method described by D.C. Bassett and R.H. Olley (1984). The etching time was set to 25min. During the subsequent washing procedures, all chemicals were kept in dry ice to avoid local temperature increases resulting from exothermic reactions.

Figure 6.2 presents micrographs obtained at low magnification for the uncompatibilized series.  $C_{16}PyBr$ -MMT and  $VC_{16}ImBr$ -MMT based composites show large micro-aggregates ranging from 2 to  $30\mu m$  (although not shown here, the  $LLDPE/VC_{18}ImBr$ -MMT formulation was found to present a very similar dispersion as the  $LLDPE/VC_{16}ImBr$ -MMT composite). In those formulations, several clay particles are detached from the matrix, indicating a poor level of adhesion. On the contrary, Cloisite 20A (purified),  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT,  $2C_{16}ImBr$ -MMT and  $2C_{18}ImBr$ -MMT based composites exhibit a higher density of smaller micro-aggregates ranging from 1 to  $5\mu m$ . Figure 6.3 allows a comparison between the uncompatibilized and the compatibilized series for Cloisite 20A (purified),  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT,  $2C_{16}ImBr$ -MMT and  $2C_{18}ImBr$ -MMT based composites. The incorporation of  $LLDPE$ -g-MAH in these formulations leads to an effective reduction in the number and size of the micro-aggregates. The best results are obtained for  $LLDPE/LLDPE$ -g-MAH/ $2C_{16}ImBr$ -MMT, which shows mainly sub-micro particles ranging from 200 to 500 nm, as shown in Figure 6.4.

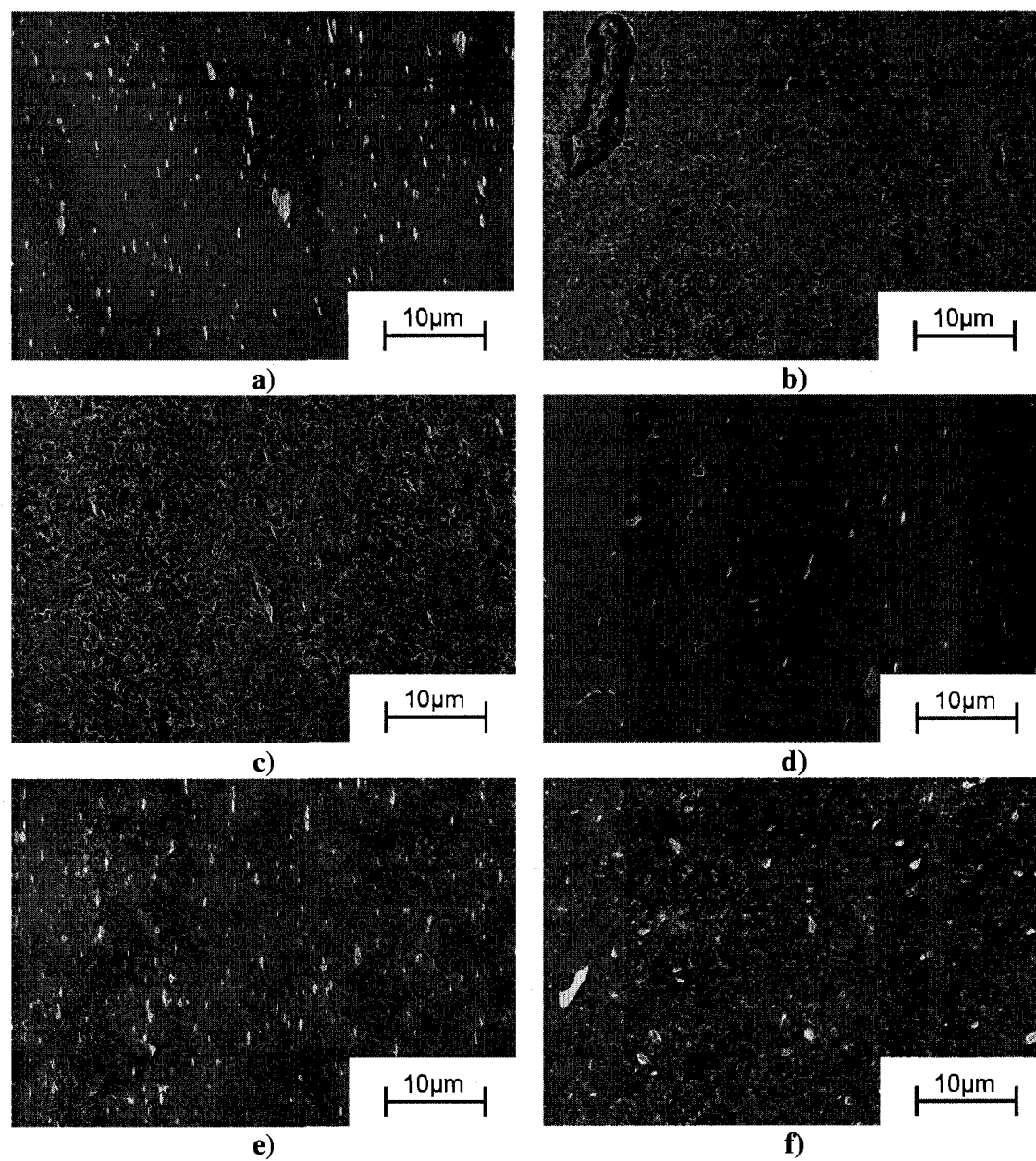


Figure 6.2. FEG-SEM micrographs at low magnification of LLDPE composites based on: a) Cloisite 20A (purified); b)  $C_{16}PyBr$ -MMT; c)  $VC_{16}ImBr$ -MMT; d)  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT; e)  $2C_{16}ImBr$ -MMT; f)  $2C_{18}ImBr$ -MMT.



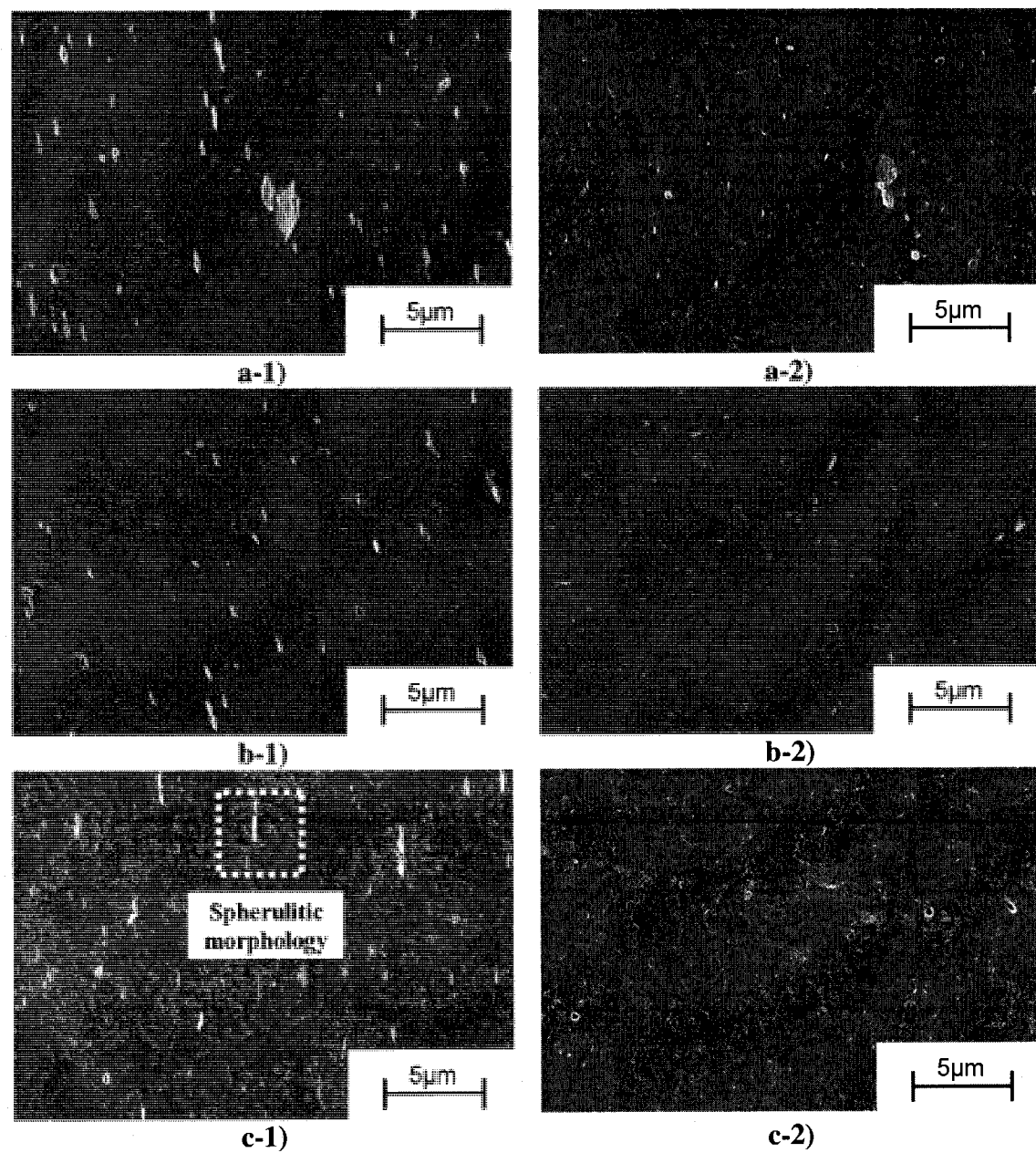


Figure 6.3. FEG-SEM micrographs at medium magnification of LLDPE (1) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (2) composites based on: a) Cloisite 20A (purified); b) 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT; c) 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT; d) 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT.

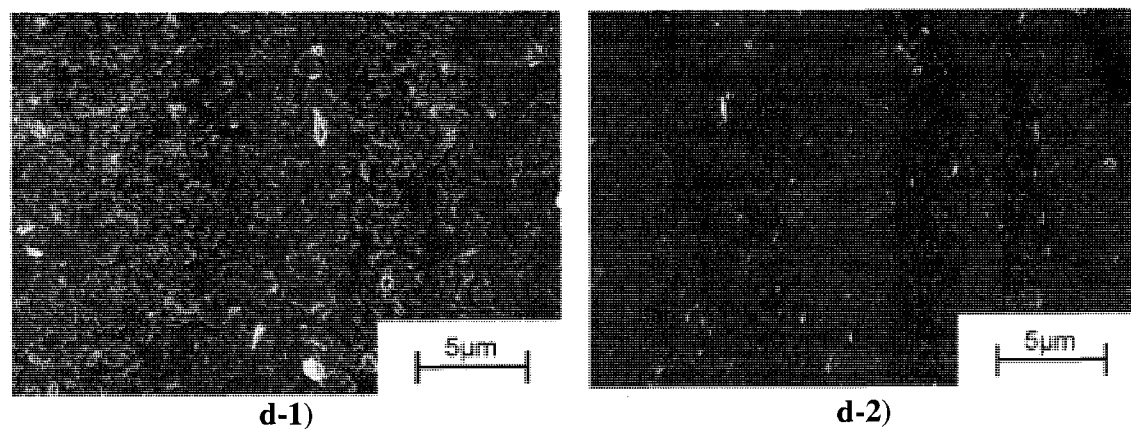


Figure 6.3 (continued). FEG-SEM micrographs at medium magnification of LLDPE (1) and LLDPE/LLDPE-g-MAH (2) composites based on: a) Cloisite 20A (purified); b)  $3C_4C_{16}PBr$ -MMT; c)  $2C_{16}ImBr$ -MMT; d)  $2C_{18}ImBr$ -MMT.

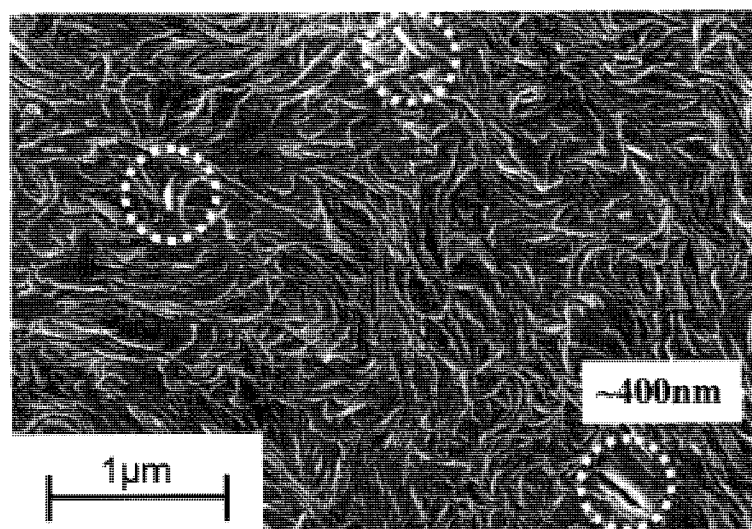


Figure 6.4. FEG-SEM micrograph of sub-micron particles in LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $2C_{16}ImBr$ -MMT nanocomposite.

In order to analyze the dispersion at the nanometric scale, TEM characterization on nanocomposites was done on cryo-ultramicrotomed sections using a JEOL JEM 2100F operating at 200kV. The samples were coated with a carbon deposit prior to observation.

The predominant structure in LLDPE/Cloisite 20A (purified) consists of regularly aligned intercalated tactoids ( $L \approx 200-500\text{nm}$ ;  $W \approx 10-100\text{nm}$ ). The incorporation of LLDPE-g-MAH leads to a drastic reduction of the width of the tactoids ( $L \approx 100-400\text{nm}$ ;  $W \approx 10-50\text{nm}$ ), and to an increased density of delaminated platelets (Figure 6.5). Although not shown here, a similar delamination state was obtained for formulations based on Cloisite 20A (original), but the presence of an increased number of sub-micron aggregates was noticed. LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $3\text{C}_4\text{C}_{16}\text{PBr}$ -MMT micrographs reveal the presence of large micro-aggregates coexisting with thin intercalated tactoids ( $L \approx 100-400\text{nm}$ ;  $W \approx 10-50\text{nm}$ ) and partially exfoliated regions (Figure 6.6). Finally, LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $2\text{C}_{16}\text{ImBr}$ -MMT and LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $2\text{C}_{18}\text{ImBr}$ -MMT samples were found to consist mainly of thin tactoids ( $L \approx 100-400\text{nm}$ ;  $W \approx 10-50\text{nm}$ ) and partially exfoliated regions. However, a few sub-micron aggregates were also observed, indicating an uneven dispersion of the clay (Figure 6.7).

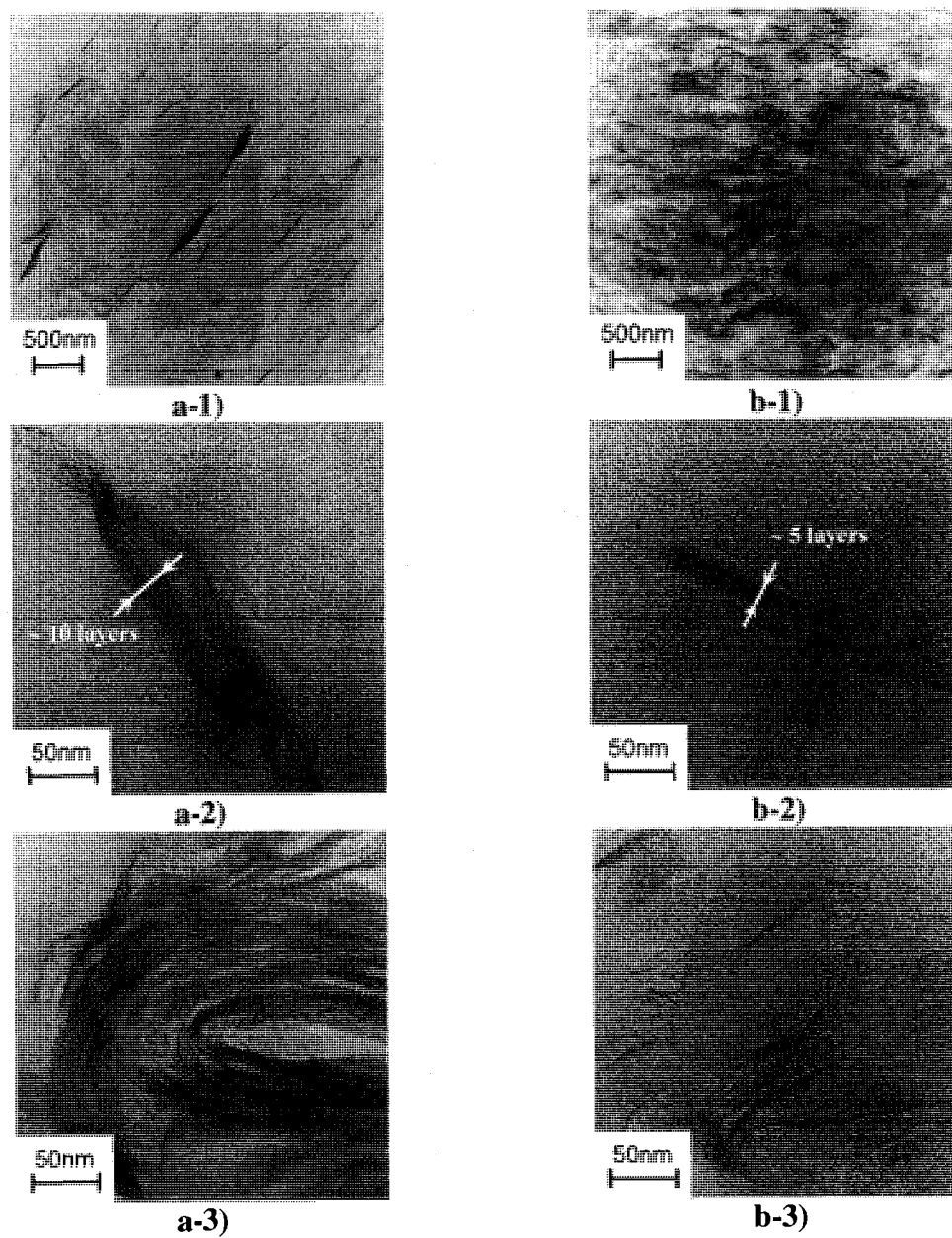


Figure 6.5. TEM micrographs of: LLDPE/Cloisite 20A (purified): a-1) overview; a-2) details of an intercalated zone; a-3) details of a non intercalated micro-aggregate, and LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified): b-1) overview; b-2) details of an intercalated zone; b-3) details of an exfoliated zone.

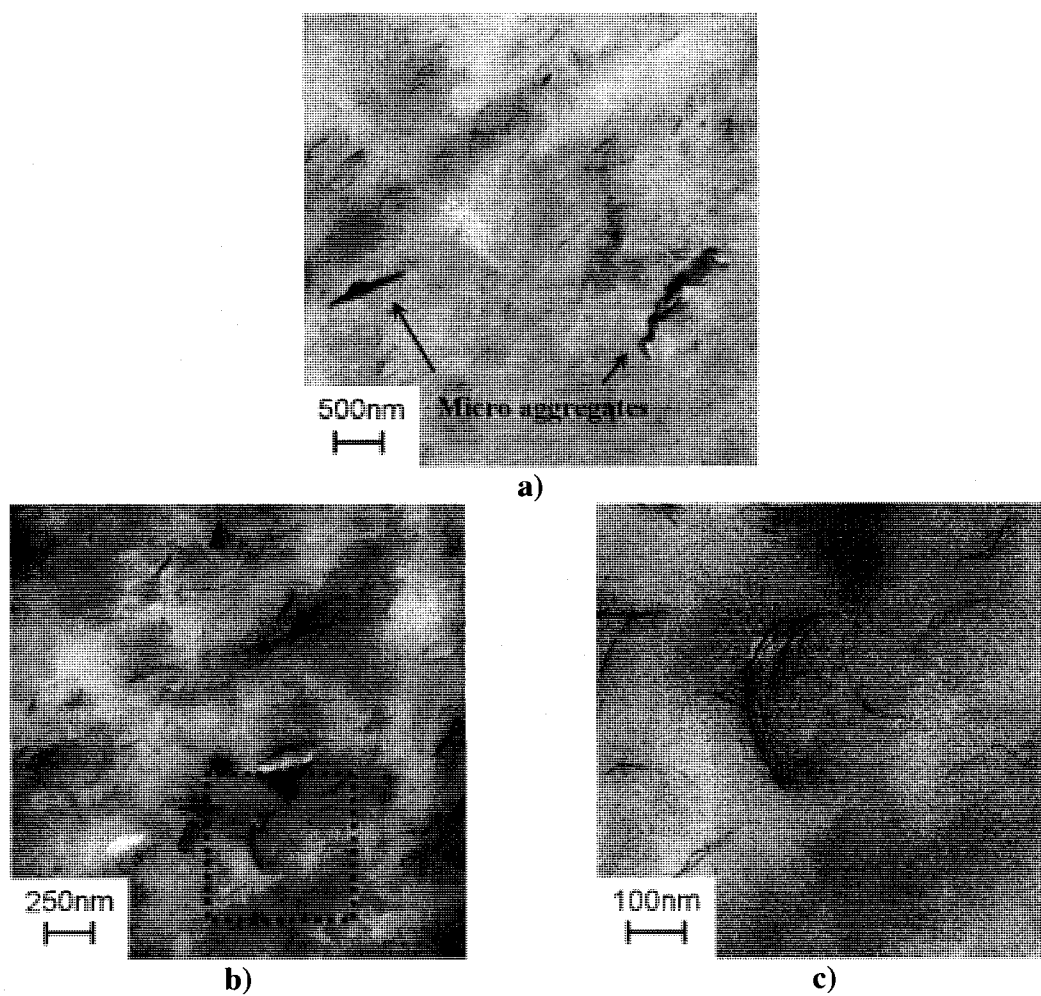


Figure 6.6. TEM micrographs of LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT: a) overview; b, c) details of a partially exfoliated zone at medium and high magnifications.

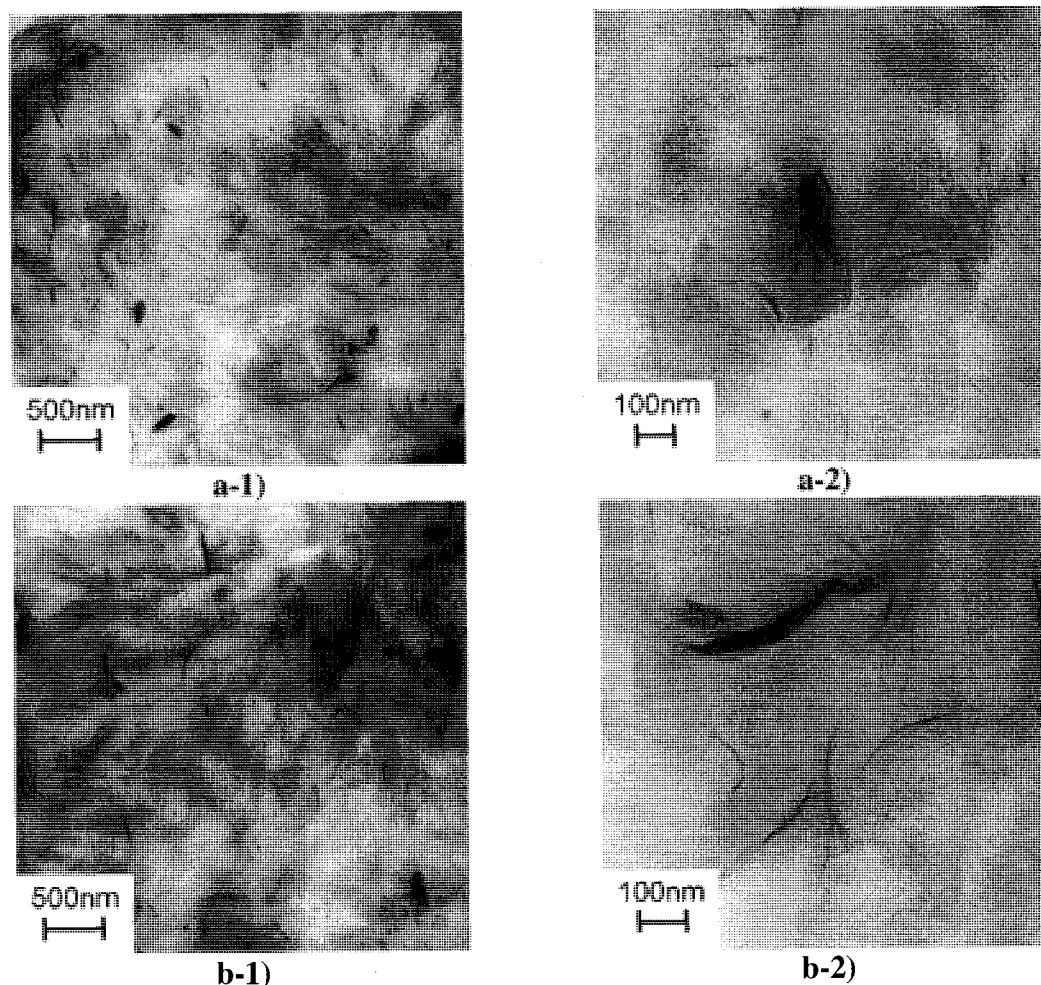


Figure 6.7. TEM micrographs of: a) LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $2C_{16}$ ImBr-MMT; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/ $2C_{18}$ ImBr-MMT

In a general manner, XRD measurements are consistent with microscopic observations at the micro- and nano- levels. Among the several types of organoclays tested, Cloisite 20A (original and purified),  $3C_4C_{16}$ PBr-MMT,  $2C_{16}$ ImBr-MMT and  $2C_{18}$ ImBr-MMT were the most efficient for the preparation of LLDPE and LLDPE/LLDPE-g-MAH nanocomposites. Since none of the various intercalating agents used in this study contains any specific chemical function on its side groups, all the differences observed in clay dispersion may be attributed to: (1) variations in the interfoliar distance of the

organoclay, which is directly associated with the number and length of alkyl tails born by the intercalating agent, or to (2) the chemical structure of the cationic head.

In uncompatibilized series, intercalation takes place only for formulations based on the organoclays exhibiting an initial basal spacing larger than  $25\text{\AA}$ , independently of the nature of the cationic head of the intercalating agent. This observation is consistent with several studies which have reported the formation of microcomposites for polyolefin composites prepared from mono-alkyl ammonium modified clay ( $d_{001} < 20\text{\AA}$ ), whereas intercalated structures were obtained in the case of di- or tri- alkyl ammonium modified clay ( $d_{001} > 20\text{\AA}$ ) (N. Hasegawa et A. Usuki, 2004; R.K. Shah et D.R. Paul, 2006; M. Zanetti et al., 2006). Those results prove that, in the absence of any specific affinity between the silicate layers and the matrix, there exists a critical initial basal distance below which the cohesive forces between clay platelets are too strong to allow their delamination by a single mechanical work, at least in the range of shear stresses investigated. M. Bousmina (2006) calculated the energy of adhesion between clay lamellae as a function of the interlayer distance, and compared it to the energy of the covalent C-C bond (84kcal/mol). He concluded that clay layers separation in a non interacting matrix could be mechanically achieved without break-up of the polymer chains for clays having an interlayer spacing greater than  $34\text{\AA}$ . The experimental value of  $25\text{\AA}$  obtained from our experimental work is in relative agreement with this theory, taking into account that the shear stresses applied during the micro-extrusion process are moderate and that the delamination of the clay platelets is not complete.

In compatibilized series, it was shown that partial exfoliation occurs only for formulations based on the organoclays having an initial basal spacing larger than  $20\text{\AA}$ . Again, the poor dispersion obtained in the case of  $C_{16}PyBr$ -MMT,  $VC_{16}ImBr$ -MMT and  $VC_{18}ImBr$ -MMT might be explained by the low interlayer spacing of those organoclays, rendering the separation of the individual clay platelets difficult. Nevertheless, the literature reports the obtention of partially exfoliated nanocomposites for compatibilized

systems based on organoclays having basal distances lower than 20Å (Y. Wang et al., 2004a; J. Morawiec et al., 2005; J. Li et al., 2006). However, in all cases, the organoclays used were modified with protonated alkyl ammonium modified clays, for which the active hydrogen can react with the –MAH groups of the compatibilizer, thus favoring intercalation and exfoliation as demonstrated by L. Szazdi et al. (2005). Obviously, this is not the case for C<sub>16</sub>PyBr-MMT, VC<sub>16</sub>ImBr-MMT and VC<sub>18</sub>ImBr-MMT, which do not contain any active hydrogen. Consequently, in non interacting polymer matrixes, clay delamination requires the minimization of the adhesion energy between clay platelets, and is therefore favored for organoclays presenting high interlamellar spacings.

### 6.5.3. Rheological properties

To confirm the previous results, the clay dispersion was also probed through rheological measurements. The rheological properties of the reference blends and nanocomposites were investigated through small amplitude oscillatory rheometry using a Bohlin CSM rheometer in a nitrogen environment. The geometry consisted of a 25mm parallel plates configuration. All tests were carried out at 160°C. Samples were thermally conditioned in the rheometer for a period of 5 min before testing. The region of linear viscoelastic behavior was determined using stress sweeps experiments performed between 1 and 2400Pa at 0.01Hz and 30Hz. In this range, no major variation of the linear zone due to the presence of the clay was observed. A constant stress of 400Pa was chosen to conduct the linear viscoelastic measurements. Time sweeps experiments performed at 1Hz and 400Pa did not show any significant degradation on a time period of 1h ( $\Delta\eta < 2\%$ ). Thus, frequency sweeps were performed between 0.01Hz and 30Hz under a constant stress of 400Pa (Figure 6.8).



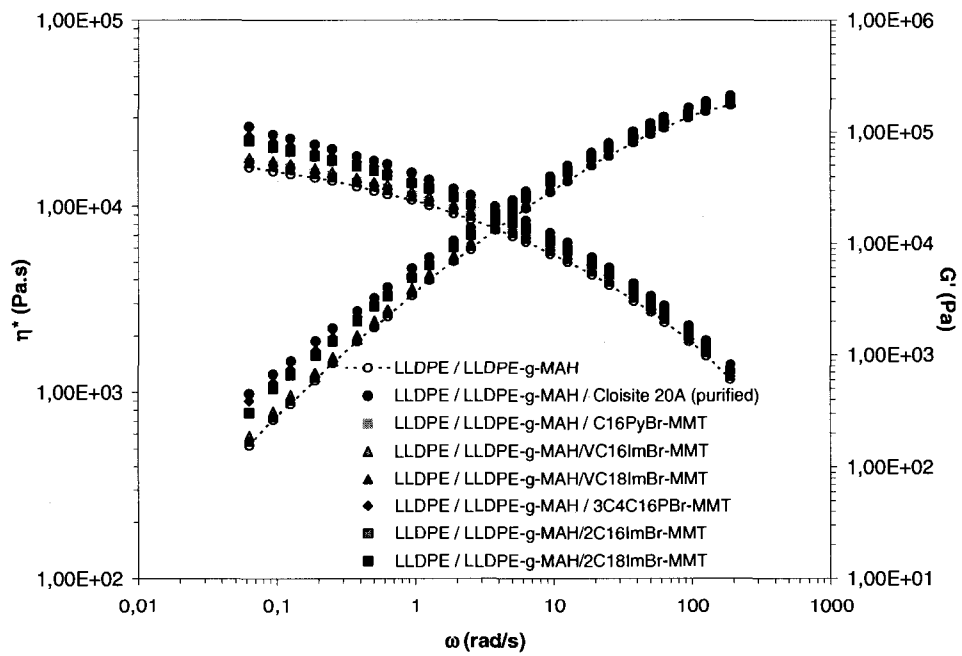
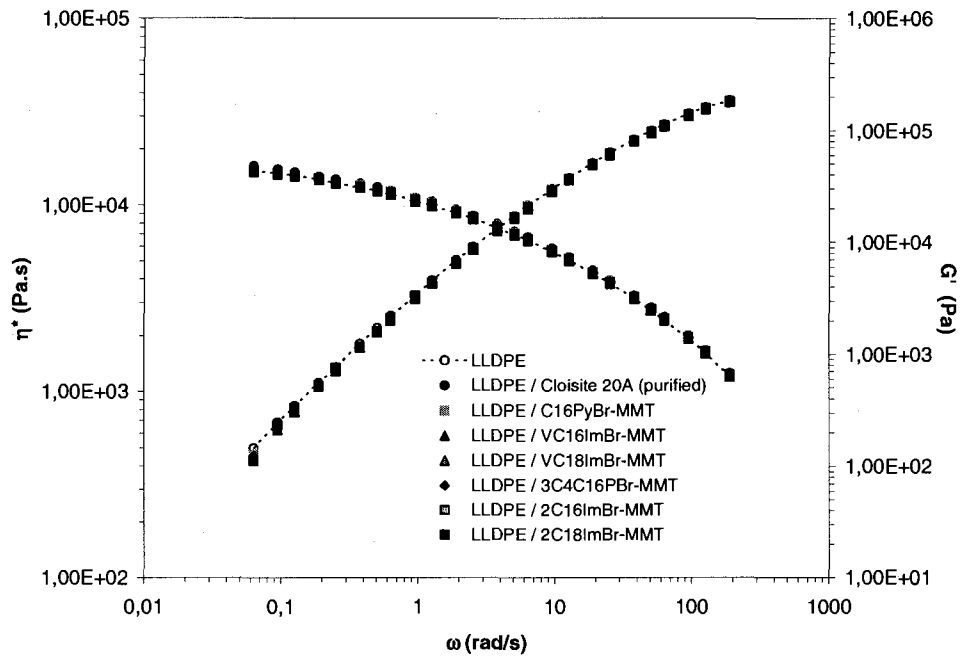


Figure 6.8. Rheological behavior of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.

Conventional microcomposites and intercalated nanocomposites of LLDPE/organoclay did not show any major difference in rheological functions compared to pure LLDPE. The largest positive variation in viscosity at 0.01Hz was recorded for the LLDPE/Cloisite 20A (purified) intercalated nanocomposite, but did not exceed 6% (Table 6.3). As a consequence, it can be assessed that neither micro-dispersion nor intercalated structures affect the rheological functions in the absence of compatibilizer.

The viscoelastic behavior of the LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blend was found to be similar to pure LLDPE. However, significant variations in zero shear viscosity and storage modulus were observed for the compatibilized composites compared to the reference blend. Conventional microcomposites exhibited positive variations in the viscosity at 0.01Hz comprised between 5% and 12%, whereas the viscosity was increased by 38% to 66% for partially exfoliated nanocomposites (Table 6.3). Since the viscoelastic behavior of LLDPE is not affected by the addition of LLDPE-g-MAH, any variation in the rheological parameters of the compatibilized composites should be linked to the presence of clay. The pseudo-solid like behavior observed at low frequency for partially exfoliated nanocomposites based on Cloisite 20A (purified), 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>P-MMT, 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT is probably arises from interactions between clay particles, as demonstrated by G. Galgali et al. (2001) and M.J. Solomon et al. (2001). The moderate increase in complex viscosity and storage modulus observed at low frequency for conventional microcomposites based on C<sub>16</sub>PyBr-MMT, VC<sub>16</sub>ImBr-MMT and VC<sub>18</sub>ImBr-MMT is more difficult to explain. Since neither microcomposites nor intercalated structures lead to a modification of the viscoelastic behavior in uncompatibilized formulations, the variations in rheological functions observed for compatibilized microcomposites have to be linked with specific interactions between the clay and the compatibilizer. In addition, it is probable that a small quantity of delaminated layers is coexisting with the micro-particles, contributing to the variations observed in rheological functions.

In a general manner, the rheological measurements are in accordance with the conclusions obtained for clay dispersion through classical methods, and confirm that among the several types of organoclays selected, Cloisite 20A, 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT are the most efficient in producing nanocomposites structures.

Formulations	$\eta(0.01\text{Hz})$	$\frac{\eta(0.01\text{Hz}) - \eta_{matrix}(0.01\text{Hz})}{\eta_{matrix}(0.01\text{Hz})}$
	(Pa.s)	(%)
LLDPE	15 200 ± 100	-
LLDPE/Cloisite 20A (purified)	16 100 ± 100	5.9
LLDPE/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	15 500 ± 100	2.0
LLDPE/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	15 200 ± 100	0.0
LLDPE/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	15 000 ± 100	-1.3
LLDPE/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	15 200 ± 100	0.0
LLDPE/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	15 300 ± 100	0.7
LLDPE/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	15 300 ± 100	0.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH	16 300 ± 100	-
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified)	27 000 ± 200	65.6
LLDPE/LLDPE-g-MAH/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	17 200 ± 100	5.5
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	18 200 ± 100	11.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	17 100 ± 100	4.9
LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	23 900 ± 200	46.6
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	22 500 ± 200	38.0
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	22 700 ± 200	39.3

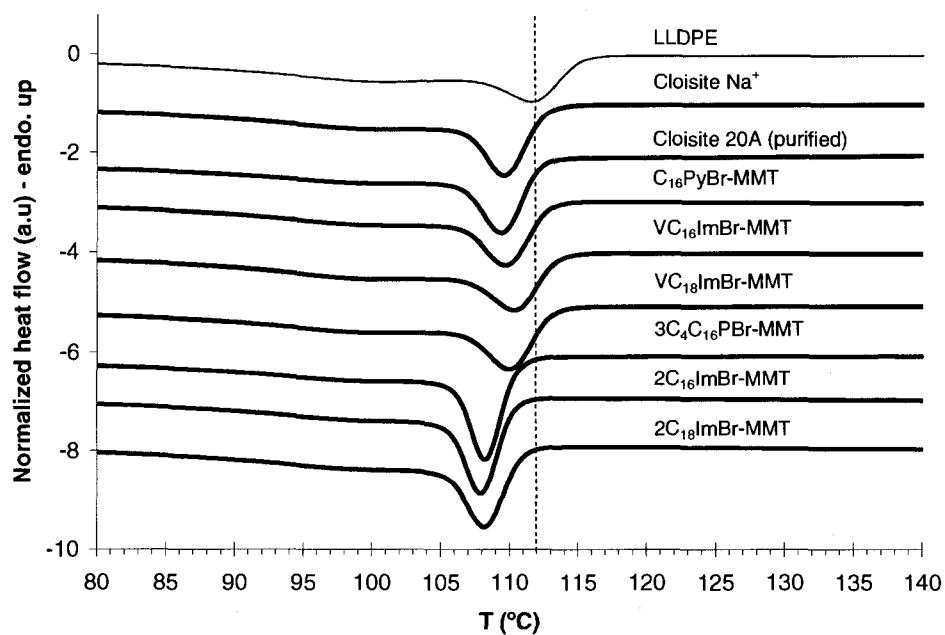
Table 6.3. Variation of the viscosity at 0.01Hz for LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.

#### 6.5.4. Dynamic crystallization

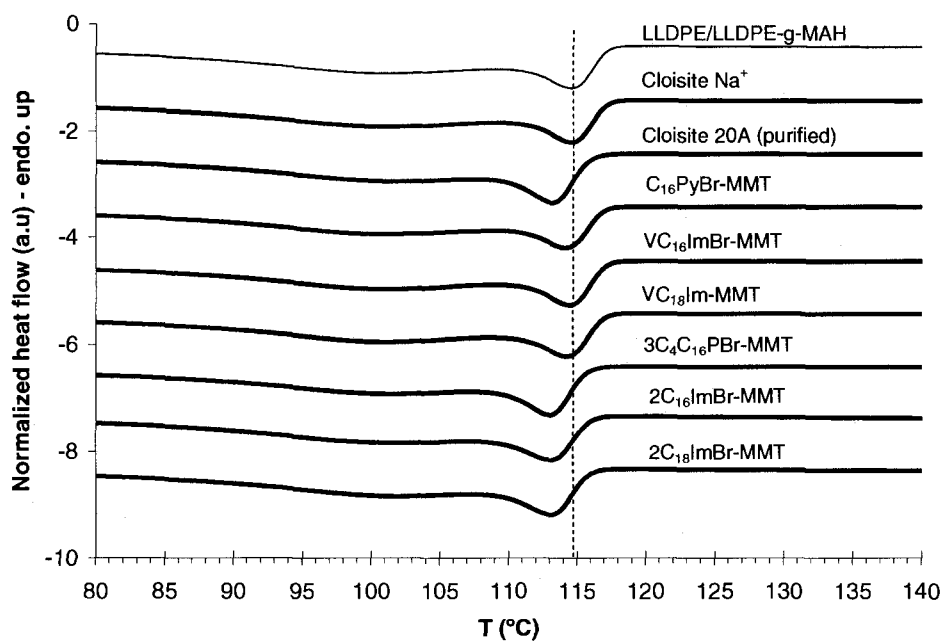
Dynamic crystallization of the nanocomposites was analyzed using a differential scanning calorimeter (DSC) Pyris 1 from Perkin Elmer in a nitrogen environment. A temperature and enthalpy calibration was performed using indium prior to utilization. A known mass (~7mg) of material was introduced in an aluminum pan and was submitted to the following temperature program: i) isothermal step (5min / 50°C); ii) heating ramp (50°C-150°C; +10°C/min); iii) isothermal step (5min / 150°C); iv) cooling ramp (150°C-50°C; -10°C/min) ; v) isothermal step (1min / 50°C); vi) heating ramp (50°C-150°C; +10°C/min). The dynamic crystallization temperature ( $T_c$ ) was recorded during step iv). The melting temperature ( $T_m$ ) was recorded during step vi). The crystal content was calculated from the enthalpy of melting  $\Delta H_m$  (determined in step vi) using a sigmoidal type baseline) according to the following equation:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{f * \Delta H_m^0} \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Where  $\Delta H_m$  (J/g) is the enthalpy of melting determined in step vi),  $f$  is the effective polyethylene weight fraction in the blend, and  $\Delta H_m^0$  (J/g) is the enthalpy of melting of 100% crystalline polyethylene (4110 J/mol, i.e. 293.6 J/g) (M. Fontanille et Y. Gnanou, 2002). The crystallization thermograms of uncompatibilized and compatibilized formulations are shown in Figure 6.9. The values of  $T_c$ ,  $T_m$  and  $\chi$  are given in Table 6.4.



a)



b)

Figure 6.9. DSC cooling thermograms of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.

Formulation	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	χ (%)
LLDPE	111.6	123.1	26.5
LLDPE-g-MAH	115.3	124.5	19.5
LLDPE/LLDPE-g-MAH	114.7	124.5	23.5
LLDPE/Cloisite Na <sup>+</sup> <sup>a</sup>	109.5	122.0	25.3
LLDPE/Cloisite 20A (purified)	109.4	122.3	25.3
LLDPE/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	109.7	122.3	24.6
LLDPE/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	110.3	123.0	24.3
LLDPE/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	110.0	122.3	23.0
LLDPE/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	108.2	121.0	23.7
LLDPE/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	107.9	121.5	24.1
LLDPE/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	108.3	122.2	24.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite Na <sup>+</sup> <sup>a</sup>	114.5	123.8	23.1
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified)	112.9	123.6	23.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	114.1	124.1	23.0
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	114.2	124.1	22.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	114.3	123.8	24.7
LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	113.1	123.4	25.0
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	112.9	124.1	23.3
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	113.1	123.8	23.6

<sup>a</sup> For Cloisite Na<sup>+</sup> based samples, the concentration of clay was set to 1.5%wt. to minimize the difference in inorganic content compared to the other formulations. In the case of the LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite Na<sup>+</sup> sample, the compatibilizer:clay ratio was maintained equal to 3.

Table 6.4. Crystallization and melting properties of LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites.

The crystallization temperatures measured for pure LLDPE and LLDPE-g-MAH are respectively 112°C and 115°C. For the LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blend, T<sub>c</sub> is

115°C, indicating that the addition of LLDPE-g-MAH increases the crystallization rate of the pure LLDPE. Meanwhile, the overall crystal content decreases from 27% to 23%. Both uncompatibilized and compatibilized composites presented similar crystal contents of 23-25%. For uncompatibilized composites, a spherulitic morphology ( $\Phi \approx 3-8 \mu\text{m}$ ) was clearly identified by SEM, as shown in Figure 6.3. On the contrary, the crystalline structure was much finer in the case of the compatibilized composites. The morphologies observed seem independent from the dispersion state of the clay, confirming the role of the compatibilizer on nucleation.

In the field of polymer/clay nanocomposites, an increase of the crystallization temperature is generally expected to occur due to the promotion of a heterogeneous nucleation by the nanoparticles. Indeed, a nucleating effect of the clay has been observed in HDPE (T.G. Gopakumar et al., 2002; K.H. Wang et al., 2002) and isotactic PP systems (W. Xu et al., 2002; A. Pozsgay et al., 2002; R. Nowacki et al., 2004). In this study, the incorporation of clay in the LLDPE matrix was found to induce a decrease of the dynamic crystallization temperature of 2°C for the microcomposites formulations and of 3-4°C for the intercalated formulations. In the compatibilized series, the crystallization temperature remained unchanged for the microcomposites, but was decreased by approximately 2°C for the partially exfoliated nanocomposites. Recently, F. Perrin-Sarazin et al. (2005) also reported a decrease of the crystallization temperature in the case of PP/PP-g-MAH/clay intercalated nanocomposites. They noted that specific interactions between the maleic anhydride groups of the coupling agent and the clay particles could reduce the mobility of crystallisable chain segments, thus limiting the nucleating effect of the clay. This could provide an explanation for the decrease in crystallization temperature observed in the case of the partially exfoliated LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay nanocomposites. However, as of now, we do not have any satisfactory explanation for the decrease in crystallization temperature observed in the case of the uncompatibilized nanocomposites.

### 6.5.5. Thermal properties

The thermal stability of the reference blends and nanocomposites was investigated by thermogravimetric analysis. The loss of weight was recorded between 25°C and 700°C at 20°C/minute under argon (high purity) and air (breathable quality) atmospheres. The results, given in terms of the temperatures at 10%wt. and 50%wt. degradation ( $T_{d10\%}$ ,  $T_{d50\%}$ ), are summarized in Table 6.5. In argon atmosphere, no significant variations in  $T_{d10\%}$  and  $T_{d50\%}$  were observed between the various formulations. However, tests performed in oxidative atmosphere displayed large differences, as shown in Figure 6.10. In the uncompatibilized series, the intercalated LLDPE/Cloisite 20A (original), LLDPE/Cloisite 20A (purified), LLDPE/2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and LLDPE/2C<sub>18</sub>ImBr-MMT nanocomposites respectively showed an increase in  $T_{d10\%}$  of +4°C, +24°C, +13°C and +3°C compared to pure LLDPE. All other uncompatibilized formulations (i.e. conventional microcomposites) resulted in a negative variation of  $T_{d10\%}$ . We believe that the differences observed respectively between the Cloisite 20A (original) and Cloisite 20A (purified) based formulations, and between the 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT based formulations, are associated with different intercalation levels at the nanometric level (size of the tactoids and average number of platelets per tactoid). The incorporation of LLDPE-g-MAH in the LLDPE matrix led to a slight decrease of the thermal stability. However, in the compatibilized series, all composites resulted in a positive variation of  $T_{d10\%}$ . The best enhancements were observed for the partially exfoliated nanocomposites based on Cloisite 20A (original), Cloisite 20A (purified), 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>P-MMT, 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT, which exhibited an increase in  $T_{d10\%}$  of respectively +32°C, +37°C, +25°C, +32°C and +29°C compared to the LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blend. Thus, in a general manner, the degradation was significantly retarded for intercalated and partially exfoliated formulations, whereas no major difference was detected for the formulations presenting a microcomposite structure.



Formulation	$d_{001}$ (Å)	Type	Argon atmosphere, 20°C/min		Air atmosphere, 20°C/min	
			Td <sub>10%</sub> (°C)	Td <sub>50%</sub> (°C)	Td <sub>10%</sub> (°C)	Td <sub>50%</sub> (°C)
LLDPE	-	-	467	485	382	434
LLDPE/Cloisite 20A (original)	33.0	I	463	483	386	442
LLDPE/Cloisite 20A (purified)	32.5	I	467	480	406	466
LLDPE/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	18.5	M	459	480	379	429
LLDPE/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	18.4	M	468	485	381	430
LLDPE/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	19.0	M	468	485	382	429
LLDPE/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	22.5	M	467	486	374	427
LLDPE/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	19.9, 31.8	I	468	487	395	450
LLDPE/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	19.9, 34.0	I	471	488	385	445
LLDPE/LLDPE-g-MAH	-	-	466	486	376	426
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (original)	36.3	PE	469	481	408	478
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified)	37.4	PE	469	483	413	477
LLDPE/LLDPE-g-MAH/C <sub>16</sub> PyBr-MMT	18.3	M	462	483	382	439
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>16</sub> ImBr-MMT	18.4	M	470	487	387	442
LLDPE/LLDPE-g-MAH/VC <sub>18</sub> ImBr-MMT	19.3	M	470	487	386	440
LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	22.4	PE	468	489	401	461
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	17.6, 36.6	PE	473	490	408	474
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	18.7, 39.4	PE	474	491	405	470

Table 6.5. Thermal properties of LLDPE/organoclay and LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites prepared at 160°C under inert atmosphere (M= conventional microcomposite; I= intercalated structure; PE= partially exfoliated structure).

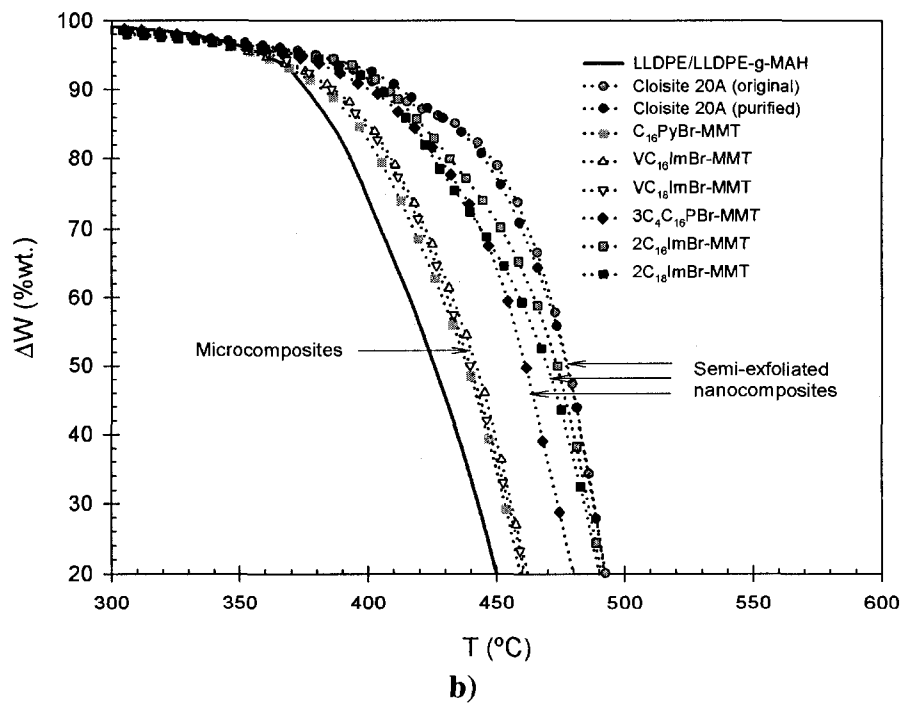
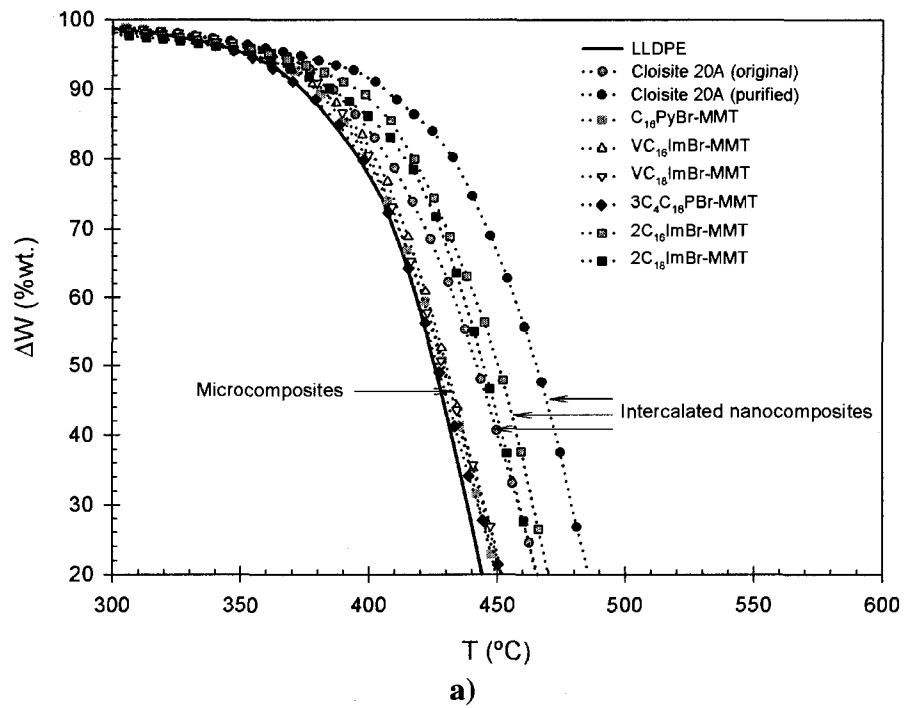


Figure 6.10. TGA curves of: a) LLDPE/organoclay composites; b) LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites (air atmosphere,  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

These results are in agreement with other studies which also report an enhancement of the thermal stability of polyolefin/montmorillonite nanocomposites under oxidative atmosphere (J. Morawiec et al., 2005; M. Modesti et al., 2006). In addition, M. Modesti et al. (2006) recently tried to investigate the role of clay dispersion on the thermal stability of PP/clay and PP/PP-g-MAH/clay systems by varying the extrusion processing conditions for a given type of organoclay. However, the resulting nanocomposites did not present sufficient structural variations to conclude clearly. Our experimental results demonstrate that the level of clay dispersion (extent of intercalation and/or exfoliation) plays a dominant role on the thermal stability of the nanocomposites: only intercalated and partially exfoliated structures led to an enhancement in the thermal properties. The improved thermal stability of polyolefin nanocomposites in thermo-oxidative atmosphere is generally attributed to: (1) the creation of a tortuous path resulting from the clay dispersion slowing the diffusion of the oxidizing substances in the material (J. Morawiec et al., 2005), and (2) the formation a carbonaceous-silicate char insulating the material and slowing the release of the volatile products generated by the decomposition (M. Alexandre, P. Dubois, 2000; S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). Our results are in accordance with both theories. Considering the second mechanism, all composites, including conventional microcomposites, were found to form a carbonaceous char. Since the degradation process was inhibited only for intercalated and partially exfoliated materials, we believe that the efficiency of the protective char strongly depends on the clay dispersion: cumulative deposition of individual silicate layers or thin tactoids on the surface of the material should produce a much more uniform and effective char than uneven deposition of micro-particles.

Moreover, from the experimental results obtained, the inherent thermal stability of the organoclay does not appear to contribute significantly to the overall thermal stability of the composite. At this point, we should recall that all composites were produced at 160°C under inert atmosphere, so as to prevent the thermal degradation of the intercalating agents. However, polyolefins are industrially processed under more severe

conditions. In order to investigate the influence of an eventual degradation of the organic modifier, additional nanocomposites based on Cloisite 20A (original and purified), 3C<sub>4</sub>C<sub>16</sub>PBr-MMT, 2C<sub>16</sub>ImBr-MMT and 2C<sub>18</sub>ImBr-MMT were prepared at 230°C in air atmosphere. The clay dispersion was evaluated by XRD. The diffractograms remained characteristic of partially exfoliated structures for all formulations. The position of the attenuated reflexion peak is given in Table 6.6, together with the Td<sub>10%</sub> and Td<sub>50%</sub> values determined by TGA. Compared to the formulations processed at 160°C in inert atmosphere, no drastic decrease of the overall thermal stability was noticed. This result confirms that, in the range of temperatures investigated (160°C-230°C), the overall thermal behavior of the compatibilized nanocomposites in oxidative atmosphere is mainly controlled by the dispersion state of the organoclay. The possible thermal degradation of the intercalating agent during compounding does not appear to affect the delamination process sufficiently to alter the final thermal stability of the nanocomposite.

Formulation	d <sub>001</sub> (Å)	Type	Air atmosphere, 20°C/min	
			Td <sub>10%</sub> (°C)	Td <sub>50%</sub> (°C)
LLDPE/LLDPE-g-MAH	-	-	375	427
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (original)	33.6	PE	401	469
LLDPE/LLDPE-g-MAH/Cloisite 20A (purified)	32.7	PE	408	474
LLDPE/LLDPE-g-MAH/3C <sub>4</sub> C <sub>16</sub> PBr-MMT	22.0	PE	393	459
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>16</sub> ImBr-MMT	32.3	PE	400	467
LLDPE/LLDPE-g-MAH/2C <sub>18</sub> ImBr-MMT	37.0	PE	399	467

Table 6.6. Thermal properties of LLDPE/LLDPE-g-MAH/organoclay composites prepared at 230°C under air atmosphere (M= conventional microcomposite; I= intercalated structure; PE= partially exfoliated structure).

## 6.6. Conclusions

Alkyl pyridinium, 1-vinyl alkyl imidazolium, dialkyl imidazolium and alkyl phosphonium bromides were used as intercalating agents for the preparation of organoclays. Organophilic montmorillonites prepared from those surfactants proved to have a higher thermal stability than Cloisite 20A. The basal distance of the organoclays synthesized ranged from 17-18Å in the case of mono-substituted intercalating agents to 24-26Å for di-substituted modifiers.

LLDPE and LLDPE/LLDPE-g-MAH nanocomposites were prepared by micro-extrusion. Clay dispersion analysis, carried out through conventional microscopic observations and rheological measurements, revealed that in non interacting systems, there exists a critical basal distance for the organoclay below which the delamination of the single silicate layers cannot be achieved by a single mechanical work. Experimentally, we determined that this critical basal distance is approximately 25Å, which is in good agreement with the theoretical value recently reported by M. Bousmina (2006).

DSC measurements showed that the LLDPE-g-MAH coupling agent acts as a nucleating agent for the crystallization of LLDPE. However, no nucleating activity of the clay was observed, even for partially exfoliated formulations. TGA measurements in oxidative atmosphere proved to be very sensitive to the type of organoclay used. The thermal stability was found to be essentially controlled by the dispersion state of the clay, intercalated and partially exfoliated structures leading to the best enhancements. On the contrary, the inherent thermal stability of the organoclay did not appear to influence the thermal properties of the nanocomposites, at least in the range of processing conditions investigated (160-230°C). However, in matrices requiring higher processing temperatures, such as polyethylene terephthalate, polyamides or thermosetting resins, the thermal degradation of the intercalating agent could become a critical parameter,

rendering the use of highly thermally stable organoclays mandatory. In this latter case, dialkyl imidazolium modified montmorillonites, in particular, might provide an interesting alternative to commercial dialkyl ammonium modified clays, since they exhibit a similar basal distance and a much higher thermal stability.

## **6.7. Acknowledgments**

This work has been supported by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada). The authors are also grateful to Arkema and Nova Chemicals who donated the polymeric materials.

**CHAPITRE 7****ARTICLE 3****THE EFFECT OF CLAY DISPERSION ON THE PROPERTIES OF  
LLDPE/LLDPE-G-MAH/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES**Karen Stoeffler<sup>\*</sup>, Pierre G. Lafleur<sup>†</sup>, Johanne Denault<sup>\*\*</sup>.<sup>\*</sup> École Polytechnique de Montréal.

C.P. 6079, Succursale Centre-ville, Montréal (Québec), H3C 3A7, Canada.

<sup>\*\*</sup> Institut des Matériaux Industriels.

75, boul. de Mortagne, Boucherville (Québec), J4B 6Y4, Canada

**7.1. Abstract**

In this work, three coupling agents presenting different grafting contents and molecular weights were used to prepare linear low density polyethylene (LLDPE)/linear low density polyethylene grafted with maleic anhydride (LLDPE-g-MAH)/montmorillonite nanocomposites with various morphologies. The clay dispersion was analyzed at the micrometric level by scanning electron microscopy (SEM) and at the nanometric level by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). It was found that coupling agents having intermediate molecular weights led to the highest exfoliation extents, while the coupling agent presenting the highest molecular weight led to a poor delamination of the clay platelets. The properties of the nanocomposites produced and of their LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blends were analyzed. It was shown that the best improvements in mechanical and barrier properties are not necessary achieved for the nanocomposites exhibiting the highest exfoliation extents. The length of the tactoids also plays a crucial role on the macroscopic properties. In addition, a high level of delamination could result in a loss of reinforcement effect, due to the inherent flexibility of the individual clay platelets. Finally, the strength of the clay/polymer interface, which

---

<sup>†</sup> Corresponding author. Paper submitted to *Polymer Engineering and Science*.

was evaluated through surface tension measurements, seems to play a significant role on of the nanocomposites properties.

## 7.2. Introduction

Layered silicate based polymer nanocomposites have attracted considerable interest since nanometric scale dispersion was obtained in polyamide/clay composites (T. Kurauchi et al., 1991). Compared to conventional polymer composites, such structures can lead to remarkable properties, resulting in material valorization at moderate cost (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003). Montmorillonite, a natural clay with an aspect ratio higher than 100, is frequently used as reinforcement for polymer nanocomposites preparation. However, due to its high polarity, montmorillonite dispersion in polymeric matrices remains problematic even when organophilic intercalating agents are used to modify the surface characteristics of the clay: conventional microcomposites and intercalated structures rather than exfoliated structures are often observed, especially in non polar polymers (S. Sinha Ray et M. Okamoto, 2003).

In polyolefins, such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP), the use of a coupling agent has been shown to significantly enhance the intercalation/exfoliation levels. Grafted polyolefins are commonly employed as coupling agents (M. Kato et al., 1997; K. H. Wang et al., 2001-2002; N. Hasegawa et A. Usuki, 2004; Y. Wang et al., 2004; F. Perrin-Sarazin et al., 2005). Among the various types of graftings available, the maleic anhydride (-MAH) groups are the most commonly used. The grafting content and molecular weight of -MAH grafted polyolefins, as well as the compatibilizer/clay ratio, have been shown to influence greatly the dispersion of montmorillonite in polyolefins. K.H. Wang et al. (2001, 2002) have shown that, in LLDPE-g-MAH/montmorillonite systems, a grafting content as low as 0.1%wt. is sufficient to achieve an acceptable extent of intercalation/exfoliation. N. Hasegawa et A. Usuki (2004) reported that, in PP-g-MAH/montmorillonite systems, clay exfoliation extents were preferentially obtained



using moderate to high molecular weight PP-g-MAH, independently from the grafting content (all PP-g-MAH selected for this study had -MAH contents greater than 0.2%wt.). On the other hand, F. Perrin-Sarazin et al. (2005) have demonstrated that, in PP/PP-g-MAH/montmorillonite systems, the use of a low molecular weight PP-g-MAH led to a good and uniform intercalation with no further possibility of exfoliation, while the use of a high molecular weight PP-g-MAH led to a heterogeneous intercalation with signs of exfoliation. Finally, Y. Wang et al. (2004a, 2004b) have shown that, in PP-g-MAH/montmorillonite systems, a compatibilizer/clay ratio higher or equal to 3 should be adopted to obtain a good dispersion of the clay.

Among the various possible morphologies of polymer/montmorillonite nanocomposites, it is generally accepted that exfoliation generates the best macroscopic properties, due to the delamination of the single sheet-like fillers at the nanometric level, allowing for the exploitation of their full potential. Nevertheless, contradictory results have recently been reported by M. Bousmina (2006), with intercalated formulations of LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite leading to better mechanical properties than their exfoliated equivalents. However, the study was restricted to a single system processed in a batch mixer, and therefore susceptible to be heterogeneous. In addition, the analysis of clay dispersion was limited, and additional parameters, such as crystal content or orientation, were not considered.

In this work, three coupling agents presenting different grafting contents and molecular weights were used to obtain various levels of intercalation/exfoliation in LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite systems. The clay dispersion was analyzed by electron microscopy at the micro- and nanometric levels. The influence of delamination extent, orientation of the clay particles and crystalline structure on the mechanical and barrier properties of the nanocomposites was investigated.

## 7.3. Experimental

### 7.3.1. Materials

The matrix (M) selected for the preparation of the nanocomposites was a linear low density polyethylene (Sclair FP120A, Nova Chemicals). This resin is an ethylene-co-octene  $\alpha$ -olefin containing no additive at the exception of a thermal stabilizer, and having a melt flow index (MFI) of 1.0 g/10min (film extrusion grade). Three linear low density polyethylene grafted with maleic anhydride were selected as possible coupling agents (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>). Their main characteristics are summarized in Table 7.1.

The nanofiller, dimethyl dihydrogenated tallow ammonium modified montmorillonite (Cloisite 20A: ~65% C<sub>18</sub>; ~30% C<sub>16</sub>; ~5% C<sub>14</sub>), was purchased from Southern Clay Products. This clay is specifically designed for polyolefin nanocomposites preparation. According to the supplier, its cationic exchange capacity (CEC) is equal to 95meq/100g, which means that all available cationic sites are occupied by an organic cation, without excess of organic modifier. Prior to utilization, Cloisite 20A was dried in a vacuum oven at 60°C for 48h.

Grade	Type	Grafting content (%wt.)	MFI (190°C/2.16kg) (g/10min)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\alpha$ (%wt.)
(M)									
Nova Chemicals Sclair FP120A	LLDPE	-	1.0 <sup>a</sup>	0.920 <sup>a</sup>	103300 <sup>a</sup>	3.33 <sup>a</sup>	107 <sup>c</sup>	120 <sup>c</sup>	23 <sup>c</sup> +/-1
(C <sub>1</sub> )									
Arkema Orevac 18302N	LLDPE-g-MAH	0.2-2.0 <sup>a</sup> 0.8+/-0.1 <sup>b</sup>	1.4 <sup>a</sup>	0.912 <sup>a</sup>	~125000 <sup>d</sup>	-	114 <sup>c</sup>	124 <sup>c</sup>	16 <sup>c</sup> +/-1
(C <sub>2</sub> )									
Polyram Bondyram 4001	LLDPE-g-MAH	0.9-1.03 <sup>a</sup>	4.0 <sup>a</sup>	0.930 <sup>a</sup>	~69000 <sup>d</sup>	-	111 <sup>c</sup>	123 <sup>c</sup>	26 <sup>c</sup> +/-2
(C <sub>3</sub> )									
Polyram Bondyram 4001A	LLDPE-g-MAH	0.83 <sup>a</sup>	0.3 <sup>a</sup>	-	~>200000 <sup>d</sup>	-	109 <sup>c</sup>	121 <sup>c</sup>	19 <sup>c</sup> +/-1

<sup>a</sup> Data from the supplier.

<sup>b</sup> Determined in our laboratory by titration.

<sup>c</sup> Determined in our laboratory using a TA Instruments DSC Q1000 (10°C/min).

<sup>d</sup> Estimation of the molecular weight according to the following equation:  $\eta_0 = K.M_w^{3.4}$ . The values of plateau viscosity were determined by oscillatory rheometry at 200°C for all polymers. The value of K was calculated using the data of Sclair FP120A.

Table 7.1. Properties of the matrix and coupling agents.

### 7.3.2. Surface characteristics of the polymers and organoclay

In order to obtain additional information regarding the surface characteristics of the polymers and organoclay used in this work, the values of free surface energy were estimated at room temperature using the sessile drop method. At thermodynamical equilibrium (S. Glasstone, 1946), the contact angle ( $\theta$ ) formed by a liquid drop on a solid surface is given by:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (\text{Eq. 7.1})$$

Where  $\gamma_S$  is the surface energy of the solid,  $\gamma_{SL}$  is the interfacial tension between the solid and the liquid, and  $\gamma_L$  is the surface tension of the liquid. The surface energies of both solid and liquid are the sum of their dispersive and polar components, respectively referred to by the superscripts 'd' and 'p' (S. Wu, 1971):

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (\text{Eq. 7.2})$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (\text{Eq. 7.3})$$

The interfacial tension between a solid and a liquid can then be evaluated using a geometric mean equation (J.M. Fowkes, 1964):

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \left[ (\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 7.4})$$

From equations (1) and (4), we obtain:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[ (\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 7.5})$$

Or:

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^d)^{1/2}} = (\gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_S^p)^{1/2} \left( \frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 7.6})$$

Equation 7.6 clearly shows that a plot of  $[\gamma_L (1 + \cos \theta)] / [2(\gamma_L^d)^{1/2}]$  as a function of  $[\gamma_L^p / \gamma_L^d]^{1/2}$  should be linear with intercept  $(\gamma_S^d)^{1/2}$  and slope  $(\gamma_S^p)^{1/2}$  (J. Comyn et al., 1993).

From surface energy measurements, it is possible to evaluate the thermodynamic work of adhesion ( $W$ ) between 2 materials (J. Comyn et al., 1993). The work required to separate unit area of two solids A and B, when the separation is carried out isothermally and infinitely slowly, is:

$$W = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{Eq. 7.7})$$

Where  $\gamma_A$  and  $\gamma_B$  are the surface energies of A and B, and  $\gamma_{AB}$  is the interfacial energy between A and B.

Equation 7.7 can also be expressed in terms of the polar and dispersive components of the surface energy of each solid:

$$W = 2 \left[ \left( \gamma_A^d \gamma_B^d \right)^{1/2} + \left( \gamma_A^p \gamma_B^p \right)^{1/2} \right] \quad (\text{Eq. 7.8})$$

In this work, drops of liquids of known surface tension were deposited on the surface of polymer or clay samples at room temperature. The organic liquids (diiodomethane, ethylene glycol and glycerol) were obtained from Fisher Scientific. Polymer samples with a smooth surface finish were obtained by compression-molding at 200°C between sheets of Teflon®. Clay samples were pressed at room temperature. The drop profiles were recorded using a video camera (Pulmix TC-50). The value of the contact angle was determined according to the procedure described by M.R. Kamal and J.U. Calderon (2006). No variation of the droplet volume was observed during the experiments performed on the organoclay samples, indicating that the micro-porosities do not affect the measurement within the time interval used.

### 7.3.3. Nanocomposites preparation

Nanocomposites extrusion was carried out using a Leistritz 18HP co-rotating twin-screw extruder (L=720mm; D= 18mm; L/D= 40). The screw profile comprised 3 mixing zones composed of dispersive and distributive mixing elements (Figure 7.1). The extrusion sequence was the following:

- Step (A): Masterbatches of polymer (M or C<sub>x</sub>)/Cloisite 20A were extruded in a 3:1 ratio. The polymer and the filler were fed simultaneously at the main hopper to avoid the formation of macro-agglomerates (T. Lozano-Ramirez, 2002). The extrusion was carried out at 200°C and 100RPM through a circular die (D=2mm) and the extrudate was further palletized. The exact concentration of organoclay in the resulting masterbatch was determined by TGA.
- Step (B): The masterbatches were diluted in the LLDPE matrix at the desired concentration of organoclay (2, 4 or 6%wt.). The LLDPE matrix and the masterbatch were fed simultaneously at the main hopper. The extrusion was carried out in the same conditions as step (A). The nanocomposites obtained were labelled PNC X (Y), with X referring to the designed organoclay content and Y to the coupling agent type. The exact concentration of organoclay in the resulting nanocomposites was verified by TGA. In addition, reference polymer blends were prepared by extruding the LLDPE with the coupling agents. The reference blends were labelled REF X (Y), with X referring to the organoclay content in the corresponding nanocomposite and Y to the compatibilizer type. Table 7.2 summarizes the composition of the materials prepared.

Type I dog-bones specimen for tensile tests experiments were injection-molded from the materials obtained in step (B) using a Sumimoto 500t electric press operated at 200°C.

Films were processed by extruding the materials obtained in step (B) through a film casting die (W= 20cm) in line with a calendaring system. In this particular case, the extrusion process had to be carried out at 220°C to prevent the formation of shark-skin defects. Resulting films had a thickness comprised between 100µm and 150µm depending on the formulation.

Sample name	Theoretical composition			Experimental composition	
	M (% wt.)	C <sub>x</sub> (% wt.)	Organoclay (% wt.)	C <sub>x</sub> /organoclay <sup>a</sup>	Organoclay <sup>a</sup> (% wt.)
M	100	-	-	-	-
PNC2 (M)	98	-	2	-	2.1 +/- 0.1
PNC4 (M)	96	-	4	-	3.9 +/- 0.1
PNC6 (M)	94	-	6	-	6.1 +/- 0.1
REF2 (C <sub>1</sub> )	93.9	6.1	-	-	-
PNC2 (C <sub>1</sub> )	92	6	2	3.2	1.9 +/- 0.1
REF4 (C <sub>1</sub> )	87.5	12.5	-	-	-
PNC4 (C <sub>1</sub> )	84	12	4	3.2	4.3 +/- 0.1
REF6 (C <sub>1</sub> )	80.9	19.1	-	-	-
PNC6 (C <sub>1</sub> )	76	18	6	3.2	6.2 +/- 0.2
REF2 (C <sub>2</sub> )	93.9	6.1	-	-	-
PNC2 (C <sub>2</sub> )	92	6	2	3.1	1.8 +/- 0.1
REF4 (C <sub>2</sub> )	87.5	12.5	-	-	-
PNC4 (C <sub>2</sub> )	84	12	4	3.1	4.1 +/- 0.1
REF6 (C <sub>2</sub> )	80.9	19.1	-	-	-
PNC6 (C <sub>2</sub> )	76	18	6	3.1	6.2 +/- 0.1
REF2 (C <sub>3</sub> )	93.9	6.1	-	-	-
PNC2 (C <sub>3</sub> )	92	6	2	3.0	2.1 +/- 0.1
REF4 (C <sub>3</sub> )	87.5	12.5	-	-	-
PNC4 (C <sub>3</sub> )	84	12	4	3.0	4.1 +/- 0.1
REF6 (C <sub>3</sub> )	80.9	19.1	-	-	-
PNC6 (C <sub>3</sub> )	76	18	6	3.0	5.8 +/- 0.1

<sup>a</sup> Determined by TGA.

Table 7.2. Designed and experimental composition of the nanocomposites prepared.

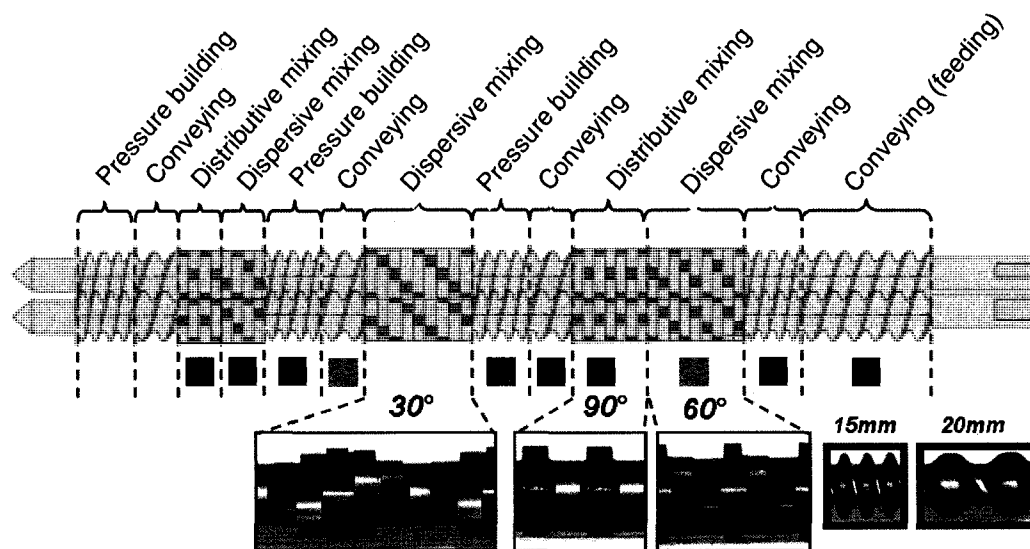


Figure 7.1. Configuration of the screws (L=720mm; D=18mm).

### 7.3.4. Characterization

#### 7.3.4.1. Clay dispersion

The clay dispersion in the nanocomposites at the micrometric scale was analyzed using a FEG-SEM Hitachi S4700 microscope operating at 2kV. Both films and injected samples were observed: film samples cross sections were prepared by cryo-microtomy whereas injected samples cross-sections were prepared by fine polishing. In order to facilitate the observation of the clay particles in the matrix, samples were etched using a solution of 0.7%vol. potassium permanganate in a 2:1 mixture of sulphuric and orthophosphoric acids (D.C. Bassett et R.H. Olley, 1984). Prior to observation, the samples were coated with a vapour platinum deposit.

The clay dispersion at the nanometric scale was analyzed using XRD and TEM:

- The basal distance of the nanocomposites was determined by means of a Bruker D8 Discover high resolution X-ray diffractometer operating at 40kV and 40mA



(CuK $\alpha$  radiation). For the injected samples, the spectra were obtained in reflexion mode in 1D-XRD between 0.8° and 10°, using a step increment of 0.015° and an acquisition time of 1.5s/point. For the films, the spectra were obtained in transmission mode in 2D-XRD. between 0.05° and 27°. Those particular measurements also allowed the calculation of the LLDPE and clay crystalline axes orientation factors.

- TEM observations were done on cryo-ultramicrotomed sections using a JEOL JEM 2100F operating at 200kV. Both films and injected samples cross-sections were characterized.

#### 7.3.4.2. Thermal properties

The inorganic content of the nanocomposites was evaluated on the pellets obtained in step (B) using a TA instruments TGA Q500 between 30°C and 600°C at 10°C/min in nitrogen atmosphere. Results reported are the average of 3 samples.

The crystal content ( $\chi$ ) as well as the dynamic crystallization ( $T_c$ ) temperature were determined on the films using a TA Instruments DSC Q1000 (helium atmosphere). The following program was employed: i) heat ramp from 30°C to 160°C at 10°C/min; ii) cool down from 160°C to 30°C at 10°C/min; iii) heat ramp from 30°C to 160°C at 10°C/min.  $T_c$  was measured during step ii). The crystal content was determined according to the following equation:

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{f * \Delta H_m^0} \quad (\text{Eq. 7.9})$$

Where  $\Delta H_m$  (J/g) is the enthalpy of melting determined using a sigmoidal baseline,  $f$  is the effective polyethylene weight fraction in the blend, and  $\Delta H_m^0$  (J/g) is the enthalpy of melting of 100% crystalline polyethylene (4110 J/mol, i.e. 293.6 J/g (M. Fontanille et Y. Gnanou, 2002)). Results reported are the average of 3 samples.

#### 7.3.4.3. Mechanical properties

Tensile tests were performed on an Instron 55R1123 testing machine at room temperature. Tensile properties reported represent the average of 5 - 10 measurements:

- Injected samples were tested according to ASTM D638 procedures using type I specimen. The tensile modulus, tensile yield stress and elongation at break were measured at a crosshead speed of 50mm/min. An extensometer (10% deformation) was used for the determination of the tensile modulus. The tensile yield stress was arbitrarily reported for a 10% elongation offset, which corresponds to the end of the elastic response for all formulations tested.
- Film samples were tested in machine direction (MD) and transverse direction (TD) according to ASTM D882 procedures. The samples used were rectangular with a nominal width of 25mm. For MD properties determination, the length of the specimen was 250mm, in accordance with ASTM D882 recommendations. For TD properties determination, specimen of length 100mm had to be used due to the dimensions of the films produced. However, it was verified that the values obtained with both geometries (L=250mm and L=100mm) were comparable. The tensile modulus and tensile yield stress for a 10% elongation offset were determined at a crosshead speed of 25mm/min, as recommended by the standard.

#### 7.3.4.4. Barrier properties

Oxygen transmission rate ( $O_2TR$ ) was determined on film samples at 23°C and 0% relative humidity using a Mocon Oxtran ST 2/21 modulus. The surface of the films tested was 100 cm<sup>2</sup>. Results are reported in terms of permeation ([mm-cm<sup>3</sup>]/[m<sup>2</sup>-day]) to account for the thickness variations of the films produced.

## 7.4. Results and discussion

### 7.4.1. Surface characteristics of the polymers and of the organoclay

The values of dispersive and polar components of surface tension for the liquids used for contact angles determination are given in Table 7.3. The raw contact angles measured are given in Table 7.4 (data represent the average of 5 measurements). The plots based on equation 5.2 are given in Figure 7.2. The dispersive and polar components of the surface energy calculated from these plots are reported in Table 7.5, along with the values computed for the work of adhesion polymer/organoclay. All polymers show similar free surface energies ( $\approx 36\text{-}38$  mN/m). This value is consistent with the literature data for polyethylene: using the geometric equation, the surface energy for linear low density polyethylene at 20°C has been reported to be 37 mN/m (J.C. Moreira et N.R. Demarquette, 2001). However, the polar components calculated for the various polymers are significantly different. As expected, the pure LLDPE matrix exhibits an almost zero polar component. Among the coupling agents, C<sub>1</sub> and C<sub>3</sub> have a similar polar component (0.5 mN/m), while C<sub>2</sub> has the highest polar component (1.0 mN/m). Those results are in agreement with the -MAH grafting contents of the compatibilizers. Meanwhile, the total surface energy calculated for Cloisite 20A is around 35 mN/m for a polar component of 2.1 mN/m. Based on those results, and keeping in mind that the surface tension characteristics were determined at room temperature and can be significantly different at the processing temperature, C<sub>2</sub> might produce stronger polar interactions with Cloisite 20A than the other coupling agents. This could result either in better compatibilizing action, or in stronger interactions at the polymer/clay interface.

Liquid	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)	$\gamma_L$ (mN/m)
Diiodomethane	50.8	$\approx 0$	50.8
Ethylene glycol	29	19	48
Glycerol	34	30	64

Table 7.3. Dispersive and polar components of surface tension at 20°C of the probe liquids used in this work (R.J. Good, 1992).

Liquid	Solid				
	M	C <sub>1</sub> (°)	C <sub>2</sub> (°)	C <sub>3</sub> (°)	Cloisite 20A (°)
Diiodomethane	44.4 +/- 3.0	45.9 +/- 2.2	44.3 +/- 1.7	44.9 +/- 2.6	51.5 +/- 2.7
Ethylene glycol	65.7 +/- 0.8	64.2 +/- 2.8	58.7 +/- 3.1	63.4 +/- 1.8	62.8 +/- 2.5
Glycerol	80.4 +/- 0.9	75.9 +/- 3.4	72.4 +/- 1.5	75.6 +/- 1.2	69.2 +/- 1.8

Table 7.4. Contact angles formed by the drops of different liquids on the solid surfaces at room temperature.

Solid	$\gamma_S^d$ (mN/m)	$\gamma_S^p$ (mN/m)	$\gamma_S$ (mN/m)	W (mN/m)
M	37.3 +/- 0.3	0.08 +/- 0.02	37.4 +/- 0.3	70.7 +/- 3.9
C <sub>1</sub>	36.2 +/- 1.4	0.5 +/- 0.2	36.7 +/- 1.6	70.9 +/- 5.6
C <sub>2</sub>	37.1 +/- 1.1	1.0 +/- 0.3	38.1 +/- 1.4	72.7 +/- 5.5
C <sub>3</sub>	36.8 +/- 1.4	0.5 +/- 0.2	37.3 +/- 1.6	71.4 +/- 5.4
Cloisite 20A	32.8 +/- 3.1	2.1 +/- 0.9	34.9 +/- 4.0	-

Table 7.5. Dispersive and polar components of surface energy at room temperature of the polymers and clay used in this work (W represents the work of adhesion between the various polymers and the organoclay).

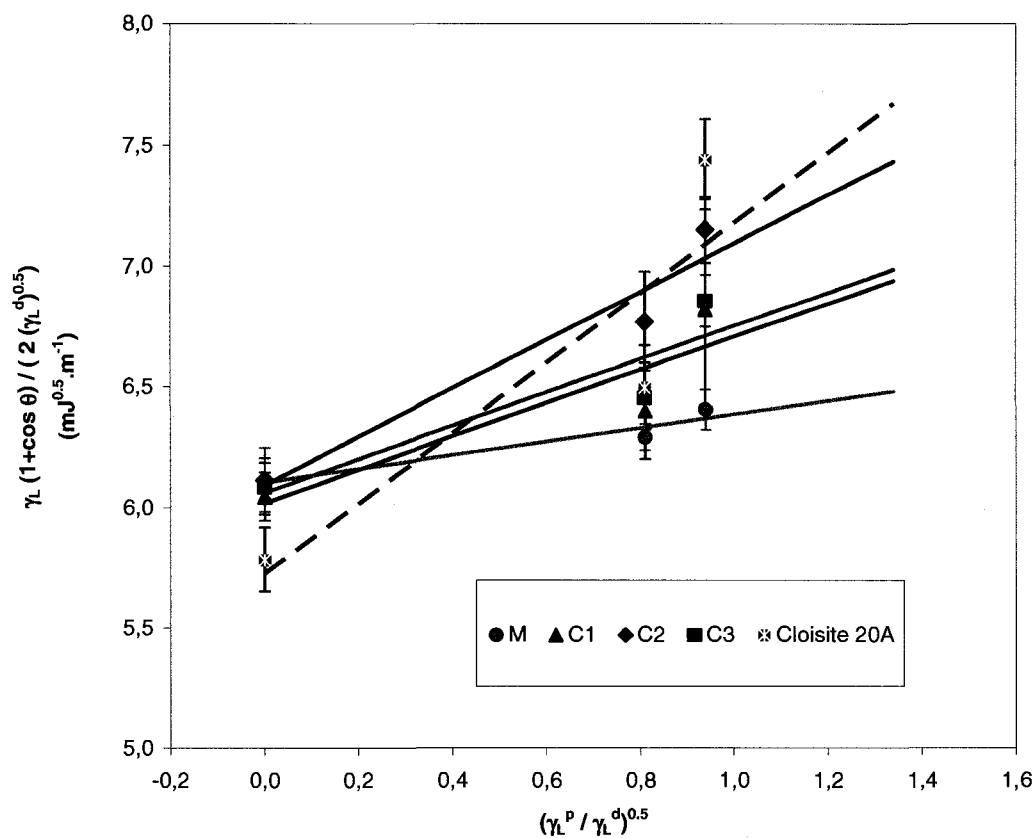


Figure 7.2. Plots of the equation 5.2 for the various polymers and for the clay.

#### 7.4.2. Clay micro-dispersion

The presence of micro-aggregates in polyolefin based nanocomposites is well known and has been reported in the literature (F. Perrin-Sarazin et al., 2005, K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*). FEG-SEM photographs of film nanocomposites (surface and cross-section) containing 4%wt. organoclay are presented in Figure 7.3. The uncompatibilized PNC4(M) formulation (Figure 7.3-a)) shows a low surface density of aggregates having a lateral dimension comprised between 1.5 and 2 $\mu\text{m}$  for a thickness of 0.5 $\mu\text{m}$ . The addition of compatibilizer, irrespective to its nature, allows a significant decrease in the size of the aggregates: PNC4(C<sub>1</sub>), PNC4(C<sub>2</sub>) and

PNC4(C<sub>3</sub>) nanocomposites show essentially particles having a lateral dimension lower than 1 $\mu$ m for a thickness of 0.25 $\mu$ m or less. This reduction in the size of the aggregates is combined with an increase in the particles surface density. From the FEG-SEM photographs, it can be clearly observed that clay particles are well aligned in the film extrusion direction for all formulations (Figure 7.4). The injected nanocomposites, for which the corresponding pictures are presented in Figure 7.5, exhibit a similar type of microdispersion. In addition, the larger area observed allows concluding that the clay micro-particles are evenly distributed in the composite.

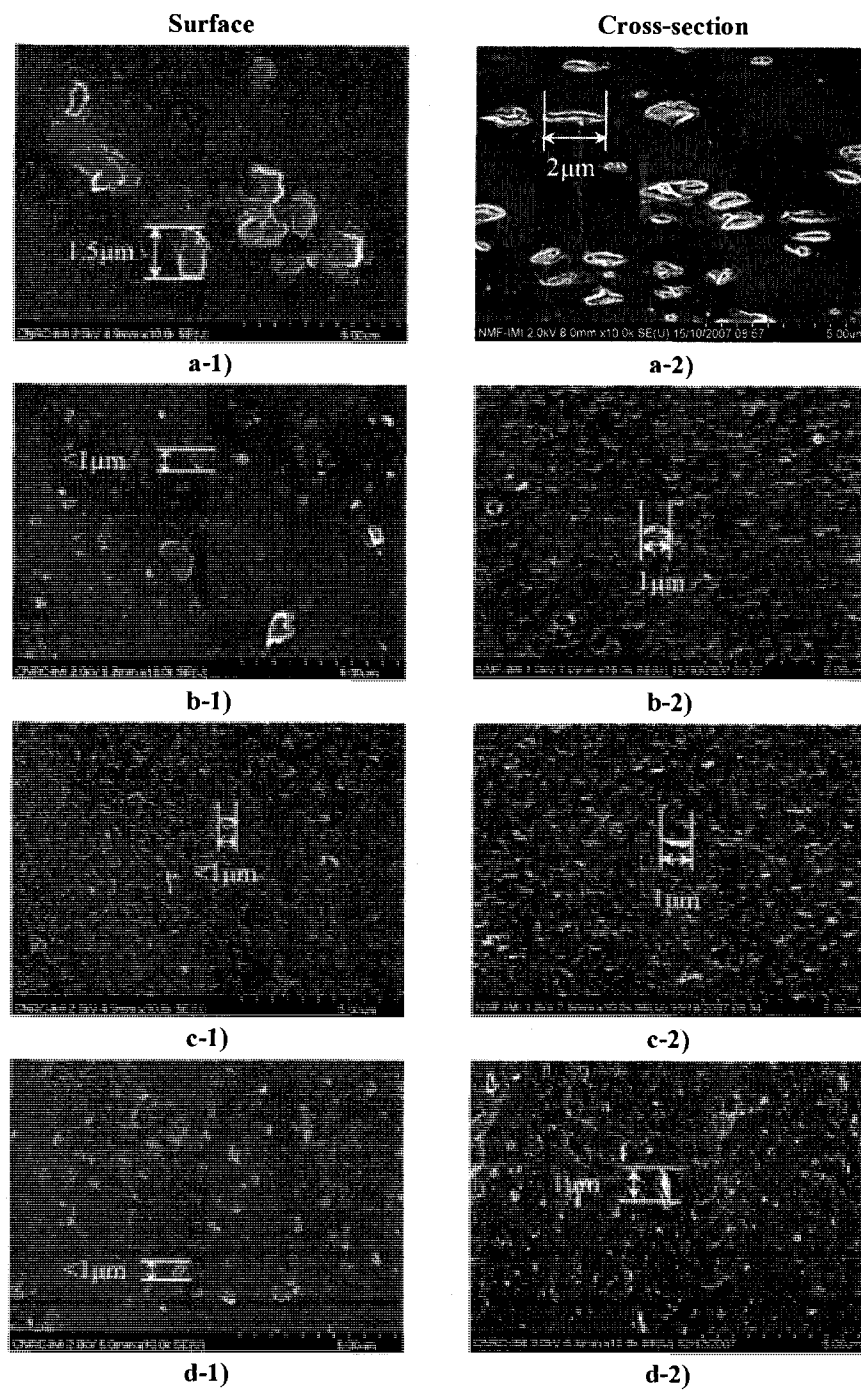


Figure 7.3. FEG-SEM pictures of film nanocomposites: a) PNC4(M); b) PNC4(C<sub>1</sub>); c) PNC4(C<sub>2</sub>); PNC4(C<sub>3</sub>).

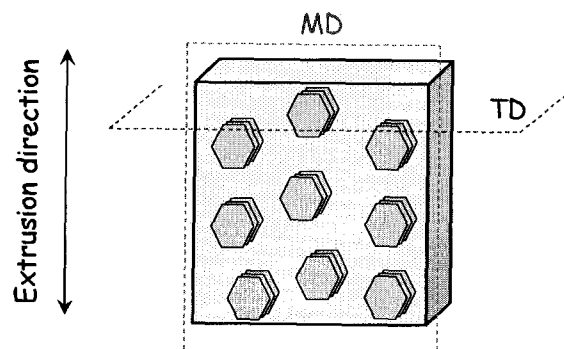


Figure 7.4. Schematic representation of the orientation of clay particles in film nanocomposites.

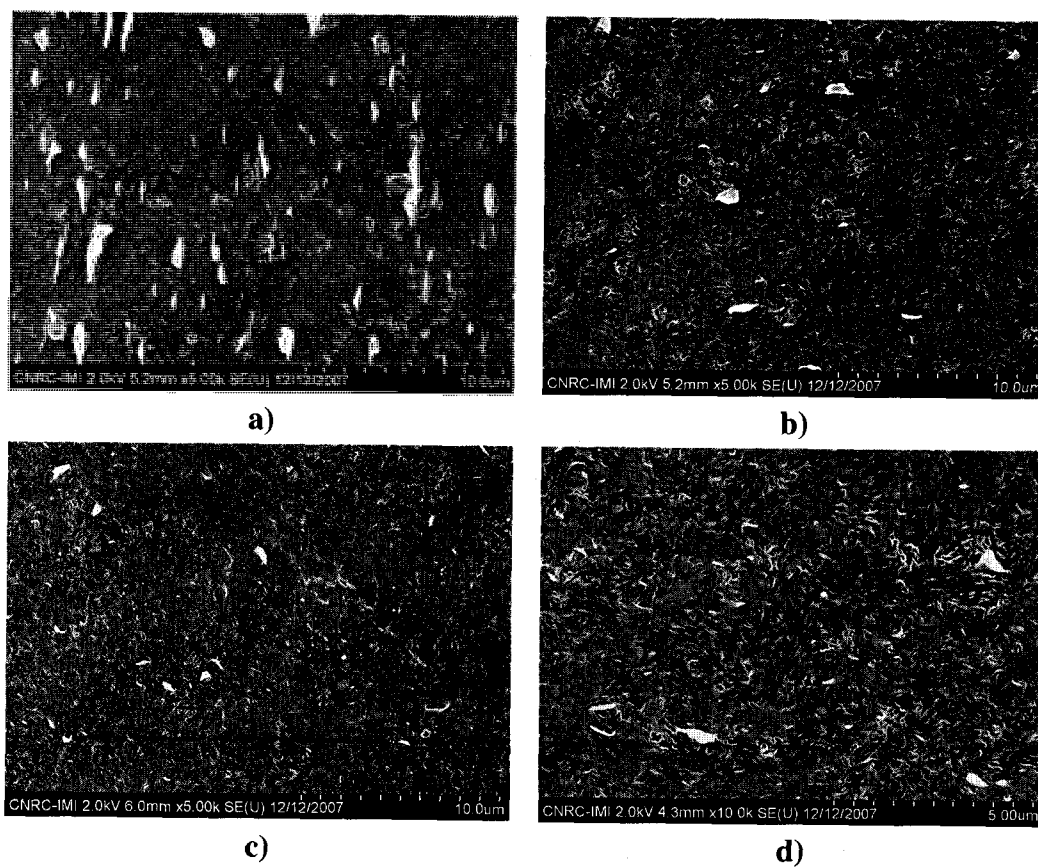
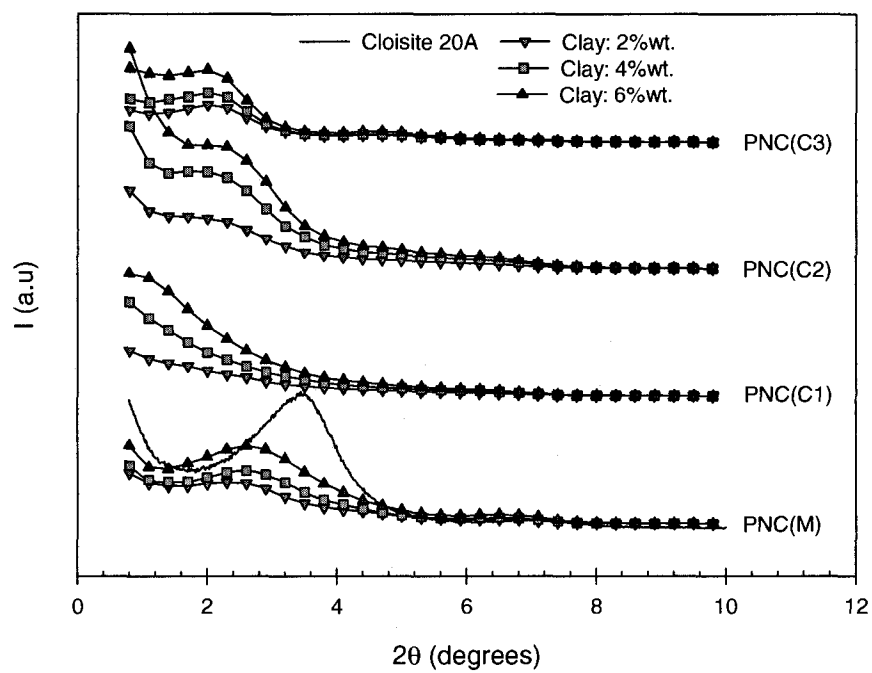


Figure 7.5. FEG-SEM pictures of injected nanocomposites cross-sections: a) PNC4(M); b) PNC4(C<sub>1</sub>); c) PNC4(C<sub>2</sub>); d) PNC4(C<sub>3</sub>).

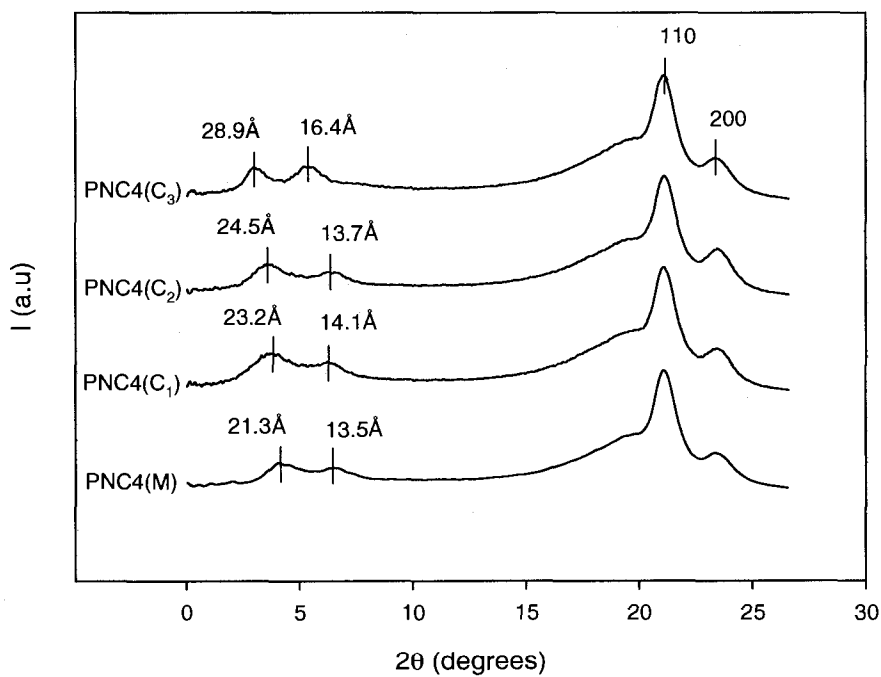


### 7.4.3. Clay nano-dispersion

XRD diffractograms acquired on injected samples and film samples are presented in Figure 7.6. Let us first consider the injected samples (Figure 7.6-a). For the uncompatibilized formulations, the diffractograms are characteristic of intercalated structures: the diffraction peak is well defined and shifted to lower angles ( $d_{001} \approx 33\text{-}36\text{\AA}$ ) compared to the pure organoclay ( $d_{001} = 25.9\text{\AA}$ ). For the PNC(C<sub>2</sub>) and PNC(C<sub>3</sub>) series, the intensity of the diffraction peak is attenuated, and its position is still shifted to lower angles: those diffractograms are thus characteristic of semi-exfoliated formulations. The basal spacings recorded are comprised between  $41\text{\AA}$  and  $47\text{\AA}$  for the PNC(C<sub>2</sub>) series (with  $d_{001}$  decreasing with increasing organoclay content), and are around  $43\text{\AA}$  for the PNC(C<sub>3</sub>) series independently from the organoclay content. Finally, in the case of the PNC(C<sub>1</sub>) series, the diffraction peak is absent, which tends to indicate that, at the nanometric level, the structure is exfoliated. In the case of the film samples (Figure 7.6-b), the results are somewhat different. All nanocomposites present double diffraction peaks respectively located at basal spacings of  $21\text{-}29\text{\AA}$  and  $13\text{-}17\text{\AA}$ , indicating the existence of two populations of clay platelets. The highest intercalation extent is obtained with the C<sub>3</sub> coupling agent. The drastic decrease in basal distance, compared to the injected samples, could result from a collapse of the clay layers due: i) to the film casting process or, ii) to the higher processing temperature or, iii) to a combination of those factors. In addition, an effect of the testing mode (transmission versus reflexion) cannot be excluded. It should be mentioned that double clay diffraction peaks have also been reported by A. Ajji et al. (2007) in the case of PP/Cloisite 15A fibers. Pole figures obtained from the 2D-XRD measurements on the film samples allow the calculation of the Herman's orientation functions of the pole of the clay crystalline plans: the results, presented in Figure 7.7-a), confirm that the clay platelets are essentially perpendicular to the normal direction (positive fN value), and are therefore in good agreement with the FEG-SEM photographs (Figure 7.3).

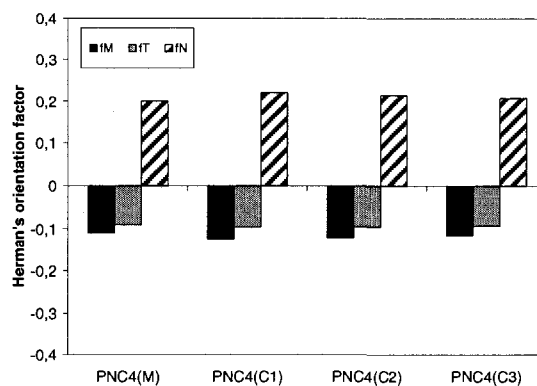


a)

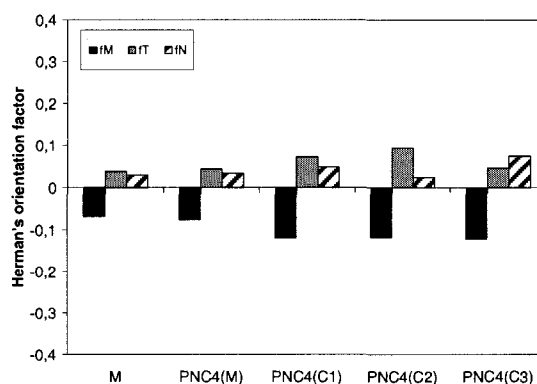


b)

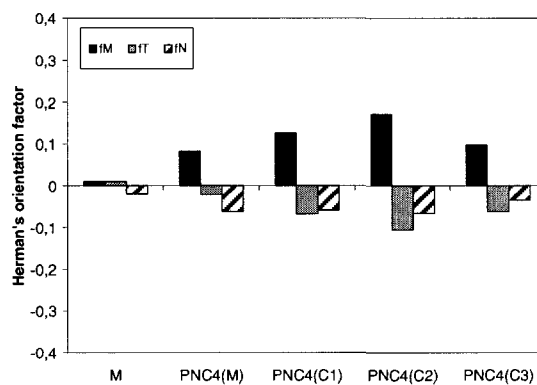
Figure 7.6. X-ray diffractograms of Cloisite 20A and its nanocomposites: a) injected samples (reflection mode); film samples containing 4%wt. organoclay (transmission mode).



a)



b)



c)

Figure 7.7. Herman's orientation functions determined from 2D-XRD on film samples: a) pole of the clay (001) crystalline reflexion; b) pole of the LLDPE (110) crystalline reflexion; c) pole of the LLDPE (200) crystalline reflexion (fM: orientation function in machine direction; fT: orientation function in transverse direction; fN: orientation function in normal direction).

TEM observations were performed on the cross-sections of both injected samples and films. The results obtained are respectively presented in Figures 7.8 and 7.11. Let us first consider the case of injected nanocomposites (Figure 7.8). Low magnification pictures show that for all formulations, clay particles are aligned in the flow direction. While only micrometric aggregates are observed for PNC4(M), compatibilized formulations reveal the presence of a high density of nanometric particles. The photographs clearly show that, among the 3 compatibilized formulations observed, PNC4(C<sub>3</sub>) has the poorest level of delamination with tactoids constituted of 5-10 clay platelets. On the contrary, PNC4(C<sub>1</sub>) and PNC4(C<sub>2</sub>) exhibit mainly tactoids composed of 5 platelets or less. While the platelets are very oriented in PNC4(C<sub>2</sub>), they seem more disordered for PNC4(C<sub>1</sub>). In addition, in that particular case, several tactoids present a curly aspect whereas they are well extended in the case of PNC4(C<sub>2</sub>).

To obtain a detailed estimation of the size distribution of the clay particles in compatibilized nanocomposites, semi-quantitative TEM image analysis was performed for each formulation on a population containing, in addition to the single exfoliated clay layers, a minimum of 200 tactoids:

- The number density of the exfoliated platelets was found to be in the range of 37% of the total counted clay particles for PNC4(C<sub>3</sub>), and between 40% and 41% for PNC4(C<sub>1</sub>) and PNC4(C<sub>2</sub>). For all formulations, the individual clay layers have an average length of 60 +/- 30nm. This result is lower than the values commonly reported in literature for montmorillonite (150-200nm). Possible reasons for that could be the orientation of the particles (which has not been considered in the size estimation) or, less probably, break-up of the clay during processing.
- The size distribution of the tactoids (i.e. non individual platelets) was estimated using plots of the Gaussian cumulative distribution for the thickness and length of the particles observed (Table 7.6 and Figure 7.9). Cumulative distribution of the thickness of the tactoids can be used as an indicator for the delamination extent: the thinner the tactoids, the more delaminated the structure. Here, the results

clearly show that  $C_1$  leads to the thinnest tactoids. For instance, in PNC4( $C_1$ ), 50% of the tactoids have a thickness of 10nm or less, which roughly corresponds to 4 clay layers or less. This percentage is only 30% in the case of PNC4( $C_2$ ) and PNC4( $C_3$ ). Thus, according to the cumulative distribution plots for the thickness, the extent of delamination is the following: PNC4( $C_3$ ) < PNC4( $C_2$ ) < PNC4( $C_1$ ). On the other hand, the cumulative distribution of the length of the tactoids provides useful information regarding the aspect ratio of the tactoids. In this study, while  $C_1$  leads to the shortest tactoids due to the high extent of delamination,  $C_2$  generates longer tactoids, with 40% of the particles having a length of 200nm or more. From high magnification photographs (Figure 7.8-c)), this particular morphology probably results from: i) the extended aspect of the clay particles and, ii) the position of the individual clay layers within the tactoids. As a matter of fact, in this formulation, the clay platelets lying at the surface of the tactoids seem to have been sheared apart, resulting in a higher apparent length for the tactoid, as schematically illustrated in Figure 7.10.

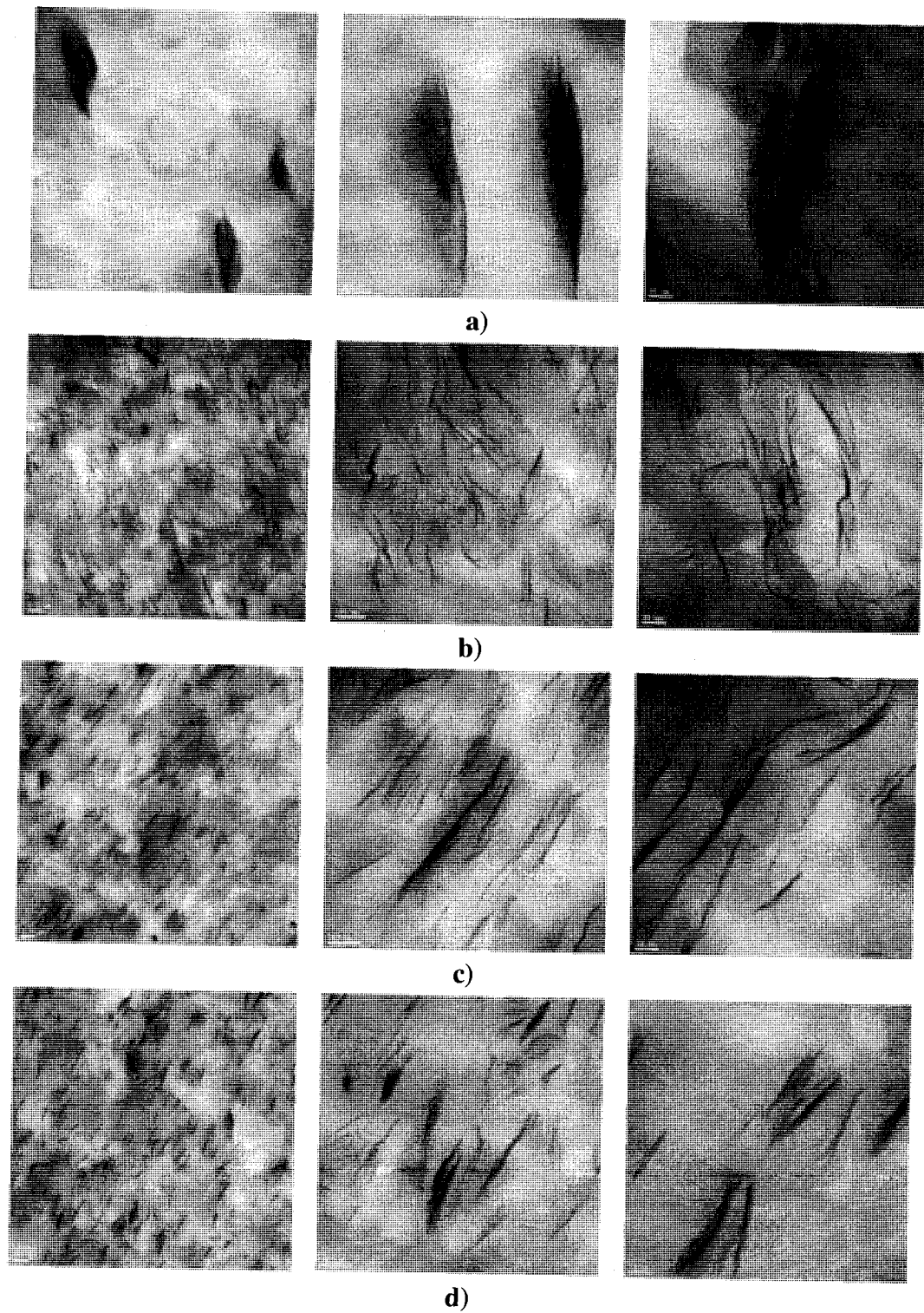
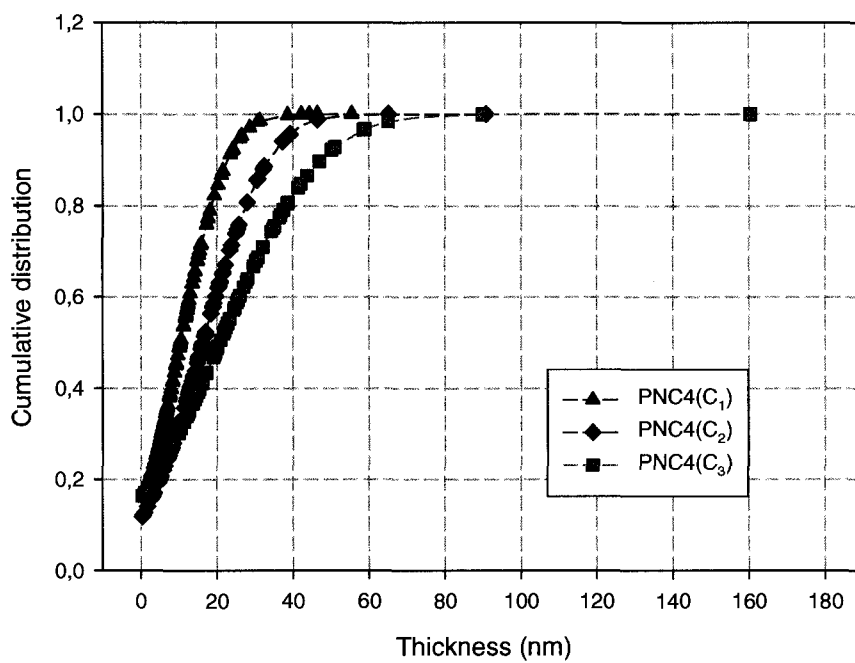
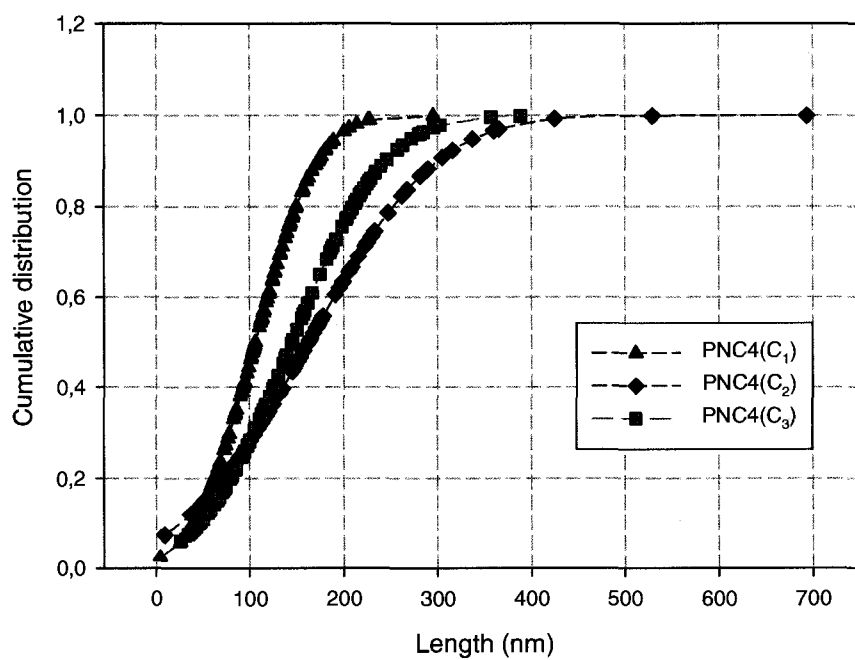


Figure 7.8. TEM pictures of injected nanocomposite: a) PNC4(M) ; b) PNC4(C<sub>1</sub>); c) PNC4(C<sub>2</sub>); d) PNC4(C<sub>3</sub>).



a)



b)

Figure 7.9. Detailed estimation of the size distribution of the tactoids (i.e. non individual clay layers) in compatibilized injected nanocomposites: a) thickness; b) length.

Tactoids										Individual layers	
Sample	Basal spacing $d_{001}^a$ (Å)	Area $\langle A \rangle^b$ (nm <sup>2</sup> )	Length $\langle L \rangle^b$ (nm)	Thickness $\langle t \rangle^b$ (nm)	Aspect ratio $\langle L \rangle / \langle t \rangle$	Platelets/stack N	Thickness $\langle L \rangle^b$ (nm)	Density (%)			
PNC2(M)	36.2										
PNC4(M)	33.9	3987 +/- 2519	949 +/- 581	173 +/- 104	5.5	51.6	-	-			
PNC6(M)	33.3										
PNC2(C <sub>1</sub> )	-										
PNC4(C <sub>1</sub> )	-	96 +/- 60	106 +/- 52	10 +/- 10	10.6	3.1	59 +/- 29	40			
PNC6(C <sub>1</sub> )	80.2										
PNC2(C <sub>2</sub> )	47.8										
PNC4(C <sub>2</sub> )	44.2	143 +/- 107	163 +/- 107	16 +/- 13	10.2	4.4	64 +/- 30	41			
PNC6(C <sub>2</sub> )	41.0										
PNC2(C <sub>3</sub> )	43.0										
PNC4(C <sub>3</sub> )	43.4	138 +/- 94	145 +/- 78	21 +/- 17	6.9	5.6	62 +/- 33	37			
PNC6(C <sub>3</sub> )	43.7										

<sup>a</sup> Determined from XRD.

<sup>b</sup> Determined from semi-quantitative TEM image analysis on a population of ca. 200 clay tactoids (except for the PNC4(M) formulation). The huge uncertainties on values reported are linked to the broad size distribution of the particles.

Table 7.6. Basal spacing of the injected nanocomposites, and geometric characteristics of the clay tactoids and individual layers in nanocomposites containing 4%wt. organoclay.



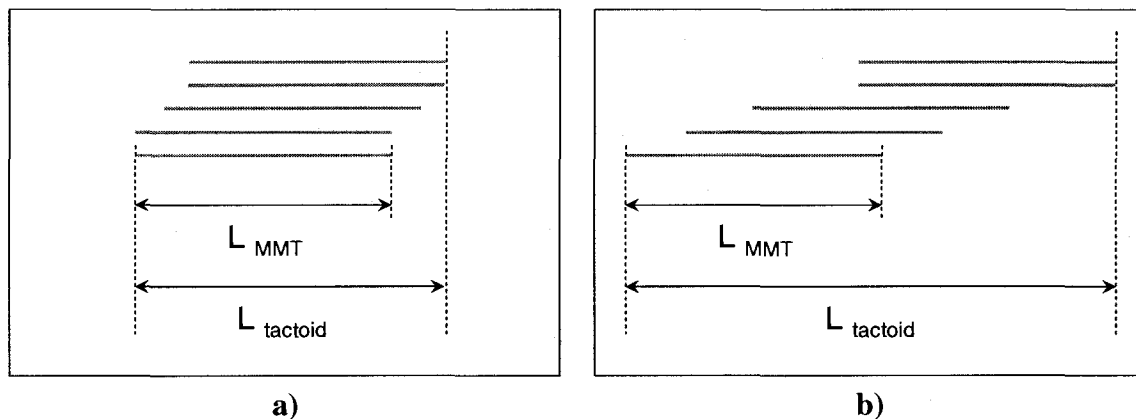


Figure 7.10. Schematic representation of the nanostructure of a tactoid composed of 5 layers in: a) PNC4(C<sub>1</sub>) or PNC4(C<sub>3</sub>); b) PNC4(C<sub>2</sub>).

The photographs obtained for the film nanocomposites are given in Figure 7.11. In this case, no TEM image analysis was performed. However, from the photographs, it is clear that the order of delamination remains identical, with PNC4(C<sub>1</sub>) exhibiting the more exfoliated/disordered structure and PNC4(C<sub>3</sub>) having the poorest nanodispersion. In addition, the comparison of Figures 7.8 and 7.11 shows the effect of processing. The orientation and the extent of delamination appear to be far lower for the films than for the injected samples. Indeed, injection molding generates higher shear rates than film casting extrusion, which certainly favors unidirectional orientation. In addition, it is noteworthy at this point to recall that the films were produced at 220°C (i.e. 20°C higher than the injected samples) which can have affected the delamination process. As a matter of fact, the literature demonstrates that an increase in processing temperature can decrease the overall extent of intercalation/exfoliation, due to: i) the decrease of the shear stresses applied on the clay particles, associated with the decrease of the polymeric matrix viscosity, and ii) the eventual thermal degradation of the clay intercalating agent during compounding.

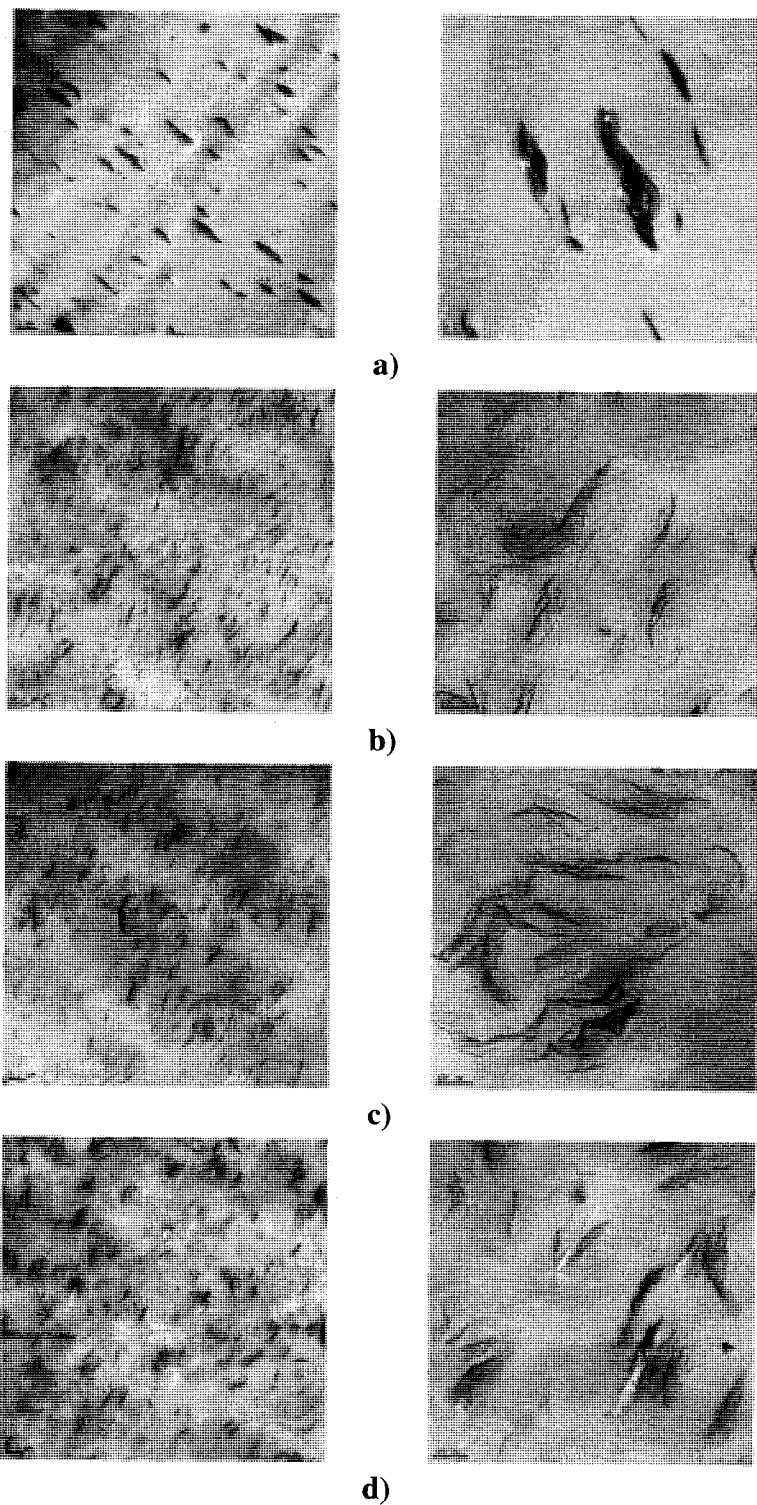


Figure 7.11. TEM pictures of film nanocomposites: a) PNC4(M) ; b) PNC4(C<sub>1</sub>); c) PNC4(C<sub>2</sub>); d) PNC4(C<sub>3</sub>).

In conclusions, the analysis of clay dispersion demonstrates that the highest delamination extent is achieved with the C<sub>1</sub> coupling agent (intermediate molecular weight). On the contrary, the coupling agent having the highest molecular weight (C<sub>3</sub>) shows the poorest extent of delamination. It is well known that the delamination process in matrices of low polarity is controlled by both the diffusion of the polymer in the interlayer spacing and by the shear stresses applied on the clay platelets (N. Hasegawa et A. Usuki, 2004; M. Bousmina, 2006). Therefore, it is probable that C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> offer an acceptable balance between those two quantities due to the moderate size of the polymer chains, while the large steric hindrance of the chains in C<sub>3</sub> impedes their diffusion process. In addition, the expected lack of miscibility of C<sub>3</sub> with the LLDPE matrix, resulting from the huge difference in molecular weight, could also affect the delamination process.

#### **7.4.4. Crystallization and crystal content**

Crystallinity can play a significant role on the mechanical and barrier properties of polymeric materials. Therefore, the crystal content of the various films produced was determined by DSC. The results are presented in Figure 7.12. The pure LLDPE film was found to have a crystal content of 21.6%:

- The analyses performed on the reference films show that REF(C<sub>1</sub>) and REF(C<sub>2</sub>) series present very similar crystal contents as the pure LLDPE film (21.8%-22.1%). However, REF(C<sub>3</sub>) films seem to exhibit lower crystal contents (18.5%-19.8%).
- The analyses performed on the nanocomposites show that PNC(M) films have a comparable crystal content as pure LLDPE (21.3%-22.0%). However, in compatibilized films, slight differences are observed: the crystal content tends to be lower for PNC(C<sub>1</sub>) and PNC(C<sub>3</sub>) films (19.9%-21.3%), while a moderate increase in crystallinity is observed for PNC(C<sub>2</sub>) films (21.1%-22.6%).

However, from those results, it is difficult to gain a proper understanding of the effect of the coupling agent and of the organoclay on crystallization. Indeed, the crystal contents of the films can also have been affected by external parameters, such as cooling conditions upon processing. In order to isolate the effect of coupling agent and organoclay, the crystal contents were also estimated after melting at 160°C followed by dynamic crystallization. In this case, pure LLDPE was found to have a crystal content of 23.9%. The complete results are given in Figure 7.13:

- The analyses performed on the reference blends clearly show that addition of C<sub>1</sub> or C<sub>3</sub> to pure LLDPE decreases slightly the overall crystal content of the polymeric matrix (21.9%-22.6%). On the contrary, addition of C<sub>2</sub> does not affect the crystal content (23.8%-24.0%). Those results are consistent with the crystal contents preliminarily evaluated for the pure polymers (Table 7.1): C<sub>1</sub> and C<sub>3</sub> have relatively low crystal contents (respectively: 16% and 19%), whereas C<sub>2</sub> has a higher crystal content (26%), closer to that of the LLDPE matrix.
- The analyses performed on the nanocomposites show that, except for the PNC(C<sub>2</sub>) series, the presence of clay tends to decrease the crystal content compared to pure LLDPE. This behavior is particularly pronounced for PNC(C<sub>1</sub>) and PNC(C<sub>3</sub>) nanocomposites (20.1%-23.7%)

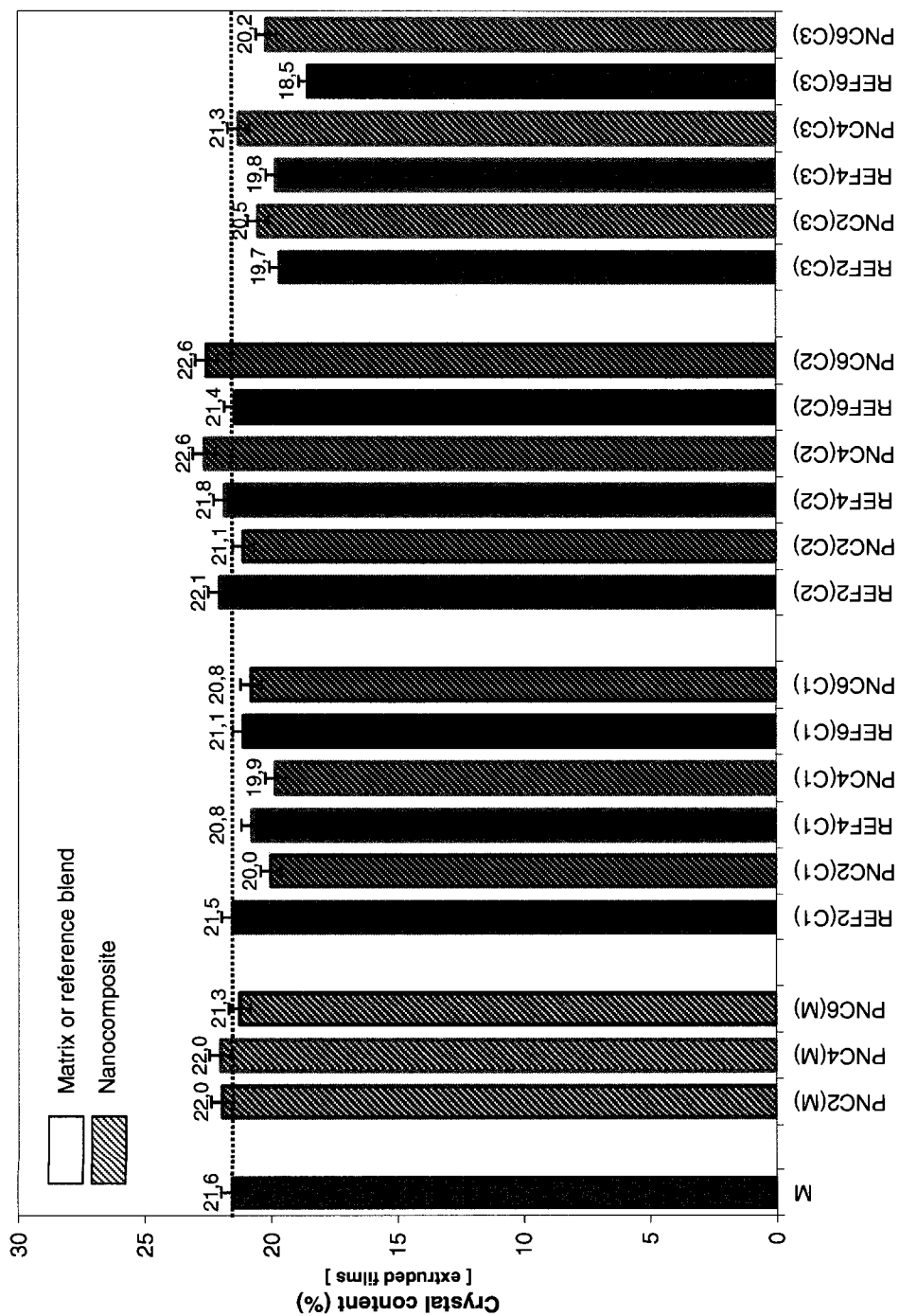


Figure 7.12. Crystal content of the various extruded films.

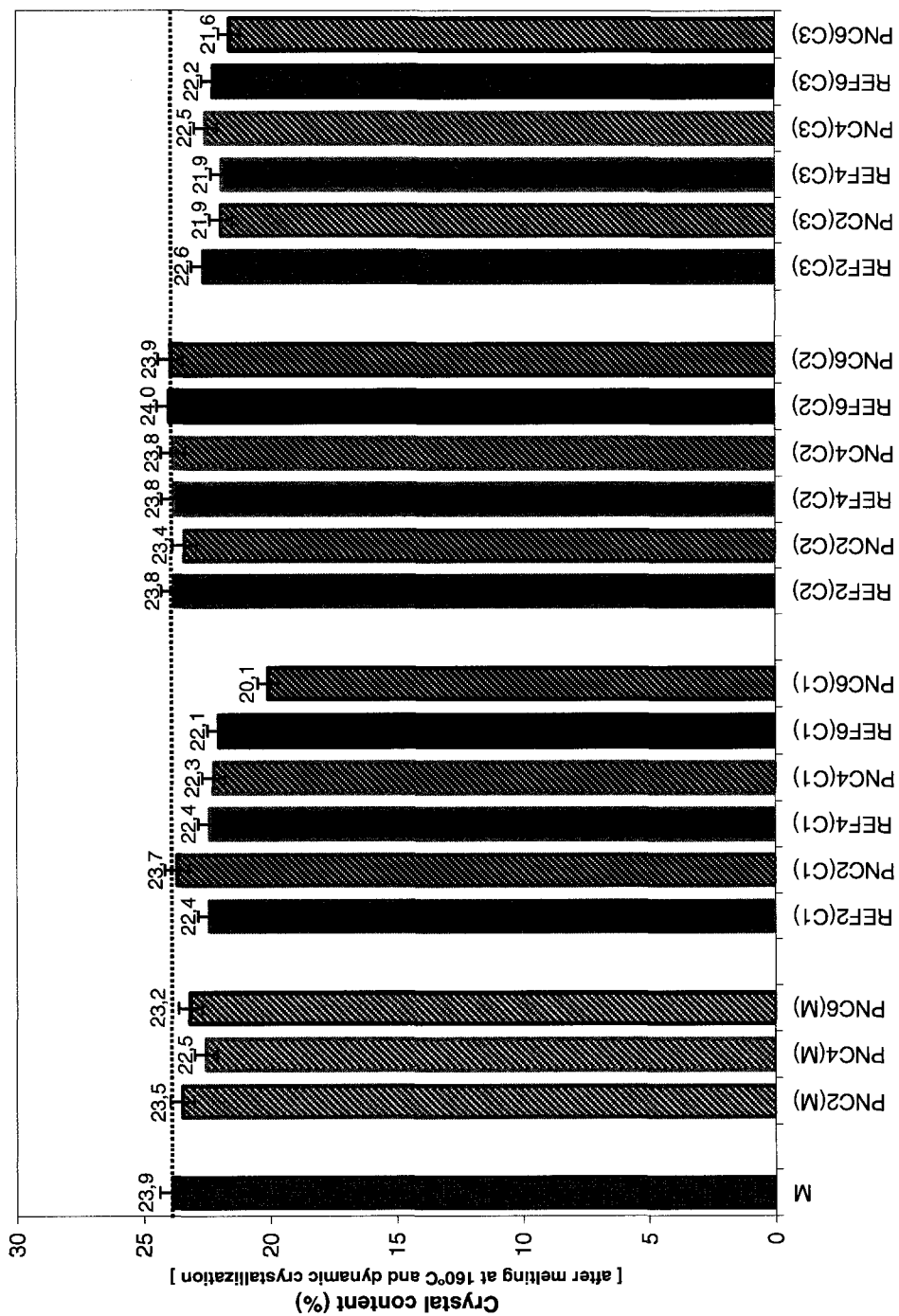


Figure 7.13. Crystal content of the various nanocomposites and reference blends after melting at 160°C and dynamic crystallization.

The dynamic cooling thermograms of the nanocomposites and of their reference blends are presented in Figure 7.14. When comparing the pure LLDPE matrix with the nanocomposites formulations (Figure 7.14-a), one could conclude that organoclay has an accelerating effect on the crystallization rate, since the onset of crystallization is increased by +1°C to +1.5°C for the nanocomposites formulations. Indeed, this is true for the uncompatibilized nanocomposites of the PNC(M) series. However, Figure 7.14-b) clearly demonstrates that, in compatibilized formulations, this nucleating effect is rather associated with the addition of the coupling agent and should not be exclusively attributed to the presence of clay particles (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*).

In conclusions, the study of the thermal properties shows that the various films produced have quite similar crystal contents, ranging from 18.5% to 22.1% for the reference blends and from 19.9% to 22.6% for the nanocomposites (the highest values being achieved for the PNC(C<sub>2</sub>) formulations). In addition, it was demonstrated that in LLDPE/LLDPE-g-MAH based nanocomposites, the presence of clay does not increase the crystal content nor accelerate significantly the crystallization. However, the coupling agent, irrespective to its characteristics, has a nucleating effect.

In addition, the orientation of the (110) and (200) LLDPE crystalline plans has been estimated for films samples containing 4%wt. organoclay by means of the pole figures obtained from 2D-XRD (Figure 7-b, c). From Herman's orientation functions, the (110) planes tend to be parallel to MD while the (200) planes are essentially perpendicular to MD. Globally, the degree of orientation remains low for all nanocomposites formulations: the highest orientation is observed for the PNC4(C<sub>2</sub>) nanocomposite.

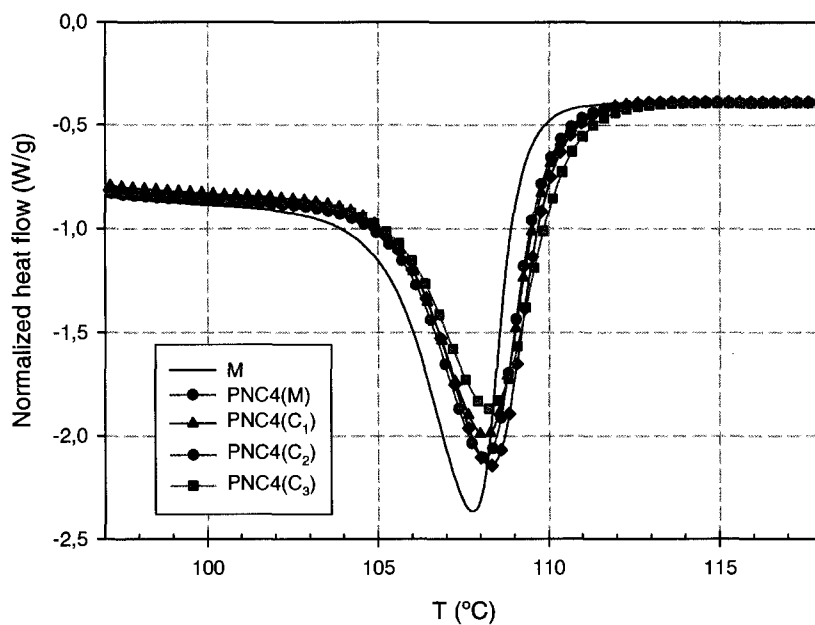
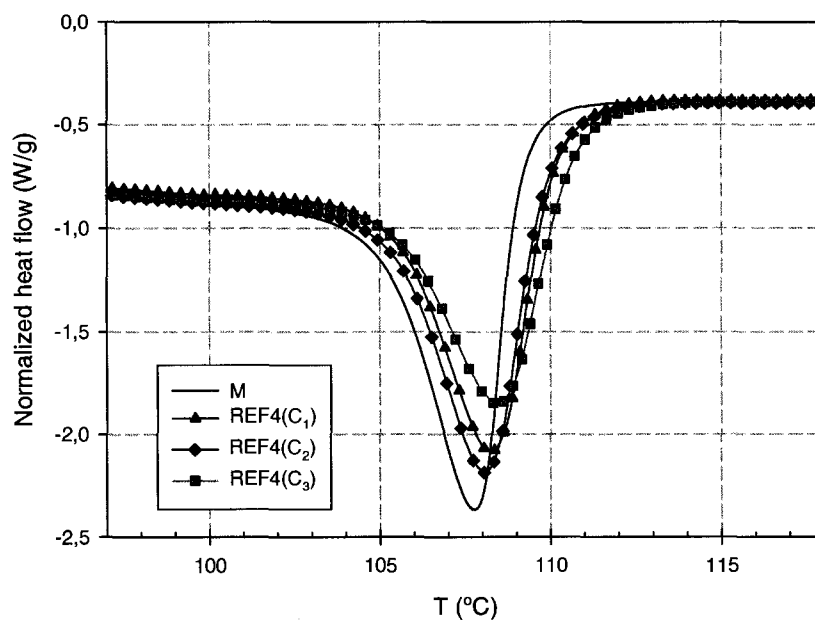
**a)****b)**

Figure 7.14. Dynamic crystallization thermograms of: a) LLDPE and its nanocomposites; b) LLDPE and the LLDPE/LLDPE-g-MAH reference blends (10°C/min).



#### 7.4.5. Mechanical properties

Mechanical properties measured for the injected samples are given in Figures 7.15, 7.16 and 7.17. The comparison between the reference blends and the matrix shows that the addition of LLDPE-g-MAH in pure LLDPE does not affect the mechanical properties, even at high concentrations. In contrast, the presence of clay induces drastic variations, especially in tensile modulus and elongation at break, which both increase with organoclay content for all formulations:

- Depending on the organoclay amount, the tensile modulus increases by 8% to 38% for the uncompatibilized PNC(M) formulations. The addition of a coupling agent remarkably enhances the performance of the nanocomposites. Among the 3 coupling agents tested, C<sub>2</sub> generates the best improvements. In this case, the addition of as few as 2%wt. organoclay results in an increase in tensile modulus of 30%; for an organoclay content of 6%wt., the tensile modulus is doubled (Figure 7.15).
- The tensile yield stress was found to increase moderately with the organoclay content for all nanocomposites formulations. The highest values were recorded for the PNC(C<sub>2</sub>) and PNC(C<sub>3</sub>) series: the tensile yield stress is comprised between 11 and 13MPa, compared to 10MPa for pure LLDPE (Figure 7.16).
- In the range of concentrations used (2%wt. - 6%wt.), the elongation at break was found to increase with the organoclay amount. This effect was particularly pronounced for the PNC(M) and PNC(C<sub>2</sub>) nanocomposites for which, above 4%wt. organoclay, the rupture could not be reached since the testing machine limits were exceeded (Figure 7.17). To our knowledge, an increase in elongation at break for LLDPE based nanocomposites has only been reported by M. Zhang et U. Sundararaj (2006) in the case of compatibilized samples.

Film samples properties are presented in Figure 7.18 and 7.19. Since the samples used for the determination of MD and TD properties had different sizes, a direct comparison

of the absolute values measured is not appropriate. However, the same trends are observed for both testing directions. As for injected samples, the best improvements in tensile modulus are observed for the PNC(C<sub>2</sub>) series: depending on the organoclay amount, and compared to pure LLDPE, the modulus is increased by 39% to 114% in MD direction and by 53% to 146% in TD direction.

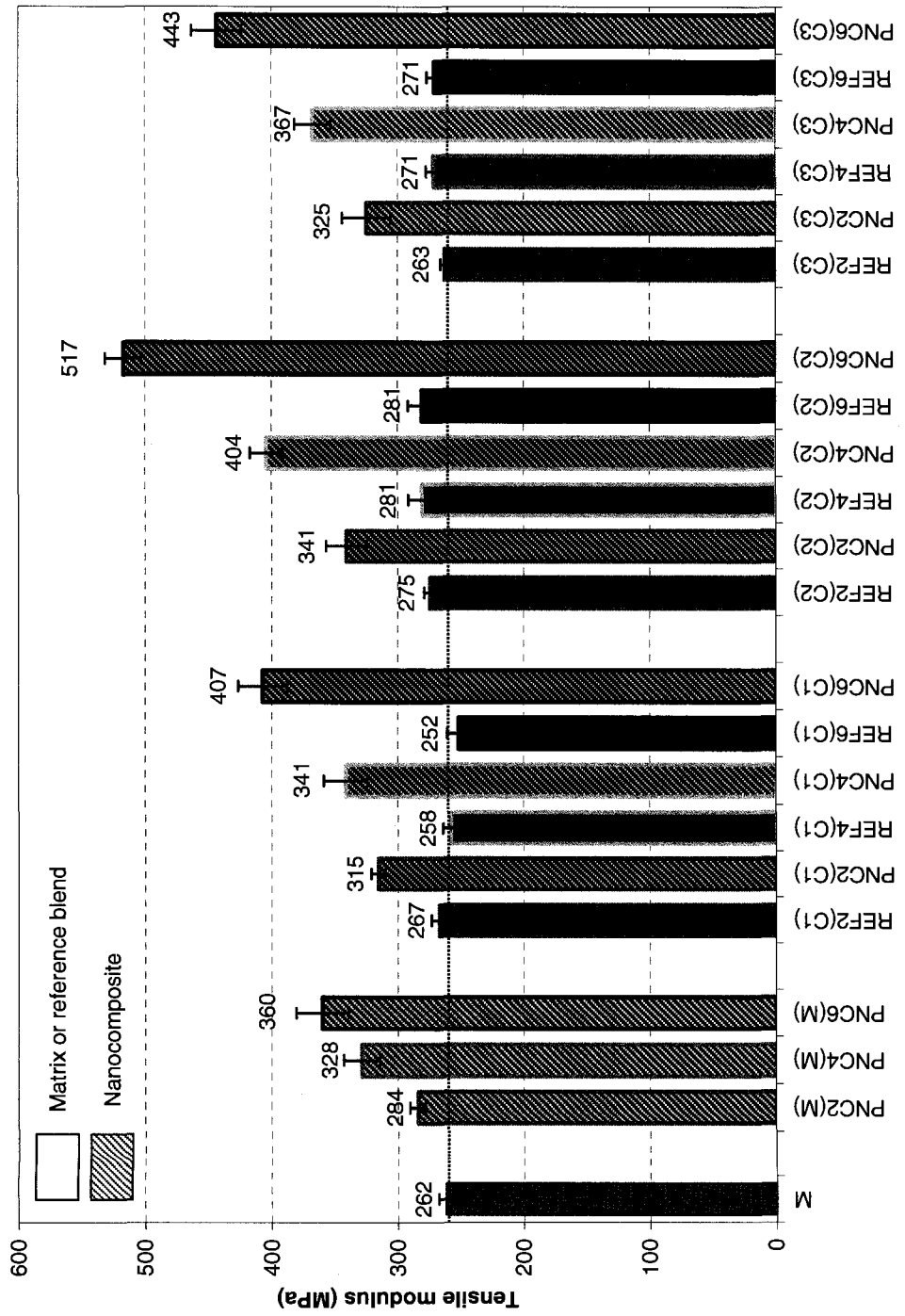


Figure 7.15. Tensile modulus (injected samples, 50mm/min).

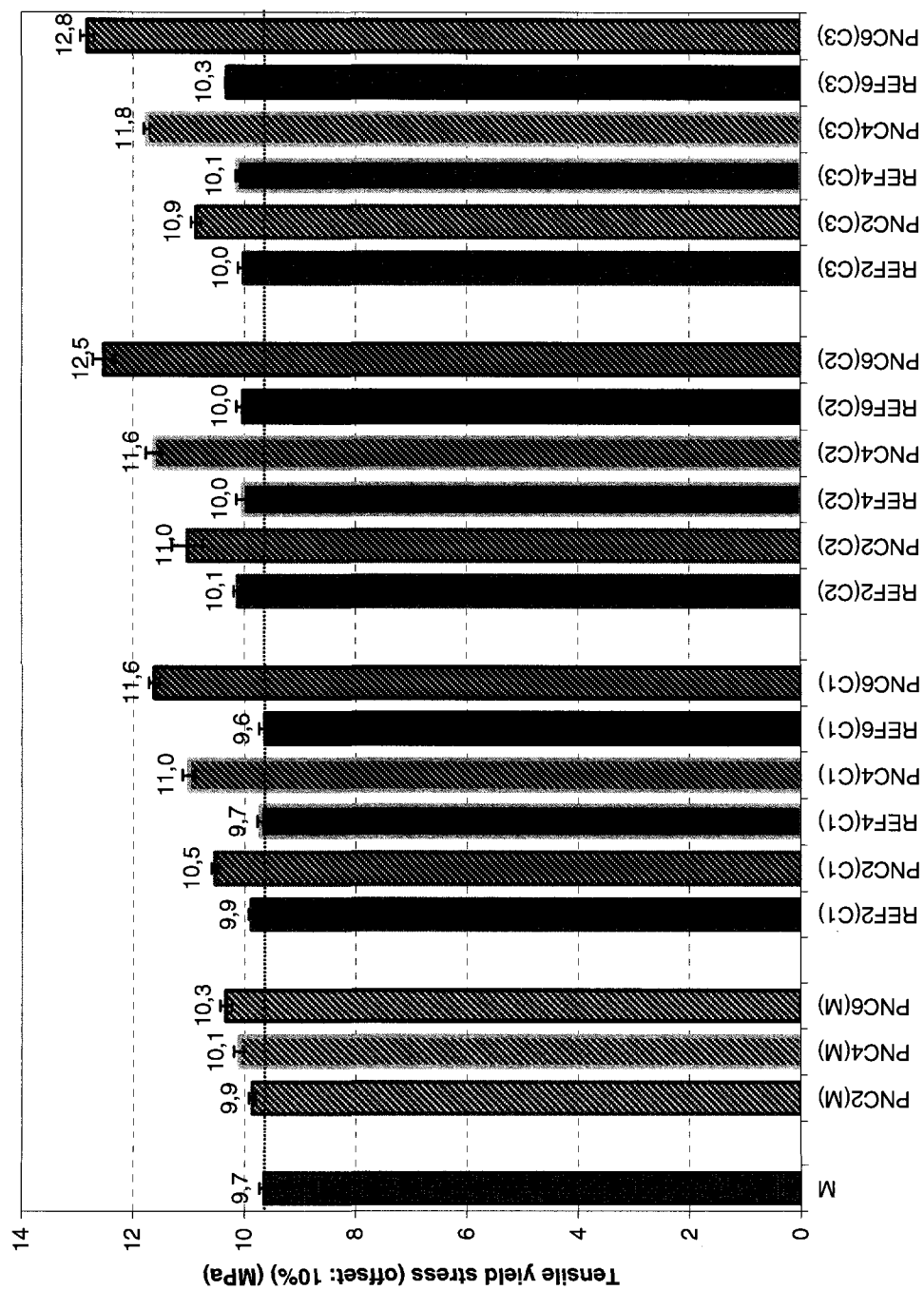


Figure 7.16. Tensile yield stress (offset: 10%) (injected samples, 50mm/min).

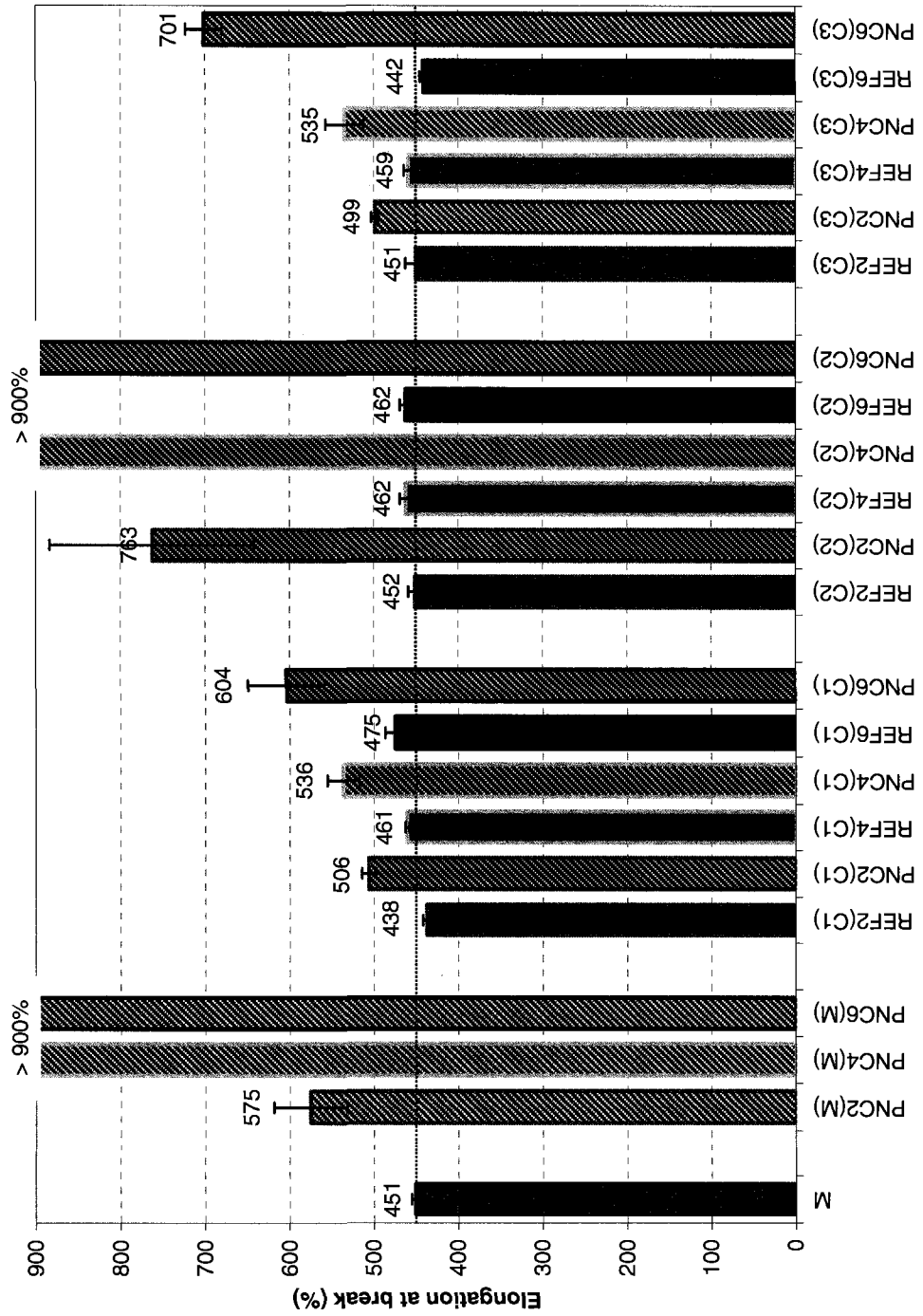


Figure 7.17. Elongation at break (injected samples, 50mm/min).

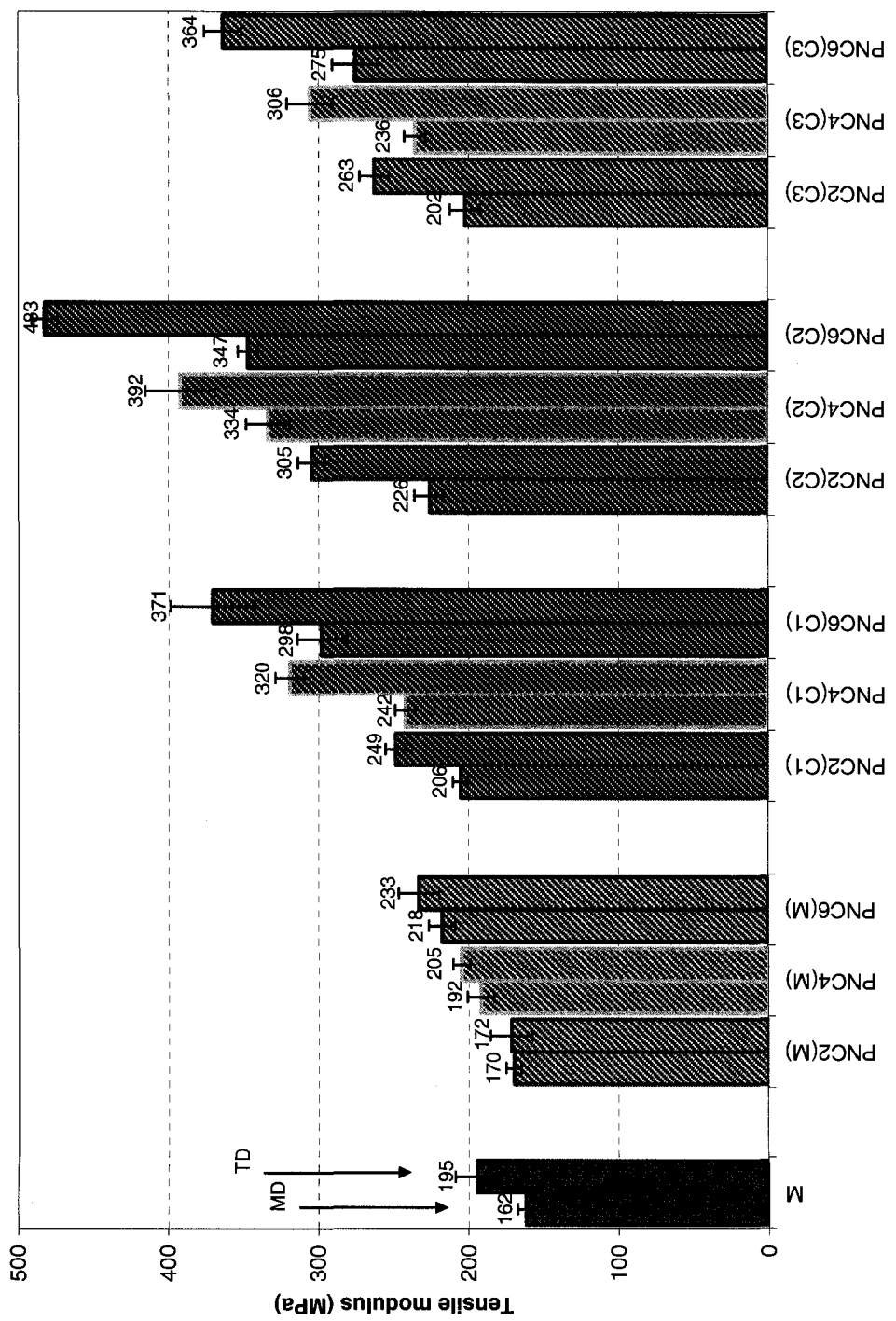


Figure 7.18. Tensile modulus (film samples, 25mm/min; for each formulation, the first bar corresponds to MD and the second bar corresponds to TD).

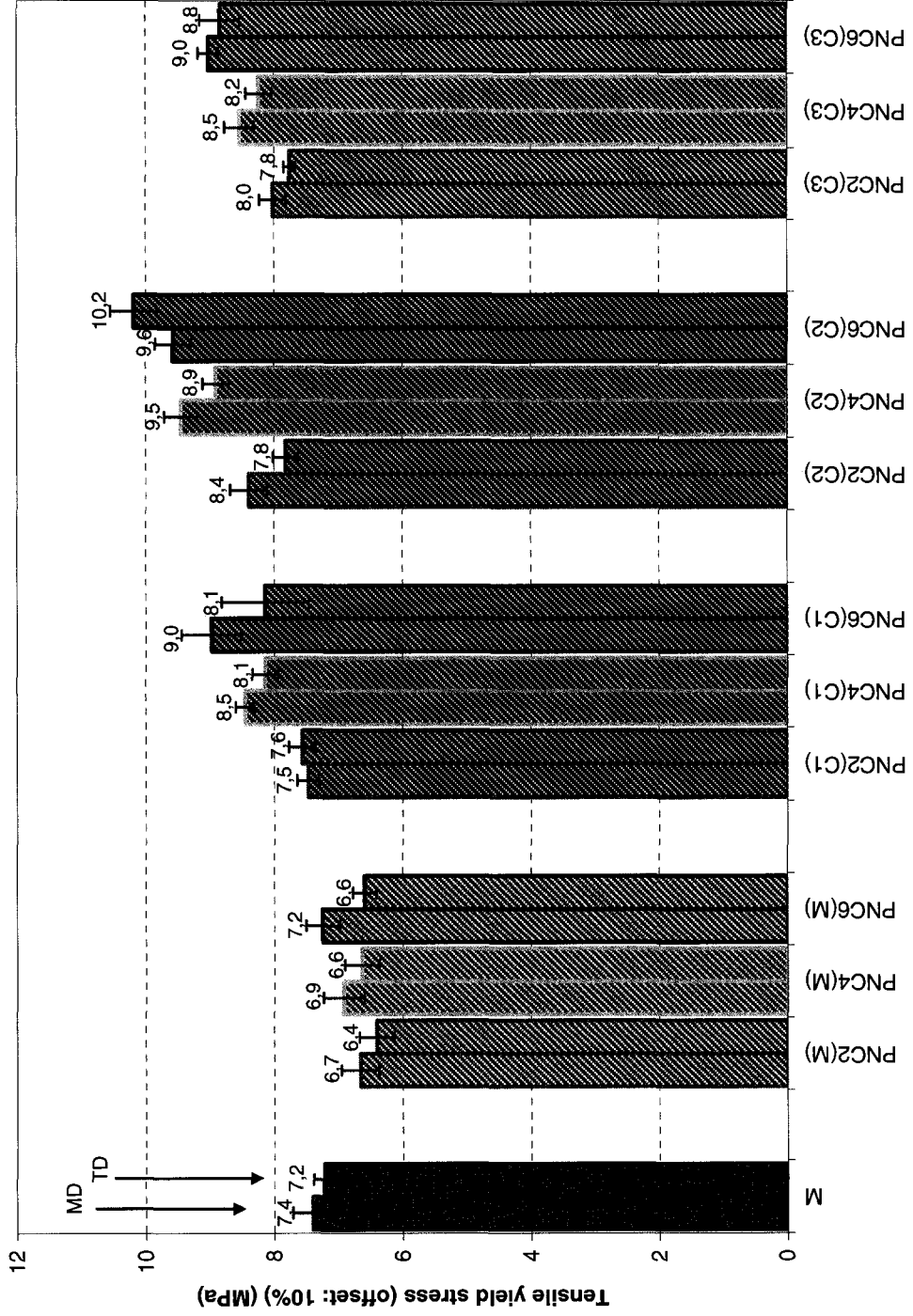


Figure 7.19. Tensile yield stress (offset: 10%) (film samples, 25mm/min; for each formulation, the first bar corresponds to MD and the second bar corresponds to TD).

It is interesting to note that, despite a high level of exfoliation, PNC(C<sub>1</sub>) nanocomposites do not present the best mechanical properties: in fact, they even exhibit similar properties as PNC(C<sub>3</sub>) nanocomposites, which were shown to have the poorest clay dispersion. The increase in mechanical properties (mainly: tensile modulus and tensile yield stress) expected in nanocomposites is believed to arise from the delamination of the clay particles at a nanometric scale, producing high aspect ratio rigid particles, and generating a high interfacial area between the filler and the matrix. Based on the structural characteristics of the clay particles, we calculated the theoretical longitudinal elastic moduli for the nanocomposites containing 4%wt. organoclay using the classical Halpin-Tsaï model (J.C. Halpin et J. L. Kardos, 1976) and a modified version of the Halpin-Tsaï model proposed by D.A. Brune et J. Bicerano (2002):

- The Halpin-Tsaï model expresses the elastic modulus of a composite ( $E_c$ ) loaded with discontinuous fillers as a function of the elastic modulus of the matrix ( $E_m$ ), the elastic modulus of the filler ( $E_f$ ), the filler volume fraction ( $\Phi_f$ ), and a parameter depending on the filler geometry ( $\zeta$ ):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_f}{1 - \eta \phi_f} \quad (\text{Eq. 7.10})$$

With:

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad (\text{Eq. 7.11})$$

For lamellar shaped reinforcements, and when the composite is tested in the direction of alignment of the fillers,  $\zeta$  is directly linked to the length ( $L_{MMT}$ ) and thickness ( $t_{MMT}$ ) of the fillers:

$$\zeta = 2 \frac{L_{MMT}}{t_{MMT}} \quad (\text{Eq. 7.12})$$

Then, Halpin-Tsaï model takes into account the aspect ratio of the fillers for the computation of the elastic modulus. However, the particle considered is the single montmorillonite platelet. Therefore, the model does not account for incomplete exfoliation.



- D.A. Brune et J. Bicerano (2002) proposed to account for the particular structure of lamellar silicates/polymer nanocomposites by taking into account the extent of delamination and intercalation. Their model considers effective particles described as stacks of length  $L$  and thickness  $t$ , made of  $N$  parallel clay platelets separated by an interlayer distance  $s$ . In this case, the elastic modulus of the composite is expressed as a function of the volume fraction of the effective particles ( $\Phi_p$ ):

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + \zeta \eta \phi_p}{1 - \eta \phi_p} \quad (\text{Eq. 7.13})$$

With:

$$\phi_p = \phi_f \left[ 1 + \left( 1 - \frac{1}{\hat{N}} \right) \frac{s}{t_{MMT}} \right] \quad (\text{Eq. 7.14})$$

$$\eta = \frac{E_p / E_m - 1}{E_p / E_m + \zeta} \quad (\text{Eq. 7.15})$$

$$\zeta = 2 \frac{L}{\hat{N} t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \quad (\text{Eq. 7.16})$$

$E_p$  is the elastic modulus of an effective particle, evaluated from the classical rule of mixtures:

$$E_p = E_f \left( \frac{\hat{N} t_{MMT}}{\hat{N} t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \right) + E_m \left( \frac{(\hat{N} - 1)s}{\hat{N} t_{MMT} + (\hat{N} - 1)s} \right) \quad (\text{Eq. 7.17})$$

The quantity  $\hat{N}$  corresponds to the number of platelets by stack ( $N$ ) corrected to introduce an upper limit for  $s/t_{MMT}$ :

$$\hat{N} = N + (1 - N) \frac{s}{t_{MMT}} \frac{\phi_f}{1 - \phi_f} \quad (\text{Eq. 7.18})$$

The theoretical elastic moduli calculated from both models are given in Table 7.7. For the calculations, the concentration of organoclay was set to 4%wt. and the proportion of intercalating agent in the organoclay was considered equal to 33.7%wt (K. Stoeffler et al., article submitted to *Polymer Engineering and Science*). The density of the inorganic clay particles was set to 2680kg/m<sup>3</sup>. The elastic modulus of montmorillonite was taken equal to 170GPa (B. Chen et J.R.G. Evans, 2006). In the case of the Halpin-Tsai model,

typical length of 150nm and thickness of 9.4Å were used for the montmorillonite platelets. For Brune et Bicerano model, the dimensions of the tactoids previously determined by TEM image analysis were used to describe the clay effective particles. The interlayer spacing,  $s$ , was calculated using basal spacings of 3.4nm for PNC4(M) and 4.4nm for all PNC4(C<sub>x</sub>) nanocomposites<sup>10</sup>.

Sample	Experimental		Theoretical	
	E <sub>c</sub> (injected samples) (MPa)	E <sub>c</sub> (films) (MPa)	E <sub>c</sub> Halpin-Tsai (MPa)	E <sub>c</sub> Brune (MPa)
M	262 +/- 6	162 +/- 5	262	262
PNC4(M)	328 +/- 14	192 +/- 9	1469	385
PNC4(C <sub>1</sub> )	341 +/- 17	242 +/- 7	1469	426
PNC4(C <sub>2</sub> )	404 +/- 13	334 +/- 14	1469	437
PNC4(C <sub>3</sub> )	367 +/- 14	236 +/- 7	1469	393

Table 7.7. Estimation of the elastic modulus according to the classical Halpin-Tsai model and to D.A. Brune and J. Bicerano model (2002).

Obviously, the classical Halpin-Tsai model does not allow the discrimination of the various nanocomposites formulations and largely overestimates the elastic modulus. On the other hand, Brune et Bicerano model correctly predicts the experimental trends in the films, with PNC4(C<sub>2</sub>) leading to the highest theoretical modulus, followed by PNC4(C<sub>1</sub>) and PNC4(C<sub>3</sub>). However, it should be mentioned that the model is very sensitive to the interlayer spacing value, and that a change in  $d_{001}$  from 4.4nm to 5.0nm for PNC4(C<sub>1</sub>)

<sup>10</sup> The basal spacings used for the calculations are based on the position of the diffraction peak as evaluated in XRD for the injected samples. Since PNC4(C<sub>1</sub>) nanocomposite does not exhibit any diffraction peak, TEM micrographs were used to estimate the interlayer distance. The photographs suggest that, in PNC4(C<sub>1</sub>), the interlayer distance in tactoids is similar as for the other compatibilized formulations. Therefore, the same basal distance of 4.4 nm was used for all compatibilized nanocomposites as a first approximation.

would result in the same elastic modulus as PNC4(C<sub>2</sub>). Despite the fact that experimental trends are correctly predicted, the model still overestimates the elastic modulus, probably because: i) there exists a substantial amount of micro-particles in the system which is not taken into account in the calculations and, ii) the model supposes a perfect bonding at the clay/polymer interface.

From Brune et Bicerano model, one of the main reasons susceptible to explain the larger elastic modulus in PNC4(C<sub>2</sub>) nanocomposite compared to PNC4(C<sub>1</sub>) is the higher apparent length of the effective particles, which compensates for the lower level of delamination. In addition, the model highlights the importance of the effective particle's modulus. As a matter of fact, montmorillonite single platelets are known to be flexible and therefore able to bend under mechanical stresses. M. Bousmina (2006) recently pointed out the fact that, unless the clay particles are perfectly aligned in the testing direction, a moderate degree of delamination (10-20 layers per stack) should be better than complete exfoliation in order to achieve efficient reinforcement in a flexible polymeric matrix. Our results tend to corroborate this hypothesis. As shown in Figure 7.8, the tactoids in PNC4(C<sub>1</sub>), which are constituted of 2-4 single platelets, present a curly aspect illustrating the flexibility of the clay layers. On the contrary, the tactoids in PNC4(C<sub>2</sub>), which comprise 4-6 platelets, are more extended. Thus, the high level of clay delamination observed in PNC4(C<sub>1</sub>) might contribute to the loss of reinforcing effect.

In addition to clay delamination level, various parameters, such as orientation of the clay particles or crystalline microstructure, can influence the mechanical properties. Let us first consider the case of orientation. A comparison of the properties determined in MD and TD directions for the film samples shows identical trends in both testing directions. Therefore, preferential orientation of the clay particles can not be responsible for the large improvement in mechanical properties observed for PNC4(C<sub>2</sub>) compared to other formulations. Concerning the crystalline microstructure, we have shown that PNC4(C<sub>1</sub>), PNC4(C<sub>2</sub>) and PNC4(C<sub>3</sub>) have respective crystal contents of 19.9%, 22.6% and 21.3%.

Although the higher crystal content in PNC4(C<sub>2</sub>) may contribute to the increase in elastic modulus, we do not believe that these variations are sufficient to explain the huge differences observed in mechanical properties.

Finally, in composites, the mechanical properties are also controlled by the quality of the interface between the filler and the matrix: to achieve an optimal reinforcement, a strong bonding at the filler/matrix interface is required. We have previously shown that, among the 3 compatibilizers selected, C<sub>2</sub> has the highest polar component for the surface energy, leading to the highest work of adhesion with the organoclay. Therefore, C<sub>2</sub> might induce the strongest coupling between clay and polymer, contributing to the important enhancement observed in mechanical properties. In addition, the strength of the clay/polymer interface in PNC(C<sub>2</sub>) series could be a factor for the drastic increase observed in elongation at break at high organoclay content. However, as of now, we do not have any explanation for the increased elongation at break observed for the uncompatibilized PNC(M) nanocomposites.

#### **7.4.6. Barrier properties**

The permeability of the various films is reported in Figure 7.19. As expected, O<sub>2</sub> permeation decreases with increasing clay content. Depending on the organoclay amount, O<sub>2</sub> permeation decreases by 8% to 23% in the uncompatibilized PNC(M) formulations. In the case of the compatibilized nanocomposites, the best barrier properties are again achieved for the PNC(C<sub>2</sub>) nanocomposites: at 4%wt. and 6%wt. organoclay, the O<sub>2</sub> permeation is respectively decreased by 47% and 45% compared to the pure LLDPE matrix. On the contrary, PNC(C<sub>1</sub>) and PNC(C<sub>3</sub>) nanocomposites exhibit limited enhancements: depending on the organoclay concentration, the reduction in O<sub>2</sub> permeation is comprised between 13% and 28% for PNC(C<sub>1</sub>) formulations and between 8% and 29% for PNC(C<sub>3</sub>) formulations. Then, as for the mechanical properties, the best improvements are not observed for the most exfoliated formulations.

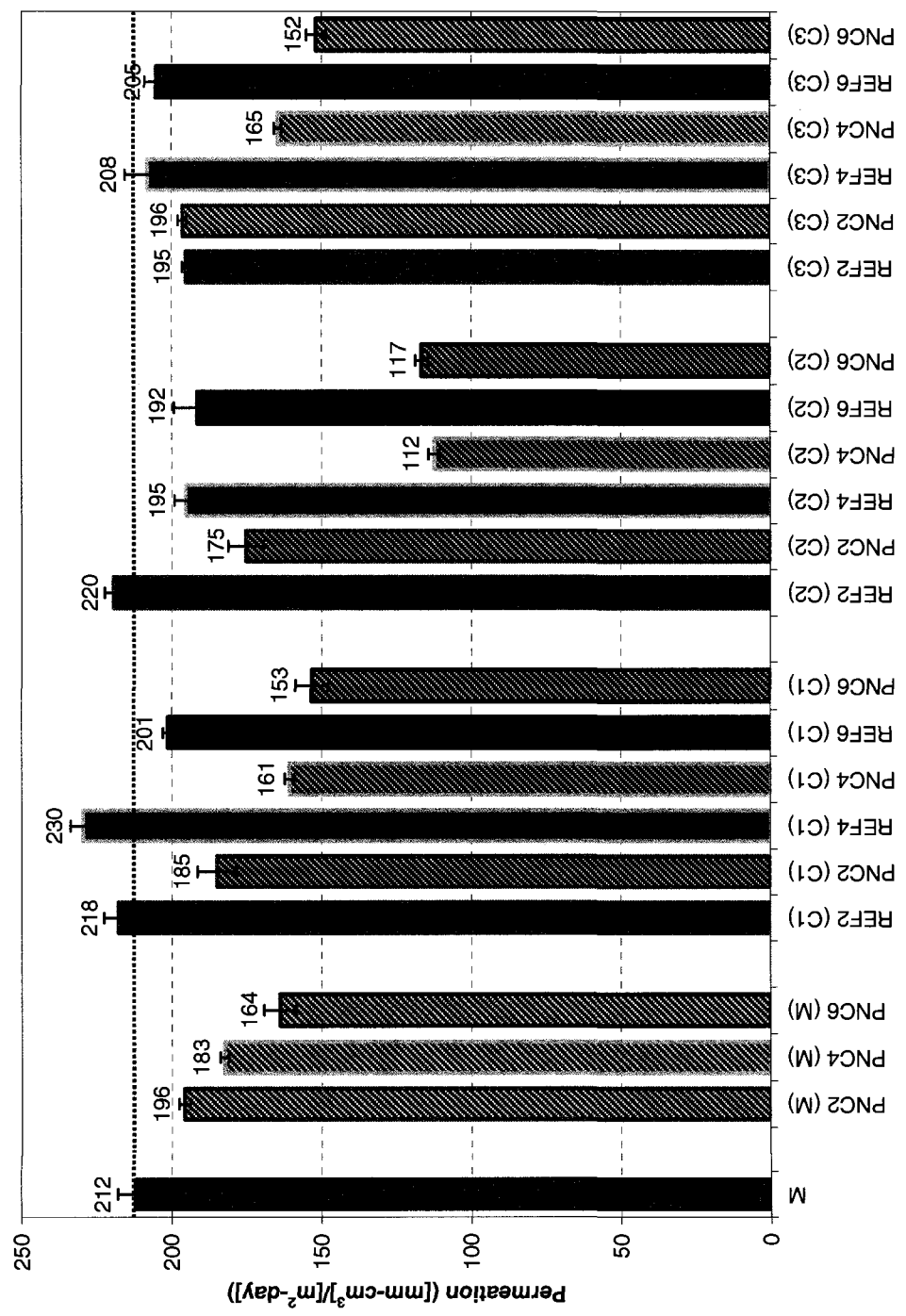


Figure 7.20. O<sub>2</sub> permeation (film samples, 23°C, 760mm Hg, 0% RH).

The increase in barrier properties expected in nanocomposites is linked to the delamination of the clay at a nanometric scale, increasing the tortuosity and length of the diffusion path. L.E. Nielsen (1967) proposed a model for the permeability of conventional composites containing sheet-like fillers. This model was recently modified by R.K. Bharadwaj (2001) to take into account the orientation of the particles. According to Bharadwaj, the permeability of a nanocomposite ( $P_c$ ) constituted of clay stacks of length  $L$  ( $L$  being also the length of the individual clay platelets) and thickness  $t$  is related to the permeability of the pure matrix ( $P_m$ ) by:

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 - \phi_f}{1 + \frac{L}{2t} \phi_f \frac{2}{3} \left( S + \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Eq. 7.19})$$

Where  $\Phi_f$  is the volume fraction of clay platelets and  $S$  is defined as an order parameter representing the orientation of the tactoids in the matrix:  $S=0$  for randomly dispersed tactoids,  $S=-1/2$  for tactoids aligned in the gas flow direction and  $S=1$  for tactoids aligned perpendicularly to gas flow direction (in this case, the model is equivalent to Nielsen model). Despite this model has been widely used for polymer nanocomposites, we believe that, similarly as in the Brune et Bicerano model previously used to describe the mechanical properties, the volume fraction of the clay should be corrected by the volume fraction of the effective particles ( $\Phi_p$ ) leading to the following expression:

$$\frac{P_c}{P_m} = \frac{1 - \phi_p}{1 + \frac{L}{2t} \phi_p \frac{2}{3} \left( S + \frac{1}{2} \right)} \quad (\text{Eq. 7.20})$$

With:

$$\phi_p = \phi_f \left[ 1 + \left( 1 - \frac{1}{N} \right) \frac{s}{t_{MMT}} \right] \quad (\text{Eq. 7.21})$$

Where  $N$  is the number of clay platelets per stack and  $s$  is the interlayer spacing between two individual platelets.

The theoretical relative permeabilities calculated from both models for an organoclay content of 4%wt. are given in Table 7.8. The order parameter,  $S$ , was set equal to 1 since

the analysis of clay dispersion has previously demonstrated that the particles were essentially parallel to the surface of the films.

Sample	$P/P_m$		
	Experimental	Bharadwaj	Bharadwaj, modified
M	1.00	1.00	1.00
PNC4(M)	0.86	0.97	0.89
PNC4(C <sub>1</sub> )	0.76	0.95	0.84
PNC4(C <sub>2</sub> )	0.53	0.95	0.83
PNC4(C <sub>3</sub> )	0.78	0.96	0.86

Table 7.8. Estimation of the relative permeability according to the model of R.K. Bharadwaj (2001) and to its modified version proposed in this work.

The classical Bharadwaj model overestimates the permeability of the nanocomposites, which has already been reported by S. Hotta et D.R. Paul (2004). It is interesting to note that the modified model correctly predicts the experimental trends, with PNC4(C<sub>2</sub>) leading to the highest barrier properties, followed by PNC4(C<sub>1</sub>) and PNC4(C<sub>3</sub>). From this model, the reason for the limited performance of the exfoliated PNC4(C<sub>1</sub>) nanocomposite is again the shorter length of the effective particles. As previously stated, it should be mentioned that the model is very sensitive to the interlayer spacing value, and that a change in  $d_{001}$  from 4.4nm to 5.0nm for PNC4(C<sub>1</sub>) would result in the same relative permeability as PNC4(C<sub>2</sub>). The curved structure of the clay in PNC(C<sub>1</sub>) nanocomposites could also be a negative point for the permeability. Despite the fact that the predictions of the modified model are in better agreement with the experimental values than the predictions of the Bharadwaj model, the permeability of the nanocomposites is generally underestimated, except in the case of PNC4(C<sub>2</sub>). The discrepancies observed could be linked to the facts that: i) the geometric parameters used to describe the tactoids have been determined for the injected samples, which present a

higher delamination degree than film samples (Figures 7.8 and 7.11), ii) the clay particles are not perfectly aligned perpendicularly to the gas flow direction and, iii) the presence of micro-particles in the composite is not considered in the calculations.

## 7.5. Conclusions

In this work, three coupling agents having different grafting contents and molecular weights were selected to prepare LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite nanocomposites with various extents of intercalation/exfoliation. The clay dispersion was carefully analyzed at the micrometric and nanometric levels. In the range of grafting contents used (0.8%wt. to 1.0%wt.), it was found that the coupling agents having intermediate molecular weights led to the highest exfoliation extents, while the coupling agent presenting the highest molecular weight led to a poor delamination of the clay platelets. In addition, it was noted that the coupling agent leading to the better delamination of the clay particles generated a more disordered structure, with clay tactoids having a curly aspect and a short average length.

The crystal content and the mechanical and barrier properties of the nanocomposites produced were analyzed in details:

- The addition of organoclay to pure LLDPE accelerates the crystallization, but does not increase the overall crystal content. On the contrary, the presence of organoclay in compatibilized blends does not significantly affect the crystallization parameters: the nucleating effect observed is mostly associated with the presence of the LLDPE-g-MAH coupling agent.
- As expected, the mechanical properties increase with increasing organoclay content. The compatibilized formulations exhibit drastic improvements in elastic modulus and, more surprisingly, in elongation at break. It was found that the best improvements are not necessarily achieved for the nanocomposites presenting the highest exfoliation extents. Theoretical modeling of the effect of clay particles



dimensions on the elastic modulus showed that the length of the tactoids plays an important role on the mechanical properties of polymer nanocomposites. In addition, as proposed by M. Bousmina (2006), a too high extent of delamination could result in a loss of reinforcement effect, due to the inherent flexibility of the clay platelets which was clearly observed by TEM.

- As expected, the permeability decreases with increasing organoclay content. The model proposed by R.K. Bharadwaj (2001) to estimate the relative permeability of polymer nanocomposites was modified to consider a volume fraction of effective clay particles. Again, theoretical modeling showed that the length of the tactoids is determinant for the permeability of polymer nanocomposites. In addition, the curved structure observed for the most delaminated formulation could have a negative effect on gas barrier properties.

The strength of the clay/polymer interface was estimated through surface energy measurements at room temperature. Although we are aware that the behavior of the materials could differ at the processing temperature, those preliminary results seem to show that the coupling agent presenting the highest work of adhesion organoclay/polymer is the one generating the best enhancements in macroscopic properties. Therefore, those results suggest that the quality of the clay/polymer interface contributes in a large proportion to the building of the macroscopic properties of polymer nanocomposites.

Concerning the theoretical models used to estimate the properties of the nanocomposites, it should be pointed out that those models only consider a dispersion of the clay at the nanometric scale, giving rise to an overestimation of the nanocomposites properties. In our opinion, hybrid models taking into account a distribution of micro-particles and nano-particles (tactoids and single exfoliated layers) should be developed in order to describe more efficiently the behavior of polymer nanocomposites. In addition, the classical models used hereby suppose a perfect bonding at the

filler/polymer interface, whereas the interphase region surrounding the clay particles is actually composed of a blend of organic intercalating agent and polymer.

## **7.6. Acknowledgements**

This work has been supported by the NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada). The authors are grateful to Nova Chemicals, Arkema and Polyram and who donated the polymeric materials. Karen Stoeffler especially thanks Jacques Beausoleil (École Polytechnique de Montréal, Canada) and Denis Simon (École des Mines d'Albi-Carneau, France) and for their assistance with extrusion process, and Jorge Uribe Calderon (McGill University, Canada) for his useful advices on surface energy measurements.

## CHAPITRE 8

### DISCUSSION GÉNÉRALE

#### 8.1. Contributions scientifiques

La première phase de ce travail de doctorat a consisté à développer des montmorillonites organophiles à haute stabilité thermique (+20°C à +70°C par rapport aux montmorillonites organophiles commerciales) à partir d'agents intercalants organiques présentant des structures chimiques variées :

- Une étude approfondie de la stabilité thermique de ces argiles organophiles a été présentée dans l'article 1 (Chapitre 5). Les mécanismes de dégradation thermique des agents intercalants ont été élucidés par TGA-MS, et les produits résultants ont été partiellement identifiés. À notre connaissance, de telles études avaient été précédemment menées uniquement pour des agents intercalants de type ammonium quaternaires ou phosphonium quaternaires. Dans nos travaux, nous couvrons également le cas des agents intercalants de type pyridinium et imidazolium. Les expériences effectuées ont permis de montrer que, dans certains cas, la dégradation thermique de l'agent intercalant a lieu bien avant le seuil de décomposition déterminé par l'analyse thermogravimétrique conventionnelle. C'est notamment le cas des argiles modifiées au moyen de cations alkyl pyridinium, qui libèrent des composés volatiles dès 220°C alors que leur température de dégradation à 5%wt. de perte de masse ( $T_{d5\%}$ ) est de 325°C. C'est aussi le cas de la montmorillonite commerciale Cloisite 20A ( $T_{d5\%} \approx 290^\circ\text{C}$ ), pour laquelle un dégagement de chlorométhane à partir de 200°C a été mis en évidence. Bien que la littérature concernant les nanocomposites de montmorillonite soit prolifique, les études concernant les produits de dégradation émis par les argiles organophiles sont peu courantes. Or, il a été largement montré que ces produits

peuvent migrer dans la matrice polymère lors de la mise en forme. Il apparaît donc essentiel de s'intéresser à la nature des produits de dégradation de l'agent intercalant, en particulier lorsque la toxicité du matériau produit peut affecter son application finale (cas particulier de l'emballage alimentaire).

- L'effet de la stabilité thermique de l'agent intercalant sur la qualité de la dispersion et les propriétés de nanocomposites à matrices PET (nécessitant des températures de mise en forme supérieures de l'ordre de 280°C à 300°C) a été mis en évidence dans l'article 1 (Chapitre 5). Dans le cas des argiles modifiées au moyen de cations alkyl pyridinium, la décomposition de l'agent intercalant pourrait résulter en une migration des chaînes alkyles hors de l'espace interfoliaire, provoquant un resserrement des feuillettes défavorable au processus d'intercalation. Pour les autres argiles organophiles considérées, l'effet de la décomposition thermique de l'agent intercalant sur la qualité de la dispersion s'avère cependant moins critique.
  
- L'effet de la structure chimique de l'agent intercalant sur la qualité de la dispersion de l'argile dans les matrices LLDPE et LLDPE/LLDPE-g-MAH en l'absence de décomposition thermique significative a été mis en évidence dans l'article 2 (Chapitre 6). Nous avons montré que dans ce type de matrices ne mettant en jeu aucune interaction spécifique avec l'agent intercalant, l'intercalation et/ou l'exfoliation ne sont possibles que lorsque l'argile organophile possède une distance interfoliaire supérieure à une distance interfoliaire critique. Expérimentalement, nous montrons que cette distance critique est de l'ordre de 20Å. Ce résultat est en bonne adéquation avec les travaux théoriques de M. Bousmina (2006) qui prédisent une distance interfoliaire critique de l'ordre de 35Å. Il est à noter que S. Hotta et D.R. Paul (2004) avaient déjà montré que dans les matrices de type LLDPE, les agents intercalants di-alkylés permettent d'obtenir une meilleure dispersion à l'échelle nanométrique que les agents intercalants

mono-alkylés. Cependant, leur étude se limitait aux cations organiques de type ammonium et l'aspect de la stabilité thermique n'était pas abordé.

- L'article 2 (Chapitre 6) montre également que, contrairement à l'opinion courante, la stabilité thermique inhérente des argiles organophiles n'a que peu d'influence sur la stabilité thermique des nanocomposites de LLDPE et de LLDPE/LLDPE-g-MAH. Ceci résulte du fait que ce type de matrices requiert des températures de mise en forme modérées (180°C - 230°C). Or, dans cette zone de températures, la dégradation thermique de l'agent intercalant demeure limitée. En l'absence de décomposition thermique significative de l'agent intercalant, la stabilité thermique des nanocomposites à matrice LLDPE est donc principalement contrôlée par la qualité de la dispersion de l'argile, les structures intercalées et exfoliées conduisant à une augmentation de stabilité thermique comprise entre 20°C et 40°C pour des taux de montmorillonite organophile aussi faibles que 2%wt.

La seconde partie de ce travail a consisté à étudier l'effet des caractéristiques du compatibilisant sur la dispersion et les propriétés de nanocomposites à matrice LLDPE/LLDPE-g-MAH (Chapitre 7) :

- Dans la zone de taux de greffage choisis (0.8 - 1.0%wt. -MAH), les meilleurs résultats en termes d'exfoliation ont été obtenus avec un compatibilisant de poids moléculaire intermédiaire (~ 125 000g/mol), rejoignant ainsi les travaux de M. Bousmina (2006). M. Bousmina (2006) recommande en effet l'utilisation de compatibilisants de poids moléculaire modéré afin d'obtenir un équilibre acceptable entre l'intercalation par diffusion du polymère dans l'espace interfoliaire et la délamination résultant des contraintes mécaniques appliquées. Il convient cependant de noter que, dans nos travaux, le compatibilisant conduisant au meilleur niveau d'exfoliation est également celui dont le poids moléculaire est

le plus proche de la matrice LLDPE (~ 100 000g/mol), ce qui pourrait entraîner une miscibilité accrue entre les deux composants.

- L'effet de la qualité de la dispersion de l'argile sur les propriétés mécaniques et barrières a été analysé. Alors qu'il est couramment accepté que les états les plus exfoliés conduisent aux meilleures propriétés macroscopiques, l'article 3 (Chapitre 7) montre que cette approche doit être nuancée. La longueur apparente des tactoïdes, la structure des feuillettes (ordonnée ou désordonnée) et la qualité de l'interface polymère/argile sont autant de paramètres susceptibles d'affecter les propriétés du nanocomposite. Nous avons tenté d'évaluer la qualité de l'interface polymère/argile en estimant la tension interfaciale polymère/argile au moyen de mesures d'angles de contact selon la méthode développée par M.R. Kamal et J.U. Calderon (2006). Il a été montré que le grade LLDPE-g-MAH présentant le travail d'adhésion avec l'argile le plus important conduit à l'obtention des nanocomposites présentant les propriétés mécaniques et barrières les plus élevées, et ce même si la dispersion des feuillettes n'est pas optimale. Ce résultat met en valeur l'importance de l'adhésion interfaciale entre la matrice et la charge.
  
- L'article 3 (Chapitre 7) montre que l'incorporation de quantités de montmorillonite organophile de l'ordre de 4%wt. à 6%wt. dans les matrices LLDPE/LLDPE-g-MAH permet de doubler le module en tension et l'élongation à la rupture des films nanocomposites obtenus, tout en diminuant de moitié la perméabilité à l'oxygène. D'un point de vue strictement économique, en considérant que les coûts respectifs de l'argile organophile, du compatibilisant LLDPE-g-MAH et de la matrice LLDPE sont de 12\$/kg, 6\$/kg et 1\$/kg, le coût des nanocomposites est estimé à 2.5\$/kg (excluant le procédé de mise en forme). Les nanocomposites LLDPE/LLDPE-g-MAH/montmorillonite élaborés sont donc économiquement viables, compte tenu des bénéfices engendrés par l'incorporation de l'argile.

## 8.2. Perspectives

Les perspectives ouvertes par ces travaux sont nombreuses. Tout d'abord, les montmorillonites à haute stabilité thermique développées au cours de ce projet peuvent constituer un point de départ solide pour le développement de nanocomposites basés sur des matrices thermoplastiques ou thermodurcissables nécessitant de hautes températures de mise en forme (polyéthylène téréphtalate, polyimides, etc.). Également, les techniques de modification organophile développées sont transposables à d'autres types de silicates lamellaires, naturels ou synthétiques.

Concernant les systèmes de type PE/PE-g-MAH ou PP/PP-g-MAH, et d'un point de vue fondamental, la compréhension des interactions entre le compatibilisant et l'argile paraît essentielle. Ainsi qu'expliqué au Chapitre 1, plusieurs hypothèses ont été avancées au cours des dernières années quant aux mécanismes de compatibilisation des systèmes polyoléfine/montmorillonite au moyen de polyoléfines greffées. M. Kato et al. (1997) ont proposé un mécanisme impliquant l'adsorption des greffons polaires du compatibilisant sur la surface hydrophile des feuillets d'argile. Cependant, si la montmorillonite contient effectivement des groupements hydroxyles susceptibles d'avoir des affinités avec les greffons polaires du compatibilisant, ceux-ci sont situés uniquement aux coins des feuillets. Il apparaît donc difficile d'expliquer l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire par cette seule hypothèse. M-J. Dumont et al. (2007) indiquent la possibilité d'une réaction entre les groupements hydroxyles situés aux coins des feuillets et les greffons de type anhydride maléique conduisant à la formation d'une liaison covalente. Finalement, L. Szazdi et al. (2005) ont mis en évidence par spectroscopie infra-rouge une possible réaction entre les groupements anhydride maléique du compatibilisant et les surfactants azotés comportant des atomes d'hydrogène labiles. En conclusion, les mécanismes menant à l'intercalation et à l'exfoliation dans les systèmes polyoléfine/montmorillonite compatibilisés à l'aide de polyoléfines greffées sont encore mal compris à ce jour. Pourtant, la connaissance de ces

mécanismes est indispensable si l'on veut formuler adéquatement des systèmes polyoléfine/montmorillonite possédant les propriétés macroscopiques escomptées.

De manière plus générale, il apparaît essentiel de développer des techniques permettant d'évaluer la qualité de l'interface polymère/argile, puisque nous avons montré qu'il s'agit d'un paramètre crucial conditionnant les propriétés des nanocomposites obtenus. La technique de mesures d'angles de contact, utilisée dans cette thèse, constitue une approche intéressante. Néanmoins, cette technique demeure macroscopique, et n'est pas nécessairement représentative des phénomènes observés à l'échelle nanométrique. De plus, les valeurs de tension de surface calculées dépendent étroitement de la température. Or, les mesures de tension de surface à haute température sont délicates, compte tenu du risque de dégradation thermique des matériaux associé aux longs temps de mesure. Afin d'évaluer les interactions à l'interface polymère/argile, il pourrait être intéressant de sonder la qualité de l'interface en microscopie à force atomique (AFM). Les dimensions nanométriques des feuillets individuels sont certes un facteur limitant, mais cette technique pourrait au moins être testée à l'interface entre la matrice et des agrégats d'argile micrométriques.

Finalement, l'application initialement visée dans le cadre de ce projet de recherche étant l'emballage alimentaire, il apparaît important d'évaluer la sécurité sanitaire des nanocomposites polymère/silicates lamellaires. À ce jour, cet aspect n'est que très peu abordé dans la littérature. L'utilisation de matrices et de charges individuellement approuvées par les organismes de réglementation tels que Santé Canada ou la Food and Drug Administration (FDA) ne garantit pas l'approbation du produit final. En particulier, la présence de composés néoformés et de migrants peut s'avérer incompatible avec les critères de sécurité imposés. La dégradation de l'agent intercalant utilisé comme traitement de surface dans les montmorillonites et le rejet de fragments organiques dans la matrice pendant les opérations de mise en forme ou pendant la vie de service peut constituer un obstacle à l'approbation du nanocomposite pour une



application de contact direct avec les aliments. Dans ce contexte, il est indispensable d'évaluer la sécurité sanitaire des nanocomposites polymère/silicates lamellaires destinés à l'emballage alimentaire (identification des risques, pré-validation au moyen de tests analytiques).

## CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

La recherche sur les nanocomposites polymère/silicates lamellaires connaît actuellement un essor important, en raison de l'amélioration des propriétés que peut apporter un faible taux de charges nanométriques.

Ce doctorat couvre la majorité des aspects reliés l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère, de la synthèse de l'agent intercalant aux propriétés macroscopiques des nanocomposites obtenus. L'accent a été mis sur la préparation de nanocomposites ayant pour matrices des résines largement utilisées dans l'emballage alimentaire, telles que le polyéthylène téréphtalate et le polyéthylène. Il a été montré que, pour les matrices LLDPE, il est possible d'améliorer significativement la rigidité et l'élongation à la rupture, tout en diminuant considérablement la perméabilité à l'oxygène. L'amélioration des propriétés dépend non seulement de l'état de dispersion de l'argile (intercalation/exfoliation, structures ordonnées/désordonnées), mais aussi de la qualité de l'interface polymère/argile. Or, il est actuellement difficile de prédire ou d'estimer quantitativement la force d'adhésion à l'interface entre la matrice et la charge.

La stabilité thermique des argiles organophiles utilisées pour la préparation des nanocomposites de montmorillonite étant considérée comme problématique, nous avons également développé une gamme de surfactants cationiques permettant d'obtenir des montmorillonites organophiles thermiquement stables aux températures de mise en forme usuelles (200°C - 300°C). Pour certaines des argiles organophiles développées, les produits de dégradation thermique ont été analysés et identifiés, dans un souci d'évaluation des produits de décomposition de l'agent intercalant susceptibles de migrer dans la matrice. Cet aspect demeure encore très peu abordé dans la littérature, malgré la fréquence des applications visant le domaine alimentaire.

Pour conclure, la recherche sur les nanocomposites à matrices polymères est prolifique. Les premières applications industrielles font leur apparition sur le marché depuis quelques années (secteur de l'automobile, industrie des sports et loisirs, etc.). Cependant, bien qu'il ait été montré que les nanocomposites offrent des propriétés macroscopiques intéressantes, de nombreux verrous doivent encore être levés au niveau fondamental afin de comprendre et de maîtriser la morphologie et les propriétés de ces systèmes. Pour cela, il est indispensable de passer par une caractérisation intensive des matériaux préparés, tant aux échelles nanoscopiques, microscopiques que macroscopiques, afin de déterminer les paramètres clés régissant leurs propriétés. Les travaux actuels montrent de plus que les procédés mécaniques actuels de mise en forme sont souvent insuffisants pour atteindre les niveaux de dispersion requis pour profiter pleinement du potentiel des nanoparticules : il apparaît donc également essentiel de travailler sur la chimie des systèmes étudiés, afin de maximiser les affinités entre la matrice et la charge.

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- Ajji, A., Denault, J., Cote, D., Bureau, M., & Trudel-Boucher, D. (2007). Polypropylene-clay nanocomposites fibers structure and performance. *International Polymer Processing*, 22(4), 368-374.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.
- Araujo, E. M., Barbosa, R., Morais, C. R. S., Soledade, L. E. B., Souza, A. G., & Vieira, M. Q. (2007). Effects of organoclays on the thermal processing of pe/clay nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90(3), 841-848.
- Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J., et al. (2004). Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3-11.
- Bartholmai, M., & Scharrel, B. (2004). Layered silicate polymer nanocomposites: new approach or illusion for fire retardancy? Investigations of the potentials and the tasks using a model system. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(7), 355-364.
- Bassett, D. C., & Olley, R. H. (1984). On the lamellar morphology of isotactic polypropylene spherulites. *Polymer*, 25(7), 935-943.
- Bharadwaj, R. K. (2001). Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites. *Macromolecules*, 34(26), 9189-9192.
- Bottino, F. A., Fabbri, E., Fragala, I. L., Malandrino, G., Orestano, A., Pilati, F., et al. (2003). Polystyrene-Clay Nanocomposites Prepared with Polymerizable Imidazolium Surfactants. *Macromolecular Rapid Communications*, 24(18), 1079-1084.

Bousmina, M. (2006). Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 39(12), 4259-4263.

Bousmina, M., Ait-Kadi, A., & Faisant, J. B. (1999). Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology*, 43(2), 415-433.

Brune, D. A., & Bicerano, J. (2002). Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 43(2), 369-387.

Calcagno, C. I. W., Mariani, C. M., Teixeira, S. R., & Mauler, R. S. (2007). The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer*, 48(4), 966-974.

Calderon, J. U., & Kamal, M. R. (2007). *Influence of surface energy on dispersion and flexural properties of PS/phosphonium organoclay nanocomposites*, Cincinnati, OH, United States.

Causier, A. (2006). Rapport de stage: Nanocomposites polyéthylène / montmorillonite. École Polytechnique de Montréal, Canada.

Chan, B. K. M., Chang, N.-H., & Grimmer, M. R. (1977). The synthesis and thermolysis of imidazole quaternary salts. *Australian Journal of Chemistry*, 30(9), 2005-2013.

Chen, B., & Evans, J. R. G. (2006). Elastic moduli of clay platelets. *Scripta Materialia*, 54(9), 1581-1585.

Chigwada, G., Wang, D., & Wilkie, C. A. (2006). Polystyrene nanocomposites based on quinolinium and pyridinium surfactants. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 848-855.

Comyn, J., Blackley, D. C., & Harding, L. M. (1993). Contact angles of liquids on films from emulsion adhesives, and correlation with the durability of adhesive bonds to polystyrene. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 13(3), 163-170.

Costache, M. C., Heidecker, M. J., Manias, E., & Wilkie, C. A. (2006). Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites by melt blending using thermally stable surfactants. *Polymers for Advanced Technologies*, 17(9-10), 764-771.

Davis, C. H., Mathias, L. J., Gilman, J. W., Schiraldi, D. A., Shields, J. R., Trulove, P., et al. (2002). Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(23), 2661-2666.

Davis, R. D., Gilman, J. W., Sutto, T. E., Callahan, J. H., Trulove, P. C., & De Long, H. C. (2004). Improved thermal stability of organically modified layered silicates. *Clays and Clay Minerals*, 52(2), 171-179.

Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., et al. (2001). Effect of melt processing conditions on the extent of exfoliation in organoclay-based nanocomposites. *Polymer*, 42(23), 9513-9522.

Deshmane, C., Yuan, Q., Perkins, R. S., & Misra, R. D. K. (2007). On striking variation in impact toughness of polyethylene-clay and polypropylene-clay nanocomposite systems: The effect of clay-polymer interaction. *Materials Science and Engineering A*, 458(1-2), 150-157.

Devaux, E., Bourbigot, S., & El Achari, A. (2002). Crystallization behavior of PA-6 clay nanocomposite hybrid. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(10), 2416-2423.

- Didier, G. (1972). *Gonflement cristallin des montmorillonites. Sa prévision.*, Université Claude Bernard, Lyon.
- Dong, J. Y., Wang, Z. M., Hong, H., & Chung, T. C. (2002). Synthesis of isotactic polypropylene containing a terminal Cl, OH, or NH<sub>2</sub> group via metallocene-mediated polymerization/chain transfer reaction. *Macromolecules*, 35(25), 9352-9359.
- Dumont, M. J., Reyna-Valencia, A., Emond, J. P., & Bousmina, M. (2007). Barrier properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(1), 618-625.
- Durmus, A., Woo, M., Kasgoz, A., Macosko, C. W., & Tsapatsis, M. (2007). Intercalated linear low density polyethylene (LLDPE)/clay nanocomposites prepared with oxidized polyethylene as a new type compatibilizer: Structural, mechanical and barrier properties. *European Polymer Journal*, 43(9), 3737-3749.
- Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2002). *Chimie et physico-chimie des polymères*. Paris: Dunod.
- Fornes, T. D., Yoon, P. J., Keskkula, H., & Paul, D. R. (2001). Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42(25), 9929-9940.
- Fornes, T. D., Yoon, P. J., & Paul, D. R. (2003). Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites. *Polymer*, 44(24), 7545-7556.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive forces at interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52.
- Galgali, G., Ramesh, C., & Lele, A. (2001). Rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites. *Macromolecules*, 34(4), 852-858.

- Ghasemi, H. (2006). École Polytechnique de Montréal, unpublished results.
- Gherardi, B. (1998). *Organisation multi-échelles et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique*. Université d'Orléans, Orléans, France.
- Glasstone, S. (1946). *Textbook of Physical Chemistry* (2nd edition ed.). Toronto, Canada: D. Van Nostrand.
- Gloaguen, J.-M., & Lefebvre, J.-M. (2007). Nanocomposites polymères / silicates en feuillets, *Techniques de l'Ingénieur*.
- Good, R. J. (1992). Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12), 1269-1302.
- Gopakumar, T. G., Lee, J. A., Kontopoulou, M., & Parent, J. S. (2002). Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites. *Polymer*, 43(20), 5483-5491.
- Greene-Kelly, R. (1957). *The Differential Thermal Characterization of Clays*. London: Mackenzie, R.C.
- Grim, R. E. (1953). *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill.
- Halpin, J. C., & Kardos, J. L. (1976). Halpin-Tsai Equations: A Review. *Polymer Engineering and Science*, 16(5), 344-352.
- Hasegawa, N., & Usuki, A. (2004). Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(1), 464-470.
- Helmy, A. K., Ferreiro, E. A., & de Bussetti, S. G. (1999). Surface area evaluation of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(1), 167.



Hotta, S., & Paul, D. R. (2004). Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays. *Polymer*, 45(22), 7639-7654.

Hudson, R. F. (1965). *Structure and Mechanisms in Organo-Phosphorus Chemistry*. New-York: Academic Press.

Jacquelot, E., Espuche, E., Gerard, J. F., Duchet, J., & Mazabraud, P. (2006). Morphology and gas barrier properties of polyethylene-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44(2), 431-440.

Jang, B. N., Costache, M., & Wilkie, C. A. (2005). The relationship between thermal degradation behavior of polymer and the fire retardancy of polymer/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(24), 10678-10687.

Kahr, G., & Madsen, F. T. (1995). Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9(5), 327.

Kamal, M. R., & Calderon, J. U. (2006). *Polystyrene/clay nanocomposites by melt intercalation*, Charlotte, NC, United States.

Kato, M., Usuki, A., & Okada, A. (1997). Synthesis of polypropylene oligomer-clay intercalation compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 66(9), 1781-1785.

Kim, M. H., Park, C. I., Choi, W. M., Lee, J. W., Lim, J. G., Park, O. O., et al. (2004). Synthesis and Material Properties of Syndiotactic Polystyrene/Organophilic Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(4), 2144-2150.

Kim, N. H., Malhotra, S. V., & Xanthos, M. (2006). Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96(1-3), 29-35.

Kurauchi, T., Okada, A., Nomura, T., Nishio, T., Saegusa, S., & Deguchi, R. (1991). *Nylon 6-clay hybrid. Synthesis, properties and application to automotive timing belt cover*, Detroit, MI, USA.

Le Pluart, L. (2002). *Nanocomposites époxyde/amine/montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, France.

Le Pluart, L., Duchet, J., Sautereau, H., & Gerard, J. F. (2003). Tailored interfaces in nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, 194, 155-160.

Lee, Y. H., Park, C. B., Sain, M., Kontopoulou, M., & Zheng, W. (2007). Effects of clay dispersion and content on the rheological, mechanical properties, and flame retardance of HDPE/ clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(4), 1993-1999.

Lertwimolnun, W., & Vergnes, B. (2006). Effect of processing conditions on the formation of polypropylene/organoclay nanocomposites in a twin screw extruder. *Polymer Engineering and Science*, 46(3), 314-323.

Li, J., Ton-That, M.-T., & Tsai, S.-J. (2006). PP-based nanocomposites with various intercalant types and intercalant coverages. *Polymer Engineering and Science*, 46(8), 1060-1068.

Liang, G., Xu, J., Bao, S., & Xu, W. (2004). Polyethylene/Maleic anhydride grafted polyethylene/organic-montmorillonite nanocomposites. I. Preparation, microstructure, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(6), 3974-3980.

Liu, X., & Wu, Q. (2001). PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation. *Polymer*, 42(25), 10013-10019.

- Lozano-Ramirez, T. (2002). *Caractérisation et modélisation de la dispersion de charges minérales dans une matrice polymère*. École Polytechnique de Montréal, Montréal, Canada.
- Manevitch, O. L., & Rutledge, G. C. (2004). Elastic Properties of a Single Lamella of Montmorillonite by Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(4), 1428-1435.
- Mc Atee, J. L. (1959). Inorganic-organic cation exchange on montmorillonite. *American Mineralogy*, 44, 1230-1236.
- Mc Crum, N. G., Buckley, C. P., & Bucknall, C. B. (1988). *Principles of Polymer Engineering*. New-York: Oxford University Press.
- McNeil, L. E., & Grimsditch, M. (1993). Elastic moduli of muscovite mica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(11), 1681-1690.
- Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., & Besco, S. (2006). Thermal behaviour of compatibilised polypropylene nanocomposite: Effect of processing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(4), 672-680.
- Moens, L., Blake, D. M., Rudnicki, D. L., & Hale, M. J. (2003). Advanced Thermal Storage Fluids for Solar Parabolic Trough Systems. *Journal of Solar Energy Engineering*, 125(1), 112-116.
- Morawiec, J., Pawlak, A., Slouf, M., Galeski, A., Piorkowska, E., & Krasnikowa, N. (2005). Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites. *European Polymer Journal*, 41(5), 1115-1122.
- Moreira, J. C., & Demarquette, N. R. (2001). Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(8), 1907-1920.

Mu, B., Wang, Q., Wang, H., & Jian, L. (2007). Nonisothermal crystallization kinetics of nylon 66/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 46(6), 1093-1104.

Nielsen, L. E. (1967). Models for the permeability of filled polymer systems. *J. Macromol. Sci., Part A* 1(5), 929-942.

Nowacki, R., Monasse, B., Piorkowska, E., Galeski, A., & Haudin, J. M. (2004). Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear. *Polymer*, 45(14), 4877-4892.

Osman, M. A., Ploetze, M., & Skrabal, P. (2004). Structure and properties of alkylammonium monolayers self-assembled on montmorillonite platelets. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(8), 2580-2588.

Osman, M. A., Rupp, J. E. P., & Suter, U. W. (2005). Gas permeation properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(12), 1298-1304.

Ou, C. F., Ho, M. T., & Lin, J. R. (2003). The nucleating effect of montmorillonite on crystallization of PET/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Polymer Research*, 10(2), 127-132.

Ouriques, H. R. C., Trindade, M. F. S., Conceicao, M. M., Prasad, S., Filho, P. F. A., & Souza, A. G. (2004). Kinetics of decomposition of alkylammonium salts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75(2), 569-576.

Parija, S., Nayak, S., & Jena, S. (2007). Linear low density polyethylene/clay nanocomposites: Influence of MAH-g-PE as compatibilizer loading on the physico-mechanical properties and crystallization characteristics. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 46(2), 183-189.

Patel, H. A., Somani, R. S., Bajaj, H. C., & Jasra, R. V. (2007). Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability. *Applied Clay Science*, 35(3-4), 194-200.

Pawley, A. R., Clark, S. M., & Chinnery, N. J. (2002). Equation of state measurements of chlorite, pyrophyllite, and talc. *American Mineralogist* 87(8-9), 1172-1182.

Perrin-Sarazin, F., Ton-That, M. T., Bureau, M. N., & Denault, J. (2005). Micro- and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 46(25), 11624-11634.

Picard, E., Gauthier, H., Gerard, J. F., & Espuche, E. (2007). Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 307(2), 364-376.

Piner, R. D., Xu, T. T., Fisher, F. T., Qiao, Y., & Ruoff, R. S. (2003). Atomic force microscopy study of clay nanoplatelets and their impurities. *Langmuir*, 19(19), 7995-8001.

Pozsgay, A., Frater, T., Papp, L., Sajo, I., & Pukanszky, B. (2002). *Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene*, Eger, Hungary, Hungary.

Sanchez-Valdes, S., Lopez-Quintanilla, M. L., Ramirez-Vargas, E., Medellin-Rodriguez, F. J., & Gutierrez-Rodriguez, J. M. (2006). Effect of ionomeric compatibilizer on clay dispersion in polyethylene/clay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(2), 128-136.

Shah, R. K., & Paul, D. R. (2006). Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. *Polymer*, 47(11), 4075-4084.

Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 28(11), 1539-1641.

Solomon, M. J., Almusallam, A. S., Seefeldt, K. F., Somwangthanaroj, A., & Varadan, P. (2001). Rheology of polypropylene/clay hybrid materials. *Macromolecules*, 34(6), 1864-1872.

Stoeffler, K., Lafleur, P. G., & Denault, J. (2005). *Influence of the organic intercalant on the thermal stability of organophilic nanoclays*. Paper presented at the 3rd Symposium on Polymer Nanocomposites Science and Technology, Boucherville, Québec, Canada.

Stoeffler, K., Lafleur, P. G., & Denault, J. (2006). *Thermal properties of polyethylene nanocomposites based on different organoclays*, Charlotte, NC, United States.

Stoeffler, K., Lafleur, P. G., & Denault, J. (2007). Article submitted to *Polymer Engineering and Science*.

Stoeffler, K., Lafleur, P. G., & Denault, J. (2007). *Polyethylene nanocomposites based on high thermal stability organoclays*, Cincinnati, OH, United States.

Swain, S. K., & Isayev, A. I. (2007). Effect of ultrasound on HDPE/clay nanocomposites: Rheology, structure and properties. *Polymer*, 48(1), 281-289.

Szazdi, L., Pukanszky Jr, B., Foldes, E., & Pukanszky, B. (2005). Possible mechanism of interaction among the components in MAPP modified layered silicate PP nanocomposites. *Polymer*, 46(19 SPEC ISS), 8001-8010.

Tanoue, S., Utracki, L. A., Garcia-Rejon, A., Tatibouet, J., & Kamal, M. R. (2005). Melt compounding of different grades polystyrene with organoclay. Part 3: mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 45(6), 827-837.

Theng, B. K. G. (1979). *Formation and properties of clay-polymer complexes*. Amsterdam: Elsevier.

Truss, R. W., & Lee, A. C. (2003). Yield behaviour of a melt-compounded polyethylene-intercalated montmorillonite nanocomposite. *Polymer International*, 52(11), 1790-1794.

Utracki, L. A. (2004). *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*: Rapra Technology.

Utracki, L. A., Sepehr, M., & Boccaleri, E. (2007). Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polymers for Advanced Technologies*, 18(1), 1-37.

Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (1997a). Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25), 7990-7999.

Vaia, R. A., & Giannelis, E. P. (1997b). Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates: Model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25), 8000-8009.

Vallot, C. (2005). Rapport de stage: Caractérisation thermique et rhéologique de polymères employés en vue des réaliser des nanocomposites polyéthylène/montmorillonite. École Polytechnique de Montréal, Canada.

Vanorio, T., Prasad, M., & Nur, A. (2003). Elastic properties of dry clay mineral aggregates, suspensions and sandstones. *Geophysical Journal International*, 155(1), 319-326.

Vaughan, M. T., & Guggenheim, S. (1986). Elasticity of muscovite and its relationship to crystal structure. *Journal of Geophysical Research*, B, 91(B5), 4657-4664.

Waché, R. (2004). *Formulation et caractérisation de polyéthylènes chargés avec des argiles. Propriétés barrière des nanocomposites obtenus*. Université de Bretagne Occidentale, France.

Wang, D., & Wilkie, C. A. (2003). A stibonium-modified clay and its polystyrene nanocomposite. *Polymer Degradation and Stability*, 82(2), 309-315.

Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Choi, Y. S., & Chung, I. J. (2001). Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(24), 9819-9826.

Wang, K. H., Choi, M. H., Koo, C. M., Xu, M., Chung, I. J., Jang, M. C., et al. (2002). Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite prepared by melt intercalation. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(14), 1454-1463.

Wang, K. H., Koo, C. M., & Chung, I. J. (2003). Physical properties of polyethylene/silicate nanocomposite blown films. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(8), 2131-2136.

Wang, M., Chung, T. C., Gilman, J. W., & Manias, E. (2003). Melt-processable syndiotactic polystyrene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 41(24), 3173-3187.

Wang, Y., Chen, F.-B., Li, Y.-C., & Wu, K.-C. (2004a). Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering*, 35(2), 111-124.

Wang, Y., Chen, F.-B., & Wu, K.-C. (2004b). Twin-screw extrusion compounding of polypropylene/oreanoclay nanocomposites modified by maleated polypropylenes. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(1), 100-112.



- Wang, Z., Wang, H., & Cates, M. E. (2001). *Geophysics*, 66.
- Wang, Z. M., Nakajima, H., Manias, E., & Chung, T. C. (2003). Exfoliated PP/Clay Nanocomposites Using Ammonium-Terminated PP as the Organic Modification for Montmorillonite. *Macromolecules*, 36(24), 8919-8922.
- Wu, S. (1971). Interfacial energetics and polymer adhesion. *31*(2).
- Xi, Y., Martens, W., He, H., & Frost, R. L. (2005). Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81(1), 91-97.
- Xie, W., Gao, Z., Pan, W. P., Hunter, D., Singh, A., & Vaia, R. (2001). Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chem. Mater.*, 13(9), 2979-2990.
- Xie, W., Xie, R., Pan, W. P., Hunter, D., Koene, B., Tan, L. S., et al. (2002). Thermal Stability of Quaternary Phosphonium Modified Montmorillonites. *Chem. Mater.*, 14(11), 4837-4845.
- Xu, W., Ge, M., & He, P. (2002). Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(5), 408-414.
- Yoon, P. J., Hunter, D. L., & Paul, D. R. (2003). Polycarbonate nanocomposites: Part 2. Degradation and color formation. *Polymer*, 44(18), 5341-5354.
- Zanetti, M., Bracco, P., & Costa, L. (2004). Thermal degradation behaviour of PE/clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 85(1), 657-665.
- Zhang, J., & Wilkie, C. A. (2003). Preparation and flammability properties of polyethylene-clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 80(1), 163-169.

Zhang, M., & Sundararaj, U. (2006). Thermal, rheological, and mechanical behaviors of LLDPE/PEMA/clay nanocomposites: Effect of interaction between polymer, compatibilizer, and nanofiller. *Macromolecular Materials and Engineering*, 291(6), 697-706.

Zhao, C., Feng, M., Gong, F., Qin, H., & Yang, M. (2004). Preparation and characterization of polyethylene-clay nanocomposites by using chlorosilane-modified clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(2), 676-680.

Zhao, Z., Tang, T., Qin, Y., & Huang, B. (2003). Effects of surfactant loadings on the dispersion of clays in maleated polypropylene. *Langmuir*, 19(18), 7157-7159.

Zhong, Y., Janes, D., Zheng, Y., Hetzer, M., & De Kee, D. (2007). Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. *Polymer Engineering and Science*, 47(7), 1101-1107.

Zhu, L., & Xanthos, M. (2004). Effects of process conditions and mixing protocols on structure of extruded polypropylene nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 93(4), 1891-1899.

zu Putlitz, B., Hentze, H.-P., Landfester, K., & Antonietti, M. (2000). New cationic surfactants with sulfonium headgroups. *Langmuir*, 16(7), 3214-3220.

**ANNEXE 1 : TABLEAUX COMPARATIFS (REVUE DE LITTÉRATURE)**

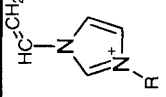
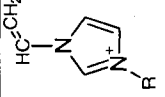
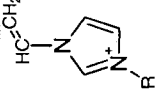
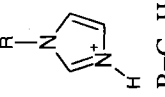
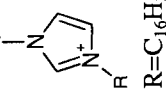
---

**A1.1. Stabilité thermique de différentes montmorillonites organophiles.**

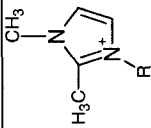
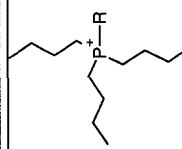
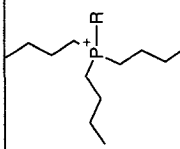
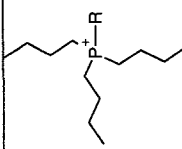
Surfactant		Montmorillonite organophile				
Sel	Cation	Anion	Taux d'échange (N <sub>2</sub> )	Décomposition (air)	d <sub>001</sub> (Å)	Référence
Triméthyl ammonium bromide	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{R} \end{array}$	Br <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> =251°C (10°C/min)	20.5	F.A. Bottino et al. (2003)
N,N-diméthyl dioctadécyl ammonium chloride ( <b>Cloisite 20A</b> )	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{R} \end{array}$ R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Cl <sup>-</sup>	~1 CEC	Td <sub>10%</sub> =303°C (10°C/min)	20.5	Z.M. Wang et al. (2003)
N,N-diméthyl dioctadécyl ammonium bromide	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{R} \end{array}$ R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Br <sup>-</sup>	0.94 CEC	Td <sub>5%</sub> =304°C (10°C/min)	25.0	R.D. Davis et al. (2004).
Diméthyl benzyl ammonium chloride ( <b>Cloisite 10A</b> )	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Cl <sup>-</sup>	~1 CEC	Td <sub>5%</sub> ≈230°C (10°C/min)	19.2	D. Wang et C.A. Wilkie (2002).
1-éthyl imidazolium bromide	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Br <sup>-</sup>	~2 CEC	Td <sub>5%</sub> ≈400°C (15°C/min)	12.6	N.H. Kim et al. (2006)
1-hexyl imidazolium chloride	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\   \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	Cl <sup>-</sup>	~2 CEC	Td <sub>5%</sub> ≈310°C (15°C/min)	14.1	N.H. Kim et al. (2006)

Sels d'ammonium

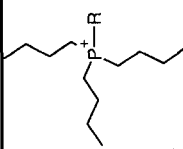
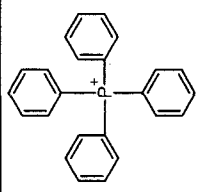
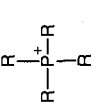
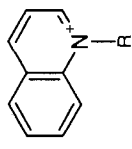
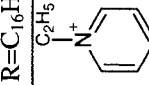
Sels d'imidazolium

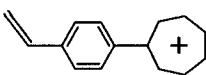
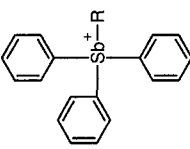
Surfactant		Montmorillonite organophile					
Sel	Cation	Anion	Taux d'échange	Décomposition (N <sub>2</sub> )	Décomposition (air)	d <sub>001</sub> (Å)	Référence
1-vinyl imidazolium bromide	$\text{HC}=\text{CH}_2$  $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Br <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> =423°C (10°C/min)	Td <sub>5%</sub> =364°C (10°C/min)	16.1	F.A. Bottino et al. (2003)
1-vinyl imidazolium bromide	$\text{HC}=\text{CH}_2$  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Br <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> =370°C (10°C/min)	Td <sub>5%</sub> =324°C (10°C/min)	18.0	F.A. Bottino et al. (2003)
1-vinyl imidazolium bromide	$\text{HC}=\text{CH}_2$  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Br <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> =354°C (10°C/min)	Td <sub>5%</sub> =323°C (10°C/min)	18.8	F.A. Bottino et al. (2003)
1-hexadécyl imidazolium iodide	$\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	I <sup>-</sup>	1.1 CEC	Td <sub>10%</sub> =382°C (10°C/min)	-	22.7	Z.M. Wang et al. (2003)
1,3-dihexadécyl imidazolium iodide	$\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	I <sup>-</sup>	0.76 CEC	Td <sub>10%</sub> =390°C (10°C/min)	-	22.7	Z.M. Wang et al. (2003)

Sels d'imidazolium

Surfactant		Montmorillonite organophile				
Sel	Cation	Anion	Taux d'échange (N <sub>2</sub> )	Décomposition (air)	d <sub>001</sub> (Å)	Référence
1,2-diméthyl imidazolium tétrafluoroborate	 $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{BF}_4^-$	0.88. CEC	Td <sub>5%</sub> =392°C (10°C/min)	18.2	R.D. Davis et al. (2002).
Hexadécyl tributyl phosphonium bromide	 $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{Br}^-$	-	Td <sub>5%</sub> ≈280°C (10°C/min)	24.0	M.H. Kim et al. (2003)
Tributyl dodécyl phosphonium bromide	 $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	$\text{Br}^-$	~1 CEC	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> =210°C (2°C/min)	18.2	W. Xie et al. (2002)
Tributyl hexadécyl phosphonium bromide	 $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{Br}^-$	~1 CEC	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> =193°C (2°C/min)	20.4	W. Xie et al. (2002)

Sels de phosphonium

Surfactant		Montmorillonite organophile				
Sel	Cation	Anion	Taux d'échange (N <sub>2</sub> )	Décomposition (air)	d <sub>001</sub> (Å)	Référence
Sels de phosphonium	Tributyl octadécyl phosphonium bromide	Br <sup>-</sup>	~1 CEC	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> =196°C (2°C/min)	21.8	W. Xie et al. (2002)
						
	R=C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>					
Sels de phosphonium	Tétraphényl phosphonium bromide	Br <sup>-</sup>	~1 CEC	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> =230°C (2°C/min)	18.8	W. Xie et al. (2002)
						
	R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>					
Divers	Tétraoctyl phosphonium bromide	Br <sup>-</sup>	~1 CEC	T <sub>onset</sub> <sup>a</sup> =226°C (2°C/min)	22.0	W. Xie et al. (2002)
						
	R=C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>					
Divers	Hexadécyl quinolinium bromide	Br <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> =350°C (20°C/min)	17.3	M.C. Costache et al. (2006)
						
Divers	N-éthyl tétrafluoroborate pyridinium	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	~2 CEC	Td <sub>5%</sub> =420°C (15°C/min)	12.9	M.H. Kim et al. (2006)
						

Surfactant		Montmorillonite organophile				
Sel	Cation	Anion	Taux d'échange (N <sub>2</sub> )	Décomposition (air)	d <sub>001</sub> (Å)	Référence
Styryl perchlorate		ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> ≈ 600°C (10°C/min)	16.0	J. Zhang et C.A. Wilkie (2003)
Divers Triphényl stibonium trifluorométhyl sulfonate		SO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	Td <sub>5%</sub> ≈ 275°C (10°C/min)	20.0	D. Wang et C.A. Wilkie (2003)

R=C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>

<sup>a</sup> Valeur déterminée à partir de la première dérivée des courbes de TGA.

Table A1.1. Influence de la nature du surfactant cationique sur la stabilité thermique et la distance interfoliaire des montmorillonites organophiles.



## **A1.2. Propriétés mécaniques en tension de différents nanocomposites polyoléfine/montmorillonite**

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Référence, Vitesse d'étirement
HDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	700	22.5	11.1	E.M. Araujo et al. (2007), 50mm/min.
HDPE	-	Na-MMT	95/0/5	800	21.6	9.7	
HDPE	-	2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT	95/0/5	800	19.5	9.1	
HDPE	-	3C <sub>1</sub> C <sub>16</sub> N(CI)-MMT	95/0/5	900	20.8	8.8	
HDPE	-	3C <sub>1</sub> C <sub>16</sub> N(Br)-MMT	95/0/5	1100	20.0	8.6	
HDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>16</sub> -N-MMT	95/0/5	900	21.0	8.9	
HDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	606	24	-	C. Deshmane et al. (2007), 5mm/min.
HDPE	-	Nanomer I44P (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	96/0/4	767	25	-	
HDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	177	18.6	-	Y.H. Lee et al. (2007), 100mm/min.
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	99/0/1	197	19.2	-	
HDPE	HDPE-g-MAH	-	50/50/0	213	20.8	-	
HDPE	HDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	49/50/1	270	22.2	-	
HDPE	HDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	47/50/3	278	22.5	-	
HDPE	HDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	45/50/5	295	23.6	-	
HDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	457	20.3	553	Y. Zhong et al. (2007), 12.5mm/min.
HDPE	HDPE-g-MAH	-	95/5/0	479	25.6	528	
HDPE	HDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/5/5	511	19.3	380	

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Référence, Vitesse d'étirement
HDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	183	-	-	T.G. Gopakumar et al. (2002), 10mm/min.
HDPE	-	Nanomer I.44PA (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/0/5	200	-	-	
-	HDPE-g-MAH	-	0/100/0	169	-	-	
-	HDPE-g-MAH	Nanomer I.44PA (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	0/97/3	207	-	-	
-	HDPE-g-MAH	Nanomer I.44PA (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	0/95/5	220	-	-	
-	HDPE-g-MAH	Nanomer I.44PA (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	0/90/10	258	-	-	
LLDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	~130	13.4	732	S. Parija et al. (2007), 100mm/min.
LLDPE	-	Nanomer I.30P (H <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	99/0/1	~130	15.3	690	
LLDPE	-	Nanomer I.30P (H <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	97/0/3	~150	19.3	644	
LLDPE	-	Nanomer I.30P (H <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/0/5	~120	18.6	591	
LLDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	109	8.5	623	M. Zhang et U. Sundararaj (2006), 50mm/min.
LLDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	98/0/2	118	8.7	568	
LLDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/0/5	139	9.1	540	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	-	85/15/0	109	8.5	729	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	83/15/2	120	9.0	800	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	80/15/5	150	9.4	920	

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	Référence, Vitesse d'éirement
LLDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	190	11.8	>400	S. Hotta et D.R. Paul (2004), 50mm/min.
LLDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =1%wt.	272	15.0	>400	
LLDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =3%wt.	329	15.8	>400	
LLDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =5%wt.	413	15.1	>400	
LLDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =7%wt.	435	15.3	>400	
-	LLDPE-g-MAH	-	0/100/0	153	11.3	>400	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =1%wt.	265	15.3	>400	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[LLDPE-g-MAH]/[org-MMT] <sup>b</sup> =1	342	15.8	>400	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =3%wt.	480	17.5	>400	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[LLDPE-g-MAH]/[org-MMT] <sup>b</sup> =1	473	18.3	>400	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>b</sup> =5%wt.	425	18.3	276	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[LLDPE-g-MAH]/[org-MMT] <sup>b</sup> =2	64	9.9	1045	A. Durmus et al. (2007), 5mm/min.
LLDPE	PE-g-OH (M <sub>w</sub> ≈5000g/mol)	-	100/0/0 (%wt.)	114-	12.7-	547-	
-	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A	85/15/5	193	13.0	940	
-	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	0/100/0 (%wt.)	~260	~10.5	~900	
-	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A	[org-MMT] <sup>b</sup> =0.5%vol.	~300	~12	~800	
-	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	[org-MMT] <sup>b</sup> =1%vol.	~325	~12.5	~750	
-	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A	[org-MMT] <sup>b</sup> =3%vol.	~400	~14	~700	
-	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	[org-MMT] <sup>b</sup> =5%vol.	~440	~15	~600	
-	LLDPE-g-MAH	Cloisite 20A	-	-	-	-	
-	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	-	-	-	-	

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	E (MPa)	$\sigma$ (MPa)	$\epsilon$ (%)	Référence, Vitesse d'étirement
LDPE	-	-	100/0/0 (%wt.)	75	-	289	Y. Zhong et al. (2007), 12.5mm/min.
LDPE	LDPE-g-MAH	-	95/5/0	73	-	225	
LDPE	LDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/5/5	100	-	231	
PP	-	-	100/0/0 (%wt.)	690	20.0	-	Y. Wang et al. (2004-b), 5mm/min.
PP	PP-g-MAH	Nanomer I.30P (H <sub>3</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	80/15/5	912-1154	22.0-28.3	-	
PP	-	-	100/0/0 (%wt.)	540	33	-	C. Deshmane et al. (2007), 5mm/min.
PP	-	Nanomer I.44P (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	96/0/4	830	38	-	

<sup>a</sup> Les abréviations utilisées correspondent à la structure du cation organique : H= hydrogène; C<sub>x</sub>= chaîne alkyle comportant x atomes de carbone; B= groupe benzyl; N= ammonium; MMT=montmorillonite.

<sup>b</sup> [MMT]= concentration en montmorillonite (contenu inorganique); [org-MMT]= concentration en montmorillonite organophile (incluant l'agent intercalant).

Table A1.2. Module (E), contrainte seuil ( $\sigma$ ) et déformation à la rupture ( $\epsilon$ ) de nanocomposites à matrices HDPE, LLDPE, LDPE et PP testés en tension uniaxiale.

**A1.3. Perméabilité à l'oxygène de différents nanocomposites polyoléfine/montmorillonite**

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	Perméabilité relative ( $P/P_m$ ) <sup>b</sup>	Référence
HDPE	HDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/5/5 (%wt.)	3.62	Y. Zhong et al. (2007).
HDPE	-	Nanofil 15 (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/0/5 (%wt.)	1.65	E. Picard et al. (2007)
HDPE	HDPE-g-MAH	Nanofil 15 (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	75/20/5	1.00	
HDPE	HDPE-g-MAH	Nanofil 804 (2C <sub>1</sub> OH-C <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	75/20/5	0.94	
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	97.5/0/2.5 (%wt.)	1.00	S.K. Swain et al. (2007)
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/-/5	1.01	A.I. Isayev (2007)
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/0/10	1.05	
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	97.5/0/2.5 (ultra-sons)	0.92	
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	95/0/5 (ultra-sons)	0.94	
HDPE	-	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/0/10 (ultra-sons)	0.97	
PE	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	74/20/6 (%wt.)	0.72	E. Jacquilot et al. (2006).
PE	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	69/20/11	0.70	
PE	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	67/20/13	0.68	
PE	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	61/20/19	0.65	

Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	Perméabilité relative ( $P/P_m$ ) <sup>b</sup>	Référence
HDPE	-	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>c</sup> =2.8%vol.	0.69	M.A. Osman et al. (2005)
HDPE	PE-g-MAH (1.7%wt.)	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>c</sup> =2.8%vol.	0.61	
HDPE	PE-bloc-poly(éthylène glycol) (1.7%wt.)	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>c</sup> =2.8%vol.	0.57	
HDPE	Poly(éthylène-co-vinyl alcool) (1.7%wt.)	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>c</sup> =2.8%vol.	0.67	
HDPE	Poly(éthylène-co-acide méthacrylique) (1.7%wt.)	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT	[MMT] <sup>c</sup> =2.8%vol.	0.59	
LDPE	LDPE-g-MAH	Cloisite 20A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT)	90/5/5 (%wt.)	0.91	Y. Zhong et al. (2007).
LDPE-g-MAH	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	74/20/6 (%wt.)	0.91	E. Jacquelot et al. (2006).
LDPE-g-MAH	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	69/20/11	0.76	
LDPE-g-MAH	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	67/20/13	0.73	
LDPE-g-MAH	HDPE-g-MAH	Nanofil 919 (2C <sub>1</sub> -BC <sub>1</sub> -C <sub>18</sub> -N-MMT)	61/20/19	0.62	
LDPE	-	Cloisite 6A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> OH-N-MMT)	99/0/1 (%wt.)	0.79	
LDPE	-	Cloisite 6A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> OH-N-MMT)	97/0/3	0.69-0.84	R. Shah et D.R. Paul (2006).
-	Ionomère sodique de poly(éthylène-co-acide méthacrylique)	Cloisite 6A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> OH-N-MMT)	0/99/1	0.83	
-	Ionomère sodique de poly(éthylène-co-acide méthacrylique)	Cloisite 6A (2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> OH-N-MMT)	0/97/3	0.60-0.63	



Matrice	Agent couplant	Argile organophile <sup>a</sup>	Concentrations	Perméabilité relative ( $P/P_m$ ) <sup>b</sup>	Référence
LLDPE	-	Cloisite 20A	95/0/5 (%wt.)	0.85	A. Durmus et al. (2007).
LLDPE	PE-g-OH ( $M_w \approx 5000$ g/mol)	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT Cloisite 20A	85/15/5	0.45-0.54	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT Cloisite 20A	84/12/4 (%wt.)	0.64	S. Sanchez-Valdes et al. (2006).
LLDPE	Ionomère de zinc de poly(éthylène-co-acide méthacrylique)	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	92/6/2	0.79	
LLDPE	Ionomère de zinc de poly(éthylène-co-acide méthacrylique)	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	82/18/6	0.66	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	98.3/1.7/0.8 (%wt.)	0.86	S. Hotta et D.R. Paul. (2004)
LLDPE	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	94.8/5.2/2.5	0.80	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	91.0/9.0/4.6	0.65	
LLDPE	LLDPE-g-MAH	(2C <sub>1</sub> -2C <sub>18</sub> -N-MMT) Cloisite 20A	86.1/13.1/6.9	0.58	

<sup>a</sup> Les abréviations utilisées correspondent à la structure du cation organique : H= hydrogène; C<sub>x</sub>= chaîne alkyle comportant x atomes de carbone; B= groupe benzyl; OH= groupe hydroxyle; N= ammonium; MMT= montmorillonite.

<sup>b</sup> La perméabilité relative est calculée par rapport à la matrice seule (l'addition de l'agent couplant n'est pas prise en compte).

<sup>c</sup> [MMT]= concentration en montmorillonite (contenu inorganique).

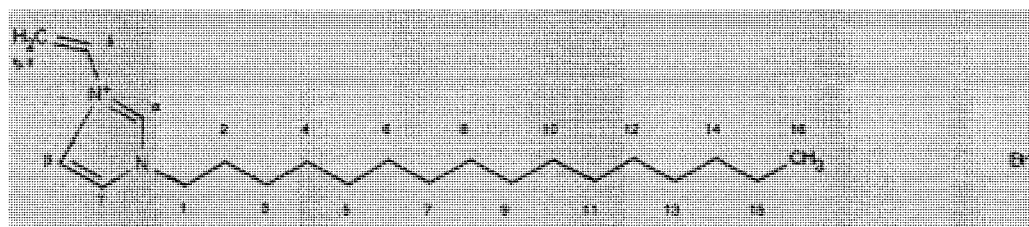
Tableau A1.3. Perméabilité à l'oxygène de nanocomposites à matrices HDPE, LLDPE ou LDPE.

## ANNEXE 2 : CARACTÉRISATION DES SELS D'IMIDAZOLIUM SYNTHÉTISÉS

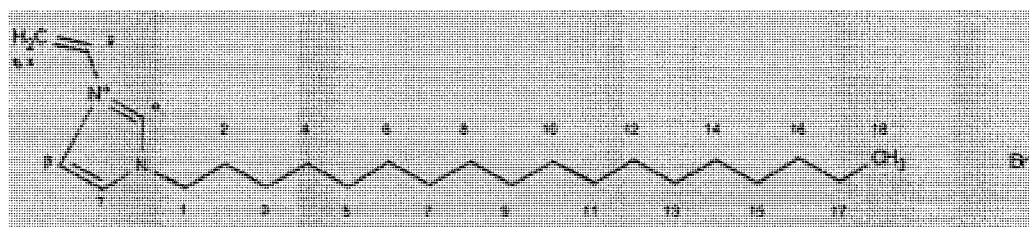
### A2.1. Bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium

#### A2.1.1. Structure chimique des composés

La structure chimique des sels de 1-vinyl alkyl imidazolium à synthétiser est donnée à la Figure A2.1.



a)



b)

Figure A2.1. Structure chimique des sels de 1-vinyl alkyl imidazolium : a) VC<sub>16</sub>ImBr ; b) VC<sub>18</sub>ImBr.

#### A2.1.2. Analyse élémentaire

La composition des produits de synthèse VC<sub>16</sub>ImBr et VC<sub>18</sub>ImBr a été évaluée par analyse élémentaire au moyen d'un appareil Fisons Instruments SPA (modèle EA1108) de l'Université de Montréal. Les résultats, présentés au Tableau A2.1, montrent une

bonne adéquation entre la composition théorique et la composition réelle des produits de synthèse.

<b>VC<sub>16</sub>ImBr</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>
Composition théorique (%)	7.01	63.14	9.84
Composition réelle (%)	6.25	61.40	10.79
Erreur relative (%)	10.84	2.76	-9.65

<b>VC<sub>18</sub>ImBr</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>
Composition théorique (%)	6.55	64.62	10.14
Composition réelle (%)	5.55	63.08	10.91
Erreur relative (%)	15.27	2.38	-7.59

Tableau A2.1. Analyse élémentaire des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium.

### A2.1.3. Résonance magnétique nucléaire du proton (<sup>1</sup>H RMN)

Les produits de synthèse VC<sub>16</sub>ImBr et VC<sub>18</sub>ImBr ont été analysés en <sup>1</sup>H RMN au moyen d'un appareil Bruker AV500 500MHz de l'Université de Montréal. Le solvant utilisé était le diméthyl sulfoxyde (DMSO).

Une bonne adéquation est observée entre la structure théorique des composés attendus et celle des produits de synthèse (Tableau A2.2<sup>11</sup>). Le spectre du composé de synthèse VC<sub>18</sub>ImBr ayant cependant révélé la présence de traces (<6%) de bromo-octadécane résiduel (triplet à 3.5ppm), ce produit a subi un lavage supplémentaire à l'acétate d'éthyle avant d'être utilisé.

<sup>11</sup> Les spectres <sup>1</sup>H RMN peuvent être retrouvés dans les travaux de K. Stoeffler et al. (2005).

<b>VC<sub>16</sub>ImBr</b>			
<b>Proton résonnant</b>	<b>Nombre de protons</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>	<b>Intensité</b>
H <sub>1</sub>	2	4.14 (t)	2.05
H <sub>2</sub>	2	1.76 (m)	1.95
H <sub>3</sub> - H <sub>15</sub>	26	1.11 - 1.26 (m)	29.08
H <sub>16</sub>	3	0.78 (t)	3.04
H <sub>α</sub>	1	9.34 (s)	1.00 (REF)
H <sub>β</sub>	1	8.02 (s)	1.01
H <sub>γ</sub>	1	7.76 (s)	1.02
H <sub>δ</sub>	1	7.19 (dd)	0.87
H <sub>η</sub>	1	5.86 (dd)	0.90
H <sub>ε</sub>	1	5.38 (dd)	0.97

<b>VC<sub>18</sub>ImBr</b>			
<b>Proton résonnant</b>	<b>Nombre de protons</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>	<b>Intensité</b>
H <sub>1</sub>	2	4.21 (t)	2.01
H <sub>2</sub>	2	1.82 (m)	1.98
H <sub>3</sub> - H <sub>17</sub>	30	1.15 - 1.39 (m)	34.02
H <sub>18</sub>	3	0.84 (t)	3.42
H <sub>α</sub>	1	9.66 (s)	1.00 (REF)
H <sub>β</sub>	1	8.25 (s)	1.00
H <sub>γ</sub>	1	7.98 (s)	1.00
H <sub>δ</sub>	1	7.33 (dd)	1.00
H <sub>η</sub>	1	5.99 (dd)	1.00
H <sub>ε</sub>	1	5.41 (dd)	1.00

Tableau A2.2. <sup>1</sup>H RMN des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium.

#### A2.1.4. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus sur un appareil Waters Micromass ZQ electrospray (mode : ion positif). Le solvant utilisé était l'éthanol. Les résultats confirment l'obtention des cations attendus en proportions majoritaires.

	<b>Cation</b>	<b>Masse (uma)</b>	<b>Concentration molaire (%)</b>
<b>VC<sub>16</sub>ImBr</b>	VC <sub>16</sub> Im <sup>+</sup>	319.5	74
<b>VC<sub>18</sub>ImBr</b>	VC <sub>18</sub> Im <sup>+</sup>	347.6	87

Tableau A2.3. Spectroscopie de masse des bromures de 1-vinyl alkyl imidazolium.

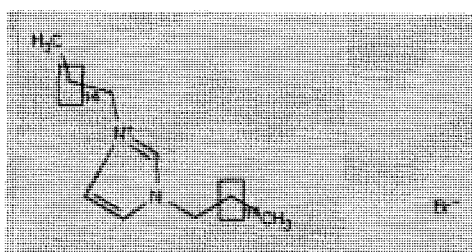
#### A2.1.5. Conclusions

L'ensemble des analyses effectuées permet de confirmer que les produits synthétisés sont les bromures de 1-vinyl hexadécyl imidazolium et de 1-vinyl octadécyl imidazolium.

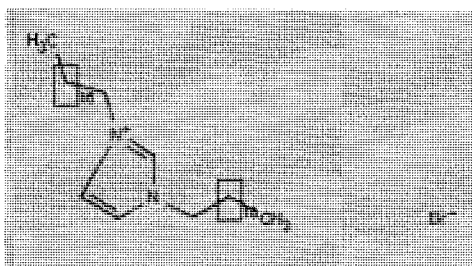
## A2.2. Bromures de dialkyl imidazolium

### A2.2.1. Structure chimique des composés

La structure chimique des sels de dialkyl imidazolium à synthétiser est donnée à la Figure A2.2.



a)



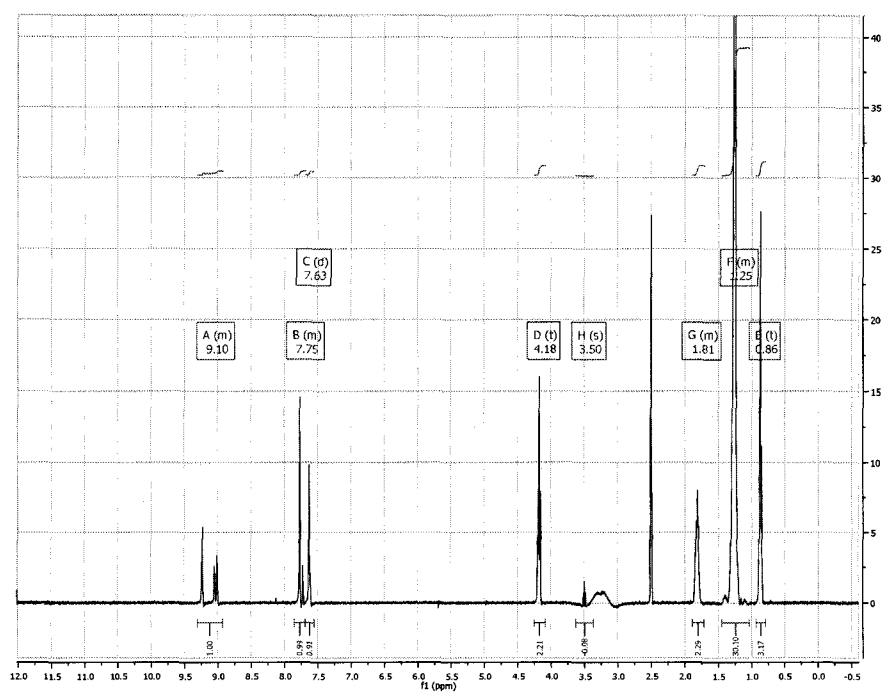
b)

Figure A2.2. Structure chimique des sels de 1-vinyl alkyl imidazolium : a)  $2C_{16}ImBr$  ; b)  $2C_{18}ImBr$ .

### A2.2.2. Résonance magnétique nucléaire du proton ( $^1H$ RMN)

Les produits de synthèse  $2C_{16}ImBr$  et  $2C_{18}ImBr$  ont été analysés en  $^1H$  RMN au moyen d'un appareil Bruker AV500 500MHz de l'Université de Montréal. Le solvant utilisé était le diméthyl sulfoxyde (DMSO). Les spectres obtenus pour les produits synthétisés à partir de la méthode 1 (cf. Chapitre 3) sont donnés à la Figure A2.3.

a)



b)

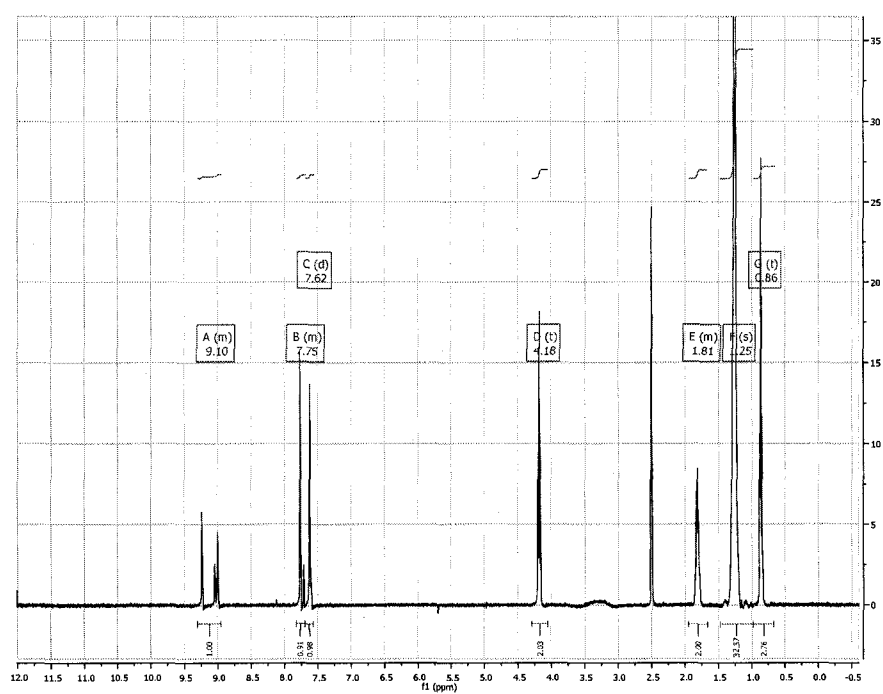


Figure A2.3. Spectres <sup>1</sup>H RMN des bromures de dialkyl imidazolium : a) 2C<sub>16</sub>ImBr; b) 2C<sub>18</sub>ImBr.

L'analyse quantitative de ces spectres (Tableau A2.4) montre que les produits synthétisés sont constitués d'un mélange de composés monoalkylés et de composés dialkylés. En se basant sur le nombre de protons correspondants aux atomes d'hydrogène en positions 3 à 15 et 3 à 17, il est possible de déterminer que les proportions de composés monoalkylés et de composés dialkylés dans les produits de synthèse  $2C_{16}ImBr$  et  $2C_{18}ImBr$  sont respectivement de l'ordre de 84/16 %mol. et 90/10%mol. Ceci signifie que les composés monoalkylés sont majoritaires.

<b><math>2C_{16}ImBr</math></b>			
<b>Proton résonnant</b>	<b>Nombre de protons</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>	<b>Intensité</b>
H <sub>1</sub>	4	4.18 (t)	2.21
H <sub>2</sub>	4	1.81 (m)	2.29
H <sub>3</sub> - H <sub>15</sub>	52	1.25 (m)	30.10
H <sub>16</sub>	6	0.86 (t)	3.17
H <sub>Ar</sub>	1	9.10 (m)	1.00 (REF)
H <sub>Ar</sub>	1	7.75 (m)	0.99
H <sub>Ar</sub>	1	7.63 (d)	0.91

<b><math>2C_{18}ImBr</math></b>			
<b>Proton résonnant</b>	<b>Nombre de protons</b>	<b>Déplacement chimique (ppm)</b>	<b>Intensité</b>
H <sub>1</sub>	4	4.18 (t)	2.76
H <sub>2</sub>	4	1.81 (m)	2.00
H <sub>3</sub> - H <sub>17</sub>	60	1.25 (m)	32.57
H <sub>18</sub>	6	0.86 (t)	3.17
H <sub>Ar</sub>	1	9.10 (m)	1.00 (REF)
H <sub>Ar</sub>	1	7.75 (m)	0.91
H <sub>Ar</sub>	1	7.62 (d)	0.98

Tableau A2.4. <sup>1</sup>H RMN des bromures de dialkyl imidazolium.



### A2.2.2. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse, obtenus sur un appareil Waters Micromass ZQ electrospray (mode : ion positif), confirment les résultats précédents (Tableau A2.5). Il est à noter que normalement, la spectroscopie de masse n'est pas quantitative. Cependant, nous avons observé que les pourcentages molaires calculés au moyen de la spectroscopie de masse dans le cas des produits synthétisés par la méthode 1 (cf. Chapitre 3) sont très proches des résultats issus de la  $^1\text{H}$  RMN. Ceci est lié au fait que le procédé d'ionisation par nébulisation produit peu de fragments : la majorité des fragments correspondent donc à l'ion de base, et dans ce cas, la spectroscopie de masse peut être considérée comme quantitative.

Les résultats de spectroscopie de masse montrent que le taux de dialkylation augmente avec le temps de réaction. Cependant, même après 96h, la réaction demeure incomplète.

<b>2C<sub>16</sub>ImBr</b>				
<b>Méthode de synthèse</b>	<b>Temps réaction (h)</b>	<b>Cation</b>	<b>Masse</b>	<b>Concentration molaire (%)</b>
1	48	C <sub>16</sub> Im <sup>+</sup>	293.6	90
		<b>2C<sub>16</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>517.9</b>	<b>10</b>
2	48	C <sub>16</sub> Im <sup>+</sup>	293.6	88
		<b>2C<sub>16</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>517.9</b>	<b>12</b>
2	64	C <sub>16</sub> Im <sup>+</sup>	293.6	64
		<b>2C<sub>16</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>517.9</b>	<b>36</b>
2	96	C <sub>16</sub> Im <sup>+</sup>	293.6	43
		<b>2C<sub>16</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>517.9</b>	<b>57</b>

Tableau A2.5. Spectroscopie de masse des bromures de dialkyl imidazolium.

<b>2C<sub>18</sub>ImBr</b>				
<b>Méthode de synthèse</b>	<b>Temps réaction (h)</b>	<b>Cation</b>	<b>Masse</b>	<b>Concentration molaire (%)</b>
1	48	C <sub>18</sub> Im <sup>+</sup>	321.6	90
		<b>2C<sub>18</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>574.1</b>	<b>10</b>
2	48	C <sub>18</sub> Im <sup>+</sup>	321.6	88
		<b>2C<sub>18</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>574.1</b>	<b>12</b>
2	96	C <sub>18</sub> Im <sup>+</sup>	321.6	88
		<b>2C<sub>18</sub>Im<sup>+</sup></b>	<b>574.1</b>	<b>36</b>

Tableau A2.5. Spectroscopie de masse des bromures de dialkyl imidazolium (suite).

## ANNEXE 3 : CARACTÉRISATION RHÉOLOGIQUE DES POLYMÈRES

### A3.1. Évaluation de la stabilité thermique

La stabilité thermique des polymères a été évaluée à l'aide d'un rhéomètre CSM Bohlin (plaques parallèles 25mm). Les paramètres rhéologiques ont été suivis en fonction du temps à une température de 200°C et une fréquence de sollicitation de 1Hz. Les essais ont été effectués sous atmosphère inerte.

Les résultats sont présentés à la Figure A3.1 et au Tableau A3.1. À noter qu'il n'a pas été possible de stabiliser les résines Optim E121, E142 et E143 avec des concentrations de stabilisant thermique inférieures à 1%wt.

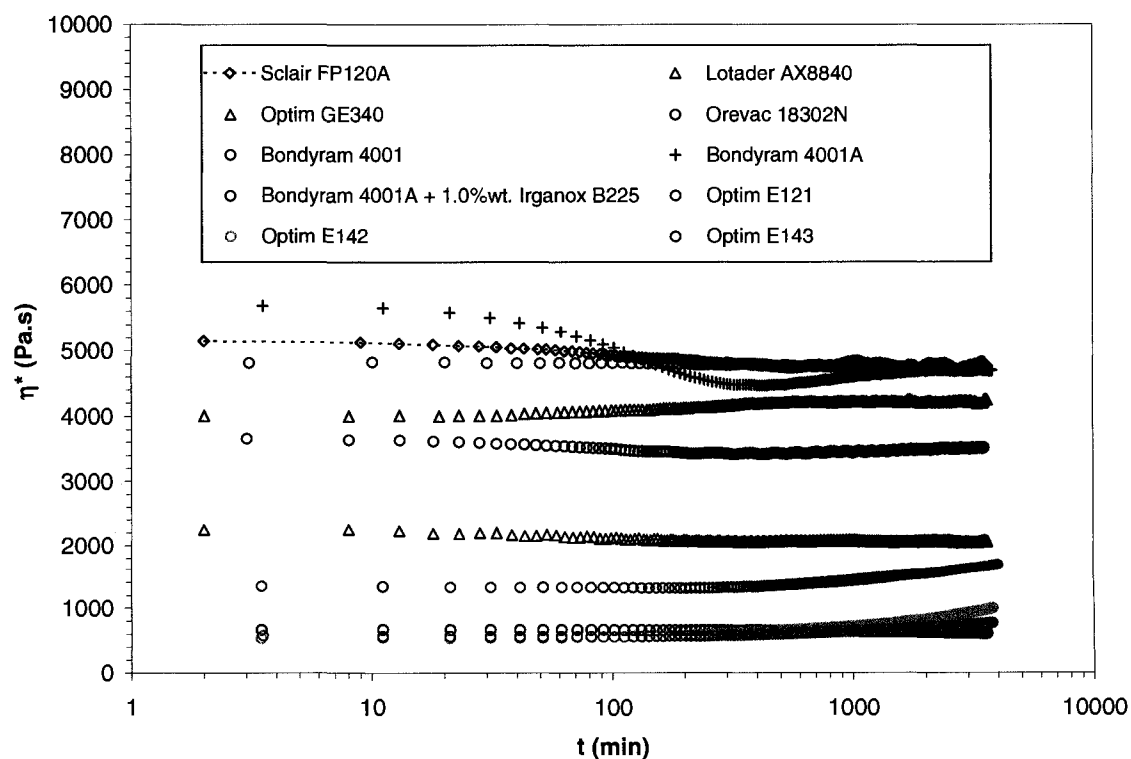


Figure A3.1. Stabilité thermique des résines utilisées à 200°C.

Résine	$\eta_{t=0}$ (Pa.s)	$\eta_{t=1h}$ (Pa.s)	$\Delta\eta$ (%)
Sclair FP120A	5148	4763	-7.5
Lotader AX8840	4009	4238	+5.7
Optim GE340	2242	2066	-7.9
Orevac 18302N	3658	3515	-3.9
Bondyram 4001	671	605	-9.8
Bondyram 4001A	5683	4697	-17.3
Bondyram 4001A + 0.5%wt. Irganox B225	5315	4697	-11.6
Bondyram 4001A + 1.0%wt. Irganox B225	4813	4707	-2.2
Optim E121	1342	1692	+26.1
Optim E142	538	998	+85.5
Optim E143	576	769	+33.5

Tableau A3.1. Stabilité thermique des résines utilisées.

### A3.1. Détermination de la zone de viscoélasticité linéaire

La zone de viscoélasticité linéaire a été évaluée à 160°C et 200°C. Deux rhéomètres différents ont été utilisés :

- Avec le rhéomètre Rheometrics SR5000, le balayage en contraintes a été effectué entre 10 et 10000 Pa pour des fréquences de 0.01Hz et 50Hz.
- Avec le rhéomètre Bohlin CSM, le balayage en contraintes a été effectué entre 1 et 2500 Pa pour des fréquences de 0.01Hz et 30Hz.

Les résultats sont présentés aux Tableau A3.2.

<b>T=160°C</b>		<b>Rhéomètre : Rheometrics SR5000</b>			
<b>Résine</b>	$\tau_{\min 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\min 50\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 50\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	
Sclair FP120A	10	1000	800	10000	
Lotader AX8840	10	500	200	10000	
Optim GE340	10	500	100	10000	
Orevac 18302N	20	1000	800	10000	

<b>T=160°C</b>		<b>Rhéomètre : CSM Bohlin</b>			
<b>Résine</b>	$\tau_{\min 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\min 30\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 30\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	
Bondyram 4001	10	200	10	2500	
Bondyram 4001A	10	1000	10	2500	

<b>T=200°C</b>		<b>Rhéomètre : Rheometrics SR5000</b>			
<b>Résine</b>	$\tau_{\min 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\min 50\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 50\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	
Sclair FP120A	10	10000	800	10000	
Lotader AX8840	10	1000	200	10000	
Optim GE340	10	800	100	10000	
Orevac 18302N	40	1000	400	10000	

<b>T=200°C</b>		<b>Rhéomètre : Bohlin CSM</b>			
<b>Résine</b>	$\tau_{\min 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 0.01\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\min 30\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	$\tau_{\max 30\text{Hz}}$ <b>(Pa)</b>	
Bondyram 4001	10	200	10	1000	
Bondyram 4001A	10	1000	10	2500	

Tableau A3.3. Zone de viscoélasticité linéaire à 200°C des résines utilisées.

## ANNEXE 4 : PROCÉDURE DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS POUR LES OBSERVATIONS AU FEG-SEM

### A4.1. Préparation par polissage

La procédure générale de préparation des échantillons par polissage présente l'avantage de permettre l'observation de surfaces importantes. La procédure générale de préparation par polissage pour le FEG-SEM est la suivante :

1. Découpe d'échantillons de dimensions  $L \approx 1.5\text{cm}$ ,  $W \approx 1\text{cm}$ ,  $t \approx 2-3\text{mm}$ .
2. Enrobage des échantillons dans une matrice époxyde (réticulation à température ambiante de manière à ne pas modifier les caractéristiques de l'échantillon).
3. Polissage de la section transversale des échantillons (description ci-après).
4. Démoulage des échantillons.
5. Attaque chimique (§ A4.3).

#### Polissage de la section transversale des échantillons :

Étape	Tapis	Abrasif	Lubrifiant	Vitesse	Pression	Temps
1	220 <sup>a</sup>	SiC	Eau	300	100	2 x 20s
2	500 <sup>a</sup>	SiC	Eau	300	100	2 x 20s
3	800 <sup>a</sup>	SiC	Eau	300	100	2 x 20s
4	4000 <sup>a</sup>	SiC	Eau	300	100	2 x 20s
5	MD Dac <sup>b</sup>	DP- 3 $\mu\text{m}$ <sup>b</sup>	Red <sup>b</sup>	150	150	2 x 5min
6	Chemomet	-	Eau	150	50 $\rightarrow$ 0	1 x 15s 1 x 45s

<sup>a</sup> FEPA European P-series

<sup>b</sup> Struers

Tableau A4.1. Procédure de polissage pour les échantillons de polyéthylène.

Entre chaque étape, les échantillons doivent être nettoyés dans un bain d'ultra-sons pendant 1 min. L'évolution de l'état de surface peut être vérifiée par microscopie optique.

Cette procédure s'applique au polyéthylène. Pour une matrice polypropylène, il est possible d'appliquer la même procédure en arrêtant à l'étape 4 (microstructure plus grossière).

**À noter que le polissage peut arracher des particules, laissant place à des porosités. Dans certains cas, la surface peut également être déformée.**

#### **A4.2. Préparation par cryo-microtomie**

La préparation par microtomie présente l'avantage de ne pas endommager la surface si l'on travaille autour ou en dessous de la température de transition vitreuse du matériau (-100°C pour le polyéthylène). Par contre, les surfaces observées sont très petites : il faut donc utiliser plusieurs échantillons afin de s'assurer de la représentativité des observations.

#### **A4.3. Procédure d'attaque chimique**

Quelle que soit la méthode de préparation choisie (polissage ou cryo-microtomie), les échantillons de polyéthylène doivent impérativement être attaqués chimiquement de manière à enlever la phase amorphe et à créer une topographie de surface. **Si l'échantillon n'est pas attaqué, l'observation de l'argile sera particulièrement difficile.** La procédure d'attaque est décrite ci-après.

Procédure d'attaque chimique pour 12 échantillons :

Préparer 4 séries de 6 éprouvettes sur un plan de travail.

1. Préparation de la solution A. Mélanger :

- 65 mL d'acide sulfurique
- 35 mL d'acide orthophosphorique



La réaction est très exothermique!

2. Préparation de la solution B. Mélanger :

- 84 mL d'eau déminéralisée
- 24 mL d'acide sulfurique



La réaction est très exothermique! Verser l'acide dans l'eau.

3. Peser 0.7 g de permanganate de potassium

4. Attendre 1h.

5. Incorporer 0.7 g de permanganate de potassium dans la solution A.

6. Remuer pendant 30 min (agitateur magnétique).

Pendant ce temps : Préparer de la glace.

7. Quand la solution A est parfaitement mélangée, remplir les 6 éprouvettes de la série 1 de cette solution. Mettre les échantillons dans les éprouvettes de la série 1.

8. Remuer mécaniquement pendant 30 min.

Pendant ce temps :

- Remplir les 6 éprouvettes de la série 2 de la solution B. Les placer dans la glace pendant 15 minutes.
- Remplir les 6 éprouvettes de la série 3 de peroxyde d'hydrogène.
- Remplir les 6 éprouvettes de la série 4 d'eau déminéralisée.
- Enlever les éprouvettes de la série 2 de la glace sèche.

9. Transvaser le contenu des éprouvettes de la série 1 (solution A + échantillons) dans les éprouvettes de la série 2.



10. Remuer mécaniquement pendant 2 min.
11. Prélever les échantillons et les placer dans les éprouvettes de la série 3.
12. Remuer mécaniquement pendant 2 min.
13. Prélever les échantillons et les placer dans les éprouvettes de la série 4.
14. Les placer dans un bain d'ultrasons pendant au moins 5 min.
15. Faire sécher les échantillons sous hotte.